

PENENTUAN NILAI SERTIFIKAT BAHAN ACUAN LARUTAN BUFOR BORAKS UNTUK PENGUKURAN DERAJAT KEASAMAN (pH)

Determination of Certificate Value of Reference Material of Borax Buffer Solvent for Measurement of Acidity Degree (pH)

Nuryatini, Sujarwo dan Ayu Hindayani

Pusat Penelitian Kimia - LIPI, Laboratorium Metrologi Kimia Gedung 456, Kawasan Puspiptek, Serpong,
Tangerang Selatan, Banten, Indonesia
e-mail: n_nuryatini@yahoo.com

Diterima: 9 Juli 2015, Direvisi: 31 Desember 2015, Disetujui: 18 Maret 2016

Abstrak

Dalam rangka pengembangan beberapa bahan acuan yang penting di Indonesia, Pusat Penelitian Kimia-LIPI telah membuat bahan acuan larutan bufor boraks yang siap untuk disertifikasi untuk pengukuran pH basa yang tertelusur ke standar bufor primer dari NIST. Bahan acuan tersertifikasi digunakan untuk memberikan ketertelusuran dan keandalan dari suatu hasil pengukuran kimia. Pada saat ini, bahan acuan tersertifikasi yang digunakan untuk pengukuran pH merupakan barang impor dengan harga yang cukup mahal. Apabila bahan acuan tersebut dapat dibuat di Indonesia, harga akan menjadi lebih murah dan bahan acuan mudah didapatkan. Larutan standar bufor boraks telah dibuat dari natrium tetraborat dekahidrat yang dilarutkan di dalam air demineral dengan konsentrasi 0,01 mol/kg. Nilai pH untuk sertifikat telah diukur dengan menggunakan pH meter yang mempunyai sensitivitas tinggi dengan teknik pengukuran dua titik kalibrasi. Uji Karakterisasi, uji homogenitas, dan uji stabilitas dari bahan acuan yang akan berkontribusi dalam penentuan nilai dan ketidakpastiannya telah dilakukan. Hasil pengukur memberikan nilai pH 9,18 pada suhu 25 °C dengan nilai ketidakpastian diperluas 0,03 pada tingkat kepercayaan 95% dan faktor pencakupan, $k = 2,0$. Bahan acuan ini memberikan data yang stabil selama 2 (dua) tahun dan diharapkan dapat menggantikan bahan acuan larutan bufor standar tersertifikasi yang masih merupakan barang impor.

Kata kunci: bahan acuan tersertifikasi, bufor boraks, dua titik kalibrasi, elektroda gelas.

Abstract

In order to develop some important reference materials in Indonesia, Research Center for Chemistry-LIPI has been prepared the ready certified of borax buffer for pH measurements which is traceable to a primary buffer standard from NIST. The certified reference materials used for ensuring traceability and reliability of the measurement result. Currently, the reference materials that are used for pH measurement is still imported goods whereas if that reference materials can be made in Indonesia it will give some advantages such as relatively cheaper price and easily available. Standard solution of borate buffer was made from sodium tetraborate decahydrate that was dissolved in demineralized water with concentration was 0.01 mol/kg. The pH value was measured by pH meter with a glass electrode which has a high sensitivity using two point of calibration technique. Characterization, homogeneity and stability test of reference materials has been carried out with results obtained that the pH value is 9.18 at 25 °C and expanded uncertainty is 0.03 at the 95% confidence level and coverage factor, $k = 2.0$. This reference material stable for 2 (two) years and this is expected to replace standard reference buffer solution which is still the imported goods.

Keywords: reference materials, borax buffer, two point calibration, glass electrode.

1. PENDAHULUAN

Derajat keasaman (pH) merupakan salah satu pengukuran yang paling banyak digunakan di laboratorium. Pengukuran pH banyak diterapkan di berbagai bidang, diantaranya industri, kesehatan, pengolahan limbah, bioteknologi dan

di dalam pengendalian berbagai proses industri sehingga, pengukuran pH yang digunakan untuk tujuan tersebut harus valid, terutama untuk produk yang terkait dengan kesehatan manusia, seperti obat-obatan, makanan, minuman dan pembuangan limbah industri.

