

**PENENTUAN KADAR OKSIGEN TERLARUT MENGGUNAKAN  
SENSOR POLAROGRAFI BERMEMBRAN PLASTIK**  
(*Determination of dissolved oxygen with polarographic oxygen sensor plastic  
membrane probe*)

Oleh:

***Hokcu Suhand\****

*Jurusan Pendidikan Kimia  
Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Pendidikan Indonesia*

**ABSTRACT**

*Plastic membrane sensor for polarographic oxygen measurement has been investigated. The Probe was constructed of: Pt as a working electrode; Ag-AgCl as a reference electrode and an auxiliary electrode; solution of KCl as an electrolyte solution; plastic wrap (thickness 72.7  $\mu\text{m}$ ) as a membrane; and polyester polymer as a body of sensor. It was found that the polarographic oxygen sensor plastic membrane probe was suited for determination of dissolved oxygen with an optimum operating characteristics at applied voltage of  $-0.65\text{ V}$  and solution KCl 30% as an electrolyte. The probe showed that reduction current achieved steady state after 75 seconds. The standard calibration curve (concentration – current) showed that the linear relationships were achieved for dissolved oxygen in the range of 1.0 – 30.6 ppm.*

*The analytical performance characteristics of the probe were: precision 0.87% – 30.0 %; calibration sensitivity 0.17 ppm/ $\mu\text{A}$ ; analytical sensitivity 0.56 – 0.84 ppm/ $\mu\text{A}$ ; and detection limit 0.8 ppm. The *t*-test and *F*-test at 95% confidence level showed that there was no significant difference between the determinations of dissolved oxygen by polarographic oxygen sensor membrane plastic and by Winkler method.*

***Key words:*** *membrane plastic, polarographic, steady state, Winkler method.*

---

\* Reviewer: Sumar Hendayana  
Jurusan Pendidikan Kimia  
FPMIPA UPI.

## PENDAHULUAN

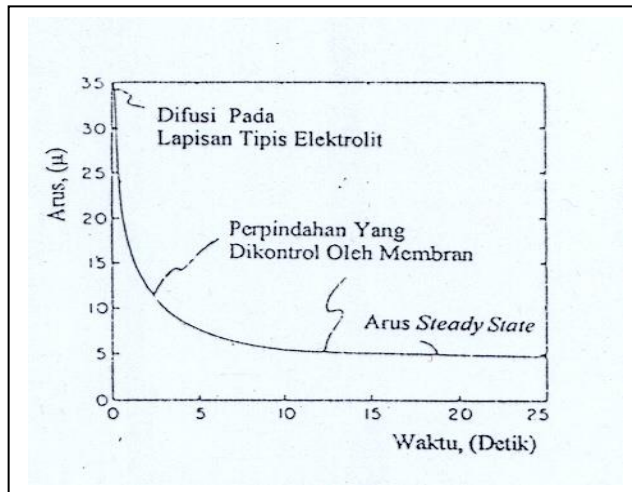
Penentuan kadar oksigen terlarut (*dissolved oxygen, DO*) dapat dilakukan dengan metode konvensional titrasi Winkler (metode standar yang masih digunakan) maupun dengan metode instrumen (kolorimetri, spektrometri massa, kromatografi gas), tetapi metode-metode tersebut terbatas hanya untuk analisis di laboratorium.

Menurut Pijanowski (1975), secara ideal penentuan kadar oksigen terlarut seharusnya dilakukan *in situ*. Penentuan kadar oksigen terlarut secara *in situ* dapat digunakan sensor polarografi, (Langdon 1984).

Sensor polarografi untuk penentuan kadar oksigen terlarut yang terkenal yaitu dikemukakan oleh L.C. Clark (sensor Clark) pada tahun 1953. Sensor Clark terdiri atas katoda timbal (Pb) sebagai elektroda kerja (*working electrode*), anoda Pb sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*) sekaligus elektroda pembantu (*auxiliary electrode*), larutan elektrolit KCl, dan membran karet silikon.

Penentuan kadar oksigen terlarut dengan alat sensor polarografi bermembran didasarkan atas arus reduksi oksigen yang dihasilkan pada potensial kerja optimum, dimana arus reduksi yang diukur sebagai keluaran yang besarnya sebanding dengan kadar oksigen terlarut (Fatt, 1978).

