

УДК 622 + 550.84.08

Статья / Article

© ПНИПУ / PNRPU, 2023

Методика оценки газового состава грунтов**А.Г. Пантелеймонов¹, Л.О. Лейбович¹, С.Г. Ашихмин², Г.М. Батракова²**¹ООО НИПППД «НЕДРА» (Россия, 614064, г. Пермь, ул. Льва Шатрова, 13а)²Пермский национальный исследовательский политехнический университет (Россия, 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29)**Methodology for Assessing the Gas Composition of Soils****Aleksandr G. Panteleimonov¹, Larisa O. Leibovich¹, Sergey G. Ashikhmin², Galina M. Batrakova²**¹LLC NIPPPPD "NEDRA" (13a, Lev Shatrova St. Perm, 614064, Russian Federation)²Perm National Research Polytechnic University (29 Komsomolskiy av., Perm, 614990, Russian Federation)

Получена / Received: 19.12.2022. Принята / Accepted: 31.05.2023. Опубликовано / Published: 22.03.2024

Ключевые слова:

газогеохимические исследования, грунтовый воздух, грунты, почва, метан, углекислый газ, кислород, водород, пробоотборное оборудование, газоанализатор, методика, отбор проб, анализ, инженерно-экологические изыскания, результат измерений, показатели точности.

Предметом настоящей работы является разработка методики проведения исследований концентрации метана, углекислого газа, кислорода и водорода в почвах и грунтах на участках предстоящей застройки.

Разрабатываемая методика после ее аттестации в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 может применяться на участках предстоящей застройки при проведении инженерных изысканий, с последующим принятием проектных решений, основанных на результатах измерений.

Целью настоящей работы является разработка и экспериментальные исследования в лабораторных условиях методики обследования участка проведения работ.

Основными задачами, решаемыми при разработке методики, являются: анализ архивных и фондовых материалов, нормативно-технической документации, опубликованных работ; разработка и изготовление пробоотборного оборудования; разработка «Методики выполнения измерений объемных долей диоксида углерода, метана, кислорода и водорода в грунтовом воздухе с использованием портативных газоанализаторов» в соответствии с приложением «Б» к ГОСТ Р 8.563-2009; постановка и проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях.

Результаты исследования:

- разработано оборудование, необходимое для выполнения отбора проб грунтового воздуха: пробоотборный шуп с регулируемой глубиной отбора проб и насос-накопитель, позволяющий отбирать пробу с глубины, накапливать ее в камере, передавать пробу на газоанализатор, с возможностью «закольцовывания» потока воздуха и подачи воздуха на газоанализаторы не имеющие встроенного насоса;
- разработан проект методики «Методика выполнения измерений объемных долей диоксида углерода, метана, кислорода и водорода в грунтовом воздухе с использованием портативных газоанализаторов»;
- в лабораторных условиях проведена экспериментальная оценка показателей качества методики (повторяемость и внутрिलाбораторная прецизионность);
- сделаны выводы о необходимости проведения аттестации методики на соответствие ГОСТ Р 8.563-2009 с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) в виде баллонов, содержащих чистые газы либо газовые смеси с известной концентрацией газов.

Keywords:

gas geochemical studies, soil air, soils, methane, carbon dioxide, oxygen, hydrogen, sampling equipment, gas analyzer, methodology, sampling, analysis, engineering and environmental surveys, measurement results, accuracy indicators.

The subject of this work is the development of a methodology for conducting research on the concentrations of methane, carbon dioxide, oxygen and hydrogen in soils and soils in areas of upcoming construction.

The developed methodology, after its certification in accordance with GOST R 8.563-2009, can be used in areas of upcoming construction during engineering surveys, with subsequent adoption of design decisions based on the measurement results.

The purpose of this work is the development and experimental research in laboratory conditions of a methodology for examining a work site.

The main tasks are: analysis of archival and stock materials, normative and technical documentation, published works; development and production of sampling equipment; development of "Methods for measuring the volume fractions of carbon dioxide, methane, oxygen and hydrogen in soil air using portable gas analyzers" in accordance with Appendix B to GOST R 8.563-2009; setting up and conducting experimental studies in laboratory conditions.

Research results:

- the equipment necessary for sampling ground air: a sampling probe with an adjustable sampling depth and a storage pump that allows you to take a sample from depth, accumulate it in a chamber, transfer the sample to a gas analyzer, with the ability to "loop" the air flow and supply air to gas analyzers without a built-in pump;
- a draft methodology "Methodology for measuring the volume fractions of carbon dioxide, methane, oxygen and hydrogen in soil air using portable gas analyzers";
- an experimental assessment of the method quality indicators (repeatability and intra-laboratory precision) in laboratory conditions;
- conclusions about the need to certify the methodology for compliance with GOST R 8.563-2009 using state standard samples (SSO) in the form of cylinders containing pure gases or gas mixtures with a known concentration of gases.

© Пантелеймонов Александр Геннадьевич (ORCID: 0009-0000-8142-1912) – заведующий лабораторией, менеджер по качеству (тел. +007 (912) 599 03 63, e-mail: Panteleyalexan@ Rambler.ru). Контактное лицо для переписки.

© Лейбович Лариса Олеговна – кандидат технических наук, директор департамента экологии (тел.: +007 (912) 493 19 39, e-mail: Leibovich@nedra.perm.ru).

© Ашихмин Сергей Геннадьевич (ORCID: 0000-0001-7850-3415) – доктор технических наук, профессор кафедры «Маркшейдерское дело, геодезия и геоинформационные системы» (тел.: +007 (342) 219 84 22, e-mail: A_s_g_perm@mail.ru).