Hasil pengukuran pH yang valid dapat diperoleh apabila pH meter telah dikalibrasi

menggunakan bahan acuan tersertifikasi (*Certified Reference Material/CRM*). Berdasarkan ISO Guide 30/Amd 1 (2008), bahan acuan tersertifikasi adalah suatu bahan acuan yang telah dikarakterisasi satu atau lebih sifatnya dengan suatu prosedur yang valid secara metrologi, disertai dengan suatu sertifikat yang memberikan nilai dan ketidakpastian bagi sifat tersebut beserta pernyataan ketertelusurannya. Dengan demikian, CRM bertanggung jawab atas ketertelusuran pengukuran. Terdapat ratusan laboratorium yang memiliki pH meter di Indonesia, baik laboratorium penguji, laboratorium pendidikan (universitas dan sekolah menengah) maupun laboratorium industri yang seluruh laboratorium tersebut memerlukan larutan standar pH untuk keperluan kalibrasinya. Selama ini, standar atau bahan acuan tersebut diperoleh dari perusahaan penyedia standar dari Jerman, Jepang, USA, dan lain-lain. Bahan acuan merupakan barang import sehingga harganya menjadi relatif mahal. Padahal ketahanan (*self life*) standar tersebut pada umumnya hanya 2 (dua) tahun jika kemasan belum dibuka dan 6 (enam) bulan jika kemasan sudah dibuka. Dengan demikian laboratorium harus membeli standar secara rutin untuk menjamin akurasi pengukurannya.

Untuk memenuhi kebutuhan bahan acuan yang tertelusur ke Standar Internasional, Pusat Penelitian Kimia telah melakukan penelitian pembuatan bahan acuan dengan tujuan untuk menyediakan kebutuhan bahan acuan di Indonesia yang tertelusur ke standar internasional dan tersertifikasi berdasarkan ISO guide 34 dan ISO Guide 35. Bahan acuan ini dapat menggantikan bahan acuan impor yang harganya cukup mahal.

Pembuatan bahan acuan larutan standar bufer untuk kalibrasi pH meter telah dipilih pada penelitian ini mengingat kebutuhan akan bahan acuan ini cukup banyak, sedangkan jenis bahan acuan yang akan dibuat adalah bahan acuan tersertifikasi atau bahan acuan teknis yang sering digunakan oleh laboratorium penguji. Bahan acuan larutan bufer yang telah dibuat diantaranya bufer fosfat, bufer *ftalat*, bufer oksalat dan bufer boraks. Pada tulisan ini akan dibahas tentang pembuatan bahan acuan larutan bufer boraks untuk pengukuran pH basa dengan nilai pH yang diharapkan sekitar 9,18 sesuai dengan pH yang diinginkan pada kalibrasi pH meter serta cara penentuan nilai untuk sertifikasinya.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Pada pengukuran pH, alat yang biasa digunakan di laboratorium adalah pH meter. pH meter terdiri dari 3 bagian utama yaitu potensiometer, sensor suhu dan elektroda sebagai sensor untuk potensial atau pH. Laboratorium kalibrasi dapat mengkalibrasi potensiometer dan menjamin bahwa potensiometer memenuhi spesifikasinya, begitu pula untuk kalibrasi sensor suhu, tetapi tidak demikian untuk elektroda. Elektroda cenderung mengalami perubahan dari waktu ke waktu sehingga untuk memastikan bahwa pembacaan memberikan nilai yang benar, elektroda tersebut harus dikalibrasi setiap akan digunakan. Kalibrasi dilakukan dengan menggunakan bahan acuan larutan standar bufer. Pemilihan bahan acuan larutan standar bufer sangatlah penting, karena kesalahan larutan standar bufer merupakan sumber kesalahan utama pada pengukuran pH.

Bahan acuan larutan buffer yang dapat digunakan dalam pengukuran pH ada 3 tingkatan, yaitu sebagai berikut:

1. Bahan acuan bufer primer yang memiliki tingkatan tertinggi dengan nilai ketidakpastian paling kecil diantara yang lainnya. Bahan acuan ini ditentukan nilainya dengan metode primer. Berdasarkan rekomendasi IUPAC tahun 2002, metode primer untuk pengukuran pH yaitu *Harned cell*. Pengujian dengan metode *Harned cell* didasarkan pada pengukuran beda potensial dari sel elektrokimia tanpa *liquid junction*, dengan menggunakan elektroda platina hidrogen dan elektroda pembanding Ag-AgCl. Metode ini biasanya dipakai oleh laboratorium metrologi nasional.
2. Bahan acuan bufer sekunder yang digunakan untuk mengkalibrasi bahan acuan tersertifikasi atau bahan acuan teknis. Bahan acuan ini ditentukan nilainya dengan menggunakan metode *Differential potentiometric cell*, yaitu sel elektrokimia dengan *liquid junction* menggunakan 2 (dua) buah elektrode platina hidrogen yang diperkenalkan oleh Baucke. Bahan acuan ini tertelusur ke bahan acuan primer dan banyak digunakan oleh laboratorium metrologi nasional, laboratorium pembuat bahan acuan atau laboratorium kalibrasi.
3. Bahan acuan tersertifikasi atau bahan acuan teknis, digunakan untuk pengukuran pH di laboratorium penguji. Bahan acuan ini ditentukan nilainya menggunakan pH meter akurasi tinggi dan elektroda gelas dengan prosedur kalibrasi menggunakan *multipoint*

calibration atau *two point calibration*. Bahan acuan yang digunakan untuk kalibrasi pH meter pada pengukuran larutan standar bufer teknis ini adalah bahan acuan sekunder atau bahan acuan primer sehingga larutan bufer ini dapat tertelusur ke bahan acuan sekunder atau bahan acuan primer tersebut.

