

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.544.3

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12573

Разработка аналитического комплекса на основе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов

Владимир Игоревич Платонов[✉], Игорь Артемьевич Платонов,
Людмила Владимировна Орлова, Светлана Александровна Платонова,
Ирина Николаевна Колесниченко, Артур Васильевич Сакс

Самарский национальный исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия,
rovvv@yandex.ru[✉]

Аннотация. Исследована эмиссия парникового газа CO₂ на 3 тестовых сельскохозяйственных делянках с использованием специально разработанного мобильного аналитического комплекса на базе портативного хроматографа “ПИА” производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара. Предложено использование двух модульной газохроматографической системы с планарными микрофлюидными хроматографическими колонками на основе сорбента Porapak N. Пробоотбор проводился методом закрытой динамической камеры. Показано, что максимальная эмиссия углекислого газа наблюдалась на контрольном поле без внесения удобрений (158.609 мг C/м²·час) по сравнению с удобренными делянками. Эти данные могут свидетельствовать о максимальном эффекте от внесения удобрений. Также показано, что эмиссия CO₂ уменьшается в большей степени при внесении удобрений под дискование. Использование разработанного портативного аналитического комплекса для измерения эмиссии CO₂ в полевых условиях существенно уменьшает время анализа, делает процесс измерения менее трудоемким и является экономически выгодным вариантом для мониторинга эмиссии парниковых газов.

Ключевые слова: микрофлюидные системы, газовая хроматография, парниковые газы, эмиссия, оксид углерода (IV).

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект FSSS-2024-0022 (регистрационный номер: 1023112900147-4 от 31.01.24).

Для цитирования: Платонов В.И., Платонов И.А., Орлова Л.В., Платонова С.А., Колесниченко И.Н., Сакс А.В. Разработка аналитического комплекса на основе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 6. С. 956-964. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12573>

Original article

Development of an analytical complex based on the portable chromatograph “PIA” for studying greenhouse gas emissions

Vladimir I. Platonov[✉], Igor A. Platonov, Lyudmila V. Orlova, Svetlana A. Platonova,
Irina N. Kolesnichenko, Arthur V. Saks

Samara National Research University, Samara, Russian Federation, rovvv@yandex.ru[✉]

Abstract. The emission of the greenhouse gas CO₂ was studied on 3 test agricultural plots using a specially developed mobile analytical complex based on a portable chromatograph “PIA” produced by NPF MEMS LLC, Samara. The use of two modular gas chromatographic systems with planar microfluidic chromatographic columns based on Porapak N sorbent is proposed. Sampling was carried out using the closed dynamic chamber method. It was shown that the maximum carbon dioxide emission was observed in the control field without fertilizer application (158.609 mg C/m² h) compared to fertilized plots. These data may indicate the maximum

effect of fertilizing. It has also been shown that CO₂ emissions are reduced to a greater extent when fertilizers are applied under disking. The use of the developed portable analytical complex for measuring CO₂ emissions in the field significantly reduces analysis time, makes the measurement process less labor-intensive, and is a cost-effective option for monitoring greenhouse gas emissions.

Keywords: microfluidic systems, gas chromatography, greenhouse gases, emissions, methane, carbon dioxide.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, project FSSS-2024-0022 (registration number: 1023112900147-4 dated 31.01.24).

For citation: Platonov V.I., Platonov I.A., Orlova L.V., Platonova S.A., Kolesnichenko I.N., Saks A.V. Development of an analytical complex based on the portable chromatograph "PIA" for studying greenhouse gas emissions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(6): 956-964. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12573>

Введение

Парниковые газы (ПГ) составляют малую долю атмосферы, но при этом изменение содержания ПГ в атмосфере существенно влияет на температуру земной поверхности [1]. Поэтому изучение способов измерения и управления накоплением парниковых газов может способствовать стабилизации климата [2].