© Галина Михайловна Батракова (ORCID: 0000-0002-4549-517X) – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры охраны окружающей среды (тел.: +007 (912) 787 10 45, e-mail: GMBatrkova@mail.ru).

© Aleksandr G. Panteleimonov (ORCID: 0009-0000-8142-1912) – Head of the Laboratory - Quality Manager (tel. +007 (912) 599 03 63, e-mail: Panteleyalexan@ Rambler.ru). The contact person for correspondence.

© Larisa O. Leibovich (Author ID in Scopus: 55936178300) – PhD in Engineering, Director of the Department of Ecology (tel.: +007 (912) 493 19 39, e-mail: Leibovich@nedra.perm.ru).

© Sergey G. Ashikhmin (Author ID in Scopus: 6603057955, ORCID: 0000-0001-7850-3415) – Doctor in Engineering, Professor at the Department of Mine Surveying, Geodesy and Geoinformation Systems (tel.: +007 (342) 219 84 22, e-mail: A_s_g_perm@mail.ru).

© Galina M. Batrakova (Author ID in Scopus: 55863441800, ORCID: 0000-0002-4549-517X) – Doctor of Engineering, Associate Professor, Professor at the Department of Environmental Protection (tel.: +007 (912) 787 10 45, e-mail: GMBatrkova@mail.ru).

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом:

Методика оценки газового состава грунтов / А.Г. Пантелеймонов, Л.О. Лейбович, С.Г. Ашихмин, Г.М. Батракова // Недропользование. – 2023. – Т.23, №2. – С.93-100. DOI: 10.15593/2712-8008/2023.2.6

Please cite this article in English as:

Panteleimonov A.G., Leibovich L.O., Ashikhmin S.G., Batrakova G.M. Methodology for Assessing the Gas Composition of Soils. *Perm Journal of Petroleum and Mining Engineering*, 2023, vol.23, no.2, pp.93-100. DOI: 10.15593/2712-8008/2023.2.6

Введение

Воздух является неотъемлемой составляющей почв и грунтов. Состав грунтового воздуха может существенно отличаться. Специфические грунты, такие как торфяные, насыпные с высоким содержанием бытового мусора, содержат в значительном количестве такие газы, как метан, углекислый газ. На промышленно развитых территориях в грунтах возможно наличие предельных и непредельных, полициклических углеводородных газов. Основным фактором, объединяющим данные грунты, является высокая степень взрывоопасности при проведении огневых работ, поступление углекислого газа в подвалы зданий может привести к последствиям для здоровья человека [1–4].

Основным природным источником биогаза являются почвы. Большая часть углекислого газа (до 2/3) в почве образуется в результате деятельности аэробных микроорганизмов, остальная часть образуется в результате деятельности корней растений. Остальные источники поступления диоксида углерода из почвы в атмосферу незначительны. Большая часть образующегося в почве диоксида углерода поступает в атмосферу [5–11].

Метан (CH₄) в почвах образуется в результате так называемого метанового брожения: разложение органического вещества в анаэробных условиях. В бескислородной среде бактерии образуют сложную трофическую систему, когда одни организмы используют продукты обмена других. При этом бактерии имеют узкую специализацию в отношении числа используемых веществ: одни виды бактерий продуцируют органические кислоты и водород, а другие восстанавливают их до метана. [5–11].

В 2021 г. был утвержден и введен в действие СП 502.1325800.2021 «Инженерно-экологические изыскания для строительства» [12, 13]. Согласно п. 5.18.4, 5.18.7 данного документа отбор и анализ проб грунтового воздуха должны выполняться по аттестованным методикам и быть аккредитованными в установленном порядке лабораториями.

В соответствии с реестром аттестованных методик (методов) измерений (ФГИС «Аршин») [14, 15] представленными на сайте: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>, в настоящий момент в Российской Федерации отсутствует единая аттестованная методика, описывающая правила обследования грунтов по газовой составляющей. В связи с этим возможны ошибки при проектировании зданий и сооружений, вследствие чего могут возникнуть вышеупомянутые неблагоприятные последствия.

Анализ архивных и фондовых материалов, нормативно-технической документации, опубликованных работ

Газогеохимические исследования проводятся в два этапа: исследования с целью выяснения газогеохимического загрязнения территории и выделения аномальных газогенерирующих участков на территории изысканий; исследования непосредственно на газогенерирующих участках, уточнение их границ и зональности газогенерации по глубине. При проведении газогеохимических исследований проводятся следующие полевые работы: различные виды поверхностных газовых съемок (шпуровая, эмиссионная), сопровождающиеся отбором проб грунтового воздуха и воздуха приземной атмосферы; скважинные газогеохимические исследования с послойным отбором проб грунтового воздуха, грунтов, подземных вод [16].

Анализ опубликованных работ показал, что измерения проводят по сетке, при этом ее шаг варьируется от 20 до 50 м, а пробы отбираются с глубины 0,8 м и глубже [16–26]. Способов отбора проб авторы, как правило, не приводят. При этом отбор пробы является наиболее важным этапом в газогеохимических исследованиях, что подтверждается нашими экспериментальными исследованиями: при отборе пробы газоанализатором непосредственно из скважины показания прибора растут до определенной величины, после чего концентрация газа резко снижается, по-видимому, в связи с притоком в скважину атмосферного воздуха. Следовательно, достоверно определить концентрацию газа в грунтовом воздухе без специализированного пробоотборного оборудования не представлялось возможным.