Pembuatan bahan acuan larutan standar bufer boraks dilakukan dengan cara menimbang sejumlah tertentu boraks yang dilarutkan dengan air demineral bebas CO₂, (pH 9,18). Sertifikasi dari bahan acuan dilakukan berdasarkan ISO Guide 35 dimana untuk sertifikasi ada 4 (empat) komponen yang harus dipenuhi, yaitu:

1. Preparasi dan pengemasan kandidat bahan acuan yang harus dilakukan dengan hati-hati.
2. Uji homogenitas menggunakan suatu desain pengukuran yang dioptimasi untuk mendapatkan nilai ketidakpastian dari inhomogenitas.
3. Uji stabilitas menggunakan suatu desain pengukuran yang dioptimasi untuk memberikan nilai ketidakpastian dari stabilitas serta menentukan waktu kestabilan dari bahan acuan tersebut.
4. Penetapan nilai terhadap kelompok bahan acuan dan penentuan ketidakpastian.

Setelah bahan acuan dibuat, perlu dilakukan uji homogenitas dan uji stabilitas dengan menggunakan desain pengukuran yang tepat untuk mendapatkan informasi yang benar mengenai homogenitas dan stabilitas bahan acuan. Berdasarkan pada *ISO Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)* menyebutkan bahwa ketidakpastian CRM harus memperhitungkan semua sumber-sumber ketidakpastian. Sumber-sumber ketidakpastian untuk bahan acuan yang ditetapkan berasal dari karakterisasi kelompok (u_{char}), variasi antar botol/homogenitas (u_{bb}), ketidakstabilan saat penyimpanan jangka panjang (u_{lts}) dan ketidakpastian selama pengiriman menuju pelanggan (u_{sts}). Ketidakpastian baku gabungan CRM kemudian diekspresikan sebagai suatu persamaan seperti pada persamaan (1).

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2} \quad (1)$$

Uji homogenitas dilakukan bersamaan dengan penentuan nilai bahan acuan, yaitu dengan memilih 10 (sepuluh) botol sampel secara acak berjenjang kemudian setiap botol diukur sebanyak dua kali (duplo). Kemudian dievaluasi menggunakan *Analysis of Variance (ANOVA)* satu arah, sehingga diperoleh data MS antar botol (MSB) dan MS dalam botol (MSW).

Nilai ketidakpastian dari inhomogenitas dinyatakan dengan persamaan (2).

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MSB-MSW}{n}} \quad (2)$$

Uji stabilitas merupakan proses penting dalam rangkaian proses sertifikasi bahan acuan. Bahan acuan bersertifikat diperlukan pelanggan untuk tercapainya pengukuran yang stabil dan konsisten di segala ruang dan waktu. Produsen bahan acuan harus menjamin bahwa bahan acuan memiliki sifat dan nilai yang stabil hingga sampai ke tangan pelanggan. Ada 2 (dua) uji yang harus dilakukan pada uji stabilitas yaitu uji stabilitas jangka pendek (*short time stability*) dan uji stabilitas jangka panjang (*long time stability*). Uji stabilitas jangka pendek berhubungan dengan stabilitas bahan acuan pada saat proses pengiriman menuju pelanggan. Uji ini dilakukan pada suhu tinggi (*elevated temperature*) untuk mengetahui apakah terjadi degradasi pada bahan acuan selama proses pengiriman. Pengujian ini dilakukan pada durasi yang pendek, yaitu 2-4 minggu. Pada pengujian stabilitas jangka panjang, produsen bahan acuan menyimpan bahan acuan pada kondisi penyimpanan tertentu untuk mendapatkan informasi stabilitas selama penyimpanan. Uji stabilitas jangka panjang dilakukan paling lama 24 sampai 36 bulan.