Profil arus reduksi terhadap waktu pada potensial kerja tertentu dapat dilihat pada gambar 1.



**Gambar 1.** Kurva arus terhadap waktu untuk sensor polarografi pada potensial kerja tertentu (Hitchman, 1978)

Ditunjukkan bahwa pengukuran arus reduksi dengan menggunakan sensor polarografi lebih mudah dilakukan pada keadaan *steady state*, karena harga arus reduksi yang dihasilkan besarnya tetap untuk rentang waktu yang panjang. Pada keadaan ini arus yang dihasilkan hanya dipengaruhi oleh laju difusi oksigen dan besarnya arus hampir tidak dipengaruhi oleh perubahan potensial (Hitchman, 1978).

Dengan menggunakan pendekatan *steady state*, Mancy dkk. telah menurunkan persamaan matematis yang menyatakan hubungan arus reduksi dengan kadar oksigen terlarut yaitu:

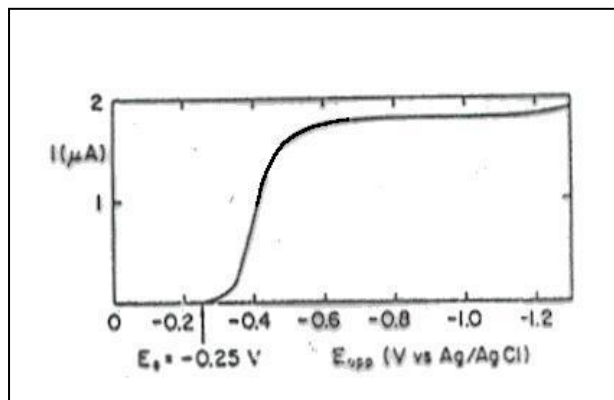
$$i_L = nF \frac{P_m}{b} C_s \quad (1)$$

dimana  $i_L$  = arus reduksi;  $n$  = jumlah elektron yang berubah per molekul reaktan;  $F$  = tetapan Faraday;  $P_m$  = koefisien permeabilitas membran;  $b$  = ketebalan membran;  $C_s$  = kadar oksigen terlarut. Dalam keadaan ini, sensitivitas elektroda bergantung pada ketebalan membran dan permeabilitas membran. Pada penggunaan bahan membran yang sama, maka besarnya arus reduksi yang dihasilkan akan sebanding dengan kadar oksigen terlarut dalam larutan sampel.

Hubungan arus *steady state* terhadap potensial kerja dinyatakan dengan persamaan

$$i = i_o \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \exp \left( - \frac{\alpha n F \eta}{RT} \right) \quad (2)$$

Dimana  $i_L$  = arus reduksi;  $i$  = arus total;  $i_o$  = arus awal;  $\eta$  = potensial lebih;  $\alpha$  = koefisien pemindahan;  $F$  = tetapan Faraday;  $R$  = tetapan gas =  $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $T$  = suhu absolut  $n$  = jumlah elektron yang berubah per molekul reaktan. Melalui percobaan menggunakan katoda Pt; anoda Ag/AgCl; larutan elektrolit KCl; dan membran teflon FEP, diperoleh hubungan arus terhadap potensial kerja yang ditunjukkan dengan gambar 2.



**Gambar 2. Kurva arus-potensial kerja hasil percobaan menggunakan katoda Pt, anoda Ag/AgCl, larutan elektrolit KCl, membran teflon FEP (Hitchman, 1978)**

Menurut Hibbert & James (1984), karakteristik unik dari sensor Clark adalah digunakannya membran dari bahan polimer yang bersifat permeabel terhadap gas-gas terlarut dan impermeabel terhadap larutan yang mengandung zat-zat elektrolit. Model rancangan sensor Clark ini kemudian menjadi dasar dari penelitian sensor polarografi bermembran (Hitchman, 1978).

Didasarkan pada model rancangan sensor Clark serta pentingnya penentuan kadar oksigen terlarut secara *in situ*, maka dalam penelitian ini dibuat alat sensor polarografi bermembran dengan cara menggunakan bahan yang mudah diperoleh, murah serta berbagai bahan baik untuk elektroda, larutan elektrolit, maupun membran yang berbeda.

Bahan yang digunakan untuk elektroda kerja harus bersifat *inert* pada *applied voltage* (potensial kerja) dan mempunyai daya hantar listrik yang tinggi, biasanya terbuat dari logam-logam mulia seperti Pt, Au, dan Ag (Brett & Brett, 1993). Menurut Hitchman (1978), logam Ag pada pembentukan Ag-oksida menyebabkan perilaku ireversibel sedangkan permukaan Au mempunyai daya absorpsi oksigen yang lebih lemah dibanding dengan Pt.

Anoda harus memenuhi dua fungsi, yaitu sebagai elektroda pembanding sekaligus sebagai elektroda pembantu, pada umumnya digunakan Ag/Ag<sub>2</sub>O atau Ag/AgCl. Menurut Hitchman (1978), lapisan oksida dari Ag/Ag<sub>2</sub>O bersifat sangat tipis dan lebih mudah tereduksi kembali menjadi Ag dibanding Ag/AgCl.

Zat elektrolit yang digunakan sebagai larutan elektrolit harus bersifat *inert* terhadap membran maupun elektroda, mempunyai kestabilan dan kemurnian yang tinggi. Menurut Hitchman (1978), pemilihan larutan elektrolit disesuaikan dengan reaksi yang terjadi di anoda.

Bahan membran yang biasa digunakan (karet silikon, polietilena, polipropilena, selopan, PVC, dan teflon), di pasaran dijual dengan harga yang sangat mahal dan agak sulit diperoleh. Oleh karena itu dalam penelitian ini dicoba bahan polimer dari plastik *wrap*, yang dapat diperoleh secara mudah di supermarket dengan harga yang sangat murah. Plastik *wrap* biasa digunakan sebagai pembungkus makanan yang mempunyai sifat sangat tipis, dan sangat lentur. Dari penelitian pendahuluan ternyata bahwa plastik *wrap* dapat digunakan sebagai membran yang bersifat permeabel terhadap gas oksigen terlarut dengan menghasilkan profil arus terhadap waktu yang sesuai dengan yang dikemukakan oleh Hitchman.

Berdasarkan uraian di atas, dalam penelitian ini dibuat alat sensor polarografi bermembran plastik dengan elektroda kerja Pt; elektroda pembanding sekaligus elektroda pembantu Ag/AgCl; larutan elektrolit KCl; dan membran dari plastik *wrap* dengan pembatasan pada rumusan masalah:

- 1) Apakah arus reduksi yang dihasilkan alat sensor polarografi bermembran plastik memberikan hubungan linier terhadap kadar oksigen terlarut.
- 2) Bagaimanakah hasil penentuan parameter kinerja prosedur analisis untuk penentuan oksigen terlarut menggunakan sensor polarografi bermembran plastik.
- 3) Apakah ada perbedaan hasil penentuan antara prosedur menggunakan sensor polarografi bermembran plastik dengan prosedur titrasi Winkler.

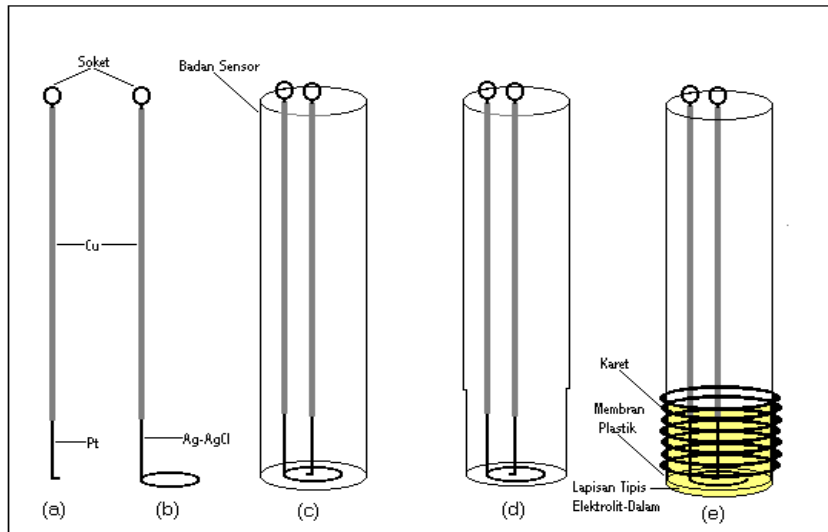
## EKSPERIMEN

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari sumber tegangan DC berupa kotak rangkaian (potensial antara 0 – 1,5 V), AVmeter digital Metex M-3610; pengatur tekanan gas berupa *flowmeter*, pompa udara kecil.

Bahan-bahan untuk pembuatan sensor terdiri dari kawat perak 90% ( $\varnothing$  1 mm), kawat tembaga 75% ( $\varnothing$  1 mm), lempengan platina (tebal 0,2 mm), resin poliester, etil-metil keton ester peroksida, plastik *wrap* (tebal 72,7  $\mu$ m), kalium klorida; bahan-bahan kimia (kualitas untuk analisis) lain terdiri dari asam sulfat pekat, kalium iodida, kalium dikromat, kalium permanganat, mangan (II) sulfat monohidrat, natrium azida, natrium hidroksida, serbuk pati, natrium tiosulfat pentahidrat; gas oksigen murni dan gas nitrogen murni.

Dalam penelitian ini dilakukan lima tahapan kerja. Tahap pertama, pembuatan alat sensor polarografi bermembran plastik dengan menggunakan lempeng Pt sebagai bahan untuk elektroda kerja; kawat Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding sekaligus elektroda pembantu; campuran resin poliester dengan etil-metil keton

ester peroksida sebagai bahan untuk badan sensor; kalium klorida sebagai bahan untuk larutan elektrolit; dan plastik sebagai bahan untuk membran.

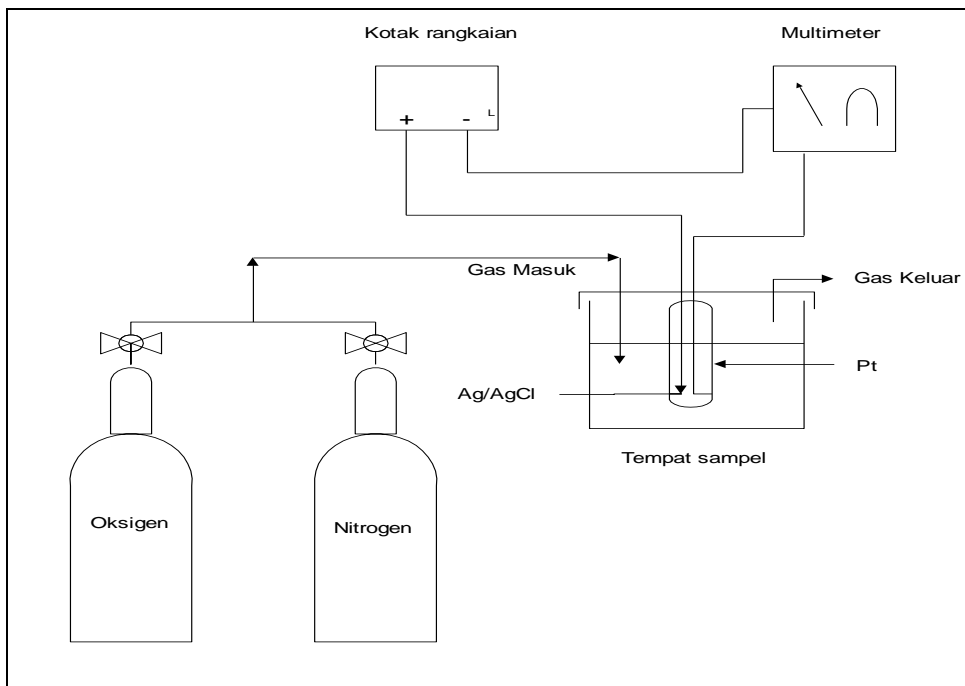


**Gambar 3. Rancangan alat sensor polarografi bermembran plastik**

Tahap kedua, penentuan karakteristik optimum pengoperasian alat yaitu penentuan potensial kerja optimum dan penentuan konsentrasi optimum larutan elektrolit, kalium klorida. Tahapan ini bertujuan agar alat sensor yang dibuat menghasilkan harga arus reduksi oksigen yang lebih stabil pada keadaan *steady state* dalam jangka waktu yang panjang.

Tahap ketiga, pembuatan kurva baku oksigen terlarut terhadap arus yang dilakukan dengan mengukur arus dari sederetan larutan baku berbagai kadar oksigen terlarut. Kadar larutan baku oksigen terlarut yang sebenarnya ditetapkan dengan cara titrasi Winkler. Tahapan ini bertujuan untuk melihat hubungan antara arus reduksi dengan kadar oksigen terlarut.

Tahap keempat, penentuan kadar oksigen terlarut dalam sampel simulasi yang ditentukan dengan mengukur arus melalui prosedur penentuan kadar oksigen terlarut menggunakan sensor polarografi bermembran plastik. Untuk pembandingan juga dilakukan penentuan kadar oksigen terlarut melalui prosedur titrasi Winkler.



**Gambar 4. Skema peralatan prosedur penentuan kadar oksigen terlarut menggunakan sensor polarografi bermembran plastik**

## HASIL DAN PEMBAHASAN

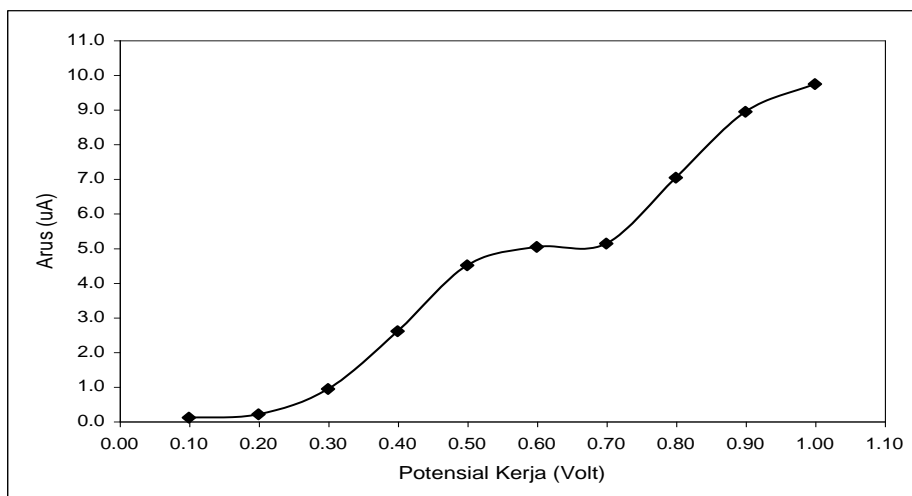
Pemilihan potensial kerja optimum didasarkan pada potensial kerja yang menghasilkan arus reduksi *steady state* (arus reduksi), yaitu arus yang harganya stabil untuk rentang waktu yang panjang.

Data arus reduksi hasil pengukuran untuk setiap satu harga potensial kerja tercantum dalam tabel 1.

**Tabel 1. Arus reduksi yang dihasilkan pada pemberian potensial kerja secara bervariasi**

Potensial Kerja (volt)	Arus reduksi ( $\mu\text{A}$ )
-0,10	0,1
-0,20	0,2
-0,30	0,9
-0,40	2,6
-0,50	4,5
-0,60	5,0
-0,70	5,1
-0,80	7,0
-0,90	8,9
-1,00	9,7

Data dalam tabel di atas, kemudian dialurkan pada kurva hubungan arus reduksi dengan potensial kerja sehingga diperoleh kurva seperti pada gambar 5.



**Gambar 5. Kurva arus reduksi terhadap variasi potensial kerja menggunakan katoda Pt, anoda Ag/AgCl, larutan elektrolit KCl, membran plastik.**

Profil kurva arus reduksi terhadap variasi potensial kerja hasil pengukuran dengan alat sensor polarografi bermembran plastik mempunyai kemiripan bentuk dengan profil kurva arus-potensial (gambar 1) hasil percobaan Hitchman. Dari



gambar 5. dapat dilihat bahwa pada pemberian potensial kerja antara -0,60 V dan -0,70 V dihasilkan arus yang relatif stabil terhadap perubahan potensial.

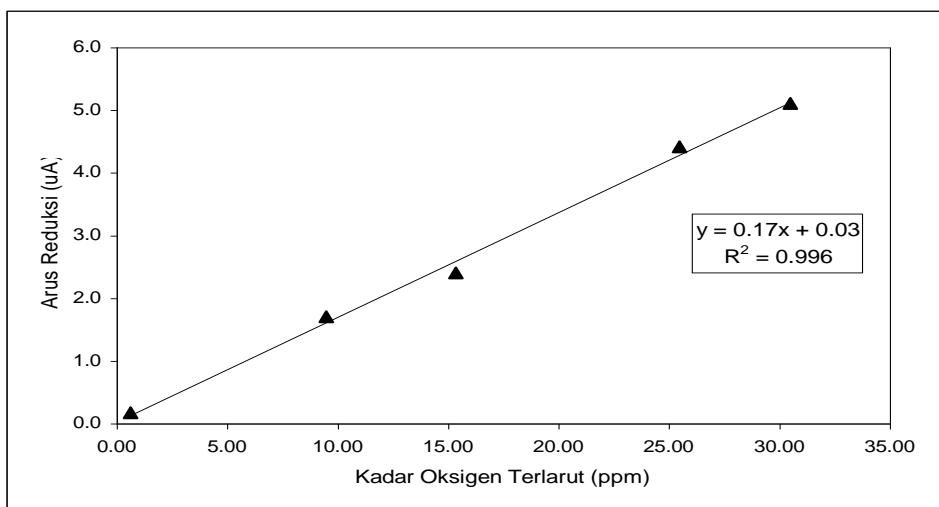
Konsentrasi optimum larutan elektrolit dipilih berdasarkan kestabilan harga arus yang dihasilkan pada masing-masing potensial kerja yaitu: -0,60; -0,65; -0,70 V dan yang menunjukkan rentang perubahan harga arus yang paling kecil pada rentang perubahan potensial antara -0,60 V dan -0,70 V. Secara ringkas hasil penentuan ditunjukkan pada tabel 2. Arus reduksi yang dihasilkan mempunyai rentang perubahan yang paling kecil pada penggunaan konsentrasi larutan elektrolit KCl 30%.

**Tabel 2. Kestabilan arus dan rentang perubahan arus variasi larutan elektrolit, KCl pada potensial kerja -0,60; -0,65; -0,70 V.**

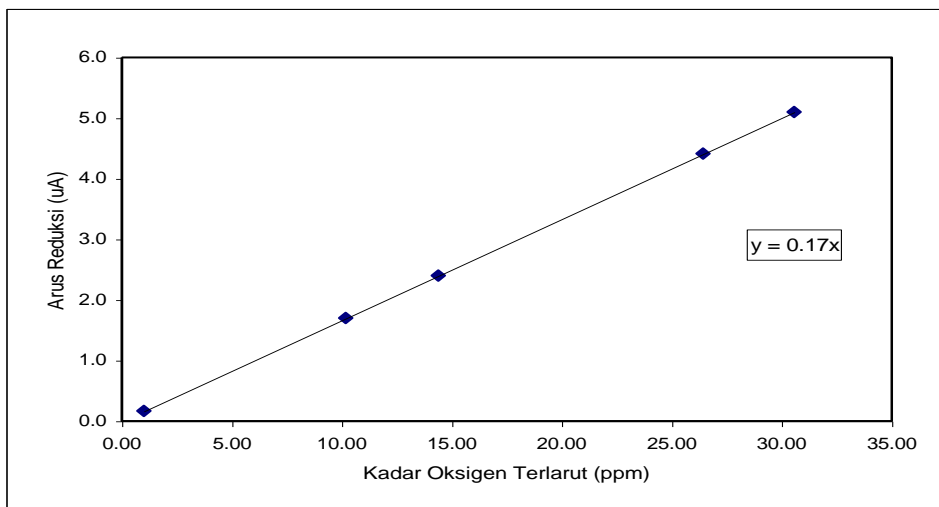
Larutan elektrolit, KCl (%)	Kestabilan Arus ( $\mu\text{A}$ ) Pada Potensial Kerja			Rentang Perubahan Arus ( $\mu\text{A}$ ) Pada Potensial Kerja Antara -0,60 V dan -0,70 V
	-0,60 V	-0,65 V	-0,70 V	
1	5,1 – 5,4	5,2 – 5,5	5,2 – 5,6	5,1 – 5,6
5	3,5 – 3,8	4,2 – 4,4	4,8 – 5,1	3,5 – 5,1
10	3,3 – 3,6	4,3 – 4,6	5,2 – 5,5	3,3 – 5,5
15	3,4 – 3,8	4,2 – 4,6	5,0 – 5,4	3,4 – 5,4
20	4,0 – 4,4	5,0 – 5,3	6,0 – 6,3	4,0 – 6,3
25	3,9 – 4,2	4,6 – 4,8	5,1 – 5,2	3,9 – 5,2
30 (Jenuh)	5,0 – 5,1	5,1 – 5,2	5,1 – 5,2	5,0 – 5,2

Berdasarkan penentuan karakteristik optimum pengoperasian alat sensor polarografi bermembran plastik maka untuk langkah selanjutnya dalam penelitian ini digunakan potensial kerja optimum -0,65 V dengan konsentrasi optimum larutan elektrolit, KCl 30%.

Persamaan garis yang dihasilkan dari kurva baku oksigen terlarut rata-rata adalah  $y = 0,03 + 0,17x$ . Melalui pengujian statistik pada batas kepercayaan 95% untuk harga intersep ( $a = 0,03 \pm 0,37$ ) adalah berada diantara -0,34 dan 0,40. Artinya intersep ( $a$ ) melalui titik nol sehingga harganya dapat diabaikan. Harga slope ( $b = 0,17 \pm 0,02$ ) dengan batas kepercayaan pada taraf 95% adalah berada diantara 0,15 dan 0,19. Untuk mengetahui harga slope yang seharusnya dihitung dengan rumus  $\Sigma xy / \Sigma x^2$  dan diperoleh harga  $b = 0,17$ . Persamaan garis kurva baku oksigen terlarut hasil koreksi diperoleh menjadi  $y = 0,17x$ .



**Gambar 6. Kurva baku kadar oksigen terlarut rata-rata, menggunakan katoda Pt, anoda Ag/AgCl, larutan elektrolit KCl, membran plastik.**



**Gambar 7. Kurva baku kadar oksigen terlarut rata-rata terhadap arus rata-rata hasil koreksi, menggunakan katoda Pt, anoda Ag/AgCl, larutan elektrolit KCl, membran plastik.**

## Hasil Perbandingan Titrasi Winkler dengan Sensor Polarografi Bermembran Plastik

**Tabel 3. Hasil penentuan karakteristik kinerja prosedur analisis.**

Parameter	Prosedur	Penentuan Kadar Oksigen Terlarut	
		Sensor Polarografi Bermembran Plastik	Titrisasi Winkler
Kecermatan (%)		0,85 - 30,00	0,26 - 0,98
Keterulangan ( $\pm$ )		0,65 - 0,98	0,13 - 0,26
Batas Deteksi (ppm)		2,5	-
Sensitivitas kalibrasi (ppm/ $\mu$ A)		0,17	-
Sensitivitas analitik (ppm/ $\mu$ A)		0,56 sampai 0,84	-

Dalam membandingkan prosedur penentuan kadar oksigen terlarut dilakukan pengukuran terhadap tiga buah sampel oksigen terlarut (dalam hal ini adalah sampel simulasi) dengan kadar oksigen terlarut yang sama.

Hasil uji-t diperoleh  $t_{hitung} = 2,14$  sedangkan harga  $t_{tabel}$  pada taraf kepercayaan 95% dengan derajat kebebasan (10) adalah 2,23, maka  $|t_{hitung}| < |t_{tabel}|$ . Artinya tidak ada perbedaan hasil yang berarti antara prosedur penentuan kadar oksigen terlarut melalui prosedur titrasi Winkler dengan prosedur menggunakan sensor polarografi bermembran plastik.

Hasil uji-F diperoleh  $F_{hitung} = 0,25$  sedangkan harga  $F_{tabel}$  pada taraf kepercayaan 95% dengan derajat kebebasan (2,8) adalah 4,46, maka  $|F_{hitung}| < |F_{tabel}|$ . Artinya tidak ada perbedaan kecermatan yang berarti antara prosedur penentuan kadar oksigen terlarut melalui prosedur titrasi Winkler dengan prosedur menggunakan sensor polarografi bermembran plastik.

### KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Sensor polarografi bermembran plastik yang dibuat dapat digunakan sebagai alat untuk penentuan kadar oksigen terlarut dengan menghasilkan harga arus reduksi yang relatif stabil setelah detik ke 75 pada pemberian potensial kerja optimum -0,65 V dan pemakaian larutan elektrolit KCl 30% (jenuh).
2. Arus reduksi yang dihasilkan memberikan hubungan linier terhadap kadar oksigen terlarut pada rentang kadar oksigen terlarut 0,64 ppm sampai 30,56 ppm.

3. Hasil pengujian karakteristik kinerja prosedur analisis penentuan kadar oksigen terlarut menggunakan sensor polarografi bermembran plastik diperoleh kecermatan berkisar antara 0,85% sampai 30,00%. Sensitivitas kalibrasi sebesar 0,17 ppm/ $\mu$ A dan sensitivitas analitik berkisar antara 0,56 sampai 0,84 ppm/ $\mu$ A untuk kadar baku oksigen terlarut antara 0,64–30,56 ppm. Batas deteksi terendah pengukuran adalah 2,5 ppm.
4. Hasil uji statistik berupa uji-t dan uji-F pada taraf kepercayaan 95% menunjukkan bahwa tidak ada perbedaan hasil penentuan kadar oksigen terlarut antara prosedur titrasi Winkler dengan prosedur menggunakan sensor polarografi bermembran plastik.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Bret, C.M.A. & Bret, A.M.O. (1993), *Electrochemistry*. Oxford University Press, Oxford, New York and Tokyo.
- Caulcutt, R. & Boddy, R. (1983), *Statistics for Analytical Chemist*. 1<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall Ltd, London.
- Davies, P.W. & Brink, F. (1945), Microelectrodes for measuring local oxygen tension in animal tissues. *Rev. Sci. Instr.*, 13: 524.
- Dietz, H., Haecker, W., Jahnke, H. (1977), Electrochemical sensors for the analysis of gases. Vol 10: 1-90.
- Fatt, I. (1978), *Polarographic Oxygen Sensor: Its theory of operation and its application in biology, medicine, and technology*. CRC Press, California.
- Gnaiger, E. & Forstner, H. (1993), *Polarographic Oxygen Sensors: Aquatic and physiological applications*. Springer-Verlag, Berlin.
- Hahn, C.E.W. (1993), Techniques for measuring the partial pressures of gases in blood. *J. Phys.*, 14: 783-781.
- Hale, J.M. & Hitchman, M.L. (1993), Some considerations of the steady-state and transient behaviour of membrane-covered dissolved oxygen detectors. *J. Electroanal. Chem.*, 107: 281-294.
- Hibbert, D.B. & James, A.M. (1984), *Dictionary of Electrochemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., The Macmillan Press LTD., London.
- Hitchman, M.L. (1978), *Measurement of Dissolved Oxygen*. Vol. 49, John Wiley & Sons, New York.
- Jensen, O.J., Jacobsen, T. & Thomson, K.J. (1978), Membrane-covered oxygen electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 87: 203-211.

- Langdon, C. (1984), Dissolved oxygen monitoring system using a pulsed electrode: design, performance, and evaluation. *Pergamon Press Ltd.*, 31, 11:1357-1367.
- Lewandowski, Z. et al. (1989), Dissolved oxygen and pH microelectrode measurements at water-immersed metal surfaces. *National of Corrosion Engineers*, 45, 2: 92-97.
- Massart, D.L., Dijkstra, A. & Kaufman, L. (1978), *Evaluation and optimization of laboratory method and analytical procedures. Vol. 1*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- McKeown, J.J., Brown, L.C. & Gove, G.W. (1967), Comparative studies of dissolved oxygen analysis methods. *Journal WPCP*, 39, 8: 1323-1336.
- Mensiteri, G. et al. (1994), The effect of film thickness on oxygen sorption and transport in dry and water-saturated kapton polyimide. *J. Membrane Science*, 89: 131-141.
- Pijanowski, B.S. (1975), *Dissolved Oxygen Sensors :Theory of operation, testing and calibration techniques*. New York: The Electrochemical Soc. 2<sup>nd</sup>.
- Quintar de Guzman, S., Baudino, O., M. & Cortinez (1987), A design and evaluation of electrochemical sensor for determination of dissolved oxygen in water. *Pergamon Journals Ltd.* 34, 6: 551-554.
- Sawyer, C.N., Mc Carty, P.L. & Parkin, G.F. (1996), *Chemistry for Environmental Engineering*. New York: Mc Graw-Hill International Edition Civil engineering series.
- Willard, H.H., Merrit, L.L., Dean, J.A. & Settle, F.A. (1998), *Sampel and Standard*. London: John Wiley & Sons.