Оборудование для отбора проб грунтового воздуха на территории Российской Федерации не производится.

Для проведения анализа отобранной пробы нами рассматривались портативные газоанализаторы, предназначенные для проведения измерений диоксида углерода и метана. На территории РФ данное оборудование представлено в большом количестве. Нами рассматривались приборы, обеспечивающие проведение измерений в диапазоне, указанном в табл. 5.5. СП 502.1325800.2021 [12].

Разработка «Методики выполнения измерений объемных долей диоксида углерода, метана, кислорода и водорода в грунтовом воздухе с использованием портативных газоанализаторов»

Согласно приложению «Б» ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений» [27] документ на методику измерений должен содержать:

- 1) вводную часть;
- 2) требования к показателям точности измерений;
- 3) требования к средствам измерения, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам;
- 4) метод (методы) измерений;
- 5) требования безопасности, охраны окружающей среды;
- 6) требования к квалификации операторов;
- 7) требования к условиям измерений;
- 8) подготовка к выполнению измерений, в том числе требования отбору проб;
- 9) порядок выполнения измерений;
- 10) обработка результатов измерений;
- 11) оформление результатов измерений;
- 12) контроль точности результатов измерений.

Вводная часть. Во вводной части методики указывается назначение методики и область ее применения. Таким образом, в данном разделе содержатся сведения о том, какой объект подлежит исследованиям и где применяется данная методика. Очевидно, что объектом исследования в данном случае является грунтовой воздух. Места проведения работ указываются в тексте методики в соответствии с п. 5.18. СП.502.1325800.2021 [12], а именно грунтовой воздух:

- почв;
- насыпных грунтов с примесью строительного мусора;
- свалок;
- полигонов твердых коммунальных и промышленных отходов.
- природных органоминеральных и органических грунтов.

Также во вводной части методики указываются диапазоны измерений и единицы измерений.

Нормативные ссылки. Данный раздел не предусмотрен требованиями приложения «Б» к ГОСТ 8.563-2009 [27],

однако он присутствует в большинстве методик измерений. В этом разделе указываются документы, устанавливающие требования к объекту исследований, требования к оборудованию, требования к безопасности и охраны окружающей среды и т.п.

Требования к показателям точности измерений. В данном разделе методики устанавливаются требования к показателям точности измерений [28–30], а именно:

1) показатель повторяемости – значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости;

2) показатель внутрилабораторной прецизионности – значение неопределенности или приписанной характеристики случайной погрешности результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности;

3) показатель правильности – значение неопределенности смещения или приписанной характеристики систематической погрешности, полученное на основе результатов измерений разных лабораторий;

4) показатель точности – значение неопределенности или характеристики погрешности, установленное для любого результата анализа, полученного при соблюдении требований и правил данной методики.

Эти показатели оцениваются при аттестации методики с участием нескольких лабораторий. На начальной стадии разработки методики данные показатели, как правило, оказываются недостоверными.

Требования к средствам измерения, вспомогательным устройствам, материалам, реактивам. В разделе описывается все необходимое для проведения работ по методике оборудование и его технические характеристики. Подбор оборудования и материалов является важнейшим этапом разработки методики выполнения измерений, так как его характеристики существенно влияют на качество и достоверность результатов анализа.

Для реализации разрабатываемой методики необходимо оборудование для:

- отбора проб грунтового воздуха;
- газоаналитическое оборудование;
- материалы и реактивы, используемые для реализации разрабатываемой методики.

В связи с отсутствием производимого в РФ пробоотборного оборудования было принято решение о самостоятельной разработке устройства для отбора проб грунтового воздуха.

Нами был изготовлен гибкий пробоотборный зонд с устанавливаемой на нем заглушкой для изоляции скважины. Схема пробоотборного зонда представлена на рис. 1.

С целью подъема газа с глубины и отбора пробы нами было принято решение произвести самостоятельную разработку насоса, совмещенного с накопительной камерой. В результате был разработан электрический насос, совмещенный с накопительной камерой и возможностью «закольцовывания» при проведении анализа пробы, что позволяет значительно снизить объем пробы грунтового воздуха. Схема насоса-накопителя представлена на рис. 2.

Газоаналитическое оборудование подбиралось в соответствии с требованиями СП 502.1325800.2021 «Инженерно-экологические изыскания для строительства» [12]. Диапазон измерений газоанализаторов согласно табл. 5.5 вышеназванного документа должен быть:

- по метану и диоксид углерода – от менее 0,1 до свыше 5,0 % об. доли;
- по водороду – от менее 0,1 до 4,0 % об. доли;
- по кислороду – от менее 18,0 %.