Evaluasi hasil uji stabilitas dilakukan dengan menggunakan analisis kecenderungan untuk mengetahui apakah terjadi kecenderungan atau tidak. Analisis kecenderungan dihitung dengan menggunakan uji statistik Anova untuk regresi linier. Hasil uji ini akan memberikan data nilai P (untuk X variabel 1). Apabila nilai $P < 0,05$ menunjukkan bahwa terjadi kecenderungan, sedangkan apabila $P > 0,05$ tidak terjadi kecenderungan. Apabila terjadi kecenderungan maka nilai ketidakpastian dari stabilitas jangka panjang (u_{LTS}) digambarkan dalam persamaan (3).

$$u_{LTS} = \sqrt{\Delta_{\Delta t}^2 + u_t^2} \quad (3)$$

Dimana:

$\Delta_{\Delta t}$ = gradien

u_t = *standard error* dari gradien

Untuk menghitung ketidakpastian karakterisasi, perlu diketahui metode yang digunakan serta persamaan yang digunakan untuk perhitungannya. Pengukuran pH pada bahan acuan ini dilakukan dengan menggunakan elektrode gelas dengan teknik 2 titik kalibrasi, sedangkan persamaan yang digunakan untuk

perhitungan pH dapat dilihat seperti persamaan 4.

$$pH_x(pH_1, pH_2, E_1, E_2, E_x, T) = pH_1[1 + k_1(T - 298.15)] + \frac{(E_1 - E_x)[pH_1\{1 + k_1(T - 298.15)\} - pH_2\{1 - k_2(T - 298.15)\}]}{E_2 - E_1} \quad (4)$$

Dimana: k_1 dan k_2 adalah *slope* dari temperatur untuk larutan pengkalibrasi ($k_1 = -0,0082$ untuk larutan standar borat dan $k_2 = 0,0004$ untuk larutan standar fosfat). Perhitungan ketidakpastian menggunakan persamaan 5.

$$u_c = \sqrt{\sum [c_i \cdot u_i]^2} \quad (5)$$

Dimana :

u_c = ketidakpastian baku gabungan

u_i = ketidakpastian baku dari x_i

c_i = koefisien sensitivitas x_i (berdasarkan persamaan 6)

$$c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i} \quad (6)$$

Ketidakpastian baku dari larutan standar pH diperoleh dari sertifikat kalibrasi, sedangkan untuk ketidakpastian baku pengukuran potensial diperoleh dari persamaan (7).

$$u(E) = \sqrt{u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + u_4^2 + u_5^2} \quad (7)$$

Dimana :

u_1 : simpangan baku/ \sqrt{N} ; N = jumlah pengukuran (N kali)

u_2 : simpangan baku dari pengukuran beda potensial dengan menggunakan sumber voltase yang terkalibrasi (n = 10 kali)

u_3 : simpangan baku dari pengukuran Emf dalam waktu yang singkat (5 menit)

u_4 : simpangan baku dari pengukuran Emf dalam waktu yang cukup lama (1,5-3 jam)

u_5 : ketidakpastian yang berhubungan dengan resolusi pH meter dibagi/ $\sqrt{3}$ (distribusi segi empat).

3. METODE PENELITIAN

3.1 Bahan yang Digunakan

a. Air bebas CO₂: Air ini dibuat dengan cara mendidihkan air demineral dengan konduktivitas < 2 µS/Cm selama 10 menit kemudian didinginkan sampai suhu kamar dalam keadaan tertutup. Kemudian mengalirkan air secara langsung dari deionisasi sistem ke dalam wadah untuk

pembuatan larutan bufer (Resistivitas > 17 MΩ.Cm).

- b. SRM NIST 186g pH standard 6,864: Dibuat dengan cara menimbang *potassium dihydrogen phosphate* (NIST 186-I-g) yang telah dikeringkan, sebanyak 0,334 gram kemudian dilarutkan dengan air bebas CO₂ sampai diperoleh 0,334x297,730 gram (larutan A). Kemudian ditimbang sebanyak 0,337 gram *disodium hydrogen phosphate* (NIST 186-II-g) yang telah dikeringkan dan ditambahkan larutan A sebanyak 0,337x282,561 gram, larutan dikocok sampai homogen dan disimpan dalam botol tertutup pada suhu ±10 °C.
- c. SRM NIST189c pH 1,68: Dibuat dengan cara menimbang *potassium tetroxalate dihydrate* pH standar (SRM-NIST 189c) sebanyak 0,4093 gram, kemudian ditambahkan air bebas CO₂, sampai diperoleh 0,4093x261,84 gram, larutan dikocok sampai homogen dan disimpan di dalam botol tertutup pada suhu ±10 °C.
- d. SRM NIST 187e pH 9,18: dibuat dengan cara menimbang natrium tetraborat dekahidrat atau sodium *tetraborate decahydrate* (SRM-NIST187e) sebanyak 0,3761 gram, kemudian ditambahkan air bebas CO₂ sampai diperoleh 0,3671x261,84 gram, larutan dikocok sampai homogen dan disimpan dalam botol tertutup pada suhu ±100 °C.
- e. Natrium tetraborat dekahidrat atau sodium *tetraborate decahydrate* (boraks) 99,5% (E Merck 1, 06308).
- f. Air demineral (resistivitas >17 MΩ.Cm).