Эмиссия парниковых газов, в том числе CO₂, из различных типов почв и экосистем изучается уже несколько десятилетий, но эта область исследований продолжает оставаться актуальной в связи с важностью почвы как регулятора содержания газов в тропосфере [3]. Тип почвы и растительности, а также направление и интенсивность антропогенного воздействия являются одними из основных факторов, определяющих пространственную изменчивость потоков газов из почв [4, 5, 6]. Сельскохозяйственная деятельность является одним из самых мощных антропогенных источников CO₂ для атмосферы. Поэтому возникает необходимость разработки стратегии измерения и снижения эмиссии парниковых газов в результате сельскохозяйственного землепользования. Для сохранения органического вещества в почве в сельском хозяйстве используют различные удобрения [7]. Накопление гумуса происходит более интенсивно при комбинировании внутрипочвенного внесения гранулированных удобрений на границу пахотного и подпахотного горизонтов, а жидких – на глубину корнеобитаемого слоя почвы [8]. По мнению многих специалистов в качестве

минерального удобрения в сельском хозяйстве можно использовать карбамид, который является одним из универсальных и надежных видов удобрений. Карбамид широко используется в сельском хозяйстве и подходит для различных видов культур. К преимуществам карбамида относятся концентрация азота в составе (46%), безопасность, хорошее взаимодействие с кислыми почвами, быстрая усвояемость растениями, пролонгированный эффект от подкормки. В связи с этим все исследования по данной проблеме являются актуальными и имеют большую практическую значимость [9].

Как правило, для оценки эмиссии парниковых газов проводят отбор проб из паровой фазы с использованием метода статической закрытой камеры. Затем пробы герметизируют и транспортируют в лабораторию для анализа [3]. Это является довольно трудоемким и длительным процессом. Когда как разработка и применение портативных комплексов позволяет сократить время анализа и измерять газовые потоки непосредственно в полевых условиях (*in situ*), что в свою очередь способствует снижению погрешностей эксперимента и экономически облегчает мониторинг эмиссии парниковых газов.

Поэтому целью данной работы являлась разработка аналитического комплекса на базе портативного хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара для исследования эмиссии парниковых газов при внесении минеральных удобрений карбамида

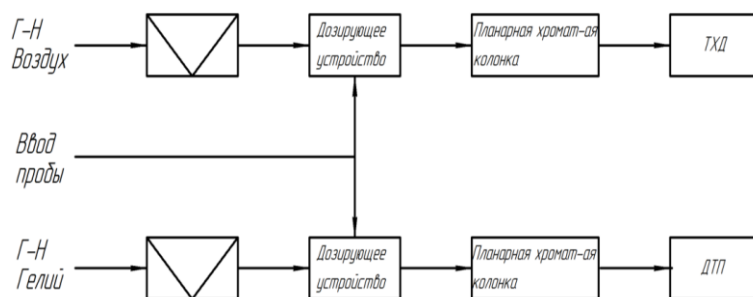


Рис. 1. Схема портативного газового хроматографа «ПИА»

Fig. 1. Diagram of the portable gas chromatograph "PIA"



Рис. 2. Мобильный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара.

Fig. 2. Mobile analytical complex based on the portable chromatograph "PIA" manufactured by NPF MEMS LLC, Samara

марки Б на фоне NPKS 8:20:30:3 под дискование и после посева, а также оценка агрономической эффективности удобрения.

Экспериментальная часть

Измерение эмиссии для выявления агроэкологической эффективности применения удобрения на посевах яровой пшеницы осуществляли с помощью разработанного аналитического комплекса на базе портативного двухмодульного газового хроматографа «ПИА» производства ООО «НПФ МЭМС», г. Самара на площадке тестового полигона ФГБОУ ВО «Самарский аграрный университет» Кинельского района Самарской области. Конфигурация газового хроматографа ПИА (рис. 1-2):

Первый модуль: газ-носитель – гелий; планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 метра

сечением 1×1 мм; сорбент Porapak N; детектор по теплопроводности (ДТП).