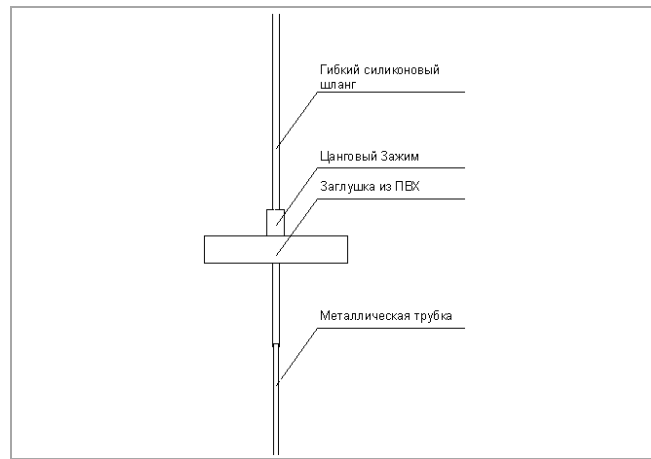


Рис. 1. Схема пробоотборного зонда

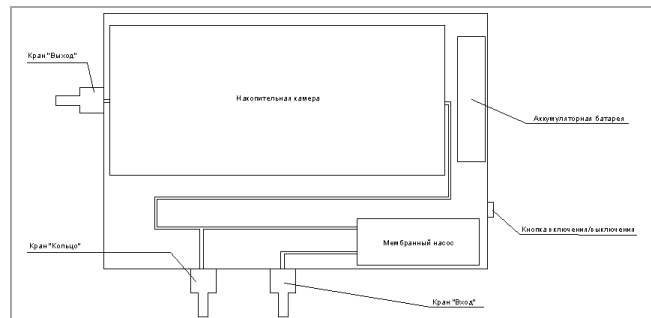


Рис. 2. Схема насоса-накопителя

Для измерений диоксида углерода и метана использовался газоанализатор «МАГ-6 П-К». Газоанализатор многокомпонентный «МАГ-6 П-К» предназначен для определения объемной доли кислорода, диоксида углерода, метана, массовой концентрации оксида углерода, аммиака, сероводорода, диоксида серы, диоксида азота [31]. Газоанализатор может применяться в различных технологических процессах в промышленности, энергетике, сельском хозяйстве и других отраслях хозяйства. Диапазон измерений и пределы допускаемой основной погрешности газоанализатора представлены в табл. 1.

Для измерений метана, кислорода и водорода использовались газоанализатор «Сенсон-М» [32]. Газоанализатор «Сенсон-М» предназначен для мониторинга атмосферного воздуха и технологических сред и имеет метрологические характеристики, представленные в табл. 2.

С целью экспериментальной проверки возможности проведения исследований были подобраны химические реактивы, при использовании которых существует возможность получить достаточно стабильные результаты измерений.

При подборе реактивов оценивались следующие факторы:

1. Доступность реактивов.
2. Возможность проведения реакции при нормальных условиях.
3. Минимизация номенклатуры реактивов.
4. Длительность реакции.

Исходя из вышеназванных факторов, были выбраны следующие химические реакции [33]:

– накопление диоксида углерода проводилось за счет взаимодействия гидрокарбоната натрия и соляной кислоты:

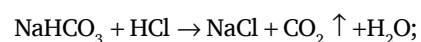


Таблица 1

Диапазоны измерений диоксида углерода и метана газоанализатором МАГ-6 П-К

Определяемый компонент	Диапазон измерений, % об. д.	Пределы допускаемой основной погрешности
Диоксид углерода	От 0,0 до 10,0	$\pm (0,1 + 0,05 \cdot C_{\text{вх}})$ % об. д.
Метан	От 0,0 до 2,0 От 2,0 до 5,0	$\pm 0,2$ % об. д. ± 10 % отн.

Таблица 2

Диапазоны измерений метана, кислорода и водорода газоанализатором «Сенсон-М»

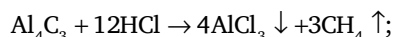
Определяемый компонент	Диапазон измерений, % об. д.	Пределы допускаемой основной относительной погрешности, %
Кислород	От 0,1 до 30,0	± 15 %
Метан	От 0,001 до 1 От 1 до 100	± 15 % ± 5 %
Водород	От 0,01 до 4,0	± 10 %

Таблица 3

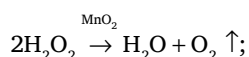
Методы измерений

Наименование вещества	Метод измерений
Диоксид углерода	Применяется как электрохимический, так и оптический
Метан	Применяется как электрохимический, так и оптический
Кислород	Электрохимический
Водород	Электрохимический

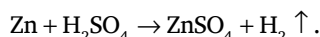
– накопление метана происходило за счет реакции соляной кислоты и карбида алюминия:



– накопление кислорода происходило за счет реакции разложения перекиси водорода:



– накопление водорода происходило за счет реакции серной кислоты и цинка:



Метод (методы) измерений. В данном разделе указываются методы, применяемые при проведении исследований. В связи с использованием газоаналитического оборудование метод измерений при выполнении работ по разрабатываемой методике зависит от типа установленного в приборе датчика [31, 32]. В табл. 3 представлены применяемые методы измерений.

Требования безопасности, охраны окружающей среды. В данном разделе указываются нормативные документы, соблюдение которых приведет к безопасному для человека и окружающей среды выполнению методики. При работе с газоанализаторами выполняют требования безопасной работы с химическими реактивами по ГОСТ 12.4.021 и ГОСТ 12.4.007, электробезопасности по ГОСТ 12.1.009, пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004 [34–37].

Требования к квалификации операторов. Указываются требования к образованию операторов, требования по ознакомлению с документами, касающимися безопасного проведения работ, технической документации оборудования и т.п.

Требования к условиям измерений. В данном разделе указываются требования к условиям окружающей среды, соблюдение которых позволит качественно выполнить работы по МВИ.

Образование углекислого газа и метана в значительной степени зависит от условий окружающей среды.

Основным источником метана и углекислого газа в грунтовом воздухе являются анаэробные и аэробные бактерии. Оптимальными для микробиологической деятельности являются температуры от 30 до 40°C. При этом диапазон активности бактерий по температуре гораздо шире. Деятельность некоторых микроорганизмов не прекращается и при отрицательных температурах, при этом количество выделяемого газа значительно снижается [6–8, 38, 39]. Кроме того, выход газа значительно сокращается при промерзании грунтов.