3.2 Peralatan yang Digunakan

- a. pH meter Merk Horiba F-74 BW, Resolusi 0.001 pH, 0.1°C, 0.1 mV.
- b. *Hot Plate* dan *Magnetic Stirrer* IKA®RH-KTC, Malaysia.
- c. Neraca analitik Mettler Toledo AT 200, USA dengan akurasi 0,1 mg.
- d. Neraca Analitik Mettler Toledo XP-1003S, USA dengan kapasitas maksimum 10 kg dan akurasi 1 mg.
- e. *Water Bath* SDL-6 Ningbo Scientz *Biotechnology Co.Ltd.*
- f. Alat alat gelas lainnya.

3.3 Pembuatan Kandidat Bahan Acuan Larutan Bufer Boraks pH ± 9,18

Ditimbang sebanyak 3,911 gram borak (E Merck 1,06308) dalam gelas kimia, kemudian

ditambahkan air bebas CO₂ sampai diperoleh 3,911x261,84 gram, lalu diaduk sampai larut. Pekerjaan ini dilakukan sebanyak 5 (lima) kali pengulangan, kemudian semua larutan yang dibuat dimasukkan ke dalam wadah 10 L dan diaduk. Larutan didiamkan semalam, kemudian larutan tersebut dimasukkan ke dalam botol *polipropilen* 100 mL, sehingga diperoleh larutan sebanyak ± 50 botol.

3.4 Uji Homogenitas

Dilakukan dengan memilih 10 (sepuluh) botol sampel kandidat bahan acuan secara acak bertingkat kemudian diukur nilai pHnya pada 25 °C dengan 2 kali pengukuran (duplo) setiap botolnya.

3.5 Uji Stabilitas Jangka Pendek

Uji stabilitas jangka pendek dilakukan dengan menganalisis kandidat bahan acuan yang disimpan pada suhu ruang dan pada suhu 40 °C. Kandidat bahan acuan dari kedua tempat tersebut diambil masing-masing 2 (dua) buah dan diukur pH-nya setiap 7 (tujuh) hari selama 21 hari.

3.6 Uji Stabilitas Jangka Panjang

Dilakukan dengan memilih 18 botol sampel kandidat bahan acuan secara acak untuk diuji selama 12 bulan, dimana setiap 3 bulan diukur 6 sampel. Pengukuran pH dilakukan pada suhu 25 °C dan sampel disimpan pada suhu kamar.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan ISO Guide 34 dan 35, untuk Sertifikasi dari bahan acuan, ada 4 (empat) komponen yang harus dipenuhi, yaitu:

- Preparasi dan pengemasan kandidat bahan acuan yang harus dilakukan dengan hati-hati.
- Uji homogenitas menggunakan suatu desain pengukuran yang dioptimasi untuk mendapatkan nilai ketidakpastian dari inhomogenitas.
- Uji stabilitas menggunakan suatu desain pengukuran yang dioptimasi untuk memberikan nilai ketidakpastian dari stabilitas dan menentukan waktu kestabilan dari bahan acuan tersebut.
- Penetapan nilai terhadap kelompok bahan acuan dan penentuan ketidakpastian.

4.1 Preparasi dan Pengemasan Bahan Acuan

Pembuatan bahan acuan larutan bufer boraks dengan pH basa (± 9,18) telah dibuat dari natrium tetraborat (boraks) dengan konsentrasi 0,01 mol/kg. Pembuatan dilakukan secara gravimetri, yaitu boraks ditimbang sebanyak 3,911 gram kemudian diencerkan sampai 3,911x261,84 = 1024,58 gram dengan air bebas CO₂. Metode pengenceran secara penimbangan ini dimaksudkan untuk menghindari kesalahan apabila penimbangan boraks kurang tepat. Kandidat bahan acuan yang telah dibuat kemudian dimasukkan ke dalam botol *polipropilen* (pp) 100 ml yang telah dicuci dengan air kemudian dibilas dengan akuades sebanyak 3 kali dan air demineral 3 kali serta dikeringkan pada 60 °C selama 1 (satu) malam. Bahan acuan yang telah dibuat ini kemudian, dilakukan uji homogenitas dan kestabilannya serta pengukuran nilainya dengan metode yang telah teruji.

