

SUATU METODA UNTUK MENENTUKAN KONSENTRASI RAKSA DALAM GAS ALAM DI INDONESIA

Oleh :
Dr. S. Mulyono

SARI

Masalah penentuan konsentrasi raksa dalam gas alam timbul di Indonesia sejak tahun 1974, yakni dalam rangka pengembangan lapangan gas di Kalimantan Timur sebagai sumber bahan baku bagi pabrik gas alam cair (LNG).

Bertolak dari fasilitas yang sudah tersedia pada waktu itu di LEMIGAS, penulis berhasil menemukan cara untuk menentukan konsentrasi total raksa dalam contoh gas alam. Uap raksa yang terkandung dalam aliran gas alam diekstraksi dengan larutan encer asam kaliumpermanganat. Larutan ekstrak ini kemudian diperiksa kandungan raksanya dengan alat Spektrometer Serapan Atom pada panjang gelombang 2537 Å (253,7 nm) dengan memakai teknik tanpa nyala. Hasil penentuan dengan cara LEMIGAS ini menunjukkan cukup kesamaan dengan hasil penentuan dengan cara lain yang dikerjakan oleh suatu perusahaan di Amerika Serikat. Cara penentuan raksa dalam gas alam yang cukup sederhana tersebut sampai sekarang masih tetap dipakai LEMIGAS untuk melayani permintaan.

ABSTRACT

The need or determination of mercury content in natural gases arised in Indonesia since the year 1974, that was when the gas field in East Kalimantan was developed to be the source of raw gas for the LNG plant.

Starting from the facilities already available in LEMIGAS at that time, the author was able to find a simple but suitable method to determine the total mercury concentration in natural gas samples. Mercury vapor contained in a stream of natural gas was extracted by means of a dilute acidic aqueous solution of potassium permangante. The mercury salt retained in this extract was then measured by atomic absorbtion spectrometry at an analytical wavelength of 2537 Å (253.7 nm) using flameless technique. The results of determination of mercury concentration in natural gases sampled from several sources in East Kalimantan, by using this LEMIGAS method was sufficiently similar to that determined with other method used by an American company.

This simple enough method for mercury content determination in natural gases, is still used up to now by LEMIGAS on request.

I. PENDAHULUAN

Gas alam mengandung uap raksa dalam konsentrasi yang sangat rendah. Dengan berbagai macam logam raksa dapat bereaksi membentuk amalgam. Pembentukan amalgam ini akan memudahkan logam tersebut

terserang korosi bila padanya terdapat air yang akan berfungsi sebagai elektrolit.

Pada pengolahan gas alam, yakni pada proses pendinginan, banyak dipakai logam aluminium sebagai bahan pipa penukar kalor (*heat exchanger*). Aluminium dikenal sebagai

logam tahan korosi karena pada permukaannya terbentuk lapisan tipis alumuniumoksida yang rapat menutupi permukaan terhadap reaksi korosi selanjutnya. Akan tetapi bila pada bagian-bagian permukaan tertentu terjadi reaksi dengan raksa yang ada dalam aliran gas alam, maka amalgam yang terbentuk padanya menyebabkan permukaan tidak lagi dapat tertutup rapat oleh oksida aluminium dan dengan demikian tidak lagi terlindung dari serangan korosi selanjutnya. Oleh karena itu, raksa yang ada di dalam aliran gas alam sebelum masuk ke dalam unit pendingin, harus dihilangkan. Untuk maksud itu di bagian hulu unit pendingin dipasang suatu unit pengambil raksa (*mercury removal unit*), yang biasanya berupa lapisan karbon aktif yang mengandung sulfur elementar. Pengetahuan tentang konsentrasi raksa dalam gas alam adalah penting, karena antara lain dengan data ini kapasitas unit pengambil raksa dapat dirancang dan masa bakti *adsorben* karbon aktif dapat ditentukan.

Masalah penentuan konsentrasi raksa dalam gas alam di Indonesia timbul sejak tahun 1974, yakni ketika lapangan gas di daerah Kalimantan Timur akan dikembangkan sebagai sumber bahan baku bagi pabrik pencairan gas alam yang merupakan usaha bersama antara perusahaan nasional PERTAMINA dan perusahaan Amerika Serikat HUFFCO. Pada waktu itu "Badak LNG Project" meminta LEMIGAS untuk melakukan analisa contoh-contoh gas alam dari sumur-sumur lapangan gas Badak, termasuk juga penentuan konsentrasi raksa. Contoh-contoh gas juga dikirim oleh HUFFCO ke Amerika Serikat untuk dilakukan pemeriksaan di sana.

Karena pada waktu itu LEMIGAS belum pernah melakukan penentuan raksa dalam gas alam, dan juga karena jawaban perlu diberikan dalam waktu yang tidak lama, maka penulis berusaha mengatasi masalahnya dengan bertolak dari segala fasilitas yang sudah tersedia di LEMIGAS. Hal ini penting,

karena pengiriman contoh gas dalam tabung ke Amerika cukup merepotkan dan makan waktu lama. Di samping itu, konsentrasi yang sangat rendah suatu komponen dalam gas, besar kemungkinannya akan berubah bila contoh gas tersebut terlalu lama tersimpan dalam wadahnya.

Di bawah ini dilaporkan metoda penentuan raksa dalam gas alam yang dikembangkan oleh LEMIGAS, yang meskipun cukup sederhana tetapi ternyata cukup baik hasilnya. Sampai saat ini metoda tersebut masih dipakai untuk melayani permintaan-permintaan dari berbagai perusahaan.

II. METODA GEOMET

GEOMET Inc., suatu perusahaan di Amerika Serikat yang diminta untuk menentukan kandungan raksa dalam contoh-contoh gas alam yang dikirim oleh "Badak LNG Project", memakai metoda yang pada pokoknya sebagai berikut.

Sejumlah kira-kira 2000 l contoh gas alam dialirkan melalui dua kolom yang berurutan. Di dalam kolom pertama terdapat serbuk alumina yang diimpregnasi dengan emas, sedangkan di dalam kolom kedua diisikan serbuk karbon aktif. Emas dalam kolom pertama akan menyerap raksa elementar dan membentuk amalgam. Raksa berbentuk senyawa, terutama senyawa organometalik yang diduga terdapat juga di dalam gas alam, akan lolos dari kolom pertama, dan akan ditangkap dalam kolom kedua oleh serbuk karbon aktif.

Sebagai tahap berikutnya ialah melepaskan dan mengumpulkan raksa yang terperangkap dalam masing-masing dari kedua kolom tersebut. Untuk melepaskan raksa dari senyawa amalgam dalam kolom pertama, kolom ini dipanaskan sampai suhu tertentu sambil dialiri gas *inert*. Sedangkan pelepasan raksa dari karbon aktif dalam kolom kedua, dilakukan dengan cara membakar habis karbon aktif tersebut. Konsentrat raksa yang dihasilkan dari masing-masing kolom kemu-

dian ditentukan kuantitasnya dengan cara yang tidak dijelaskan lebih lanjut. Metode GEOMET ini memang dimaksudkan untuk membedakan adanya konsentrasi raksa sebagai unsur dan sebagai senyawa.

C. Ekstraksi

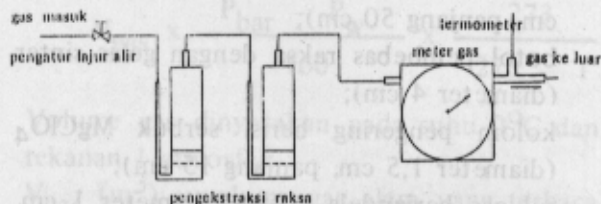
1. Peralatan

Peralatan untuk mengekstraksi uap raksa dari aliran gas alam adalah seperti pada skema Gambar 1.

Dua botol ekstraksi (diameter dalam 4 cm, panjang 16 cm) yang masing-masing dilengkapi dengan gelas sinter yang dapat membuat aliran gas menjadi gelembung-gelembung kecil bila ke dalam botol ini diisikan larutan ekstraksi, dipasang berderet dengan meter gas berisi air yang dapat menunjukkan volume gas yang telah melaluinya. Meter gas dilengkapi dengan termometer untuk mengukur suhu contoh gas.