Существенного влияния атмосферного давления и относительной влажности воздуха на деятельность микроорганизмов не выявлено. Для грунта характерны отличия в относительной влажности воздуха и давления в зависимости от изменения глубины отбора проб.

Важным условием является и глубина залегания грунтовых вод. Данный уровень является нижней границей проведения исследований.

Исходя из вышеуказанного, основными условиями проведения измерений являются:

- положительная температура воздуха;
- отсутствие промерзания грунтов;
- требования к атмосферному давлению и относительной влажности воздуха устанавливаются, исходя из технических характеристик оборудования, применяемого при проведении измерений.

Подготовка к выполнению измерений, в том числе требования к отбору проб. При подготовке к выполнению измерений необходима проверка работоспособности оборудования. К проверке оборудования относятся:

1. Проверка заряда батарей применяемого оборудования.
2. Проверка герметичности накопительной камеры насоса.
3. Проверка на отсутствие повреждений газовых трубок.
4. Проверка работоспособности газоанализаторов.

Отбор проб проводится по следующему алгоритму:

1. Разбивка сети точек проведения измерений:
 - нанесение сети точек на картографический материал;
 - отметка положения точек непосредственно на месте проведения измерений.
2. Прохождение шпуров (бурение скважин).

Шпур проходит до глубины 0,8 м, бурение скважин осуществляется и на большую глубину.

3. Установка пробоотборного оборудования. Непосредственно после окончания прохождения шпура (бурения скважин) в скважину необходимо установить пробоотборный щуп таким образом, чтобы его заглушка полностью перекрывала устье скважины.

4. Прокачка шпура (скважины). После установки пробоотборного щупа необходимо подключить к нему насос-накопитель и прокачать скважину (не менее 2 объемов скважины).

5. Отбор пробы. После прокачки шпура (скважины) необходимо наполнить накопительную камеру грунтовым воздухом.

Порядок выполнения измерений. Выполнение измерений проводится путем подачи анализируемой пробы в газоанализатор. Для этого:

- подключают газоанализатор к крану «Выход» насоса-накопителя;
- после стабилизации показаний снимают данные индицируемые на дисплее газоанализатора.

Обработка результатов измерений. За результат измерений, проведенных по разрабатываемой методике, принимается среднее арифметическое результатов двух

Таблица 4

Расчет необходимого количества реактивов и ожидаемых концентраций газа под накопительным колпаком

Молярная масса, г/моль		Использовано реактива		Ожидаемое количество полученного газа		Ожидаемый ориентировочный объем газа под колпаком после прохождения реакции, л	Ожидаемая ориентировочная объемная доля искомого газа после прохождения реакции, % об. доли
Используемого реактива	Получаемого газа	масса, г (объем, мл для перекиси водорода)	количество вещества, моль	количество вещества, моль	объем, л		
Гидрокарбонат натрия 84,007	Диоксид углерода 44,01	0,04	0,0005	0,0005	0,01	2,11	0,5
		0,40	0,0048	0,0048	0,11	2,21	4,9
		0,80	0,0095	0,0095	0,21	2,31	9,3
Карбид алюминия 143,96	Метан 16,04	0,005	0,00003	0,0001	0,002	2,102	0,11
		0,22	0,0015	0,005	0,10	2,20	4,7
		0,48	0,0033	0,010	0,22	2,32	9,7
Перекись водорода 34,02	Кислород 32	0	0	-	-	0,440	21,9
		5	0,009	0,004	0,101	0,541	25,5
		9	0,0162	0,008	0,181	0,621	28,9
Цинк 65,38	Водород 2,016	Реакция получения водорода не стабильна и зависит от многих факторов (температура, концентрация серной кислоты и т.п.). При этом представляется возможным оценить такой показатель, как повторяемость					

параллельных (два измерения на 1-й пробе) определений концентрации искомого газа X_1 и X_2 , [28–30]:

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r,$$

где r – предел повторяемости, значения которого устанавливаются при аттестации методики. Если $|X_1 - X_2| > r$, проводят еще два измерения, в соответствии с разрабатываемой методикой за результат X_{cp} принимают медиану значений $X_1 \dots X_4$.

Оформление результатов измерений. В данном разделе указываются требования к предоставлению результатов измерений в протоколах. В разрабатываемой методике результаты анализа в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta,$$

где X_{cp} – среднее арифметическое (медиана) по результатам двух (четырех) измерений объемной доли искомого газа; Δ – характеристика погрешности.

Контроль точности результатов измерений. В данном разделе описываются методы оперативного контроля проведенных измерений, а также методы контроля стабильности результатов измерений.

Методы контроля основываются на части 6 ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Использование значений точности на практике» [30].

Оперативный контроль основан на проверке приемлемости результатов измерений, алгоритм которого описан выше. Контроль стабильности результатов измерений основан на контроле внутрилабораторной прецизионности, а также показателей точности и правильности.

Остановка и проведение экспериментальных исследований в лабораторных условиях

На первом этапе нами были проведены расчеты количества (массы и объема) веществ, необходимых для создания определенной концентрации искомого

газов, исходя из объема накопительного колпака 2,1 л. Результаты расчетов представлены в табл. 4.

Следует отметить, что вышепредставленные концентрации ориентировочны и не могут быть использованы для определения показателей правильности и точности. С метрологической точки зрения для определения показателей правильности и точности необходимо использовать государственные стандартные образцы (ГСО) [40–45], для разрабатываемой методики в этом качестве предлагается использовать баллоны, заполненные чистыми газами, либо баллоны с газовыми смесями с известной концентрацией газов.