Pengukuran nilai pH untuk larutan bufer pada penelitian ini dilakukan dengan menggunakan pH meter dan elektroda gelas dengan teknik dua titik kalibrasi, pH meter yang digunakan untuk pengukuran telah dikalibrasi dengan menggunakan bahan acuan primer dari *National Institute of Standard and Technology* (NIST) USA yaitu SRM NIST 186 g (pH 6,864) dan SRM 187e untuk pH 9,18, sehingga hasil pengukuran akan tertelusur ke standar tersebut. Kompetensi laboratorium dalam hal pengujian pH dibuktikan dengan mengikuti uji banding atau uji profisiensi pengukuran pH tingkat regional Asia Pasifik yaitu APMP.QM-K-19 dan APMP.QMP25 yang diselenggarakan oleh APMP dengan koordinator NMIJ-Jepang dan NIMT-Thailand serta program uji banding yang diselenggarakan oleh *Departement of Science Service* (DSS), Thailand. Pada hasil uji banding yang diselenggarakan oleh APMP diperoleh hasil cukup baik yaitu nilai pH yang diperoleh adalah 9,182 mendekati nilai acuan dari laboratorium penyelenggara yaitu 9,180. Sedangkan hasil uji banding dari DSS, Thailand yang diolah menggunakan z-score dengan nilai z-score yang diperoleh masing-masing yaitu -0.28 dan -0.04 menunjukkan bahwa hasil pengukuran pH yang diperoleh masuk dalam kategori memuaskan.

Dari Hasil uji banding yang memberikan nilai cukup baik dengan menggunakan bahan acuan primer dalam pengujian pH ini, maka diharapkan hasil yang diperoleh dari pengukuran di laboratorium ini akan memberikan nilai yang valid.

4.2 Uji Homogenitas dan Penentuan Nilai pH

Uji homogenitas dilakukan untuk mendapatkan nilai ketidakpastian dari inhomogenitas, selain itu data dari uji ini digunakan untuk menentukan nilai pH rata-rata dari bahan acuan.

Uji homogenitas dilakukan dengan cara memilih 10 buah botol kandidat bahan acuan secara acak berjenjang dan diukur pH-nya setiap botol sebanyak dua kali (duplo). Hasil yang diperoleh dihitung rata-ratanya, dimana nilai rata-rata ini merupakan nilai dari bahan acuan tersebut. Data penentuan nilai bahan acuan dapat dilihat pada Tabel 1. Dari hasil pengujian ini diperoleh nilai pH dari bahan acuan bufer boraks adalah 9,18 dan selanjutnya ditentukan nilai ketidakpastiannya.

Tabel 1 Hasil pengukuran pH kandidat bahan acuan.

No. Botol	Nilai pH kandidat bahan acuan Bufer Boraks	
	Pengukuran ke-1	Pengukuran ke-2
1	9,182	9,181
2	9,168	9,162
3	9,179	9,174
4	9,172	9,180
24	9,176	9,164
25	9,168	9,169
26	9,180	9,178
48	9,179	9,174
49	9,197	9,195
50	9,168	9,168
Rata rata : 9,176		

Data yang diperoleh pada Tabel 1, digunakan untuk menentukan nilai ketidakpastian dari inhomogenitas yaitu dengan, uji statistik menggunakan metode ANOVA (*Analysis of Variance*). Hasil analisis menggunakan ANOVA akan memberikan nilai MSB (*Mean Square Between*) dan MSW (*Mean Square Within*) yang kemudian disubstitusikan pada persamaan 2 untuk memperoleh nilai ketidakpastian dari inhomogenitas u_{bb} . Hasil dari uji ANOVA satu arah untuk data homogenitas ini dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 diperoleh nilai MSB dan MSW yaitu masing-masing 0,000159 dan 0,0000152, sehingga:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{0,000159 - 0,0000152}{2}}$$

$$u_{bb} = 0,00843$$

4.3 Uji Stabilitas

Uji Stabilitas dilakukan untuk mendapatkan nilai ketidakpastian dari stabilitas serta menentukan waktu kestabilan dari bahan acuan tersebut. Terdapat 2 jenis uji stabilitas yaitu stabilitas jangka pendek dan stabilitas jangka panjang.

Uji stabilitas jangka pendek telah dilakukan dengan memilih 16 botol kandidat bahan acuan secara acak, kemudian 8 botol disimpan pada temperatur ruangan dan 8 botol disimpan di dalam inkubator dengan temperatur 40 °C. Sebanyak 2 (dua) botol dari kedua tempat ini diambil setiap minggu untuk diukur pH-nya. Hasil pengujian dari uji stabilitas jangka pendek ini dapat dilihat pada Tabel 3. Dengan menggunakan uji statistik ANOVA untuk regresi maka diperoleh hasil seperti pada Tabel 4 dan 5 di bawah ini.

Dari Tabel 4 dan 5 dapat dilihat bahwa, *P-Value* untuk keduanya memberikan nilai $p > 0,05$ hal ini menunjukkan tidak terjadi kecenderungan yang berarti pada penyimpanan 40 °C selama 1 bulan atau 4 minggu bahan acuan cukup stabil dan tidak memberikan perubahan yang signifikan. Uji stabilitas jangka pendek ini diperlukan untuk mengetahui kestabilan pada waktu pengiriman bahan.