Второй модуль: газ-носитель – воздух; планарная микрофлюидная хроматографическая колонка длиной канала 2 метра сечением 1×1 мм; сорбент Porapak N; термохимический детектор (ТХД).

Для проведения калибровок средств измерений, а также контроля метрологических характеристик был использован ГСО 10606-2015. Для проведения эксперимента на газохроматографическом оборудовании были построены градуировочные зависимости. Для этого были использованы поверочные газовые смеси ПГС CO₂ в гелии с концентрацией 508 ppm.

На рис. 3 представлена типовая хроматограмма ПГС углекислого газа, полученная на микрофлюидной колонке, заполненной Porapak N с использованием

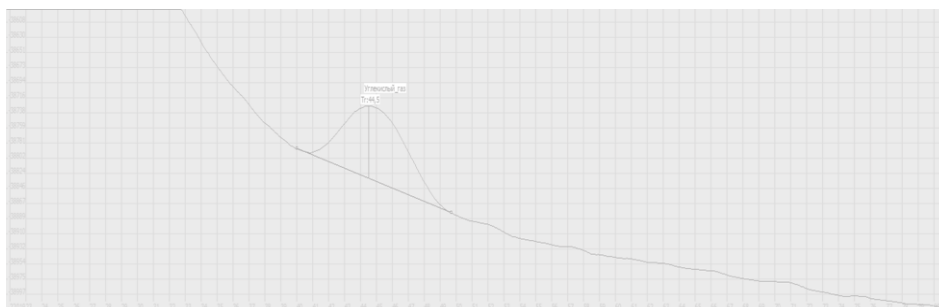


Рис. 3. Хроматограмма, полученная при анализе ПГС углекислого газа (концентрация 50 ppm). Хроматографическая колонка сечением 1x1 мм, длиной 2 м, заполненная Porapak N с зернением 80/100 меш; температурный режим термостата колонок - изотермический; рабочая температура термостата колонок 70-90°C; тип газа-носителя – гелий ($\geq 99.99\%$); расход газа-носителя 10-12 см³/мин; тип детектора – ДТП; объем дозы 300 мкл; время анализа 2 мин.

Fig. 3. Chromatogram obtained during the analysis of GHS of carbon dioxide (concentration of 50 ppm). Chromatographic column with a cross-section of 1x1 mm, 2 m long, filled with Porapak N with a grain size of 80/100 mesh; the temperature regime of the column thermostat is isothermal; the operating temperature of the column thermostat is 70-90°C; the type of carrier gas is helium ($\geq 99.99\%$); the flow rate of the carrier gas is 10-12 cm³/min; the type of detector – Traffic accident; dose volume 300 μ l; analysis time 2 min.

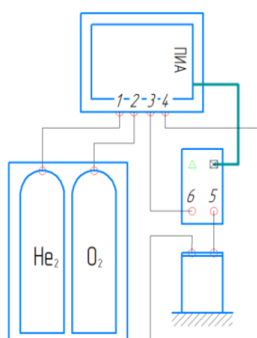


Рис. 4. Внешняя газовая схема аналитического комплекса 1 – вход Г-Н Гелий; 2 – вход Г-Н Кислород; 3 – вход пробы в хроматограф из компрессора; 4 – выход пробы из хроматографа в камеру; 5 – вход в компрессор (отбор пробы из камеры); 6 – выход из компрессора (ввод пробы в хроматограф).

Fig. 4. External gas diagram of the analytical complex 1 – Mr. Helium inlet; 2 – Mr. Oxygen inlet; 3 – sample inlet to the chromatograph from the compressor; 4 – sample outlet from the chromatograph to the chamber; 5 – compressor inlet (sampling from the chamber); 6 – compressor outlet (entering the sample into the chromatograph).

разработанного аналитического комплекса на базе портативного газового хроматографа «ПИА».

Расчет скорости выделения парникового газа из почвы основан на использовании уравнения Менделеева-Клапейрона [10]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}}^* = \frac{0.001 \cdot V \cdot \Delta C}{0.0821 \cdot (273 + T)}, \quad (1)$$

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}^*$ – величина эмиссии измеряемого газа за все время экспозиции,

мкмоль С; V – объем камеры, см³; ΔC – изменение концентрации в камере за время экспозиции, ppm; T – средняя температура воздуха в камере во время измерений, °C.

При этом необходимо учитывать, что в объем камеры входит как собственно измеряемый объем воздуха в изоляторе между крышкой и поверхностью почвы, так и объем измерительной системы,

Таблица 1. Название опытов, реализованных на полях и маркировка полей.

Table 1. The name of the experiments implemented in the fields and the marking of the fields.

Опыт	Маркировка
1	Карбамид Б под дискование
2	Карбамид Б после посева
3	Контроль (без удобрений)

включая шланги, микропомпу и камеру с сенсором. Для пересчета эмиссии газа в общепринятые единицы измерения ($\text{гС/м}^2 \cdot \text{час}$) применяется формула [11]:

$$\text{ЭМ}_{\text{газ}} = \frac{12 \cdot 6 \cdot \text{ЭМ}_{\text{газ}}^*}{10 \cdot \tau \cdot S}, \quad (2)$$

где $\text{ЭМ}_{\text{газ}}$ – величина эмиссии измеряемого газа из почвы, $\text{г С/ м}^2 \cdot \text{час}$; τ – время экспозиции, мин; S – площадь основания камеры, см^2 .

Пробоотбор проводился методом закрытой динамической камеры, которые были установлены на выбранном участке ровной местности для каждого исследуемого поля. Из каждой камеры в равные промежутки времени газ автоматически откачивался внешним компрессором под управлением программного обеспечения хроматографа, и подавался на ввод пробы непосредственно в хроматограф. Выход пробы из хроматографа был направлен обратно в динамическую камеру, образуя тем самым закрытую циклическую систему. Газовая схема по отбору газовых проб представлена на рисунке 4.

Исследования проводились на трех тестовых полях с 13.05 (возможность начала проведения эксперимента) по 21.08 (уборка урожая). Название опытов, реализованных на полях, и маркировка полей представлена в таблице 1.

В качестве фона применена следующая система питания: непосредственно с посевом внесли NPKS 8:20:30:3, доза 150 кг/га . Повторность закладки опытных вариантов – однократная. Площадь одного варианта – 1 га.

Количество удобрений (АО «ОХК «Уралхим»), необходимых для проведения работ: 1. Карбамид – 300 кг ; 2. NPKS 8:20:30:3 – 300 кг

Газохроматографические измерения содержания CO_2 в газовой фазе проводили не менее 5 раз, относительное СКО не превышало 3%. Климатические данные (максимальная и минимальная температура воздуха, количество осадков) были взяты из базы данных по метеостанции г. Самара.

Обсуждение результатов

В таблице 2 представлены значения эмиссии определяемого газа (CO_2) по датам измерения. Из данных таблицы 2 следует, что эмиссия CO_2 (рис. 5) на участках, где применялись удобрения, как правило, была ниже. Резкое повышение эмиссии парниковых газов на полученных зависимостях для всех делянок связано с большим количеством осадков, наблюдаемых накануне измерений (рис. 6), а также положительно коррелирует с температурой воздуха (рис. 7). Коэффициент корреляции (R^2) значений эмиссии с влажностью почвы составил 0.61, с температурой воздуха $R^2=0.47$ для контрольного поля. Влажность почвы является наиболее важным фактором, определяющим величину эмиссии парниковых газов из почвы, поскольку этот показатель контролирует микробную активность. Осадки после периодов засухи вызывают пульсирующий эффект и эмиссия парниковых газов значительно увеличивается, а затем возвращается к фоновым уровням в течение нескольких дней [12]. Данный эффект (эффект Берча) объясняется возобновлением минерализации для метаболизма реактивированных микробов. Наблюдаемое явление уменьшается с увеличением частоты влажно-сухих циклов.