На втором этапе нами были проведены серии экспериментов по получению искомого газа без использования установки для имитации эмиссии и накопления газов.

При проведении экспериментов получение искомого газа контролировалось при помощи газоанализаторов. К входным штуцерам газоанализаторов крепился силиконовый шланг. Входное отверстие шланга располагали над посудой, используемой для проведения эксперимента. Эксперимент признавался удачным, если на дисплее газоанализатора индигировалась концентрация искомого газа выше его содержания в атмосферном воздухе.

С целью имитации эмиссии газа нами была предложена схема с установкой накопительного колпака в емкость заполненную водой. Накопительный колпак изготавливался методом 3D-печати. Схема установки представлена на рис. 3.

Емкость с жидкими реактивами устанавливалась на подставку высотой не менее 3 см.

Сухие реактивы добавлялись в емкость только после установки накопительного колпака с демонтированным накопительным стаканом. Для добавления сухих реактивов в емкость использовалась перфорированная металлическая трубка с закрытым дном.

По окончании реакции отбиралась проба воздуха из-под накопительного колпака.

Отобранную пробу подавали на газоанализатор и проводили два параллельных измерения, в качестве результата принималось среднее арифметическое двух измерений.

По окончании измерений проводилась оценка повторяемости и внутрилабораторной прецизионности.

Всего было проведено по 16 серий измерений по каждому веществу, с созданием трех различных

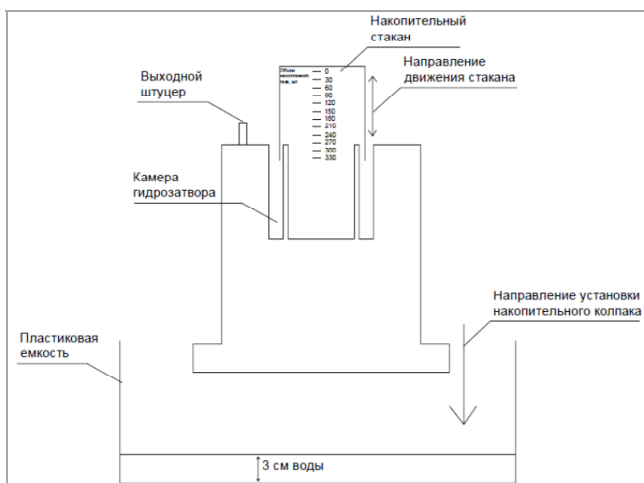


Рис. 3. Схема установки накопительного колпака

Таблица 5

Оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности методики анализа

Показатель	Концентрация	Показатель повторяемости, % об. д.	Показатель воспроизводимости, % об. д.
Диоксид углерода	0,50	0,11	0,19
	4,90	0,19	1,91
	9,30	0,11	1,07
Метан	0,11	0,03	0,03
	4,66	0,18	0,39
	9,30	0,27	1,27
Кислород	21,9	0,08	0,10
	25,5	0,14	0,42
	28,9	0,15	0,54
Водород*	–	6,79	–

Примечание: * – Оценивалось стандартное отклонение повторяемости в относительных единицах (%).

концентраций искомого газа (за исключением водорода), соответствующие представленным в табл. 5. Статистические показатели рассчитывались в соответствии с РМГ 76-2014 «Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа» и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений [29, 30]. Результаты статистической обработки полученных данных представлены в табл. 5.

Библиографический список

- Kaplan Isaac R., Sepich John E. Geochemical characterization, source, and fate of methane and hydrogen sulfide at the Belmont Learning Center, Los Angeles // *Environmental Geosciences*. – 2010. – Vol. 17, № 1. – P. 45–69. DOI: 10.1306/eg.07170909013
- Шамаев О.Е., Можарова Н.В., Кулачкова С.А. Газогеохимическое состояние и экологические функции почв полей фильтрации через 30 лет после рекультивации // *Российский журнал прикладной экологии*. – 2017. – № 2. – С. 25–30.
- Biochemical methane potential assessment of municipal solid waste generated in Asian cities: A case study of Karachi, Pakistan / I. Sohoo, M. Ritzkowski, J. Heerenklage, K. Kuchta // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 135. – Art. № 110175. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110175
- Ehhalt D.H. The atmospheric cycle of methane // *Tellus*. – 1974. – Vol. 26. – P. 58–70. DOI: 10.3402/tellusa.v26i1-2.9737
- Бабаева М.В., Харьковина М.А., Северов М.П. Опыт проведения газогеохимических исследований грунтов в основании объектов гражданского строительства // *Инженерная геология*. – 2016. – № 4. – С. 48–53.
- Смагин А.В. Газовая фаза почвы. – М.: Изд-во Московского университета, 2005. – 300 с.
- Toop E., Pattey E. Soils as sources and sinks for atmospheric methane // *Canadian Journal of Soil Science*. – 1997. – Vol. 77. – P. 167–178. DOI: 10.4141/S96-107
- Peter J. Hutchinson. The geology of landfills // *Environmental Geosciences*. – 1995. – Vol. 2, № 1. – P. 2–14.
- Carbon dioxide and methane dynamics and annual carbon balance in tundra wetland in NE Europe, Russia / J.E.P. Heikkinen, T. Virtanen, J.T. Huttunen, V. Elsakov, P.J. Martikainen // *Global Biogeochemical Cycles*. – 2002. – Vol. 16, № 4. – P. 1115. DOI: 10.1029/2002GB001930
- Кашапов Р.Ш. Эмиссия углерода углекислого газа почвенным покровом Башкортостана // *Ученые записки казанского государственного университета*. – 2008. – Т. 150, кн. 3. – С. 98–103.
- Пособие по вопросам изучения загрязненных земель и их санации / Н.Д. Сорокин, Е.Б. Королева, Е.В. Лосева, Н.В. Осинцева. – СПб.: Изд-во ООО «Ай-Пи», 2012.
- СП 502.1325800.2021. Инженерно-экологические изыскания для строительства. – М., 2021.
- СП 11-102-97. Инженерно-экологические изыскания для строительства. – М., 1997.
- Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон № 102-ФЗ от 26.06.2008. – М., 2008.
- Федеральный информационный фонд обеспечения единства измерений [Электронный ресурс]. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16> (дата обращения: 15.08.2022).