Uji stabilitas jangka panjang telah dilakukan dengan mengukur pH kandidat bahan acuan tersebut sebanyak 4 kali yaitu pada bulan ke 3, 6, 10 dan 13, pada setiap waktu tersebut dilakukan pengujian terhadap 6 contoh. Hasil pengujian stabilitas jangka panjang dapat dilihat pada Tabel 6. Dari data Tabel 6 kemudian diolah dengan uji ANOVA untuk regresi yang memberikan hasil seperti pada Tabel 7.

Analisis kecenderungan menyatakan bahwa apabila nilai *P* untuk uji stabilitas $< 0,05$ menunjukkan terjadi kecenderungan untuk terjadi ketidakstabilan. Sedangkan apabila $P > 0,05$ dinyatakan tidak terjadi kecenderungan. Sedangkan nilai ketidakpastian apabila tidak terjadi kecenderungan seperti pada persamaan 8.

$$u_{LTS} = t \times c \tag{8}$$

Dimana *t* = waktu penyimpanan (bulan)

c = coefficient. Variable *x*

Sedangkan apabila terjadi kecenderungan maka nilai ketidakpastian jangka panjang dihitung berdasarkan persamaan 3. Dari hasil pengujian stabilitas bahan acuan boraks pada Tabel 7 diperoleh nilai *P* = 0,2799 ($> 0,05$) sehingga dapat dinyatakan pada uji stabilitas ini tidak terjadi kecenderungan untuk berubah.

Tabel 2 Uji ANOVA satu arah pada uji homogenitas bufer boraks.

Sumber Variasi	SS	Df	MS	F _{hitung}	Nilai P	F _{table}
Antar botol (<i>Between group</i>)	0,001432	9	0,000159	10,4693	0,00052	3,020383
Intra botol (<i>Whitin goup</i>)	0,000152	10	1,52E-05			
Total	0,001584	19				

Tabel 3 Hasil uji stabilitas jangka pendek larutan bufer boraks.

Minggu ke-	pH pada temp ruang (± 20 °C)	pH pada 40 °C
1	9,176	9,177
2	9,170	9,172
3	9,164	9,159
4	9,175	9,168

Dari hasil uji stabilitas menyatakan tidak terjadi kecenderungan pada analisis pengujian pH ini, maka disimpulkan bahwa senyawa ini cukup stabil sehingga diambil waktu penyimpanan yang cukup panjang yaitu 24 bulan. Nilai ketidakpastian jangka panjang untuk waktu 24 bulan (U_{LTS}) = $24 \times 0,00046 = 0,01$.

Tabel 4 Uji statistik ANOVA untuk regresi dari data stabilitas jangka pendek pada 20 °C.

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value
Intercept	9,1735	0,008064	1137,614	7,73E-07
X Variable 1	-0,0009	0,002944	-0,30566	0,788746

Tabel 5 Uji statistik ANOVA untuk regresi dari data stabilitas jangka pendek pada 40 °C.

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value
Intercept	9,179	0,008396	1093,203	8,37E-07
X Variable 1	-0,004	0,003066	-1,30466	0,321936

Tabel 6 Hasil pengukuran stabilitas pH kandidat bahan acuan bufer boraks.

Nilai pH				
Bulan ke-0	Bulan ke-3	Bulan ke-6	Bulan ke-10	Bulan ke-13
9,162	9,166	9,194	9,179	9,185
9,165	9,162	9,198	9,177	9,184
9,177	9,162	9,195	9,175	9,181
9,176	9,161	9,193	9,168	9,184
9,170	9,159	9,190	9,165	9,167
9,169	9,159	9,189	9,165	9,168
9,179				
9,177				
9,195				
9,168				

Nilai ketidakpastian apabila tidak terjadi kecenderungan dinyatakan sebagai $u_{LTS} = t \times u$.

4.4 Penentuan Ketidakpastian Karakterisasi

Ketidakpastian karakterisasi berasal dari ketidakpastian pengukuran pH. Seperti telah disebutkan diatas, metode penentuan nilai pH dilakukan dengan menggunakan elektrode gelas dengan metode 2 titik kalibrasi. Rumus yang digunakan untuk perhitungan pH seperti pada persamaan (4). Dari persamaan tersebut dapat dilihat bahwa faktor-faktor yang mempengaruhi nilai pada pengukuran pH ini adalah pH_1 ; pH_2 ; E_1 ; E_2 ; E_x dan T. Oleh karena itu dapat disusun ketidakpastian *budget* dari pengukuran pH ini seperti pada Tabel 8. Dari Tabel 8 diperoleh nilai ketidakpastian baku (u) karakterisasi = 0,0102.

Untuk menghitung ketidakpastian baku dari bahan acuan atau bahan acuan bersertifikat (CRM) sesuai dengan persamaan 1. Dari uji stabilitas jangka pendek yang telah dilakukan tidak terjadi ketidakstabilan yang signifikan maka, stabilitas jangka pendek dapat diabaikan pada perhitungan ketidakpastian ini. Ketidakpastian dari bahan acuan atau CRM dihitung berdasarkan persamaan 11.

$$u_{CRM} = \sqrt{u_{char}^2 + u_{bb}^2 + u_{lts}^2} \quad (11)$$

Tabel 7 Data regresi untuk pengujian kestabilan jangka panjang.

	Coefficients	Standard Error	t Stat	P-value
Intercept	9,172806708	0,003111004	2948,504115	1,58888E-88
X Variable 1	0,000461312	0,000417926	1,103812685	0,277905977

Tabel 8 Estiamasi ketidakpastian pada pengukuran pH buffer boraks dengan metode 2 titik kalibrasi.

Faktor	Unit Faktor	Ketidakpastian Baku	Koefisien Sensitivitas (c)	Unit Koefisien Sensitivitas	Kontribusi Ketidakpastian
pH1	1	0,0008	-0,0167	1	-1,33591E-05
pH2	1	0,0016	1,02	1	0,001626718
E1	V	0,000245085	11,49596155	1/V	0,002817488
E2	V	0,000651409	11,68793117	1/V	0,00761362
Ex	V	0,000338198	-11,49596155	1/V	-0,003887909
T	K	0,057735027	0,076853777	1/K	0,004437155
Ketidak pastian baku (u)					0,0102

Sedangkan apabila terjadi kecenderungan maka nilai ketidakpastian jangka panjang dihitung berdasarkan persamaan 3. Dari hasil pengujian stabilitas bahan acuan boraks pada Tabel 7 diperoleh nilai P = 0,2799 (>0,05) sehingga dapat dinyatakan pada uji stabilitas acuan buffer boraks adalah:

$$u_{CRM} = \sqrt{0,0102^2 + 0,011^2 + 0,0084^2}$$

$$= 0,0150$$

Nilai ketidakpastian diperluas pada tingkat kepercayaan 95% dengan faktor pencakupan k = 2, adalah:

$$U_{CRM} = 2 \times 0,0150 = 0,03.$$

Dari hasil pengukuran ini diperoleh bahwa, nilai pH dari bahan acuan larutan bufer boraks = 9,18 ± 0,03 dengan umur produk selama 2 (dua) tahun.

5. KESIMPULAN

Bufer boraks memberikan data kestabilan yang cukup baik sehingga dapat digunakan sebagai bahan acuan bufer. Nilai pH untuk sertifikat bahan acuan boraks 0,01 mol/Kg adalah, 9,18 ± 0,03 (tingkat kepercayaan 95%, dan k = 2) pada

suhu 25 °C dengan umur produk 24 bulan atau 2 tahun.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Pusat Penelitian Kimia-LIPI yang telah memberikan dana untuk penelitian ini pada program Tematik tahun 2014 dan kepada Ibu Eli Susilawati yang telah membantu dalam menjalankan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Andrian, M. H., Lisinger, T., dan Pauwels, J. (2001). Uncertainty calculations in the certification of reference materials 2. *Homogeneity Study Accred Qual Assur*, 6, 26-30.
- (2001). Uncertainty calculation in the certification of reference materials. *Stability Study Accred Qual Assur*, 6, 257-263.
- Awise, S. & Watters, R. L. (2008). Certificate of Analysis standard reference materials 186 g. National Institute of Standard and Technology.
- (2009). Certificate of Analysis standard reference materials 187e Sodium tetraborate decahydrate (borax). National Institute of Standard and Technology.

- Buck, R. P., dkk. (2002). Measurement of pH definition, standard and procedures. *Pure Appl Chemistry*, 74, 11.
- Hioki, A., dkk. (2014). Report of the pilot study APMP.QM-P25 APMP comparison on pH measurement of borate buffer. National Metrology Institute of Japan and National institute of Metrology Thailand.
- ISO. (2008). Term and Definitions used in connection with reference materials - second edition - amendment.
- ISO. (2006). Reference materials – General and Statistical principle for certification. Third edition. Geneva: ISO
- Nakamura, S., dkk. (2006). APMP QM P09 - pH measurement study in APM pH determination of phthalate buffer by harned cell and glass electrode method. AIST Metrology Institute of Japan.
- Pfannkoch, E. A. (2001). *The preparation of buffer and other solution - a chemist's prespective, molecul biology problem solver a laboratory guide*. Wiley-liss.Inc.

