

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е. А. ЛАКТИОНОВА, В. В. САВЕЛЬЕВ, М. А. СЕРГЕЕВА

**ФИЗИКОХИМИЯ И БИОЛОГИЯ ТОРФА:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ
(CO₂, CH₄, N₂O) В ТОРФАХ МЕТОДОМ
ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

ПРАКТИКУМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебно-методическое пособие

ТОМСК 2011

УДК 542.07; 542.7
ББК 35.11
Л 198

Печатается по решению
Учебно-методического совета
Томского государственного
педагогического университета

Л 198 Лактионова Е. А. Физикохимия и биология торфа: Определение парниковых газов (CO_2 , CH_4 , N_2O) в торфах методом газовой хроматографии. Практикум по газохроматографическому анализу: Учебно-методическое пособие / Е. А. Лактионова, В. В. Савельев, М. А. Сергеева – Томск: ЦНТИ, 2011. – 60 с.

ISBN 978-5-89702-297-7

В методическом пособии дано описание газохроматографической установки на базе газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Приведены краткие теоретические сведения, описана последовательность действий, необходимых для проведения газохроматографического анализа. Перечислены характерные признаки корректной работы хроматографа при его включении, эксплуатации и выключении. Рассмотрены возможные отклонения в работе и рекомендации по их устранению.

Методическое пособие разработано для обеспечения дисциплины «Физикохимия и биология торфа» и предназначено для студентов биолого-химического факультета, но также может быть полезным для студентов технических специальностей государственных и педагогических вузов.

Научный редактор: чл.-корр. РАСХН, проф. Л.И. Инишева

Рецензенты: к.б.н., доцент Е. В. Порохина,

к.х.н., доцент Г. В. Ларина

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Госконтракт 02.740.11.0325)

ISBN 978-5-89702-297-7

© Е. А. Лактионова, В. В. Савельев,
М. А. Сергеева

© Томский государственный
педагогический университет

Содержание

Предисловие.....	4
1. Особенности формирования газового режима при торфообразовании.....	6
2. Техника отбора образцов на хроматографический анализ.....	17
2.1. Определение газового состава торфяной залежи.....	17
2.2. Определение эмиссии парниковых газов.....	24
3. Основы газовой хроматографии.....	31
4. Порядок работы на газовом хроматографе «Кристалл 5000».....	37
4.1. Подготовка хроматографа к работе.....	39
4.2. Анализ газовых проб.....	41
4.3. Обработка хроматограмм.....	42
4.4. Выключение хроматографа.....	44
5. Некоторые операции по обслуживанию хроматографа.....	46
5.1. Замена бидистиллированной воды.....	46
5.2. Замена резиновых прокладок устройств ввода.....	47
5.3. Замена газовых баллонов.....	49
5.4. Алгоритм-процедура проведения абсолютной калибровки детектора (на примере ЭЗД).....	50
6. Типичные неисправности хроматографа и способы их устранения.....	52
7. Техника безопасности при работе с газовыми приборами.....	54
Использованная литература.....	56

ПРЕДИСЛОВИЕ

Болотные экосистемы играют особую роль в глобальном круговороте углерода в биосфере, обеспечивая постоянный сток в них углерода и депонируя его в виде торфяных залежей.

Изучая круговорот углерода, можно оценить современные условия функционирования экосистем, сделать прогноз развития различных экосистем в будущем с учётом возрастающего антропогенного влияния.

Изучение газового режима является важным направлением в исследовании болот, поскольку позволяет оценить выделение парниковых газов, формирующихся в болотных условиях в результате частичного разложения растительных остатков в атмосферу. Именно диоксид углерода и метан, как наиболее важные компоненты атмосферного воздуха, регулирующие проявления «парникового эффекта», определяют «вклад» болотного региона в возможное глобальное потепление климата. После диоксида углерода метан считается вторым по значимости парниковым газом. Наряду с углеродсодержащими газами, при исследовании «дыхания болот» представляет интерес и закись азота (N_2O).

Закись азота – парниковый газ, одновременно вызывающий разрушение стратосферного озонового слоя. Выбросы закиси азота с естественных болот очень незначительны. В некоторых случаях может происходить поглощение закиси азота в процессе восстановления его до молекулярного азота в бескислородной среде. Закись азота имеет высокую продолжительность жизни в атмосфере, 1 моль этого газа удерживает в 180 раз больше тепла, чем такое же количество CO_2 , а вклад N_2O в глобальное потепление климата составляет 6%. Из всего выше написанного следует, что задача экспериментальной оценки вклада естественных и осушенных болот в источники и стоки парниковых газов очень актуальна.

Определение газового состава торфяной залежи болот в полевых условиях проводится «реперс»-методом. Для определения эмиссии парниковых газов могут применяться разные методики. Одним из наиболее распространенных методов является камерный статический метод. В современных модификациях камерного метода изменение концентрации парниковых газов определяют при помощи портативных газоанализаторов или стационарных хроматографов. Классический камерный метод подразумевает отбор проб в

поле через определенные промежутки времени и последующий их анализ в лаборатории на газовом хроматографе.

Ранние модификации камерного метода для определения дыхания почвы получили название «адсорбционного метода», поскольку выделяющийся из почвы CO_2 адсорбировался щелочью, которую после определенного времени экспозиции подвергали титриметрическому анализу. Этот метод отличается простотой, но в настоящее время применяется редко, т.к. им можно фиксировать только CO_2 . Поэтому концентрации рассматриваемых парниковых газов предпочтительно определять хроматографическим методом.

1. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЗОВОГО РЕЖИМА ПРИ ТОРФООБРАЗОВАНИИ

Одна из важнейших задач современной экологии состоит в объяснении и прогнозировании климатических изменений, связанных с увеличением содержания в атмосфере так называемых парниковых газов, которые определяют современное глобальное потепление климата на Земле.

Идея о механизме парникового эффекта была впервые изложена в 1827 г. Жозефом Фурье в статье «Записка о температурах земного шара и других планет». В статье он анализировал различные механизмы формирования климата Земли. При этом он рассматривал как факторы, влияющие на общий тепловой баланс Земли (нагрев солнечным излучением, охлаждение за счёт лучеиспускания, внутреннее тепло Земли), так и факторы, влияющие на теплоперенос и температуры климатических поясов (теплопроводность, атмосферная и океаническая циркуляция).

В начале XX века явление парникового эффекта было описано Сванте Аррениусом, который предсказал повышение температуры Земли при увеличении содержания CO_2 от сжигания топлива. В России одним из первых ученых, обративших внимание на предстоящее изменение климата, был М.И. Будыко.

Действие парникового эффекта заключается в том, что рост в атмосфере концентрации поглотителей инфракрасного излучения («парниковых газов») приводит к увеличению температуры земной поверхности.

Основными парниковыми газами, в порядке их воздействия на тепловой баланс Земли, являются водяной пар, углекислый газ, метан, озон, сульфурилфторид, галоуглероды, оксиды азота и др.

В настоящее время тема глобального изменения климата пользуется повышенным интересом среди ученых и исследователей. Многие ученые в процессе изучения действия парникового эффекта на климат пришли к выводу, что если выбросы CO_2 и CH_4 в атмосферу не сократятся, то средняя годовая температура воздуха может повыситься на 1°C всего за 30 лет. На первый взгляд такое повышение температуры и не очень велико, но это – в среднем по всему земному шару, а в отдельных районах и в отдельные сезоны повышение может быть существенно большим. В любом случае, если судить по палеоклиматическим данным, никогда ранее среднегодовая

температура воздуха не возрастала так быстро. Кроме того, надо понимать, что глобальное изменение климата, вызванное увеличением концентраций парниковых газов в атмосфере, выразится не только в увеличении температуры, но и в других, подчас катастрофических явлениях – засухах, ураганах, наводнениях. Таким образом, согласно прогнозам, наряду с увеличением температуры будет возрастать неустойчивость климата. Исследования также показали, что экосистемы будут реагировать на изменения климата различно в зависимости от географического положения, состава экосистемы, поведения конкретных видов. Среди возможных последствий можно указать следующие:

- сокращение разнообразия биологических видов;
- крупные изменения видового состава одной трети лесных районов;
- рост температуры в пустынях и увеличение вероятности необратимого опустынивания;
- исчезновение от одной трети до половины существующих ледников;
- изменение в продуктивности и обводненности озер и рек, изменение в распределении заболоченных земель;
- усиление эрозии прибрежной линии и масштаба наводнений, изменение режима приливов и отливов на реках и в заливах.

9 мая 1992 г. на «Саммите Земли» в Рио-де-Жанейро была принята Рамочная Конвенция ООН об изменении климата (РКИК), которая вступила в силу 21 марта 1992 г. РКИК – соглашение, подписанное более чем 180 странами мира, включая Россию (Россия ратифицировала РКИК в 1994 г.), все страны бывшего СССР и все промышленно развитые страны, об общих принципах действия стран по проблеме изменения климата.

На первой конференции сторон РКИК в 1995 г. в Берлине было принято решение начать поэтапную процедуру ограничения роста концентрации парниковых газов в атмосфере и создать эколого-экономический механизм регулирования этих процессов. Это решение было реализовано в 1997 г. на III конференции сторон РКИК в Киото принятием Киотского протокола, закрепляющего обязательства развитых стран и стран с переходной экономикой по снижению поступления парниковых газов, прежде всего CO_2 , в атмосферу. Период подписания протокола начался 16 марта 1998 г. и завершился 15 марта 1999 г.

В марте 2006 года на заседании Правительства Российской Федерации был рассмотрен вопрос о реализации положений Киотского протокола.

К началу 2008 года в России были готовы процедуры работы по Киотскому протоколу, на официальном сайте РКИК ООН были представлены порядка 50 проектов совместного осуществления из России. В России работают международные компании, такие как консультанты CAMCO и Global-Carbon, орган по проведению независимой экспертизы проектов по сокращению выбросов (детерминации) SGS, а также один из крупнейших покупателей квот шведский концерн Tricorona Ab (Трикорона ОАО).

По состоянию на 26 марта 2009 г. протокол был ратифицирован 181 страной мира (совокупно ответственными более чем за 61% общемировых выбросов). Заметным исключением из этого списка являются США. Первый период осуществления протокола начался 1 января 2008 г. и продлится пять лет, до 31 декабря 2012 г., после чего, как ожидается, на смену ему придёт новое соглашение, положительно достигнутое на конференции ООН, стартовавшей 7 и закончившейся 18 декабря 2009 г. в Копенгагене (Дания). Данной конференции предшествовала научная конференция «Изменение климата: глобальные риски, проблемы и решения», которая состоялась также в Копенгагене в Белла Центре в марте 2009 г. В результате конференции были рассмотрены основные вопросы изменения климата, в том числе проблемы по сокращению выбросов парниковых газов в атмосферу странами, подписавшими Киотский протокол.

В связи со всем выше перечисленным, обязательства стран-участников рамочной конвенции ООН об изменении климата (РКИК) и Киотский протокол к ней делают важным учет функций экосистем. Однако в принятом Россией федеральном законе о ратификации Киотского протокола экосистемы не упомянуты. При этом о важности оценки региональных балансов парниковых газов свидетельствуют данные сравнения природных и антропогенных их источников в мировом масштабе.

Проблема образования парниковых газов в процессе распада сложных органических веществ в природных условиях является одной из важнейших проблем в биосфере. Процесс этот происходит повсеместно и непрерывно. В цепи превращений органического вещества в биосфере, происходит выделение CO_2 , а каждое последующее звено, отличается от предыдущего большей химической устойчивостью (рис. 1).

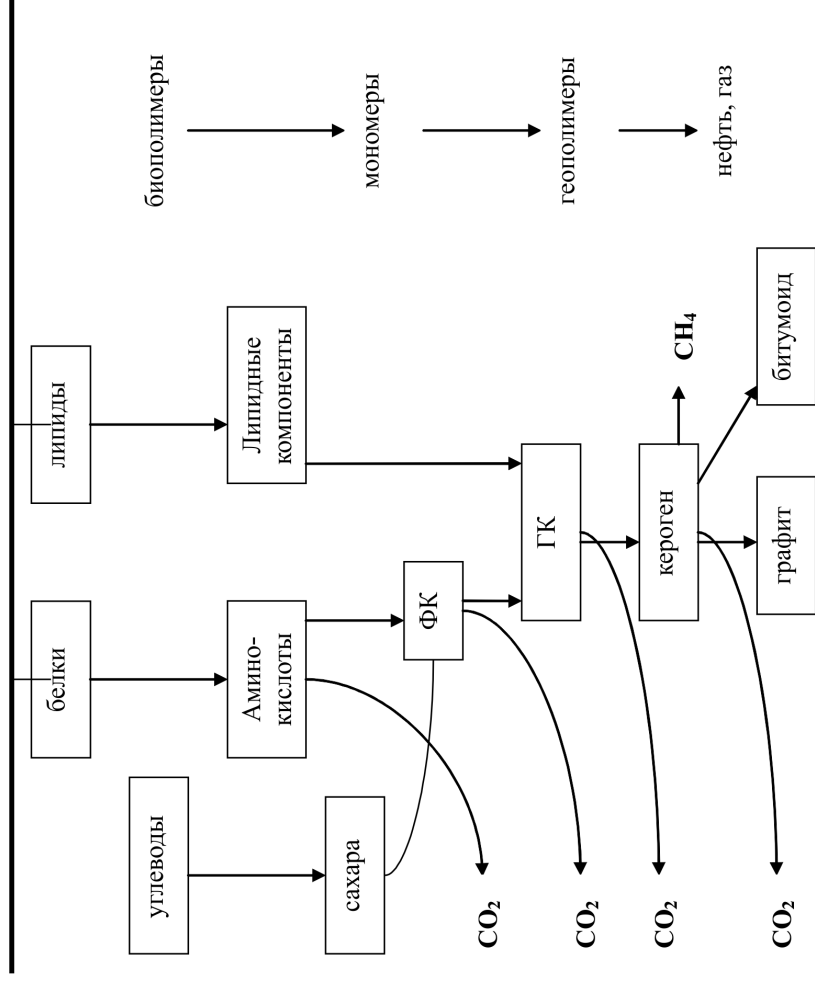


Рис. 1. Схема изменения изотопного состава углерода на Земле

Процесс деструкции углерода, в результате которого выделяется CO_2 , настолько активен, что выделяющийся диоксид углерода в 8 раз превышает промышленную эмиссию. Параллельно с разложением и минерализацией органических остатков в почве идут процессы их гумификации, в результате образуются относительно устойчивые к разложению гумусовые вещества.

В результате разложения органического вещества и его гумификации кроме диоксида углерода образуется метан, который является вторым по значимости парниковым газом. Он обладает в 20 раз большим парниковым эффектом, чем диоксид углерода. Метан является конечным продуктом разложения органического вещества. В его образовании участвует специфическая группа микроорганизмов – метаногены, которые кроме реакции образования метана никакой другой реакции осуществлять не могут и работают в строго анаэробных условиях.

Рассмотрим особенности цикла углерода в болотных экосистемах. Болота – это особые экосистемы, обеспечивающие постоянный сток в них атмосферного углерода, который накапливается в виде торфяной залежи.

Болота на земном шаре характеризуются разнонаправленными процессами депонирования и выделения углерода, потому что существуют болота, прекратившие наращивание торфяной залежи или даже с уже разрушающейся торфяной залежью (в условиях мерзлых грунтов и развития денудации прошлых отложений торфа); болота, характеризующиеся замкнутым циклом углерода (т. е. выделение углерода в виде парниковых газов сравнимо с поступлением углерода в виде вновь образующегося слоя торфа). Из всех составляющих углеродного баланса болот, более подробно следует остановиться на исходящем потоке углерода, процессе трансформации органического вещества и образовании диоксида углерода и метана в результате торфообразования.

Под торфообразованием понимается накопление на поверхности почвы полуразложившихся растительных остатков в результате замедленной их гумификации и минерализации в условиях избыточного увлажнения.

Выделение CO_2 определяется в значительной степени биохимическими процессами, происходящими в торфяных залежах болот. Процесс торфообразования из болотной растительности происходит в самом верхнем слое торфяных болот в аэробных условиях и

представляет собой биохимический процесс, в котором принимают участие гетеротрофные организмы, микроорганизмы и почвенные беспозвоночные животные.

В целом, происходящие процессы торфогенеза можно разделить на четыре этапа:

1. Нарастание живой растительной массы за счет фотосинтеза, потребления воды и питательных веществ.
2. Опад отмирающей части надземных и подземных органов растительности.
3. Гумификация и минерализация мертвых остатков гетеротрофными микроорганизмами.
4. Аккумуляция не полностью разложенного растительного вещества в виде торфа.

Рассмотрим общие закономерности формирования потока углерода в процессе торфообразования. Органическое вещество болот прирастает за счет фотоавтотрофной ассимиляции углекислоты из воздуха растительным покровом. Деградация растительного покрова происходит путем разложения их скелетного материала. Остатки зеленых растений, попадающие в почву или находящиеся на ее поверхности, разлагаются микроорганизмами и используются ими как источник энергии и питания. В процессе разложения эти остатки теряют анатомическое строение, а составляющие их вещества переходят в более подвижные и простые соединения. Одна часть этих соединений полностью минерализуется микроорганизмами, и продукты распада усваиваются новыми поколениями зеленых растений, а другая часть продуктов разложения используется гетеротрофными микроорганизмами для синтеза вторичных белков, жиров, углеводов и других веществ, образующих плазму новых поколений микроорганизмов, и в дальнейшем вновь разлагается. И, наконец, некоторая часть промежуточных продуктов разложения превращается в специфические высокомолекулярные вещества – гумусовые кислоты. Этот процесс называется гумификацией, его агентами являются кислород воздуха, вода, ферменты микроорганизмов.

Разложение белков, углеводов, липидов начинается с гидролитического расщепления их сложных молекул на более простые промежуточные продукты. Белки расщепляются на пептиды, а затем на аминокислоты. При гидролизе жиров возникают глицерин и различные жирные кислоты, а при гидролизе углеводов (целлюлозы, гемицеллюлозы, крахмала, камедей) – моносахариды, аминсахара,

уруновые кислоты. Продукты гидролиза углеводов в аэробных условиях окисляются до органических кислот (щавелевой, уксусной, янтарной), альдегидов, спиртов, а в дальнейшем до диоксида углерода и воды. В анаэробных условиях развиваются различные типы брожения с образованием разнообразных недоокисленных продуктов (метан, спирты, ряд органических кислот), а в конечном итоге – диоксида углерода, метана, воды и водорода.

Следует отметить, что выделение микробиологического метана в атмосферу обусловлено взаимодействием двух группировок микроорганизмов – сообщества анаэробных метаногенов и аэробных метаноокисляющих бактерий. Последние образуют «бактериальный газовый фильтр» на пути метана из зоны генерации к дневной поверхности. Анаэробные метаногены и аэробные метанотрофы обитают в разных условиях (они разделены кислородным барьером), однако объединены в цикл транспортными процессами. Эта система носит название цикла Зёнгена.

Образование метана может происходить тремя различными путями на последних этапах трансформации органического вещества болот.

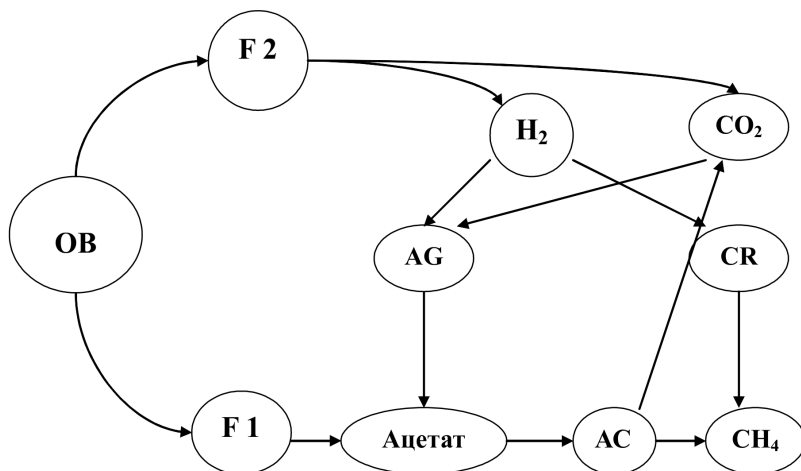
– **H₂-трофный** (общее уравнение реакции $\text{CO}_2 + 8\text{H} + 8\text{e} \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$);

– **ацетотрофный** ($^*\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow ^*\text{CH}_4 + \text{CO}_2$, где знак «*» показывает перенос метильной группы в CH₄ без разрушения);

– **метилотрофный** ($\text{CH}_3\text{-A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{A-H}$, где общая формула CH₃-A включает в себя формиат, метанол, моно-, ди- и три-метиламины, а также некоторые серосодержащие органические соединения, например, диметилсульфид; впрочем, эти субстраты метаболизируются также и по ацетотрофному пути).

Таким образом, главнейшими непосредственными субстратами метаногенеза являются ацетат (при ацетотрофном пути), а также водород и диоксид углерода (при H₂-трофном). Следовательно существуют два основных пути метаногенеза: снижение CO₂ и «расщепление ацетата». Органическое вещество распадается при двух различных реакциях ферментации либо на ацетат ($2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$); либо на водород и диоксид углерода ($\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Ацетокластические реакции позволяют провести дальнейшее расщепление ацетата, чтобы произвести метан и CO₂ ($\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$). Водород и диоксид углерода можно разъединить, чтобы образовать метан при снижении CO₂ ($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 +$

$2\text{H}_2\text{O}$) или снова образовать ацетат при ацетогенезе ($2\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$) (рис. 2).



ОВ – органическое вещество; F 1, F 2 - реакции ферментации; АС – ацетокластические реакции; АГ - ацетогенез.

Рис. 2. Основные пути образования метана в торфяных болотах

Таким образом, болота связывают CO_2 атмосферы (фотосинтез автотрофов) и частично удерживают в подземной биомассе (торф). В дальнейшем при деструкции органического вещества происходит образование парниковых газов (CO_2 , CH_4 и др.) и их эмиссия в атмосферу. Потери углерода возможны также за счет выноса с водными потоками из болот. Особенности цикла углерода в торфяно-болотных экосистемах заключаются в следующем:

1. болота рассматриваются как один из основных углеродных пулов биосферы;
2. так как торфяные залежи торфяно-болотных экосистем достигают мощности 15 м, представляют большой интерес процессы освобождения углерода в процессе деструкции органического вещества торфа (торфогенез) при разных внешних условиях и на разных стадиях развития болот, т.е. выделение парниковых газов в процессе их функционирования;
3. цикл круговорота углерода в торфяных болотах не замкнут: ежегодно они возвращают в окружающую среду меньше углерода,

чем его депонируют. В результате происходит накопление торфа и «болота растут вверх и вширь».

Натурных оценок потока CO_2 и CH_4 с поверхности болот сравнительно мало. Согласно результатам некоторых исследований, с 1 м^2 поверхности естественных и антропогенных болот может быть выделено от 87 до 2565 мг CO_2 . В связи с неодинаковыми условиями торфообразования и использованием разных методов учета эмиссии диоксида углерода разными авторами приводятся различные оценки эмиссии CO_2 . Одни исследователи оценивают интенсивность потока CO_2 с лесных болот за вегетационный период в пределах 50–250 мг $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{час}$, другие от 12 до 130 мг $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{час}$. Например, эмиссия диоксида углерода на олиготрофных кустарничково-сфагновых болотах Обь-Томского междуречья составила на верховых болотах – 58,3–84,4, на переходных – 22,8–86,7 мг $\text{CO}_2/\text{м}^2 \cdot \text{час}$.

Отметим, что интенсивность выделения CO_2 в разных БГЦ изменяется как в течение суток, так и в течение года. Поэтому для предварительного проведения эксперимента на каждой конкретной территории необходимо определить время проведения эксперимента, результаты которого будут представлять усредненную величину эмиссии. Рядом исследователей выявлено, что минимальное выделение CO_2 на олиготрофном болоте Восточного Васюганья приходится на период с 6 до 10 часов, максимум выделения – в 20–24 часа. В период с 12–17 часов выделение CO_2 близко к среднесуточным значениям. Относительно сезонной динамики согласно ряду исследователей известно, что наиболее часто сезонная динамика почвенного CO_2 -газообмена отражается одновершинной кривой с максимумом в середине лета.

Метан, образовавшийся в глубоких слоях торфяной залежи, продвигается к поверхности болота и далее в атмосферу с помощью нескольких механизмов: **молекулярная диффузия**, **эвапотранспирация** (метан поступает в атмосферу вместе с водой, испаряемой растениями); **транспорт через растения с газовыми каналами** и **всплывающие пузырьки** (этот механизм осуществляется с помощью микроорганизма *Metanosarcina barkeri*, который образует конгломераты клеток с газовыми вакуолями, позволяющими ему всплывать на поверхность при заполнении вакуолей, а после «стравливания» метана плотность клетки увеличивается и конгломерат опускается на дно в анаэробную зону).

В настоящее время вызывает научные разногласия оценка вклада каждого процесса в поступление метана в атмосферу. Большинство исследователей все же считают, что основная часть метана эмиссирует в атмосферу через растения вместе с водой, испаряемой растениями. Но также отмечается, что на разных глубинах работают различные механизмы выделения метана.

Как и для эмиссии CO_2 , отмечаются суточные и сезонные закономерности выделения метана с поверхности болота. В частности, было обнаружено, что ночью поток метана значительно выше (в среднем на 38 %). За «ночь» условно был принят промежуток времени от 23:00 до 7:00. Интересно отметить, что для среднего потока (т.е. для полусуммы потоков) данное превышение закономерно возрастало с течением времени: 29 % в период 29–30 июля, 33 % – 2–3 августа, 42 % – 12–13 августа и 47 % – 17–18 августа, т.е. приблизительно на 1 % в сутки. Кроме суточных измерений проводились сезонные наблюдения за образованием и выделением метана. Несмотря на то, что большинство исследований свидетельствует о выделении основной массы метана летом, имеются наблюдения, которые говорят о повышенной эмиссии метана в зимний период.

Интенсивность выделения метана с поверхности торфяной залежи зависит от множества факторов. Из внешних условий наиболее важное значение имеет уровень грунтовых вод, определяющий условия анаэробного разложения в слое торфа и окислительную способность торфа, от которых зависит интенсивность метаногенеза.

Эмиссия метана зависит также и от типа болот. В настоящее время показано, что низинные болота с высокой минерализацией и интенсивными процессами биологического круговорота в общем балансе метана в России играют второстепенную роль вследствие замкнутости цикла Зенгена. Напротив, верховые болота с малой интенсивностью обмена вследствие занимаемой ими площади рассматриваются как наиболее мощный источник метана, образуемого по всему профилю болота, включая его глубокие горизонты. Например, показано, что верховые олиготрофные кустарничково-сфагновые болота продуцируют метан в количестве 0,04–0,91, мезотрофные крупнобуристые – 0,01–0,95, кедровая согра – 0,01–0,91 $\text{мгС}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$. Отмечается, что интенсивность выделения метана на этих же болотистых системах в 33–15350 раз меньше по сравнению с выделением CO_2 .

Кроме изучения CO_2 и CH_4 некоторые исследователи занимаются изучением процесса образования и выделения в атмосферу за-

киси азота. Поступление в атмосферу этого газа представляет особый интерес, что определяется большим экранирующим эффектом и длительностью его нахождения в атмосфере. Согласно многим авторам важнейшим биогенным источником N_2O является почвенный покров, в котором происходят биохимические процессы нитрификации и денитрификации. На почвенный покров приходится до 65 % общего поступления в атмосферу N_2O , причем, большую часть составляют агроэкосистемы. Интенсивность процесса зависит от многих факторов, в том числе от направления использования почв, степени увлажнения, типа почв, метеорологических факторов. В меньшей степени эти вопросы освещены для мелиорируемых болотных почв. Например, немецкими исследователями в результате проведения ряда экспериментов было высказано опасение, что интенсивное использование торфяных почв может привести к крупномасштабному переходу торфяников из поглотителей азота в источник их эмиссии.

Практически мало что известно по эмиссии закиси азота с болот в нативном состоянии. Учитывая, что болота в мире занимают около 4 % суши, а в России каждый пятый гектар занят заболоченными и болотными почвами, представляет интерес рассмотреть условия образования N_2O и его эмиссию.

Из всего выше изложенного следует, что задача изучения содержания парниковых газов в торфяной залежи болот и их выделения в атмосферу – важное фундаментальное направление в проблеме углеродного баланса атмосферы.

2. ТЕХНИКА ОТБОРА ОБРАЗЦОВ НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Определение газового состава торфяной залежи

Определение газового состава в полевых условиях проводится «реерерс»-методом.

Оборудование и материалы:

1. Пластиковые трубы (штанги) с шурупами (по 4 шт. на штангу).
2. Камеры из оргстекла.
3. Дистиллированная вода.
4. Шприцы медицинские одноразовые, объемом 20 мл.
5. Вакутейнеры.
6. Полиэтилен или полисульфоновые гидрофобные мембраны с диаметром пор не менее 0,2 мкм, нарезанные полосками 8 на 5 см.

Ход работы:

Все работы по определению газового состава торфяной залежи можно разделить на несколько этапов:

1. подготовка оборудования в лаборатории;
2. закладка камер в поле;
3. извлечение камер и отбор образцов на лабораторный анализ;
4. хроматографические исследования отобранной пробы;
5. обработка полученных результатов.

Этап 1 (подготовка оборудования в лаборатории). На картонные камеры с одной стороны накладывается кусок полиэтилена (полисульфонового мембранного фильтра), сверху – дополнительный элемент, по выемкам которого проводится фиксация изолентой (рис. 3б, 4). Затем камера до краев заполняется дистиллированной водой, и со второй стороны также закрывается полиэтиленом или мембраной и фиксируется дополнительным элементом и изолентой. В итоге камера, заполненная дистиллированной водой, должна быть плотно закрыта с двух сторон полиэтиленом, зафиксирована дополнительным элементом и изолентой. **Важно следить за тем, чтобы внутри камеры не было пузырьков воздуха.**

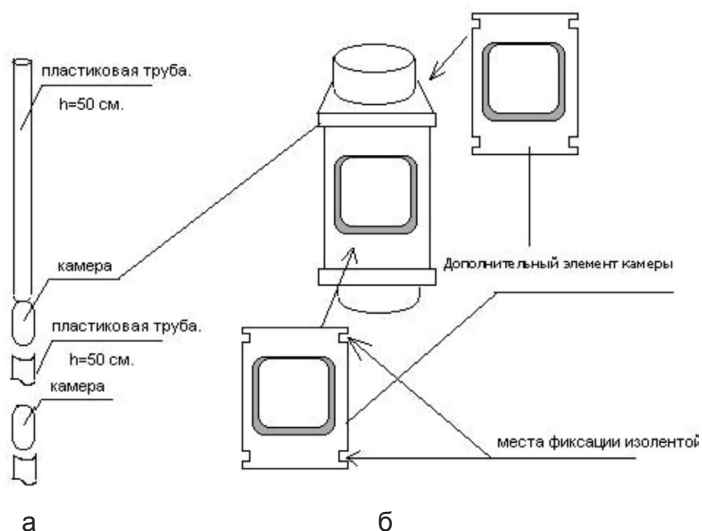


Рис. 3. Собранная конструкция (а); строение камеры (б)



Рис. 4. Готовая камера

После подготовки камеры вывозят в поле на место их закладки, где и производится сборка всей конструкции. Камеры с помощью шурупов прикрепляются к пластиковым трубкам (штангам). Длина всей конструкции должна соответствовать мощности торфяной залежи. Длина штанг в конструкции (50, 70 или 100 см) определяется

ботаническим составом торфяной залежи. Например, 0, 50 и 100 см или 50, 100, 150 см (рис. 3а).

В тех случаях, когда необходимо установить извлеченные камеры снова в тот же день, когда их извлекли (нового оборудования нет), сбор всей конструкции можно производить в полевых условиях. Предварительно камеры промываются дистиллированной водой, а далее работы проводятся по описанной выше схеме.

Этап 2 (закладка камер в поле). Для установки собранной конструкции на необходимую глубину проводится бурение скважины пробоотборочным буром ТБГ-1. Собранная конструкция (рис. 5) опускается в скважину. На верхнем конце штанги или камеры (если конструкция начинается с нее) в специальные отверстия вставляется веревка и прикрепляется к шесту, который указывает место закладки. За закрепленную веревку по истечении необходимого времени штанга вынимается из торфяной залежи.

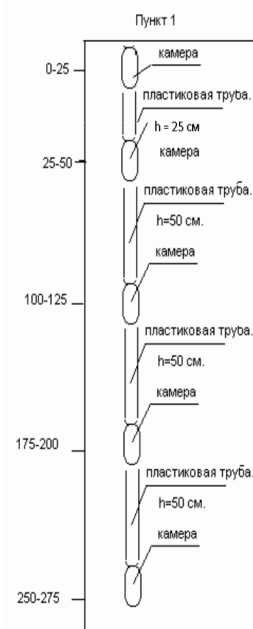


Рис. 5. Конструкция для измерения газового режима в торфяной залежи

Этап 3 (извлечение камер и отбор образцов на лабораторный анализ). Спустя 30 дней после закладки (это время необходимо для полного уравнивания газовой фазы торфяной залежи и воды в камере) вся конструкция извлекается из торфяной залежи. Из каждой камеры шприцом через полиэтилен производится забор жидкости, которая переносится в равных объёмах (5 мл) в 3 вакутейнера, т.е. из каждой камеры вода отбирается в трех повторностях (общий объем воды в камере составляет 15 мл, в каждый вакутейнер набирается по 5 мл) (рис. 6).

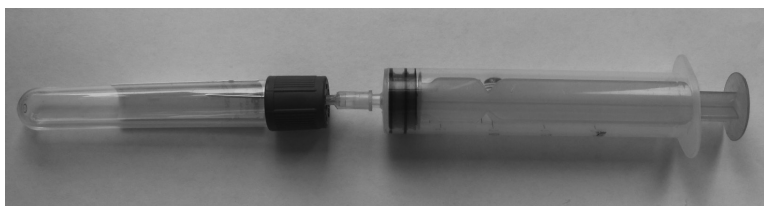


Рис. 6. Введение пробы воды в вакутейнер

На этикетке вакутейнера указывают пункт отбора, дату и глубину (рис. 7), записи фиксируют в полевом журнале.

Т.м. «Таган» пункт 1 09.06.2011 50 см (повторность 1)
--

Рис. 7. Пример оформления этикетки вакутейнера

Все заполненные вакутейнеры помещают в коробку пробками вниз и в таком виде доставляют в лабораторию, где составляют ведомость (рис. 8). В лаборатории вакутейнеры хранят в холодильнике пробками вниз.

Этап 4 (хроматографические исследования отобранной пробы). Определение концентрации газов проводятся на хроматографе в лабораторных условиях в соответствии с методикой, описанной в следующих главах. Для дальнейшей обработки результаты хроматографических исследований выдаются в величинах *ppm*. Полученные данные заносят в лабораторный журнал.

Этап 5 (обработка полученных результатов). Полученные данные в *объемн. %* или *ppm* обрабатываются и заносятся в лабораторный журнал (табл. 1).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Аккредитованная испытательная лаборатория агроэкологии

634050 г. Томск
 пр. Комсомольский, 75
 тел. (52-00-99)
 сот. тел. 8-909-539-76-39
 e-mail: agroecol@tspu.edu.ru

Ведомость № 6
образцов на газовый режим (CO₂, CH₄, N₂O)
Объект - Польшанка

№ п/п	Пункт	Дата отбора	Глубина	Повторность
127	Польшанка	09.06.2011	0,5 м	1
128	Польшанка	09.06.2011	0,5 м	2
129	Польшанка	09.06.2011	0,5 м	3
130	Польшанка	09.06.2011	1 м	1
131	Польшанка	09.06.2011	1 м	2
132	Польшанка	09.06.2011	1 м	3
133	Польшанка	09.06.2011	1,5 м	1
134	Польшанка	09.06.2011	1,5 м	2
135	Польшанка	09.06.2011	1,5 м	3
136	Польшанка	09.06.2011	2 м	1
137	Польшанка	09.06.2011	2 м	2
138	Польшанка	09.06.2011	2 м	3
139	Польшанка	09.06.2011	2,5 м	1
140	Польшанка	09.06.2011	2,5 м	2
141	Польшанка	09.06.2011	2,5 м	3
142	Польшанка	09.06.2011	3 м	1
143	Польшанка	09.06.2011	3 м	2
144	Польшанка	09.06.2011	3 м	3

Итого: 18 пробирок.

Сдал ведомости: Сергеева М.А.

Дата: 10.06.2011

Рис. 8. Пример оформления ведомости

Пример:

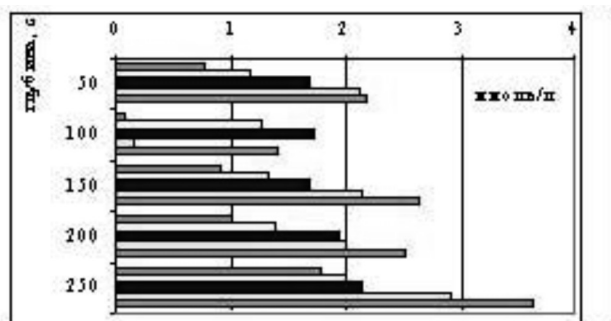
В мае на глубине 50 см в торфяной залежи пункта 2 месторождения «Таган» концентрация метана составила в первой, второй и третьей повторностях 20,80; 20,24 и 19,76 объемн.% соответственно. Средняя концентрация метана имеет значение $20,27 \pm 0,5$ объемн.%.

Таблица 1

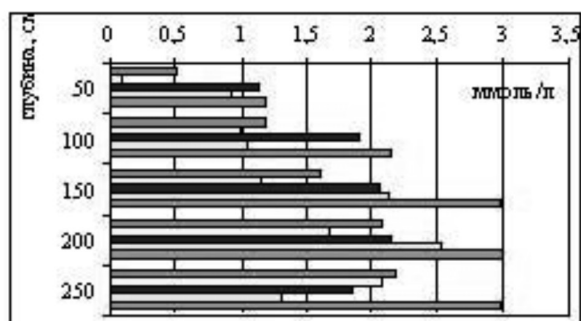
Пример заполнения лабораторного журнала

№ по ведомости	Дата и место отбора	Дата анализа	Глубина, см	Концентрация CH ₄ , объемн. %			M±md, объемн. %
				1	2	3	
				повторности			
12	Таган, пункт 3 май 2011	25.05.11	50	20.80	20.24	19.76	20.27±0.5

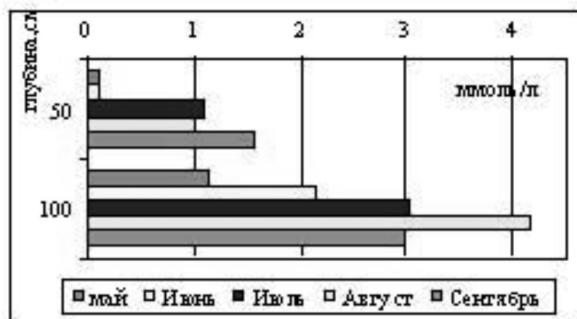
Проведение ежемесячных исследований позволяет проследить изменение концентрации парниковых газов как по глубине торфяной залежи, так и за вегетационный период. Так, например, исследования, проводимые в 2005 г. на ландшафтном профиле (окрестности с. Полынянка), позволили сделать заключение, что в торфяных почвах ландшафтного профиля концентрация диоксида углерода с глубиной увеличивается в 1,5–2 раза и в среднем изменяется от 0,10 до 4,16 ммоль/л (рис. 9). В отдельные месяцы 2005 г. в торфяных почвах всех пунктов наблюдения наибольшая концентрация диоксида углерода отмечалась в августе (1,00–4,16 ммоль/л) и сентябре (1,19–3,64 ммоль/л), что объясняется более высокими почвенными температурами в эти месяцы. В горизонтах, сложенных низинными торфами, более высокая концентрация диоксида углерода отмечается в профиле торфяной почвы низкого яра, что можно объяснить повышенной концентрацией углерод содержащих веществ и более высокой температурой. Статистическая обработка показала зависимость между концентрацией CO_2 и температурой торфяной почвы. В горизонтах, сложенных торфами верхового типа, наибольшая концентрация CO_2 характерна для профиля торфяной почвы высокого яра, что объясняется высокой активностью целлюлозоразрушающей микрофлоры в этой почве.



А)



Б)



В)

2005 г.

Рис. 9. Концентрация диоксида углерода в олиготрофных торфяных почвах:

А – осоково-сфаговая топь, Б – низкий рям, В – высокий рям

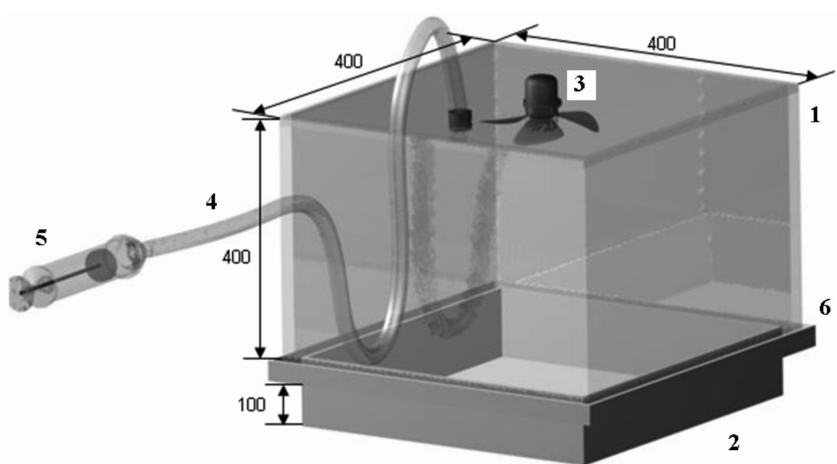
2.2. Определение эмиссии парниковых газов

В настоящее время одним из наиболее распространенных полевых методов определения эмиссии парниковых газов является камерный статический метод.

Оборудование и материалы:

1. Набор непрозрачных статических камер – 3 шт. на каждый пункт наблюдений, так как измерения проводятся в трех повторностях.

Статическая камера состоит из плексигласового колпака и основания из нержавеющей стали (рис. 10). Внутри камеры устанавливается вентилятор для перемешивания воздуха в ней. Для обеспечения герметичности системы используют гидрозатвор: верхняя часть основания представляет собой желоб, в который наливается дистиллированная вода.



1 – колпак, 2 – основание из стали, 3 – вентилятор, 4 – пробоотборочный шланг, 5 – шприц, 6 – желоб

Рис. 10. Камера для измерения эмиссии парниковых газов

2. Шприцы для отбора проб воздуха (20 мл) – 3 шт. на пункт наблюдений, так как для каждой камеры необходим свой шприц.

3. Вакутейнеры объемом 10 мл для транспортировки проб газа в лабораторию – 9 шт., по три вакутейнера на каждую камеру.

Ход работы:

Во время измерений необходимо свести к минимуму все перемещения по мосткам и ни в коем случае с них не сходить.

На каждом наблюдательном пункте на максимально близком расстоянии друг от друга устанавливаются три камеры для обеспечения трех повторностей. Для того чтобы уменьшить возмущения газовой системы болотной почвы все манипуляции с камерами необходимо делать, стоя на мостках. Широкие мостки позволяют свести к минимуму давление на почву и избежать выдавливания газов из нее. Отбор проб для определения эмиссии проводится в несколько этапов.

1. Установка основания камеры. Установка основания камеры производится путем врезки в торфяную залежь. Врезание выполняется с помощью острого ножа. Основание камеры врезается в поверхность болота таким образом, чтобы дно желоба основания было на уровне поверхности болота. **Необходимо избежать вдавливания камеры в болотную почву, иначе газ выйдет из полостей и тем самым будут нарушены естественные условия измерений.** После установки основания необходимо подождать около 30 минут, чтобы возмущения, внесённые при врезании, нивелировались.

После установки желоб основания камеры на 1–2 см заполняется дистиллированной водой для создания гидрозатвора.

2. Установка камеры. На камеру перед установкой необходимо надеть затеняющий колпак. Далее нужно провести проветривание камеры с помощью вентилятора, закрепленного внутри. Вентилятор должен быть постоянно подключен к аккумулятору. После проветривания, убедившись, что вентилятор работает, камеру аккуратно устанавливают в основание, при этом шланг пробоотбора должен быть открыт.

3. Отбор проб. Сразу же после установки камеры в шланг пробоотбора вставляют шприц и последовательно из каждой камеры отбирают первую пробу. Предварительно воздух в камере нужно прокачать шприцем 3–5 раз за 6–10 секунд. Отбор газовых проб производится шприцем на 20 мл. Отобранный воздух переносится в вакутейнеры объемом 10 мл. На этикетках вакутейнеров необходимо указать пункт, дату, время отбора и последовательность, которая соответствует номеру камеры, из которой отбиралась проба (рис. 11).

Через 30 и 60 мин после первого забора воздуха в той же последовательности из каждой камеры отбирают пробы во второй и третий вакутейнеры.

Т.м. «Таган» Пункт 1 09.06.2011 0 мин; 1 повт.	Т.м. «Таган» Пункт 1 09.06.2011 30 мин; 1 повт.	Т.м. «Таган» Пункт 1 09.06.2011 60 мин; 1 повт.
---	--	--

Рис. 11. Пример заполнения этикетки вакутейнера для образцов отобранных на измерение эмиссии

После окончания работы аккумулятор отключают, камера снимают, а основание может быть оставлено до следующего отбора проб.

Вакутейнеры с отобранными пробками газа помещают в коробочку пробками вниз и доставляют в лабораторию для хроматографического анализа. В лаборатории составляется ведомость отобранных проб (рис. 12).

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
Аккредитованная испытательная лаборатория агроэкологии

634050 г. Томск
пр. Комсомольский, 75
тел. (52-00-99)
сот. тел. 8-909-539-76-39
e-mail: agroecol@tspu.edu.ru

Ведомость № 10
образцов на эмиссию газов (CO₂, CH₄, N₂O)
Объект - Таган

№ п/п	Пункт	Дата отбора	Время отбора	Повторность
222	Пункт 3	15.06.2011	0 мин	1
223	Пункт 3	15.06.2011	0 мин	2
224	Пункт 3	15.06.2011	0 мин	3
225	Пункт 3	15.06.2011	30 мин	1
226	Пункт 3	15.06.2011	30 мин	2
227	Пункт 3	15.06.2011	30 мин	3
228	Пункт 3	15.06.2011	60 мин	1
229	Пункт 3	15.06.2011	60 мин	2
230	Пункт 3	15.06.2011	60 мин	3

Итого: 9 пробирок. Для анализа берутся пробы 0 и 60 мин.

Сдал ведомости: Сергеева М.А.

Дата: 07.07.2011

Рис. 12. Пример оформления ведомости образцов на эмиссию газов

После лабораторного анализа на хроматографе данные рассчитывают по формуле (1):

$$F = \frac{c - c_0}{t} \times \frac{V}{S} = \frac{c - c_0}{t} \times H \quad (1)$$

где F – удельный поток газа из почвы в атмосферу, $\text{мг/м}^2 \cdot \text{час}$; c – концентрация определяемого газа в момент времени t , мг ; c_0 – исходная концентрация газа, мг ; V – объем камеры, м^3 ; S – площадь нижней части камеры, м^2 ; H – высота камеры, м ; t – время экспозиции, ч .

Чаще всего результат количественного анализа газа принято представлять в % или ppm (сокращение от английского «part per million» – «одна часть на миллион», т.е. $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$). Для того, чтобы получить удельный поток в общепринятых единицах $\text{мг/м}^2 \cdot \text{час}$, концентрацию газов следует выражать в мг/м^3 , при этом учитывать, что, согласно математическим расчетам, $1 \text{ ppm} = 0,5 \text{ мг/м}^3$. Полученные результаты заносятся в лабораторный журнал (табл. 2).

Таблица 2

Пример заполнения лабораторного журнала

Дата и место отбора	Время отбора	Повторность	Хроматографические данные, ppm		Концентрация, мг/м^3		Повторность	Эмиссия, $\text{мг/м}^2 \cdot \text{час}$	
			CO_2	CH_4	CO_2	CH_4		CO_2	CH_4
Т.м. «Таган», п. 3, 15.05.11	0 мин	1	902,3	206,7	451,15	103,35	1	38,432	2,016
	0 мин	2	1018,6	201,8	509,3	100,9	2	0,864	4,352
	0 мин	3	680,4	188,0	340,2	94,0	3	109,09	9,056
	60 мин	1	1022,4	213,0	511,2	106,5			
	60 мин	2	1021,3	215,4	510,65	107,7			
	60 мин	3	1021,3	216,3	510,65	108,15			

Пример. Многолетние исследования эмиссии парниковых газов позволяют оценить вклад болот в парниковый эффект. Например, исследование эмиссии CO_2 олиготрофными торфяными почвами ландшафтного профиля (с. Поляненька) в течении 3 лет (2004–2006

гг.) позволило доказать, что в целом наблюдается снижение интенсивности выделения CO_2 от торфяной почвы высокого рьяма к торфяной почве осоково-сфагновой топи. Средние за три года значения интенсивности выделения CO_2 олиготрофными торфяными почвами составляют у высокого рьяма – 120, низкого рьяма – 86, осоково-сфагновой топи – 73 $\text{мг/м}^2\cdot\text{час}$ (рис. 13).

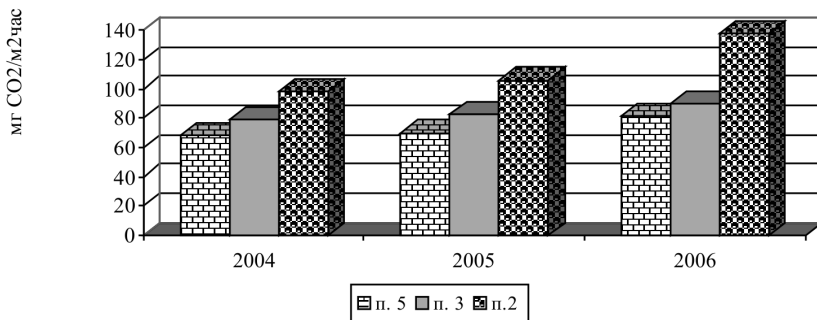


Рис. 13. Эмиссия CO_2 олиготрофными торфяными почвами (среднее за вегетационные периоды)

Анализ динамики выделения CO_2 за исследуемые вегетационные периоды показал, что наиболее интенсивное выделение диоксида углерода отмечается в сухой 2006 год – 50–170, затем следует влажный 2004 г. – 10–130 и в 2005 году – 10–120 $\text{мг CO}_2/\text{м}^2\cdot\text{час}$ (рис. 14).

Максимальной интенсивностью выделения CO_2 за вегетационные периоды трех лет исследований характеризуется торфяная почва высокого рьяма, минимальной – почва осоково-сфагновой топи. Общим для трех лет исследований является зависимость эмиссии диоксида углерода от температуры и УБВ. Так, на основании статистического анализа показано, что существует обратная зависимость, понижение УБВ приводит к более интенсивному выделению CO_2 .

В условиях прохладного и влажного 2004 г. динамика выделения CO_2 имеет более равномерный характер и низкие значения (от 10,1 до 120 $\text{мг CO}_2/\text{м}^2\cdot\text{час}$). Небольшой пик выделения диоксида углерода отмечается в июне, что связано с понижением УБВ в условиях отсутствия осадков.

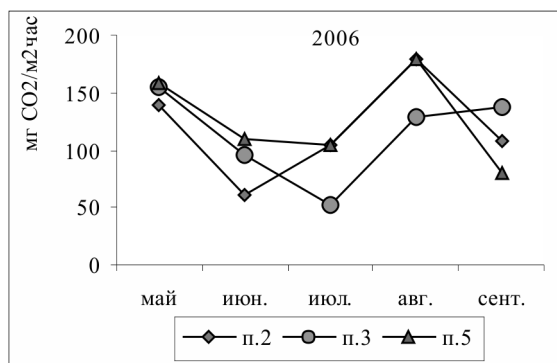
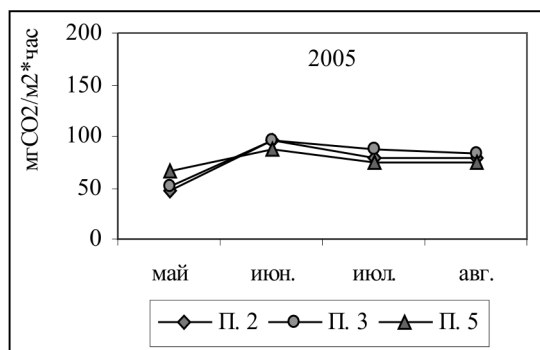
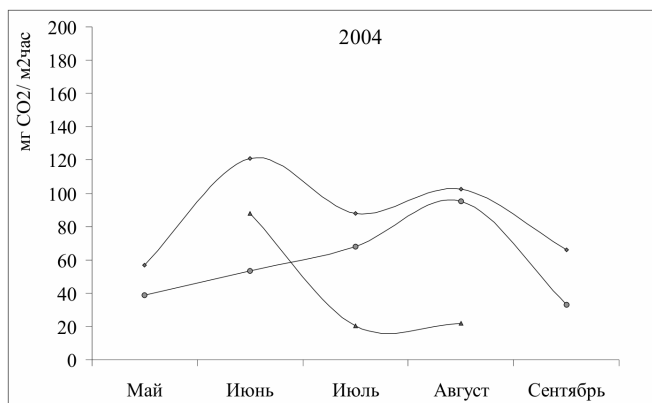


Рис. 14. Динамика эмиссии CO_2 олиготрофными торфяными почвами в разные по погодным условиям годы

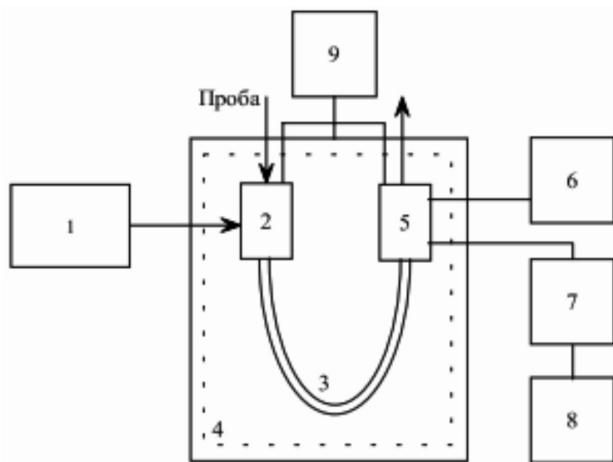
В 2005 г. выделение CO_2 характеризовалось небольшим повышением в июне, что объясняется снижением УБВ в этом месяце в профиле всех торфяных почв. Уже в июле произошел подъем УБВ, что вновь привело к снижению эмиссии диоксида углерода. Следует отметить, что разные торфяные почвы ландшафтного профиля характеризовались практически идентичными значениями. Надо полагать, это определяется менее значительным по сравнению с другими годами, прогреванием верхнего слоя и более высоким уровнем залегания болотных вод.

В течение засушливого 2006 г. максимум эмиссии CO_2 в разных торфяных почвах пришелся на август, хотя максимальное снижение УБВ были зафиксированы в июле. В этот год динамика выделения CO_2 в большей степени зависела от температуры поверхностного слоя торфяной залежи, что подтверждается наличием корреляционной связи между температурой верхнего горизонта олиготрофных торфяных почв и эмиссией диоксида углерода.

3. ОСНОВЫ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Газовая хроматография – метод разделения летучих, термостабильных соединений. Методом газовой хроматографии могут быть проанализированы вещества с молекулярной массой меньше 400. Испарение этих веществ можно провести воспроизводимо, т.е. они могут быть переведены в паровую фазу и вновь сконденсированы без изменения состава.

Газохроматографическое разделение в таких системах достигается за счет многократно повторяющегося процесса распределения компонентов смеси между движущейся газовой фазой и неподвижной твердой или жидкой фазой, нанесенной на инертный носитель. Процесс разделения основан на различии в растворимости и летучести анализируемых компонентов. Быстрее через хроматографическую колонку движется тот компонент, растворимость которого в неподвижной фазе меньше, а летучесть (упругость пара) при данной температуре больше.



1 – система подготовки газов; 2 – система дозирования; 3 – колонка; 4 – система термостатирования; 5 – система детектирования (детектор); 6 – блок питания детектора; 7 – усилитель сигнала детектора; 8 – регистратор (самописец, компьютер); 9 – измерители режима хроматографа (расход газов, стабилизация температур и электрического питания детекторов).

Рис. 15. Принципиальная схема газового хроматографа

Стабилизация и очистка газовых потоков происходит в системе подготовки газов, которая состоит из баллона с газом-носителем (1) и блока подготовки газов (2). Блок подготовки газов включает: дроссель, регулятор давления, регулятор потока.

Дозирование и ввод пробы осуществляется с помощью медицинского или микрошприца (для парообразной или жидкой пробы соответственно) или дозирующей петли (3). Пробы вводятся через резиновую мембрану в **испаритель** (4) – специальное устройство для испарения пробы. Затем потоком газа-носителя проба переносится в **колонку** (5), которая помещена в **термостат** (6). Для более точного дозирования или ввода нестандартных проб можно использовать специальные дозирующие устройства: дозирование давлением, микродозатор-микродиппер (пробы < 1 мкл), устройство для ввода твердых проб, герметичные пробоотборные колонки.

Система детектирования состоит из детектора (7) с блоком питания (8), усилителя сигнала детектора (9) и регистрирующего устройства (10). В систему детектирования может быть включен электронный интегратор, измеряющий параметры хроматографических пиков. Испаритель и детектор, как и колонку, термостатируют. В газовой хроматографии используют насадочные, капиллярные и поликapиллярные колонки с неподвижной фазой.

Неподвижная фаза состоит из твердых частиц, предпочтительно с узким интервалом по размерам. Их средний размер обычно 0,1–0,3 мм, хотя в некоторых случаях для достижения очень высокой эффективности газохроматографических колонок используются частицы меньшего размера. С точки зрения химического состава и свойств используемые неподвижные фазы могут быть подразделены на три группы:

1) адсорбенты, обычно с очень большой удельной поверхностью (50–1000 м²/г): силикагель, оксид алюминия, молекулярные сита, активный уголь и графитированная сажа. Газоадсорбционная хроматография – не очень распространенный метод, за исключением анализа газов или решения особых задач;

2) нейтральные, или так называемые инертные носители, обычно получают из диатомитовых материалов, иногда из полимеров.

На них наносится жидкость с очень низким давлением пара и высокой термической стабильностью в условиях использования колонки. В настоящее время газожидкостная хроматография является самым распространенным методом.

В газовой хроматографии наиболее часто используются следующие инертные носители: карбопак (А, В, С), хромосорб (А, W, G, Р), молекулярные сита, графитированная сажа, цеолиты и др.

3) для проведения очень трудных разделений успешно используются также адсорбенты с нанесенным на них малым количеством жидкости с низким давлением пара. Этот метод обычно называется газовой хроматографией на адсорбционных слоях или газоадсорбционной хроматографией на модифицированных адсорбентах.

В качестве **подвижной фазы (газы-носители)** можно использовать водород, гелий, азот, аргон и углекислый газ (табл. 3). Газ-носитель обеспечивает перенос разделяемых компонентов по хроматографической колонке и не взаимодействует ни с разделяемыми веществами, ни с неподвижной фазой.

Таблица 3

Основные характеристики газов-носителей

Газ-носитель	Характеристика свойств
азот	Преимущества – высокая вязкость, обуславливающая низкие коэффициенты диффузии веществ в газовой фазе и, как следствие, малое размывание пиков; простота очистки; низкая стоимость; безопасность в работе
	Недостатки – низкая теплопроводность, близкая к легким углеводородам, обуславливающая низкую чувствительность детектора по теплопроводности и необходимость использования более дорогостоящих детекторов (пламенно-ионизационного и электронно-захватного)
водород	Преимущества – высокая теплопроводность (обеспечивает высокую чувствительность детектора по теплопроводности); легко получается в чистом виде электролизом
	Недостатки – низкая вязкость, и как следствие значительная диффузия, и размывание зон разделяемых веществ; взрывоопасность при утечке
гелий	Преимущества – теплопроводность близкая к водороду; безопасность в работе
	Недостатки – высокая стоимость, обусловленная трудностями получения и очистки
аргон	Преимущества – доступный, не очень дорогой; используется для обеспечения работы ионизационных детекторов
	Недостатки – низкая теплопроводность

углекислый газ	Преимущества – доступный, дешевый; обеспечивает функционирование интегральных детекторов
	Недостатки – низкая теплопроводность

В газовой хроматографии используют широкий круг **детекторов**, в настоящее время известно около 50 различных типов. В таблице 4 приведены основные виды используемых детекторов в газовой хроматографии и их характеристики.

Общие требования, предъявляемые к детекторам следующие:

- достаточная чувствительность для решения конкретной задачи;
- малая инерционность;
- малая зависимость показаний от параметров опыта (температуры, давления, скорости потока и др.);
- линейная связь между показаниями и концентрацией в широком интервале ее изменения;
- стабильность «нулевой линии»;
- легкость записи сигнала и передачи его на расстояние;
- простота, дешевизна.

Таблица 4

Основные виды детекторов используемых
в газовой хроматографии

Наименование детектора	Принцип работы	Детектируемые вещества	Предел обнаружения
Катарометр (ДТП)	Регистрируется различие в теплопроводности анализируемого вещества и газа-носителя	Универсальный	10^{-8} г/мл
Пламенно-ионизационный (ПИД)	Образование и регистрация ионов при сгорании анализируемых веществ в пламени	Органические вещества	10^{-13} г/с
Электронзахватный (ЭЗД)	Захват анализируемым веществом тепловых электронов, образованных при облучении β -частицами или высокоэнергетическими электронами газа-носителя	Соединения с электроотрицательными атомами	$5 \cdot 10^{-14}$ г/с

Пламенно-фотометрический (ПФД)	Возбуждение анализируемого вещества в пламени и излучение света в зависимости от типа присутствующего в веществе элемента	P-содержащие; S-содержащие	$3 \cdot 10^{-13}$ г/с; $2 \cdot 10^{-11}$ г/с
Масс-селективный детектор (МСД)	Образование молекулярных и фрагментарных ионов при электронном ударе или химической ионизации	Универсальный	10^{-9} г

Таким образом, характерными особенностями газовой хроматографии являются:

- **Высокая разделительная способность.** По своим возможностям анализа многокомпонентных смесей газовая хроматография не имеет конкурентов.

- **Универсальность.** Разделение и анализ самых различных смесей – от низкокипящих газов до смесей жидких и твердых веществ с температурой кипения до 500 °С и выше – характеризует универсальность метода. В нефтехимической и газовой промышленности 90–100 % всех анализов можно выполнять методом газовой хроматографии.

- **Высокая чувствительность.** Применяемые детектирующие системы позволяют надежно определять концентрации 10^{-8} – 10^{-9} мг/мл. Используя методы концентрирования и селективные детекторы, можно определять микропримеси с концентрациями до 10^{-10} %.

- **Экспрессность.** Продолжительность разделения в большинстве случаев составляет 10–15 мин, иногда при разделении многокомпонентных смесей 1–1,5 часа. Однако за это время анализируется несколько десятков или сотен компонентов. В некоторых специальных случаях время разделения может быть меньше одной минуты.

- **Легкость аппаратного оформления.** Газовые хроматографы относительно дешевы, достаточно надежны, имеется возможность полной автоматизации процесса анализа.

- **Малый размер пробы.** Газовая хроматография по существу метод микроанализа, поскольку для анализа достаточно пробы в десятки доли мг.

- **Высокая точность анализа.** Погрешность измерений (± 5 % относительных) легко достигается практически на любой газохромато-

графической аппаратуре. В специальных условиях достигается погрешность $\pm 0,001-0,002$ % относительных.

Следует отметить и существующие ограничения метода газовой хроматографии:

- невозможность разделения и анализа смесей нелетучих соединений,
- осложнения при разделении и анализе термически нестабильных соединений,
- невозможность разделения и анализа соединений, способных к диссоциации в анализируемых растворах (разделение ионов).

4. ПОРЯДОК РАБОТЫ НА ГАЗОВОМ ХРОМАТОГРАФЕ «КРИСТАЛЛ 5000»

«Хроматэк-Кристалл 5000.2» – хроматограф, предназначенный для анализа жидких, газообразных и твердых проб различных органических и некоторых неорганических соединений. «Хроматэк-Кристалл 5000» является частью аппаратно-программного комплекса, в состав которого входит компьютер и вспомогательное оборудование (рис. 16).

Эксплуатация хроматографа осуществляется в закрытых взрыво- и пожаробезопасных лабораториях при температуре окружающего воздуха от 10 до 35 °С, при относительной влажности не более 80 %, содержании примесей в окружающем воздухе в пределах санитарных норм, регламентированных ГОСТ 12.1.005.



1 – блок-печь очистки газов, 2 – хроматограф, 2а – кран ввода анализируемой пробы, 3 – компрессор для воздуха, 4 – генератор водорода, 5 – газовые баллоны, 6 – редукторы на газовых баллонах, 7 – сетевой фильтр типа «Пилот»

Рис. 16. Газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2»

Блок-печь очистки газов (1) предназначен для обогрева реакторов каталитической очистки воздуха для пламенных детекторов от примесей органических веществ и газа-носителя от остаточных примесей кислорода. Компрессор (3) предназначен для питания воздухом пламенных детекторов газового хроматографа (2). Генератор водорода (4) предназначен получения и подачи водорода на ПИД хроматографа (2).

Данный хроматограф оснащён тремя детекторами (рис. 17):

1. Катарометр предназначен для определения водорода, кислорода, азота, углекислого газа и углеводородов до C_8 .
2. ПИД с метанатором – для определения углеводородов до C_8 , а также моно- и диоксида углерода, причем чувствительность ПИДа в разы превышает ДТП. Метанатор предназначен для восстановления окиси и двуокиси углерода в метан с последующим его детектированием пламенно-ионизационным детектором газового хроматографа. Восстановление (или конверсия) оксидов углерода до метана осуществляется на содержащем никель катализаторе в присутствии водорода при высокой температуре.
3. ЭЗД позволяет определять концентрацию азота и его закиси в образце.

В левой части верхней панели хроматографа имеется три устройства ввода – каждое к одному из перечисленных детекторов.



Рис. 17. Верхняя панель хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2»

Выбор детектора, газа-носителя и других условия проведения анализа (расход газа носителя, температурный режим и др.) анализа какой-либо пробы определяется целями и задачами исследования.

При проверке и обслуживании хроматографа должны соблюдаться действующие «Правила устройства электроустановок» (ПУЭ),

«Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей» (ПТЭЭП), «Межотраслевые правила по охране труда (правила безопасности) при эксплуатации электроустановок» (ПОТ РМ–016–2001), «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением» (ПБЗ–576–03), «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ–99, СП2.6.1.799–99), «Нормы радиационной безопасности» (НРБ–99), «Гигиенические требования к устройству и эксплуатации радиоизотопных приборов» (СанПиН 2.6.1.1015–01).

Оператор хроматографа (лицо, выполняющее хроматографические анализы) должен иметь опыт работы с хроматографическим и масс–спектрометрическим оборудованием, знать правила техники безопасности при работе с хроматографом и пройти медицинское освидетельствование.

Источниками опасности хроматографа являются:

- токоведущие части хроматографа, находящиеся под напряжением;
- газовые магистрали высокого давления (0,4 МПа);
- источник бета-излучения детектора ЭЗД;
- внутренние поверхности термостатов хроматографа, имеющие высокую температуру;
- применение газообразного водорода.

4.1. Подготовка хроматографа к работе

1. После предварительного внешнего осмотра хроматографа и дополнительного оборудования (компрессор воздуха, генератор водорода, компьютер) и при наличии достаточного давления газа-носителя в баллонах (больше 10 атм.) приступают к включению хроматографа.

2. Подача газа-носителя в хроматограф осуществляется путем открытия вентилей на баллонах и установки давления газа по выходному манометру на редукторе в пределах 0,4–0,5 МПа.

2.1. При работе с пламенными детекторами включить генератор водорода и компрессор для подачи воздуха (красный тумблер на передней лицевой панели) или открыть баллоны с водородом и воздухом и установить давление вспомогательных газов на входе в хроматограф 0,4 МПа.

2.2. Генератор водорода включается путем нажатия кнопки серого цвета, расположенной на передней лицевой панели прибора. От-

метим появление световой индикации зеленого цвета, что является признаком того, что генератор водорода включен и работоспособен.

Максимально допустимое давление на входе в хроматограф в линиях газа–носителя 1,25 МПа, водорода и воздуха – 0,64 МПа.

Достаточные давления газов для работы:

газ–носитель – (0,36-0,64) МПа,

воздух (в детектор) – 0,2 МПа,

водород (в детектор) – 0,14 МПа.

При использовании блока фильтров давление газов на его входе устанавливается в пределах от 0,5 до 0,7 МПа.

3. Включить блок-печь для дополнительной очистки и подготовки газов нажатием тублера «Сеть» в положение «ON». Отметим появление световой индикации красного цвета, сигнализирующей о выходе на рабочий режим печи.

4. Включить тумблер «Сеть» компьютера и войти в операционную систему MS Windows под логином «Хроматограф», пароль для входа 052531. В случае если до начала работы с хроматографом на данном компьютере велись работы под другими логинами («каф. Ботаники», «Лаборатория» и т.д.), то желательно перезагрузить компьютер и зайти под логином «Хроматограф».

5. После подачи на детекторы газа-носителя, включить хроматограф кнопкой «Сеть». Начнется этап «Инициализация», в течение которого производится диагностика функциональных узлов хроматографа. После этого хроматограф переходит на «Нулевой» этап. Далее задание режима, создание метода и другие операции производить при использовании ПК с программным обеспечением «Хроматэк Аналитик». Рекомендуется предварительно изучить Руководство пользователя 214.00045–51И.

6. В зависимости от задачи исследования создайте новый проект, следуя указаниям Руководства пользователя 214.00045–51И или запустите имеющийся проект – ПИД, ДТП или ЭЗД двойным щелчком мыши по находящейся на рабочем столе иконке.

После запуска проекта на мониторе компьютера открывается «Панель управления». Программа «Панель управления» подключится к хроматографу, после чего будет запущена программа «Хроматэк Аналитик 2.6». На верхней панели инструментов следует на-

жать «Прибор». В подменю окна «Параметр» появится фраза: «Соединение открыто». Убедившись в её наличии, войдите в раздел «Режим» и выберите подпункт «Хроматограф», таким образом, ранее заданный режим передается в хроматограф и прибор переходит в рабочее состояние. За выходом хроматографа на заданный рабочий режим можно проследить по следующим признакам:

- на панели управления хроматографа загорается желтая индикаторная лампочка «Подготовка» и примерно через 15 мин рабочие параметры хроматографа достигнут заданных значений;
- по мере подготовки хроматографа к работе в подокне «Состояние» слева от параметров будут убывать красные восклицательные знаки;
- можно приступить к анализу образца, если загорелась зеленая индикаторная лампочка («Готовность») на панели управления хроматографа.

Перед непосредственным анализом рекомендуется выдержать некоторое время холостой работы хроматографа для полного установления всех условий: для ПИД достаточно 10 минут, для катарометра – 20 мин, для ЭЗД – 10мин, с контролем «нулевого» сигнала на уровне 50–200 мВ.

4.2. Анализ газовых проб

Образец исследуемого газа следует вводить через устройства ввода: через кран-дозатор либо вкалывать образец шприцом через испаритель, находящийся на верхней панели хроматографа слева. Каждое из устройств ввода обеспечивает поступление анализируемого образца на соответствующий детектор: самое дальнее – к ЭЗД; среднее – к ПИД; ближнее, сгруппированное с ПИД, – к ДТГ.

Порядок ввода анализируемой пробы с помощью шприца через испаритель. Шприц позволяет отбирать и вводить произвольные объемы образца в хроматограф из разных емкостей. Воспроизводимость полученных результатов газового анализа зависит от квалификации оператора и класса шприца.

Из вакутейнера (пластиковая пробирка) или другой ёмкости с подлежащей анализу газовой смесью шприцем отберите пробу в следующей последовательности:

- а) нажмите на поршень шприца, сводя к минимуму его рабочий объём;
- б) введите иглу шприца в ёмкость с анализируемой газовой смесью;

в) удерживая иглу в ёмкости, вытяните поршень шприца, следите за градуировкой на поверхности шприца и доводите его рабочий объем до метки 1 мл;

г) удерживая иглу в ёмкости, выдавите поршнем всё набранное из шприца. Совершая 3–4 раза эти действия, обеспечиваем промыв объема шприца анализируемым газом;

д) заполните шприц анализируемым газом;

е) заполненный рабочим образцом шприц вкалоть в испаритель нужного нам детектора. Ввести шприц во всю длину иглы в испаритель, поршнем выдавить пробу в испаритель и вытащить шприц. Нажать кнопку «Анализ» на лицевой стенке хроматографа. Затем приступить к заполнению паспорта рабочего образца на компьютере.

Важно! Если в ёмкости с анализируемой смесью есть жидкость, то следует избегать её попадания в шприц. В случае попадания жидкости в шприц, его нужно промыть согласно инструкции по применению данного шприца и просушить.

Порядок ввода анализируемой пробы с помощью крана-дозатора. Данный метод ввода проб позволяет вводить точный объем образца, однако требует применение специальных пробоотборников или баллонов снабженных необходимыми портами для подключения к крану-дозатору.

а) Баллон или специальный газовый пробоотборник подключаем к крану-дозатору;

б) Открываем вентиль баллона или пробоотборника и краном точной регулировки устанавливаем расход пробы примерно около 30 мл/мин, промываем кран-дозатор в течении 1–2 мин;

в) Ручка крана-дозатора должна в это время находиться в положении «Отбор»;

г) Вентилем тонкой настройки перекрываем поступление анализируемой пробы в кран-дозатор и дожидаемся некоторое время выравнивания давления пробы в кране-дозаторе;

д) Затем поворачиваем расположенную у левой панели хроматографа ручку крана в положение «Анализ». Нажимаем кнопку «Анализ» на лицевой стенке хроматографа и приступаем к заполнению паспорта рабочего образца на компьютере.

4.3. Обработка хроматограмм

Время длительности анализа определяется выходом необходимых компонентов (табл. 5).

Таблица 5

Рекомендуемое время анализа для работы с детекторами

Устройство ввода	Компонент	Длительность анализа, мин
ПВД	CO, CH ₄ , CO ₂	10
ДТП	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CH ₄	10
ЭЗД	N ₂ O, N ₂	5

После завершения записи хроматограммы обычно происходит автоматический расчет компонентов по указанным калибровочным хроматограммам и способам расчета, записанных в методе.

Внимательно посмотрите на хроматограмму и уточните время выхода тех или иных компонентов по сравнению с калибровочными хроматограммами. Если пик не определился, а Вы уверены в его происхождении, значит он не был распознан программой. В этом случае требуется ручная корректировка разметки пиков (с. 59–61 п.4.4. в «Руководство пользователя (ПО)»).

Обычно ручная корректировка заключается в том, что в подокне «компоненты» следует увеличить вручную параметр «окно, %», то есть изменить заданное значение 5 %, например, на 20 % (присваивание большего значения увеличивает риск ошибочного распознавания). После этого пик может быть распознан в результате выполнения нижеописанных действий.

1. Запуск обчёта хроматограммы можно произвести одним из двух способов: нажатием клавиши «F9», либо выбором функции «Выполнить расчёт» на панели инструментов в верхней части рабочего окна.

2. Распечатка хроматограммы и результатов её обработки. На панели инструментов вверху экрана следует выбрать последовательность действий: Метод → Отчет (поставить «галочку», если нужно 2 экземпляра) → ОК → Страница → Печать документа → Печать.

3. Если необходимо провести анализ серии образцов на одном детекторе, то следует дождаться готовности хроматографа к следующему введению пробы, так как по окончании каждого анализа автоматически проводится продувка колонок, подготовка приборов к дальнейшей работе. При этом каждая стадия сопровождается световой индикацией соответствующих ламп на панели управления хроматографа.

4. Если проведение анализов завершено, необходимо охладить хроматограф. Возможны два варианта:

На экране компьютера последовательно выберите

- меню «Прибор» → иконка «снежинка» → ОК, либо
- меню «Прибор» → подменю «Режим» → команда «Охлаждение прибора» → ОК.

Примечание: в ходе охлаждения хроматографа на экране монитора появляется список параметров (температура детектора, испарителя и т.д.), состояние которых описывается как «вне доступа», т.е. в левой нижней части экрана появляется характеристика «нет пламени по каналу ПИД-1 (если анализ проводился на ПИД).

Примечание: принципиально важно отследить, чтобы температура колонки стала равна заданной температуре. В случае крайней спешки выравнивание значений остальных параметров до заданных можно проигнорировать.

4.4. Выключение хроматографа

Выключение аппаратно-программного комплекса «Хроматэк-Кристалл 5000.2» подразумевает корректное завершение работы программного обеспечения, прекращение подачи газов, отсоединение элементов комплекса от электропитания.

Работа хроматографа в состоянии «охлаждение» сопровождается характерным окном на экране, в котором слева от параметров присутствуют восклицательные знаки красного цвета. По мере охлаждения хроматографа красные восклицательные знаки исчезают. После того, как рабочие параметры достигнут заданных значений, можно приступить к следующим действиям:

1. Закройте окно с хроматограммой.
2. В меню «Прибор» выберите команду «Отключение», вернитесь в меню «Прибор», выберите команду «Выход». Теперь программное обеспечение закрыто, работа хроматографа и сопровождающих приборов завершена.
3. Питание компьютера можно отключить.
4. Последовательно выключите:
 - a. каталитический фильтр **1** – тумблер на передней панели снизу;
 - b. хроматограф **2** – тумблер на боковой правой панели снизу;
 - c. компрессор **3** – тумблер на передней панели сверху;
 - d. генератор водорода **4** – крайняя правая кнопка «работа» на передней панели;

е. сетевой фильтр.

5. Подачу газа из каждого баллона перекройте в следующей последовательности: закройте кран **5а**, установленный на верхней части баллона. Откройте кран редуктора (синий винт), давление на манометре редуктора должно снижаться и через некоторое время принять нулевое значение.

6. Выполните сброс давления в оборудовании хроматографической установки:

а) На задней панели генератора водорода **4** (рис. 16) откройте крайний правый желтый винт **1** (рис. 18). Разгерметизация будет сопровождаться характерным негромким «шипением». После прекращения шипящего звука, винт закрутите.

б) На передней панели компрессора **3** (рис. 16) открутите штуцер, подписанный словом «слив». По мере выхода воздуха, сопровождающегося более громким «шипением», стрелка манометра, расположенного в левом верхнем углу передней панели, будет отражать снижение давления. Сброс воздуха считается законченным, когда на манометре будет нулевое показание. По окончании сброса воздуха закрутите штуцер!

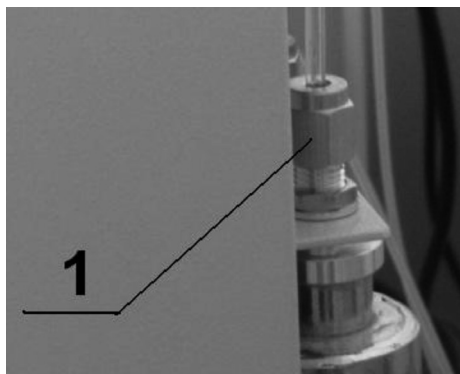


Рис. 18. Задняя панель генератора водорода и прижимной желтый винт

Все операции связанные с работой и обслуживанием хроматографического комплекса должны выполняться квалифицированными специалистами и согласно рекомендациям, указанным в Руководстве или Инструкции по применению соответствующего прибора или узла.

5. Некоторые операции по обслуживанию хроматографического комплекса

5.1. Замена бидистиллированной воды в генераторе водорода

При постоянной работе генератора водорода проверка/замена бидистиллированной воды должна производиться один раз в две недели.

Перед заменой воды генератор должен быть полностью обесточен, т.е. вилка шнура должна быть вынута из сетевой розетки.

Удельное электрическое сопротивление воды для заправки генератора водорода должно быть не менее 1 МОм/см.

На рисунке 19 изображена прикрепленная к задней стенке корпуса генератора водорода сливная трубка воды с заглушкой **(1)**.

Для того чтобы произвести замену бидистиллированной воды, необходимо выполнить следующие действия:

а) взять отвертку из комплекта вспомогательных инструментов 6.054.005 и у каждой скобы **(2)**, удерживающей сливную трубку **(4)**, открутить винт **(3)**, фиксирующий скобу **(2)**;

б) подготовить приемную емкость для использованной воды, расположив её так, чтобы было удобно сливать в неё воду;

в) снять заглушку **(1)** со сливной трубки и поместив открытый конец трубки в заранее подготовленную емкость, слить всю воду.

г) затем вставить заглушку в сливную трубку, закрепить трубку скобами, закрутив ранее открученные винты;

д) в мерный цилиндр отобрать 700 мл бидистиллированной воды;

е) открыть крышку (зеленого цвета), находящуюся на верхней панели генератора и залить воду в генератор;

з) закрутить крышку.

Генератор водорода готов к работе.

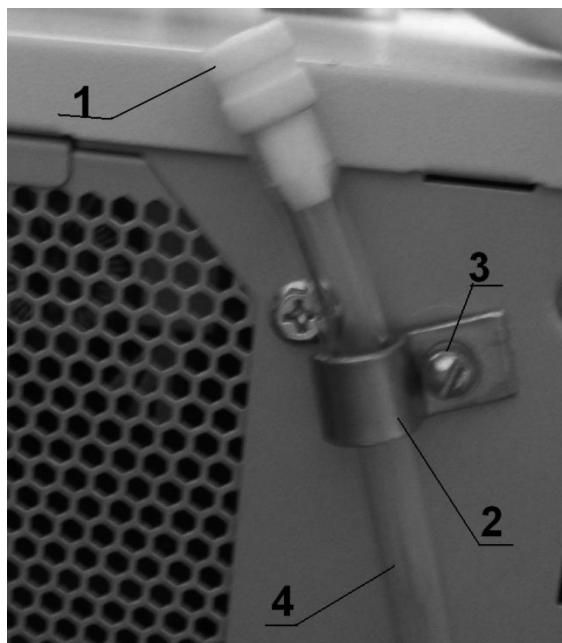


Рис. 19. Задняя панель корпуса генератора водорода

5.2. Замена резиновых мембран в устройстве ввода проб

В устройстве ввода к каждому детектору (ПИД, ДТП и ЭЗД) есть мембрана (септа) из специального материала – силиконовой резины, которая поддерживает необходимое рабочей давление газа-носителя в колонках хроматографа (рис. 20).

Как правило, замена мембраны должна проводиться через каждые 100-150 вводов шприцов газовых проб или при необходимости.

Показаниями для замены мембраны являются следующие явления: дрейф «нулевой линии», выход пиков стандартных соединений на хроматограмме при разных временах удерживания, повышенный расход газа-носителя и колебания установленных значений давления в хроматографе, особенно в момент ввода пробы.

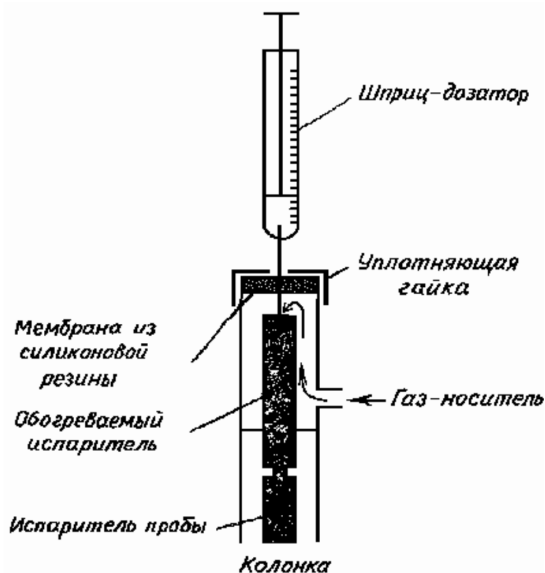


Рис. 20. Устройство ввода пробы в хроматограф

Замену мембраны следует проводить на хроматографе, предварительно отключив его от электрической сети, закрыв подачу газов и при необходимости после охлаждения блока детекторов.

Последовательность действий по замене мембраны:

- а) из комплекта вспомогательных инструментов 6.054.005 извлеките крючок 1-ИЗ, специальную иглу, прокладку;
- б) откройте крышку, находящуюся на верхней панели хроматографа;
- в) открутите рукой уплотняющую гайку на устройстве ввода пробы (непосредственно под гайкой находится мембрана, подлежащая замене);
- г) крючком 1-ИЗ подцепите мембрану и извлеките ее;
- д) возьмите новую мембрану и вставьте её на место использованной (для этого понадобится приложить некоторое усилие), мембрана должна плотно прилегать к металлическим стенкам;
- е) закрутите гайку, не прилагая особых усилий;

ж) специальной иглой проколите отверстие в установленной мембране так, как если бы вкалывали пробу шприцем;

з) закройте крышку хроматографа.

Если мембрана установлена правильно, то утечек газа-носителя через нее наблюдаться не будет.

5.3. Замена газовых баллонов

Использование в хроматографическом анализе газов (азот, гелий, аргон) в качестве газов-носителей подразумевает эксплуатацию газовых баллонов. И при работе на хроматографе необходимо постоянно отслеживать наличие и выходного давления газов в баллонах.

Баллоны с газом-носителем меняют на новый баллон, когда давление в нем становится менее 10 атм. (1 МПа).

Категорически запрещается включать хроматограф без газа-носителя или при незначительном давлении в баллоне, что может привести к порче детекторов или отдельных узлов хроматографа.

В баллонах всегда должно быть избыточное давление, даже в «пустых», предназначенных для обмена.

Замену газобаллонного оборудования следует производить только при выключенном хроматографе.

Для смены баллона необходимо выполнить следующие действия:

1. Закрыть баллон, если он был открыт, и сбросить давление из системы газопроводов.

2. Аккуратно отсоединить ключом редуктор от использованного баллона.

3. Установить новый баллон с газом, прикрутить редуктор с газовой линией. Гайку редуктора затягивать очень аккуратно, так как места соединения исполнены из относительно мягкого медного сплава.

4. Мыльным раствором обработать место резьбового соединения баллона и редуктора и открыть вентиль крана на баллоне. Отсутствие пенообразования в местах соединения является свидетельством герметичного соединения баллона с редуктором. При по-

явлении мыльных пузырей на месте соединения устранить утечку газа, затянув потуже, либо заменить прокладку на редукторе.

5. Выставить на редукторе необходимое давление, ориентируясь на показания выходного манометра, обычно это давление не больше 4–5 атм.

5.4. Алгоритм-процедура проведения абсолютной калибровки детектора (на примере ЭЗД)

Известны четыре основных метода расчета состава смеси по хроматограммам: метод абсолютной калибровки, метод внутренней нормализации, метод внутреннего стандарта и метод стандартной добавки.

В методе абсолютной калибровки величина пробы измеряется непосредственно, а в других методах выражается или через суммарную площадь всех пиков (метод внутренней нормализации), через площадь пика постороннего компонента (метод внутреннего стандарта) или через площадь пика компонента сравнения (метод стандартной добавки).

Метод абсолютной калибровки. Метод основан на использовании зависимости между количеством компонента в пробе и параметрами пика. Эту зависимость определяют экспериментально, хроматографируя искусственные смеси, и выражают либо в виде графика «Параметр пика — количество (концентрация), либо аналитически.

Калибровку можно проводить, используя либо одинаковые по объему пробы, либо различные объемы постоянной концентрации. Первый способ обычно используют при анализе жидких проб, а второй — при анализе газообразных.

Метод абсолютной калибровки требует соблюдения полной идентичности условий хроматографического процесса при калибровке прибора и анализе исследуемой смеси.

Точность результатов, получаемых этим методом, зависит от точности дозирования пробы. Этот метод рекомендуется использовать при введении пробы газовым краном-дозатором. Метод используется при контроле и регулировании технологических процессов с помощью промышленных (поточковых) хроматографов. Метод является основным при анализе примесей.

Последовательность действий при калибровке ЭЗД:

1. Создать и или выбрать существующий метод, который будет использоваться при последующих газовых анализах.

2. Ввести точный объем поверочной газовой смеси в хроматограф, лучше это сделать через кран-дозатор. Для калибровки необходимо иметь поверочную газовую смесь (ПГС) с точно известной концентрацией какого-либо компонента, например N_2O . Нажать кнопку «Анализ», а в появившемся окне «Паспорта пробы» указать «Калибровка».

3. Дождаться окончания анализа, вручную подкорректировать разметку нужного нам пика. Нажать кнопку «Создание компонентов», по времени удерживания установить определяемый нами пик и в «Таблице компонентов» указать название этого пика и его концентрации.

4. Затем повторить п.2 и п.3, но после окончания записи хроматограммы нажать кнопку «Обработать как предыдущую».

5. Повторите пункты 2, 3 и 4. Таким образом, по трем точкам газовой пробы, имеющим одинаковый объем и концентрации, будут рассчитаны калибровочные коэффициенты. Степень точности этих коэффициентов можно посмотреть на графике «Калибровка».

6. При последующем анализе газовой пробы, в которой содержится компонент N_2O с неизвестной концентрацией, следует применять полученные ранее калибровочные кривые.

6. ТИПИЧНЫЕ НЕИСПРАВНОСТИ ХРОМАТОГРАФА И СПОСОБЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Хроматограф является сложным аналитическим прибором с микропроцессорными средствами вычислительной техники, текущий ремонт которого должен выполняться предприятием-изготовителем или его региональным представителем за исключением замены предохранителей, устранения негерметичности в газовых соединениях заменой уплотняющих прокладок, промывки испарителей и детекторов, замены регулятора расхода газа, замены или регенерации сорбента газовых фильтров.

Однако некоторые неисправности можно исправить собственными силами, руководствуясь Правилами эксплуатации хроматографа. Возможные отклонения в работе приведены в таблице 6.

Таблица 6

Неисправности и рекомендации по их устранению

Вид неисправности	Возможная причина	Рекомендация
Нет пламени по каналу ПИД	Убедитесь, что давление на манометрах баллонов и расход газа соответствует заданным.	Убедитесь, что генератор водорода включен: должна гореть зелёная индикаторная лампочка «работа». Отрегулировать давление
Связь с хроматографом потеряна	Убедитесь, что разъемы кабелей прочно закреплены в соответствующих гнездах.	Закрыть все диалоговые окна и перезапустить программу. В противном случае включить режим «охлаждения» хроматографа и выключить прибор до выяснения причин.
	Шприц для ввода пробы негерметичен (тоже для дозаторов). Утечка газа в испарителе, в местах подключения колонок, нарушена герметичность мембраны испарителя.	Отремонтировать (прочистить) иглу или заменить шприц. Заменить уплотняющие прокладки. Заменить мембрану.

Отсутствуют хроматографические пики	Низкая температура термостата колонок.	Повысить температуру термостата колонок.
	Низкая температура испарителя, проба не испаряется.	Повысить температуру испарителя.
	Утечка газа на участке «РРГ – испаритель – колонка – детектор».	Подтянуть штуцерные соединения, заменить прокладки.
	Не горит пламя в пламенных детекторах из-за утечки водорода или воздуха	Устранить утечки

7. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ГАЗОВЫМИ ПРИБОРАМИ

1. В помещении, где работают одновременно несколько газовых хроматографов, обязательно должна быть общеобменная вентиляция. Кроме того, над каждым хроматографом желательно наличие местного отсасывающего устройства.

2. Баллоны со сжатыми газами (аргон, водород, азот и т.д.) должны располагаться снаружи здания, в железных контейнерах (отдельно каждый баллон), с защитой от солнечных лучей.

3. Газоподводящие линии должны быть изготовлены из трубок из нержавеющей стали или медных, диаметром 3–4 мм, сваренных в местах соединений. Линии должны быть проверены на герметичность при давлении 10 атм., результаты отражены в виде актов. Также можно использовать специальные полиэтиленовые трубопроводы в местах подвода газов с рабочим давлением не больше 5 атм.

4. Кабинеты и лаборатории газовой хроматографии не рекомендуется располагать выше первого-второго этажей.

5. Ни в коем случае нельзя допускать утечки газов из баллонов и линий. При падении давления по манометру следует «обмылить» места возможных утечек и немедленно ликвидировать обнаруженную негерметичность.

6. В помещениях, где проводятся работы на газовых хроматографах с водородным пламенем, курение и зажигание огня строго воспрещается. Нельзя поджигать спичкой водородное пламя.

7. Работы на газовых хроматографах не производятся в одиночку, так как в случае разрыва газовой линии, особенно водородной, работающему должна быть оказана немедленная помощь.

8. Все контакты, находящиеся под напряжением выше 127 В, должны находиться под надежным электроизолирующим прикрытием.

9. Стекланные сосуды, в которых могут содержаться взрывоопасные газы и жидкости, должны быть обмотаны изоляционной лентой или помещены в чехлы металлической сетки.

10. Баллоны должны иметь соответствующие надписи и быть окрашены снаружи в следующие цвета:

а) для кислорода – голубой, надпись черными буквами «КИСЛОРОД».

б) для ацетилена – белый, надпись красными буквами «АЦЕТИЛЕН».

в) для водорода – темно-зеленый, надпись красными буквами «ВОДОРОД».

г) для азота – черный, надпись желтыми буквами «АЗОТ».

д) для воздуха – черный, надпись белыми буквами «СЖАТЫЙ ВОЗДУХ».

е) для гелия – темно-красный, надпись белыми буквами «ГЕЛИЙ».

ж) для аргона – серый, надпись зелеными буквами «АРГОН».

11. Баллоны должны иметь клеймо со следующими обозначениями: марка завода изготовителя, испытания, год изготовления, дата следующего испытания, емкость баллона в литрах, вес баллона, рабочее давление (Р) и пробное гидравлическое (П), клеймо технического инспектора, производившего последнее испытание.

12. При невозможности на месте потребления выпустить газ из-за неисправности вентиля, баллоны должны быть возвращены на испытательную станцию.

13. Лаборатория должна быть оборудована медицинской аптечкой.

14. В лаборатории должны иметься средства пожаротушения (песок, асбестовое одеяло, огнетушитель и т.д.).

15. Работающие в газохроматографической лаборатории должны знать место нахождения центрального сетевого рубильника и уметь им воспользоваться в случае необходимости.

16. Прием пищи в лаборатории строго воспрещается.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазов, Б. В. Введение в хроматографию / Б. В. Айвазов. – М.: Высш. шк., 1983.
2. Айлрих, Б. Происхождение и циркуляция CH_4 и CO_2 в торфянике / Б. Айлрих, С. Ж. Бернс, Ф. Штайнман // Сокращение эмиссии метана. – Новосибирск, 2000. – С. 233–239.
3. Бажин, Н. М. Эмиссия метана из осадочных слоев / Н. М. Бажин // Сокращение эмиссии метана. – Новосибирск, 2000. – С. 239–244.
4. Баффингтон, Р., Уилсон, М. Детекторы для газовой хроматографии / Под ред. В. Г. Березкина. – М.: Мир, 1993. – 80 с.
5. Березкин, В. Г. Аналитическая реакционная газовая хроматография / В. Г. Березкин. – М.: Наука, 1966.
6. Болин, Б. Какое количество CO_2 остается в атмосфере? / Б. Болин // Парниковый эффект, изменение климата и экосистемы. – Л., 1989. – 556 с.
7. Болота Западной Сибири – их роль в биосфере / Под ред. А. А. Земцова. – Томск, 1998. – 72 с.
8. Будыко, М. И. Климат, каким он будет? / М. И. Будыко // Наука в СССР. – 1981. – № 3. – С. 16–19.
9. Вомперский, С. Э. Лес и болото: особенности круговорота веществ и проявления биосферной роли / С. Э. Вомперский // Лесоведение. – 1991. – № 6. – С. 54–64.
10. Вомперский, С. Э. Роль болот в круговороте углерода / С. Э. Вомперский // XI Чтения памяти В.Н. Сукачева: Биогеоценотические особенности болот и их рациональное использование. – М., 1994. – С. 5–37.
11. В странах ЕС выброс парниковых газов снизился на 0,7 процента // Томский Обзор: ежедневное интернет-издание. URL: <http://obzor.westsib.ru/news/176181>
12. Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. К. Хайвера. – М.: Мир, 1993. – 288 с.
13. Галашев, А. Е. Киотский протокол и экономический рост в России / А. Е. Галашев // Эко. – 2006. – № 12. – С. 25–41.

14. Герасименко, Л. М. Обмен H_2 , CO_2 , O_2 , CH_4 в цианобактериальных сообществах / Л. М. Герасименко, Г. А. Заварзин // Микробиология. – 1982. – Т. 51. – Вып. 5. – С. 718–722.
15. Глаголев, М. В. К вопросу о существовании внутрисуточной динамики потока метана из болотной почвы / М. В. Глаголев, И. В. Жужман, М. В. Чистотин // Эмиссия и сток парниковых газов на территории Северной Евразии. – Пушино, 2003. – С. 32–33.
16. Глаголев, М. В. Физикохимия и биология торфа. Методы измерения газообмена на границе почва-атмосфера / М. В. Глаголев, А. Ф. Сабреков, В. С. Казанцев. – Томск : Издательство ТГПУ, 2010. – 104 с.
17. Гольберт, К. А. Введение в газовую хроматографию / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
18. Граб, М. Киотский протокол. Анализ и интерпретация / М. Граб, К. Вролик, Д. Брэк. – М., 2001. – 303 с.
19. Дулов, Л. Е. Сезонные изменения условий среды – комплекс факторов, контролирующих метаногенез / Л. Е. Дулов // Эмиссия и сток парниковых газов на территории северной Евразии. – Пушино, 2000. – С. 85–86.
20. Инишева, Л. И. Болотные стационары Томского государственного педагогического университета / Л. И. Инишева, В. Ю. Виноградов, О. А. Голубина, Е. В. Порохина и др. – Томск: Изд-во Томского государственного педагогического университета, 2010. – 118 с.
21. Кароль, И. Л. Введение в динамику климата Земли / И. Л. Кароль. – Л., Гидрометеиздат, 1988. – 215 с.
22. Кароль, И. Л. Оценки характеристик относительного вклада парниковых газов в глобальное потепление климата /И. Л. Кароль // Метеорология и гидрология. – 1996. – № 11. – С. 5–12.
23. Количественный анализ хроматографическими методами /Под ред. Э. Кэц. – М.: Мир, 1990. – 336 с.
24. Кондратьев, К. Я. Перспективы развития цивилизации: многомерный анализ / К. Я. Кондратьев, В. Ф. Крапивин, В. П. Савиных. – М., Логос, 2003. – 576 с.
25. Крейчи, М. Вычисления и величины в сорбционной колоночной хроматографии / М. Крейчи, Я. Паюрек, Р. Комерс и др. – М.: Мир, 1993. – 208 с.

26. Кудеяров, В. Н. Роль почв в круговороте углерода / В. Н. Кудеяров // Почвоведение. – 2005. – № 8. – С. 915–923.
27. Логутов, В. И. Детекторы для газовых хроматографов «Цвет-500М» / В. И. Логутов. – Дзержинск, 1990. – 27 с.
28. Мак Нейр, Г. Введение в газовую хроматографию / Г. Мак Нейр, Э. Бонелли. – М.: Мир, 1970.
29. Митрук, Б. М. Применение газовой хроматографии в микробиологии и медицине / Б. М. Митрук. – М.: Медицина, 1978. – 608 с.
30. Морозов, В. И. Киотский протокол и предложения по позиции МПР России / В. И. Морозов // Использование и охрана природных ресурсов в России. – 2002. – № 4. – С. 87–91.
31. Пери, С. Практическое руководство по жидкостной хроматографии / С. Перри, Р. Амос, П. Брюер. – М.: Мир, 1974. – 260 с.
32. Пецев, Н. Справочник по газовой хроматографии / Н. Пецев, Н. Коцев. – М.: Мир, 1987. – 260 с.
33. Приготовление капиллярных колонок для газожидкостной хроматографии: методические указания к выполнению лабораторных работ. – Томск : Изд-во Том. политехн. ин-та, 1988. – 12 с.
34. Рамочная конвенция ООН об изменении климата: [сайт]. URL: http://unfccc.int/essential_background/feeling_the_heat/items/2913.php
35. Руководство по газовой хроматографии / Под ред. А. А. Жуховицкого. – М.: Мир, 1989. – 503 с.
36. Смагин, А. В. Газовая фаза почвы / А. В. Смагин. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 301 с.
37. Столяров, Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Виттенберг. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.
38. Хроматографический анализ окружающей среды / Под ред. В. Г. Березкина. – М.: Химия, 1979. – 608 с.
39. Шингляр, М. Газовая хроматография в практике / М. Шингляр. – М.: Химия, 1964.
40. Aselmann, I. Global distribution of natural freshwater wetlands and rice paddies, their net primary productivity, seasonality and possible

- methane emissions / I. Aselmann, P. J. Crutzen. Atmos. Chem, 1989. – P. 273.
41. Brown, D. A. Gas production from an ombotrophic bog – effect of climate change on microbial ecology / D. A. Brown // Clim. Change. – 1998. – Vol. 40. – № 2. – P. 277–284.
 42. Ferry, J. G. Methanogenesis / J. G. Ferry. – New York, London, 1993. – P. 536.
 43. Fourier, J. Memoir on the temperature of the Earth and other planets of Space Section 97-125 Memoirs of the Royal Academy of Sciences Institute of France / J. Fourier. – Paris, Didot. – 1827. – T. VII. – P. 570– 604.

Е. А. ЛАКТИОНОВА, В. В. САВЕЛЬЕВ, М. А. СЕРГЕЕВА

**ФИЗИКОХИМИЯ И БИОЛОГИЯ ТОРФА:
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ
(CO₂, CH₄, N₂O) В ТОРФАХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

ПРАКТИКУМ ПО ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Учебно-методическое пособие

Издательство Томского ЦНТИ. Лиц. ИД № 05060 от 14.06.2001 г.
Отпечатано в Томском ЦНТИ. Лиц. ПД № 12-0084 от 16.04.2001 г.
Подписано в печать 28.07.2011 г. Заказ № 745. Тираж 100 экз.
Россия, 634021, г. Томск, пр. Фрунзе, 115/3.