По окончании экспериментальной проверки были проанализированы полученные данные. В результате отмечено следующее:

1. Полноценное определение показателей качества методики на этом этапе невозможно. Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности рассчитаны ориентировочно.

2. Максимальный показатель повторяемости составил 0,27 % об. доли, а минимальный – 0,03 % об. доли. Данные значения устанавливаются для лаборатории с целью дальнейшего оперативного контроля качества проведенных измерений. При проведении апробации методики будут использованы максимальные значения повторяемости, полученные для каждого показателя.

3. Результаты измерений метана оказались ниже расчетных. Связано это с тем, что как минимум 10 % карбида алюминия не вступало в реакцию, кроме того поверхность раствора соляной кислоты покрывалась пленкой не позволявшей выходить остаткам газа.

Заключение

Проанализированы архивные, фондовые и опубликованные материалы, касающиеся опыта проведения газогеохимических исследований. Разработано и изготовлено оборудование, необходимое для выполнения отбора проб грунтового воздуха: пробоотборный щуп с регулируемой глубиной отбора проб и насос-накопитель, позволяющий отбирать пробу с глубины, накапливать ее в камере, передавать пробу на газоанализатор с возможностью «закольцовывания» потока воздуха и подачи воздуха на газоанализаторы, не имеющие встроенного насоса.

Разработана «Методика выполнения измерений объемных долей диоксида углерода, метана, кислорода и водорода в грунтовом воздухе с использованием портативных газоанализаторов» в соответствии с приложением «Б» ГОСТ Р 8.563-2009 «Методики (методы) измерений».

В лабораторных условиях были проведены экспериментальные исследования по разработанной методике. В результате были установлены ориентировочные показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности результатов анализа объемной доли искомого газа.

Необходима дальнейшая аттестация методики в соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 для дальнейшего применения при проведении газогеохимических исследований на участках предстоящей застройки.

16. Баклашкина Е.А., Шепелева А.В. Методические аспекты инженерно-экологических изысканий для проектов рекультивации загрязненных отходами потребления территорий // *Метеорологический вестник*. – 2018. – Т. 10, № 2. – С. 79–89.
17. Жажков В.В., Чусов А.Н., Полигаева Н.А. Исследование и оценка состава биогаса на полигоне ТКО и рекомендации по его использованию // *Экология и промышленность России*. – 2021. – Т. 25, № 5. – С. 4–9. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-5-4-9
18. Mapping methane sources and their emission rates using an aircraft / Colin Terry, Malcolm Argyle, Sol Meyer, Luise Sander, Bill Hirst // *The Leading Edge*. – 2017. – Vol. 36, № 1. – P. 33–35. DOI: 10.1190/tle36010033.1
19. Carman Richard e., Vincent Robert k. Measurements of Soil Gas and Atmospheric Methane Content on One Active and Two Inactive Landfills in Wood County, Ohio // *Environmental & Engineering Geoscience*. – 1998. – Vol. IV, № 3. – P. 317–329. DOI: 10.2113/gseegeosci.IV.3.317
20. Turcu Vasile E., Jones Scott B., Or Dani. Continuous Soil Carbon Dioxide and Oxygen Measurements and Estimation of Gradient-Based Gaseous Flux // *Vadose Zone Journal*. – 2005. – Vol. 4, № 4. – P. 1161–1169. DOI: 10.2136/vzj2004.0164
21. Ritzkowski M., Stegmann R. Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2007. – Vol. 1, № 3. – P. 281–288. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00029-1
22. The measurement of nitrous oxide emissions from soil by using chambers / K.A. Smith, H. Clayton, I.P. McTaggart [et al.] // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering*. – 1995. – Vol. 351. – P. 327–338. DOI: 10.1098/rsta.1995.0037
23. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes / J.M. Norman, C.J. Kucharik, S.T. Gower, D.D. Baldocchi, P.M. Crill [et al.] // *Journal of Geophysical Research Atmospheres*. – 1997. – Vol. 102, № D24. – P. 28771–28777. DOI: 10.1029/97JD01440
24. Ryan M.G., Law B.E. Interpreting, measuring, and modeling soil respiration // *Biogeochemistry*. – 2005. – № 73. – P. 3–27. DOI: 10.1007/s10533-004-5167-7
25. Multiscale analysis of temporal variability of soil CO₂ production influenced by weather and vegetation / R. Vargas, M. Detto, D.D. Baldocchi, M.F. Allen // *Global Change Biology*. – 2010. – Vol. 16, № 5. – P. 1589–1605. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2009.02111.x
26. Measuring forest floor CO₂ fluxes in a Douglas-fir forest / G.B. Drewitt, T.A. Black, Z. Nestic, E.R. Humphreys, E.M. Jork, R. Swanson, G.J. Ethier, T. Griffs, K. Morgenstern // *Agricultural and Forest Meteorology*. – 2002. – Vol. 110, № 4. – P. 299–317. DOI: 10.1016/S0168-1923(01)00294-5
27. ГОСТ Р 8.563-2009. Методики (методы) измерений. – М., 2009.
28. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. – М., 2010.
29. РМГ 76-2014. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М., 2014.
30. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (Правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. – М., 2002.
31. Руководство по эксплуатации МАГ-6 П-К.
32. Руководство по эксплуатации «Сенсон-М».
33. Линдин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Изд-во Химия, 2000.
34. ГОСТ 12.4.021-75. Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. – М., 1975.
35. ГОСТ 12.4.007-74. Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. – М., 1974.
36. ГОСТ 12.1.009-2017. Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения. – М., 2017.
37. ГОСТ 12.1.004-91. Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования. – М., 1991.
38. Концентрация CO₂ в воздухе почв горных туманных лесов южной Мексики / Е.Н. Иконен, Н.Е. Гарсиа-Кальдерон, Г. Альварес-Артеага, А. Ибаньес-Уэрта, Э. Фуэнтес-Ромеро, Х.М. Эрнандес-Солис // *Почвоведение*. – 2013. – № 2. – С. 172–176.
39. Мониторинг потоков парниковых газов в природных экосистемах / под ред. Д.Г. Замолодчикова, Д.В. Карелина, М.Л. Гитарского, В.Г. Блинова. – Саратов: Изд-во ООО «Амирит», 2017 – 279 с.
40. ГОСТ 8.315-2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. – М., 2019.
41. ГОСТ Р 8.976-2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава поверочных газовых смесей. Общие технические условия. – М., 2019.
42. ГОСТ Р 51673-2000. Водород газообразный чистый. Технические условия. – М., 2000.
43. ГОСТ 8050-85. Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия. – М., 1985.
44. ГОСТ 5583-78. Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия. – М., 1978.
45. ТУ 51-841-78. Метан газообразный. Технические условия. – М., 1978.