Таблица 2. Значения эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) по датам измерения.

Table 2. CO₂ emission values (mg C/m²·h) by measurement dates.

Опыт	Дата анализа							
	13.05.24	28.05.24	11.06.24	25.06.24	12.07.24	26.07.24	07.08.24	21.08.24
1	7.456	5.986	30.403	10.370	11.106	14.194	16.055	18.252
2	8.070	4.558	31.249	15.658	17.363	20.053	16.971	12.215
3	8.488	7.440	47.179	15.252	21.214	24.730	18.725	15.581

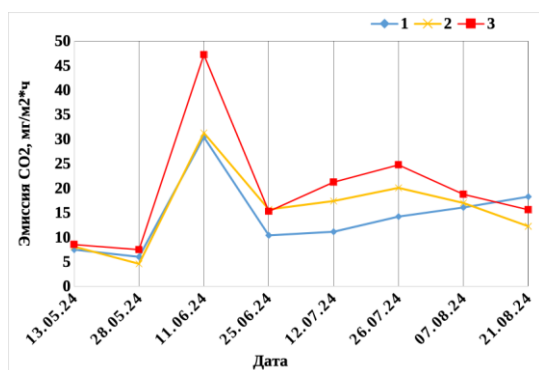


Рис. 5. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на исследуемых полях по датам измерения: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений).

Fig. 5. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the studied fields according to the measurement data: 1 – Carbamide B under cultivation, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers).

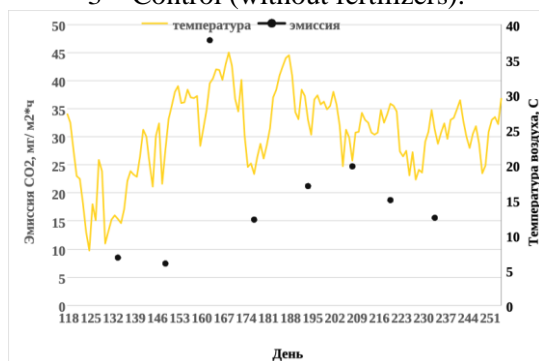


Рис. 7. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на контрольном поле и максимальной температуры воздуха в исследуемый период

Fig. 7. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the control field and the maximum air temperature during the study period

Как видно из рисунка 5, несмотря на разные значения эмиссии, общий характер зависимости интенсивности эмиссии от времени проведения измерений схожий.

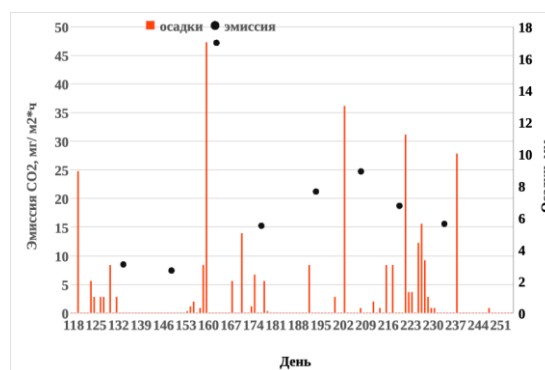


Рис. 6. Динамика эмиссии CO₂ (мг С/м²·час) на контрольном поле и осадков в исследуемый период

Fig. 6. Dynamics of CO₂ emissions (mg C/m²·hour) in the control field and precipitation during the study period

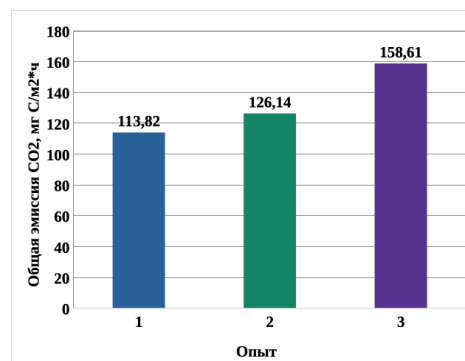


Рис. 8. Суммарная эмиссия CO₂ (мг С/м²·час) на исследуемых полях: 1 – Карбамид Б под дискование, 2 – Карбамид Б после посева, 3 – Контроль (без удобрений).

Fig. 8. Total CO₂ emissions (mg C/m²·h) in the studied fields: 1 – Carbamide B for disking, 2 – Carbamide B after sowing, 3 – Control (without fertilizers)

Это может указывать на то, что при разном внесении удобрений, климатические

Таблица 3. Суммарные значения эмиссии CO₂, полученные за весь изученный период.
Table 3. Total values of CO₂ emissions obtained for the entire studied period.

Опыт	Эмиссия CO ₂ , мг С/м ² ·час	Эмиссия (кг С/ день)/(кг удобрения)
1	113.822	0.091
2	126.137	0.101
3	158.609	-

условия, тип почвы и микробиологическая активность в ней являются решающими факторами почвенного дыхания.

В таблице 3 и на рисунке 8 представлены суммарные значения эмиссии парниковых газов за весь изученный период на трех тестовых полях.

Как видно из представленных в таблице 3 данных максимальное значение эмиссии углекислого газа 158.609 мг С/м²·час получено на делянке № 3 (Контроль), тогда как минимальное значение эмиссии CO₂ соответствовало делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование), что может косвенно указывать на максимальный эффект от внесения удобрений. Минимальное снижение эмиссии CO₂ составило 113.822 мг С/м²·час, что на 28.2% ниже по сравнению с контрольным полем и характеризуется 0.091 кг С в день на 1 кг удобрения. При внесении удобрения карбамид Б с посевом снижение эмиссии составило 20.5%, а выбросы CO₂ за исследуемый период соответствуют 0.101 кг С в день на 1 кг удобрения. Полученные данные показывают, что внесение удобрений под дискование максимально снижает выделение парниковых газов.

Заключение

Таким образом, был разработан аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» для исследования эмиссии парниковых газов при внесении минеральных удобрений карбамида

марки Б на фоне NPKS 8:20:30:3 под дискование и после посева. С использованием данной портативной аналитической системы была измерена эмиссия парникового газа CO₂ на 2 сельскохозяйственных делянках с различным способом внесения удобрений и контрольном поле. Максимальная эмиссия углекислого газа наблюдалась на контрольном варианте – 158.609 мг С/(м²·час), минимальное значение эмиссии CO₂ соответствовало делянке № 1 (Карбамид Б, под дискование) – 113.822 мг С/(м²·час). Минимальное значение эмиссии углекислого газа при внесении удобрений под дискование может косвенно указывать на максимальный эффект от внесения азотного питания.

Было показано, что разработанный аналитический комплекс на базе портативного хроматографа «ПИА» может успешно применяться для измерения эмиссии CO₂ в полевых условиях, что существенно уменьшает время анализа, делает процесс измерения менее трудоемким и является экономически выгодным вариантом для мониторинга эмиссии парниковых газов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

2. Robertson G. P. Soil greenhouse gas emissions and their mitigation. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*. 2014; 185-196.

3. García-Calderón N. E., Fuentes-Romero E., Ikkonen E., Sidorova V. CO₂

Список литературы/References

1. IPCC, 2007. Available in: <https://www.ipcc.ch/> Accessed on 10.09.2024.



and CH₄ Fluxes in Wetland Ecosystems of the Mezquital Valley, Central Mexico. *Eurasian Soil Science*. 2024; 1-28. <https://doi.org/10.1134/S106422932460129X>

4. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Shilkin A.V., Popov S.Yu., Kumanyaev A.S., Lopes de Gerenyu V.O., Tel'nova N.O., Gitsarskiy M.L. The effect of tree mortality on CO₂ fluxes in an old-growth spruce forest. *Eurasian Soil Sci.* 2021; 140: 287-305. <https://doi.org/10.1007/s10342-020-01330-3>

5. Kurganova I.N., Rozanova L.N., Myakshina T.N. Monitoring of CO₂ emission from soils of different ecosystems in Southern part of Moscow region: data base analyses of long-term field observations. *Eurasian Soil Sci.* 2004; 37: 74-78.

6. Xue Y.-D., Yang P.-L., Luo Y.-P., Li Y.-K., Ren S.-M., Su Y.-P., Niu Y.-T. Characteristics and driven factors of nitrous oxide and carbon dioxide emissions in soil irrigated with treated wastewater. *J. Integr. Agric.* 2012; 11: 1354-1364. [https://doi.org/10.1016/S2095-3119\(12\)60134-8](https://doi.org/10.1016/S2095-3119(12)60134-8)

7. Zav'yalova N.E., Mitrofanova E.M., Kazakova I.V. The influence of mineral fertilizers and lime on the content of active components in the organic matter of sod-podzolic soil and the yield of spring wheat. *Achievements of science and technology AIC*. 2013; 11: 19-20.

8. Shevcov N.M. The influence of various natural and anthropogenic measures on the accumulation of carbon (and other elements of mineral nutrition of plants) in the soils of modern rainfed and irrigated agriculture. *Agricultural sciences and agro-industrial complex at the turn of the century*. 2015; 9: 27-42.

9. Troc V.B. The state and ways of rational use of soil fertility of agricultural lands of the Samara region. AIC of the Samara region: tasks and resource provision: Proc. V forum "Volga region agroseason – 2014», Samara, 2014; 25-28.

10. Karelin D.V., Zamolodchikov D.G., Kraev G.N. Methodological guide for the analysis of carbon emissions from soils of settlements in the tundra. M., Center for Problems of Ecology and Forest Productivity RAN, 2015, 64 p.

11. Kurganova I.N. Methodological guide for determining CO₂ emissions from soils in various types of ecosystems. 2nd ed. Pushchino, 2023, 79 p.

12. Fedorov Yu.A., Suhorukov V.V., Trubnik R.G. Analytical review: greenhouse gas emissions and uptake by soils. Environmental problems. *Anthropogenic transformation of the natural environment*. 2021; 7(174): 6-34.

Информация об авторах / Information about the authors

В.И. Платонов – заведующий кафедрой экологии и безопасности жизнедеятельности, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

И.А. Платонов – заведующий кафедрой химии, д.т.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

Л.В. Орлова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.э.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

С.А. Платонова – с.н.с. НИЛ климатических исследований, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

V.I. Platonov – Ph.D. (chemistry), head of the Department of Ecology and Life Safety, Samara National Research University, Samara, Russian Federation, e-mail: rovvv@yandex.ru

I.A. Platonov – prof., grand Ph.D (technics), head of Department of Chemistry, Samara National Research University Samara, Russian Federation

L.V. Orlova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation

S.A. Platonova – senior researcher, Laboratory of Climatic Research, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation



И.Н. Колесниченко – доцент химии, к.х.н., Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

А.В. Сакс – лаборант-исследователь НИЛ климатических исследований Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия

I.N. Kolesnichenko – Associate Professor of Chemistry, Ph.D., Samara National Research University Samara, Russian Federation

A.V. Sax – laboratory assistant-researcher, Laboratory of Climatic Research, Samara National Research University Samara, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 05.11.2024; одобрена после рецензирования 27.11.2024; принята к публикации 04.12.2024.

The article was submitted 05.11.2024; approved after reviewing 27.11.2024; accepted for publication 04.12.2024.