2. Prosedur

Ke dalam masing-masing botol penyerap pada alat pengestraksi raksa (Gambar 1) diisikan campuran 10 ml larutan kaliumpermanganat dan 10 ml larutan asam sulfat. Sebanyak 100 – 200 l gas alam yang akan diperiksa dialirkan melalui alat pengestraksi raksa ini dengan laju alir 2 l/menit. Suhu gas dibaca pada termometer yang terdapat pada meter gas. Setelah selesai pekerjaan ini, larutan raksa yang terdapat dalam botol penyerap dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu 100 ml. Untuk keperluan pemeriksaan dengan Spektrometer Serapan Atom, ke dalam labu ini diisikan air sampai tanda batas 100 ml



Gambar 1
Sistem Pengekstraksi Raksa Dari
Aliran Gas Alam

Tabel 1

KONSENTRASI RAKSA DALAM GAS ALAM DI DAERAH KALIMANTAN TIMUR
HASIL PENENTUAN DENGAN METODA GEOMET

No. Kode Lokasi	Tanggal Pengambilan Contoh	Konsentrasi Hg total (ug/m ³)	Konsentrasi Hg elementar (ug/m ³)	Konsentrasi Hg organik (ug/m ³)
1.	12-10-1974	6,8	6,7	0,1
	12-10-1974	2,8	2,7	0,1
	12-10-1974	4,5	4,4	0,1
	12-10-1974	5,1	5,0	0,1
2	14-10-1974	5,6	5,5	0,1
	14-10-1974	1,8	1,7	0,1
	14-10-1974	6,0	5,9	0,1
	14-10-1974	3,2	3,1	0,1
3	14-10-1974	22,4	21,4	1,0
	14-10-1974	10,3	9,8	0,5
4	13-10-1974	3,1	3,0	0,1
	13-10-1974	5,2	5,1	0,1
	13-10-1974	4,7	4,6	0,1
	13-10-1974	3,4	3,3	0,1

III. METODA "LEMIGAS"

A. Prinsip Metoda

Uap raksa yang terkandung dalam gas alam dalam konsentrasi sangat rendah diekstraksi dengan menggunakan larutan kalium permanganat yang sedikit asam. Dengan cara ini semua raksa berubah menjadi merkuri-sulfat. Ekstrak raksa yang dihasilkan kemudian ditentukan kandungan raksanya dengan cara spektrometri serapan atom dengan teknik tanpa-nyala pada panjang gelombang 253,7 nm.

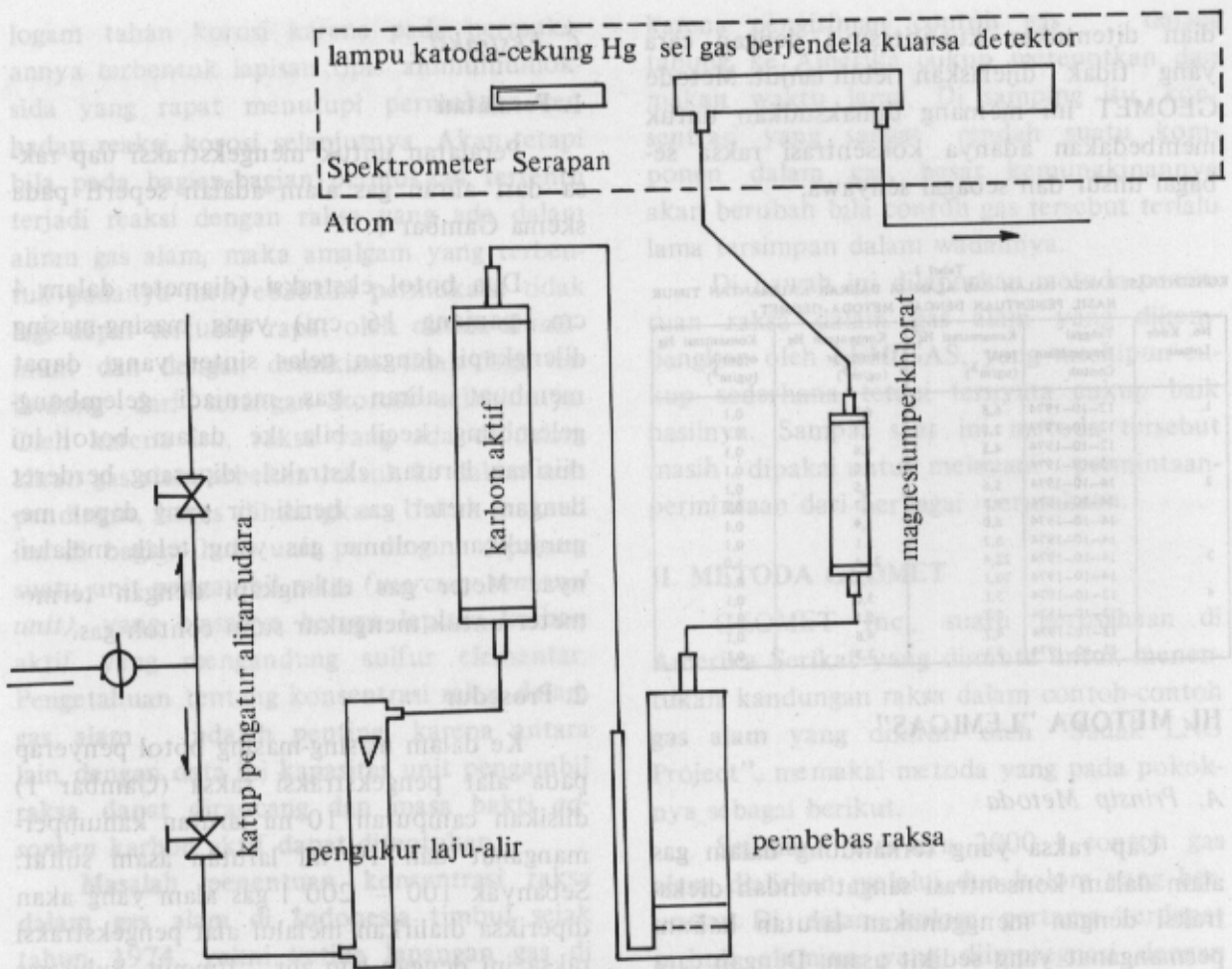
B. Pereaksi

Untuk mengekstraksi Hg dari aliran gas alam:

- Larutan kalium permanganat (KMnO₄) 0,1 n.
- Larutan asam sulfat (H₂SO₄) 100 ml/l.
- Air suling.

Untuk pemeriksaan spektrometri serapan atom:

- Larutan stanoklorida (SnCl₂) 100 g/l.
- Larutan-simpanan baku Hg 1000 ppm.
- Air suling.



Gambar 2
Sistem Pembebas Raksa Pada Pemeriksaan Spektrometri Serapan Atom

D. Pemeriksaan Spektrometri Serapan Atom

1. Peralatan.

- Sistem peralatan ini adalah seperti pada skema Gambar 2, yang terdiri atas :
- pengukur laju-alir udara (1 – 5 l/menit);
 - kolom serbuk karbon aktif (diameter 4 cm, panjang 50 cm);
 - botol pembebas raksa dengan gelas sinter (diameter 4 cm);
 - kolom pengering berisi serbuk $MgClO_4$ (diameter 1,5 cm, panjang 15 cm);
 - sel gas berjendela kuarsa (diameter 1 cm, panjang 15 cm);
 - Spektrometer Serapan Atom yang dilengkapi lampu katoda cekung dengan logam Hg.

Sel gas tersebut dipasang pada alat Spektrometer Serapan Atom di atas pembakar yang tidak dinyalakan. Posisi sel diatur sedemikian agar sinar yang berasal dari lampu katoda cekung dengan logam raksa, secara maksimal dapat melalui seluruh panjang sel.

2. Prosedur

Ada tiga contoh larutan yang harus dikerjakan dengan prosedur pemeriksaan spektrometri seperti yang akan disebutkan di bawah ini :

- Larutan-larutan baku Hg 50 mg/l, 100 mg/l, dan 150 mg/l, yakni yang disiapkan dengan cara pengenceran larutan simpanan baku Hg 1000 ppm;

- Larutan ekstrak Hg, yakni yang mengandung Hg yang berasal dari contoh gas alam;
- Larutan blanko, yakni air yang mengandung pereaksi-pereaksi yang jenis dan volumenya sama seperti pada larutan ekstrak Hg dan larutan kerja baku Hg.

Suatu volume tertentu contoh larutan raksa dipindahkan ke dalam botol pembebas raksa pada sistem alat dalam Gambar 2. Bila perlu, air dapat ditambahkan agar volume larutan dalam botol pembebas raksa pada setiap pemeriksaan, tetap sama. Udara dialirkan dan diatur pada 2 l/menit selama 20 detik untuk membebaskan komponen-komponen yang mudah menguap yang mungkin dapat memberikan interferensi pada panjang gelombang 253,7 nm. Selama ini aliran udara yang meninggalkan botol pembebas raksa dibiarkan ke atmosfer. Setelah itu aliran udara dihentikan. Ke dalam botol pembebas raksa dimasukkan 10 ml larutan stanoklorida dan dikocok seperlunya. Udara dialirkan kembali, tetapi kali ini udara yang keluar dari botol pembebas raksa dialirkan lewat kolom $MgClO_4$ dan sel gas pada alat Spektrometer Serapan Atom. Absorbansi pada panjang gelombang 253,7 nm yang terbaca pada spektrometer dicatat.

3. Kalibrasi

Kurva kalibrasi dipersiapkan dari hasil pengukuran absorbansi larutan-kerja baku Hg tersebut di atas. Kurva kalibrasi ini, yakni 'absorbansi' sebagai fungsi 'nanogram Hg', adalah linear sampai lebih dari 200 ng.

E. Perhitungan

1. Absorbansi Terkoreksi

Hasil pengukuran absorbansi pada contoh larutan ekstraksi dan contoh larutan-kerja baku harus dikoreksi/dikurangi dengan absorbansi contoh larutan blanko.

2. Tanggapan

Tanggapan spektrometer pada pemerik-

saan konsentrasi Hg ialah besarnya absorbansi terkoreksi per nanogram Hg dalam contoh yang diperiksa:

$$R = \frac{A_2 - A_1}{W_2 - W_1}$$

A_2 dan A_1 : absorbansi terkoreksi yang dapat dibaca dari kurva linear hasil pengukuran kalibrasi;

W_2 dan W_1 : nanogram Hg yang dapat dibaca dari kurva linear kalibrasi, masing-masing sesuai dengan absorbansi A_2 dan A_1 tersebut;

R : tanggapan spektrometer dengan satuan absorbansi per nanogram Hg'

3. Kuantitas Hg dalam contoh spektrometri

Banyaknya Hg dalam contoh spektrometri :

$$W_c = A_c \times 1/R$$

W_c : nanogram Hg yang terdapat dalam contoh hasil ekstraksi, yang diperiksa pada spektrometer;

R : tanggapan spektrometri;

A_c : absorbansi terkoreksi untuk contoh hasil ekstraksi.

4. Konsentrasi Raksa dalam Gas Alam

Perhitungan konsentrasi raksa dalam contoh gas alam dilakukan dengan rumus sebagai berikut:

Konsentrasi Hg ($\mu g/m^3$) =

$$\frac{V_e}{V_c} \times W_c$$

$$V_{\text{gas}} \times \frac{P_{\text{bar}} - P_w}{760} \times \frac{273}{273 - T}$$

Volume gas dinyatakan pada suhu $0^\circ C$ dan tekanan 1 atmosfer.

V_{gas} (m^3) : volume gas alam yang terbaca pada meter gas sewaktu pengambilan contoh/ekstraksi Hg;

T ($^\circ C$) : suhu yang dibaca pada meter gas;

P_{bar} (mm Hg) : tekanan barometer;

P_w (mm Hg) : tekanan uap air maksimum pada suhu T;

V_e (ml) :: volume larutan ekstrak Hg yang mengandung konsentrat raksa yang berasal dari volume contoh gas alam V_{gas} ;

V_c (ml) : sebagian dari volume larutan ekstrak Hg (v_e) yang dipakai untuk pemeriksaan dengan Spektrometer Serapan Atom;

W_c (ug) : banyaknya raksa yang terkandung dalam volume v_c hasil pemeriksaan dengan Spektrometer Serapan Atom.

Rumus konversi satuan untuk konsentrasi Hg dalam contoh gas :

$$1 \text{ ug/m}^3 \text{ (0}^\circ\text{C, 760 mm Hg)} = 0,1117 \text{ ppb-vol}$$

$$1 \text{ ppb-vol} = 8,953 \text{ ug/m}^3 \text{ (0}^\circ\text{C, 760 mm Hg)}$$

Tabel 2
KONSENTRASI RAKSA DALAM GAS ALAM DI DAERAH KALIMANTAN TIMUR
HASIL PENENTUAN DENGAN METODA LEMIGAS

No. Kode Lokasi	Tanggal Pengambilan Contoh	Konsentrasi Hg total (ug/m ³)	Konsentrasi Hg elementar (ug/m ³)	Konsentrasi Hg organik (ug/m ³)
1	20-7-1974	6,4	-	-
	20-7-1974	3,1	-	-
2	20-7-1974	1,4	-	-
	20-7-1974	6,9	-	-
3	20-7-1974	9,1	-	-
	20-7-1974	2,1	-	-
	21-7-1974	13,9	-	-
4	21-7-1974	18,7	-	-
	19-7-1974	4,1	-	-
	19-7-1974	2,7	-	-
	19-7-1974	3,9	-	-
	19-7-1974	4,5	-	-

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada Tabel 1 dicantumkan hasil pemeriksaan raksa pada beberapa contoh gas alam oleh GEOMET Inc., sedangkan pada Tabel 2 adalah hasil pemeriksaan LEMIGAS pada contoh yang berasal dari sumber (Nomor Kode Lokasi) yang sama.

Untuk sumber dengan Nomor Kode yang sama, baik GEOMET maupun LEMIGAS memperoleh hasil yang cukup bervariasi. Hal ini mungkin karena ekstraksi raksa dari aliran gas alam tidak dilakukan langsung di sumbernya. Contoh-contoh gas dimasukkan ke dalam botol baja di lapangan, dan dikirim ke laboratorium di Jakarta dan di Amerika. Cara seperti ini secara umum memang tidak disarankan untuk pemeriksaan kuantitatif komponen contoh berkonsentrasi sangat rendah.

Pada Tabel 3 dimuat konsentrasi rata-rata yang berasal dari data pada Tabel 1 dan Tabel 2. Tampak jelas di situ bahwa hasil penentuan oleh LEMIGAS dan oleh GEOMET banyak menunjukkan persamaan.

Tabel 3
KONSENTRASI RATA-RATA RAKSA
DALAM GAS ALAM DI DAERAH KALIMANTAN TIMUR

No. Kode Lokasi	Konsentrasi Hg total (ug/m ³)	
	GEOMET	LEMIGAS
1	4,8	4,8
2	4,2	4,2
3	16,4	11,0
4	4,1	3,8

V. KESIMPULAN

Metode yang dikembangkan oleh LEMIGAS dapat dipandang cukup memadai untuk menentukan konsentrasi total raksa dalam gas alam. Pekerjaan ekstraksi raksa dari aliran gas alam atau yang biasa disebut 'pengambilan contoh' sebaiknya dilakukan langsung dari sumbernya di lapangan, agar keraguan akan adanya pengaruh wadah contoh gas dapat dihindarkan.

DAFTAR PUSTAKA

1. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry* (1968)), Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, USA.
2. Mulyono, S., *Laporan hasil penelitian LEMIGAS* (1975) kepada Badak LNG Project Team, PERTAMINA-HUFFCO.
3. Salinan surat-surat intern Badak LNG Project Team, PERTAMINA-HUFFCO, Desember 1974.