References

1. Kaplan Isaac R., Sepich John E. Geochemical characterization, source, and fate of methane and hydrogen sulfide at the Belmont Learning Center, Los Angeles. *Environmental Geosciences*, 2010, vol. 17, no. 1, pp. 45–69. DOI: 10.1306/eg.07170909013
2. Shamaev O.E., Mozharova N.V., Kulachkova S.A. Gazozekhimicheskoe sostoianie i ekologicheskie funktsii pochv polei fil'tratsii cherez 30 let posle rekultivatsii [Gas geochemical condition and ecological functions of soils of filtration fields after 30 years of reclamation]. *Rossiiskii zhurnal prikladnoi ekologii*, 2017, no. 2, pp. 25–30.
3. Sohoo I., Ritzkowski M., Heerenklage J., Kuchta K. Biochemical methane potential assessment of municipal solid waste generated in Asian cities: A case study of Karachi, Pakistan. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, vol. 135, Art. no. 110175. DOI: 10.1016/j.rser.2020.110175
4. Ehhalt D.H. The atmospheric cycle of methane. *Tellus*, 1974, vol. 26, pp. 58–70. DOI: 10.3402/tellusa.v26i1.2.9737
5. Babaeva M.V., Khar'kina M.A., Severov M.P. Opyt provedeniia gazozekhimicheskikh issledovaniiv grunтов v osnovanii ob'ektov grazhdanskogo stroitel'stva [Experience in conducting gas-geochemical studies of soils at the base of civil engineering projects]. *Inzhenernaia geologiya*, 2016, no. 4, pp. 48–53.
6. Smagin A.V. Gazovoiia faza pochvy [Soil gas phase]. Moscow: Moskovskii universitet, 2005, 300 p.
7. Toop E., Pattey E. Soils as sources and sinks for atmospheric methane. *Canadian Journal of Soil Science*, 1997, vol. 77, pp. 167–178. DOI: 10.4141/S96-107
8. Peter J. Hutchinson. The geology of landfills. *Environmental Geosciences*, 1995, vol. 2, no. 1, pp. 2–14.
9. Heikkinen J.E.P., Virtanen T., Huttunen J.T., Elsakov V., Martikainen P.J. Carbon dioxide and methane dynamics and annual carbon balance in tundra wetland in NE Europe, Russia. *Global Biogeochemical Cycles*, 2002, vol. 16, no. 4, 1115 p. DOI: 10.1029/2002GB001930
10. Kshapov R.Sh. Emissiia ugleroda uglekislago gaza pochvennym pokrovom Bashkortostana [Emission of carbon dioxide by the soil cover of Bashkortostan]. *Uchenye zapiski kazanskogo gosudarstvennoy universiteta*, 2008, vol. 150, book 3, pp. 98–103.
11. Sorokin N.D., Koroleva E.B., Loseva E.V., Osintseva N.V. Posobie po voprosam izucheniia zagriaznennykh zemel' i ikh sanatsii [A manual on the study of contaminated lands and their remediation]. Saint Petersburg: OOO «Ai-Pi», 2012.
12. SP 502.1325800.2021. Inzhenerno-ekologicheskie izyskaniia dlia stroitel'stva [SP 502.1325800.2021. Engineering and environmental surveys for construction]. Moscow, 2021.
13. SP 11-102-97. Inzhenerno-ekologicheskie izyskaniia dlia stroitel'stva [SP 11-102-97. Engineering and environmental surveys for construction]. