

非分散红外线气体法测定生活垃圾填埋气中二氧化碳

宋钊, 万方, 陈晓婷, 陈斌

(上海市环境监测中心, 上海 200030)

摘要: 采用非分散红外线气体法测定生活垃圾填埋气中的二氧化碳, 介绍了填埋气监测井的设置及样品采集和测定方法, 讨论了稀释倍数、配气方法和填埋气成分对测定的影响, 经验证, 方法准确度和精密度均符合要求。

关键词: 二氧化碳; 非分散红外线气体法; 生活垃圾; 填埋气

中图分类号: O657.33 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2008)03-0047-03

Determination of Carbon Dioxide in Landfill Gas by Non-dispersive Infrared Method

SONG Zhao, WAN Fang, CHENG Xiaoting, CHENG Bin

(Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200030, China)

Abstract The Non-dispersive Infrared method was used to determine the carbon dioxide in landfill gas. The landfill gas monitoring wells, sample collection and testing methods were described. The influences of diluted multiples, standard gases mixed method and composition of landfill gases were discussed.

Key words Carbon dioxide; Non-dispersive Infrared method; Garbage; Landfill gas

随着我国经济发展和城市化水平提高, 城市生活垃圾产量逐年上升, 导致垃圾填埋场数量和垃圾填埋量大幅增加^[1-2]。垃圾填埋后, 由于微生物的活动, 其中可降解有机成分分 5 个阶段逐渐分解, 即水解/好氧降解阶段、水解发酵阶段、酸化阶段、产甲烷阶段和氧化阶段。产甲烷阶段是填埋气产生的主要阶段, 持续时间最长, 可达数十年甚至上百年^[3]。该阶段产气的主要成分为甲烷 (CH₄) 和二氧化碳 (CO₂), 其中 CO₂ 是典型的温室气体, 不仅对臭氧层有较大的破坏作用, 而且一旦填埋气迁移并聚集, 在特定条件下会导致地面氧气减少, 使人窒息。近年来国内生活垃圾填埋场已发生多起此类事故, 并造成了人员伤亡^[4]。因此, 准确测定生活垃圾填埋气中 CO₂, 并减少其排放所造成的环境污染和人身伤害事故成为现实中急需解决的问题。

目前 CO₂ 的测定主要有容量滴定法、气相色谱法和非分散红外线气体法, 前两种方法精度较低, 仪器设备较昂贵。非分散红外线气体法利用 CO₂ 对红外线具有选择吸收性, 且在一定范围内吸收值与浓度呈线性关系的特点, 方法简单, 灵敏度

高, 反应快, 选择性好, 成本低^[5]。今采用该方法测定生活垃圾填埋气中的 CO₂, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

MODELRI-411A 型便携式红外线 CO₂ 分析仪 (量程 0 mg/m³ ~ 1.96 × 10⁴ mg/m³), 日本纪本电子工业株式会社; 100 mL 高气密性针筒, 澳大利亚 SGE 公司; 无油真空泵; 特氟隆气袋 (1 L, 3 L)。国家一级 CO₂ 标准气体 (3.48 × 10³ mg/m³, 8.56 × 10³ mg/m³, 1.48 × 10⁴ mg/m³); 高纯氮气 (99.999%)。

1.2 试验方法

1.2.1 填埋气监测井设置

测定前需在填埋堆体中设置填埋气监测井, 通过监测并取得有代表性的气体样品。

监测井由滤管与井管组成。滤管设计使填埋

收稿日期: 2007-10-12 修订日期: 2008-03-07

作者简介: 宋钊 (1981-), 男, 上海人, 助理工程师, 本科, 从事环境监测与管理工作。

气和地下水从滤管缝隙进入监测井, 井管为聚氯乙烯 (PVC) 或高密度聚乙烯 (HDPE) 材料, 前者用于临时性监测井, 后者用于长期保留的永久性监测井^[6]。监测井管底端带密封盖无缝管, 长约 0.3 m, 起沉砂作用。沉砂管上端 3.0 m 为均匀带缝滤水管, 管缝宽度 < 0.25 mm, 滤水段具有良好的透水性且能有效阻挡 90% 以上过滤层的碎石滤料。滤管与井管间分层埋设大颗粒滤料、无碳碎石填充过滤层, 用膨润土筑隔水层, 在顶端设置密封阀门, 便于日常监测。填埋气监测井见图 1。

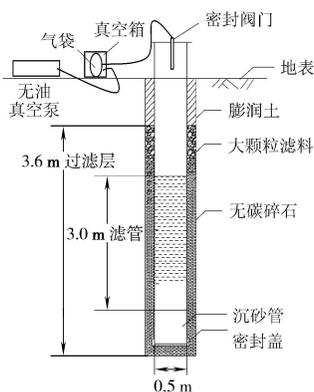


图 1 填埋气监测井

1.2.2 样品采集

将监测井密封阀门与 1 L 气袋连接, 启动无油

真空泵, 使真空箱内呈负压状态, 而监测井中压力和大气压相当, 利用压差原理将监测井中气体采集到气袋中。采样前先用待测气体清洗气袋 3 次。

1.2.3 样品测定

填埋气中 CO₂ 浓度较高, 需将气样稀释后再测定。测定流程为: ①启动红外线 CO₂ 分析仪, 预热约 30 min; ②使用零气 (氮气) 与标气 (CO₂) 校准仪器; ③将 3 L 气袋通过转子流量计与高纯氮气钢瓶连接, 精确控制流量和时间, 充入 2.94 L 氮气, 然后用高气密性针筒从样品气袋中抽取 60 mL 待测气体注入 3 L 气袋 (即将气样稀释 50 倍); ④用聚四氟乙烯管连接 3 L 气袋与红外线 CO₂ 分析仪, 以 0.7 L/min ~ 1.0 L/min 的流量将气样注入分析仪, 待数据稳定后记录测量值。

2 结果与讨论

2.1 方法准确度和精密度

样品测定前先将瓶装高纯氮气和 CO₂ 标气以 0.7 L/min ~ 1.0 L/min 的流量注入红外线 CO₂ 分析仪, 校正零点和工作点。

氮气和 CO₂ 标气测定结果见表 1 (n = 5)。仪器示值与标准值的相对误差为 -1.4% ~ 2.0%, 在允许范围内; CO₂ 标气测定的 RSD 为 1.0% ~ 1.4%, 重复性和稳定性较好, 漂移较小。

表 1 氮气和 CO₂ 标气测定结果

标准气	标准值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	仪器示值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$		相对误差 %			允差范围 %	RSD %			
氮气	1.25×10^6	0	0	0	0	0	±2				
标气 1	3.48×10^3	3.53×10^3	3.48×10^3	3.43×10^3	1.4	0.0	-1.4	1.4	1.4		
标气 2	8.56×10^3	8.53×10^3	8.62×10^3	8.43×10^3	-0.4	0.7	-1.5	-0.9	0.7	±10	1.0
标气 3	1.48×10^4	1.48×10^4	1.47×10^4	1.46×10^4	0.0	-0.7	-1.4	2.0	1.4	±10	1.4
		1.51×10^4	1.50×10^4								

2.2 稀释倍数的选择

由于仪器精度和量程的限制, 样品经不同比例稀释后的测定结果可能会产生较大差异。因此, 稀释倍数直接影响着分析准确性。该分析仪操作说明书规定, $0 \text{ mg/m}^3 \sim 4.90 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ 为低质量浓度, $4.90 \times 10^3 \text{ mg/m}^3 \sim 9.80 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ 为中质量浓度, $9.80 \times 10^3 \text{ mg/m}^3 \sim 1.96 \times 10^4 \text{ mg/m}^3$ 为高质量浓度。

将 CO₂ 标气分别稀释 30 倍、50 倍、100 倍后测

定, 结果表明, 低质量浓度标气稀释后测定结果的相对误差相差较大, 且随稀释倍数增大而增加; 高质量浓度标气稀释后测定结果的相对误差比较接近, 重复性较好, 准确度较高。标气稀释后测定的相对误差应在 ±15% 范围内^[7], 低质量浓度标气测定的相对误差超出或接近于允许误差, 高质量浓度标气测定的相对误差均符合要求。因此, 当待测气样浓度较低且在仪器量程范围内时, 适合直接测定; 当待测气样质量浓度较高时, 应适当稀释后测

定。实际需要测定的垃圾填埋气中的 CO_2 质量浓度较高, 稀释 50 倍比较合适。不同稀释倍数 CO_2 标气的测定结果见表 2。

表 2 不同稀释倍数 CO_2 标气测定结果

标准气	标准值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	稀释倍数					
		30 倍		50 倍		100 倍	
		测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对误差 %	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对误差 %	测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	相对误差 %
标气 1	3.48×10^3	2.94×10^3	-15.5	2.45×10^3	-29.6	4.90×10^3	40.8
标气 2	8.56×10^3	8.82×10^3	3.0	7.35×10^3	-14.1	9.80×10^3	14.5
标气 3	1.48×10^4	1.47×10^4	-0.7	1.47×10^4	-0.7	1.47×10^4	-0.7
标气 4	2.41×10^4	2.35×10^4	-2.5	2.45×10^4	1.7	2.45×10^4	1.7
标气 5	2.80×10^5	2.82×10^5	0.7	2.79×10^5	-0.4	2.84×10^5	1.4

2.3 配气体积的精确度

该方法采用静态配气法, 稀释比取决于注入的待测气样和背景气体高纯氮气的总体积。待测气样通过高气密性微量注射器注入, 使用前需作气密性检查。将注射器推到底, 针头插入一块橡皮中, 用力推拔 3 次, 若注射器内有空气, 则密封性不好, 不能使用。采用微量自动进样阀可减少人为操作误差。该方法采用转子流量计配合皂膜流量计的方法校准氮气流量, 在实际应用中还可以尝试使用动态配气系统。

2.4 填埋气成分的影响

该方法使用的标气纯度高, 背景气的影响可以忽略, 而填埋气含有水汽、 CH_4 、 H_2S 等气体, 会影响测定。分析仪在透过红外线的窗口处安装有红外线滤光片, 波长为 $4.26 \mu\text{m}$, CO_2 在该波长有强烈吸收, CH_4 等气体则不吸收^[8]。水汽和灰尘会对 CO_2 的测定产生干扰, 使气室反射率下降, 从而降低仪器灵敏度, 影响测定结果的准确性。因此, 气样进入分析仪前需经过变色硅胶和活性炭过滤

装置, 以去除水汽和灰尘的干扰。

[参考文献]

- [1] 周效志, 桑树勋, 程云环, 等. 城市生活垃圾可生物降解有机质成分的测定 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(2): 30-33.
- [2] 文科军, 杨丽, 吴丽萍. 城市生活垃圾高效资源化建设体系的研究 [J]. 环境科学与技术, 2007, 30(9): 55-57.
- [3] 彭绪亚, 吉方英, 肖波, 等. 垃圾填埋气的产生及其影响因素分析 [J]. 重庆建筑大学学报, 1999, 21(6): 66-68.
- [4] 王大逊. 杭州天子岭垃圾填埋场利用填埋气体发电 [J]. 环境卫生工程, 1999, 7(4): 151-153.
- [5] 唐青云, 王琪, 董路. 便携式红外线分析系统在垃圾填埋场的应用 [J]. 分析仪器, 2002(3): 40-42.
- [6] 王松林, 廖利, 吴学龙, 等. 填埋场封场覆盖技术及其工程质量控制 [J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 82-84.
- [7] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [8] 国家质量技术监督局. GB/T 18204.24-2000 公共场所空气中二氧化碳测定方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.
- [21] SCHMIDT H, BERNET D, WAHLI T, et al. Active biomonitoring with brown trout and rainbow trout in diluted sewage plant effluents [J]. Journal of Fish Biology, 1999(54): 585-596.
- [22] 曾丽璇, 陈桂珠, 余日清, 等. 水体重金属污染生物监测的研究进展 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 12-15.
- [23] GRANBY K, SPLID N H. Hydrocarbons and organochlorines in common mussels from the Kattegat and the Belts and their relation to condition indices [J]. Mar Pollut Bull, 1995(30): 74-82.
- [24] HENDRICKS A J, PIETERS H, DE-BOER J. Accumulation of metals polycyclic (halogenated) aromatic hydrocarbons and bicyclics in zebra mussel and eel from the Rhine and Meuse River [J]. Environ Toxicol Chem, 1998(17): 1885-1898.
- [25] DAMENS G, GNASSIA-BARELLI M, LOQUÈS F, et al. Integrated biomarker response index as a useful tool for environmental assessment evaluated using transplanted mussels [J]. Chemosphere, 2007(66): 574-583.

本栏目责任编辑 姚朝英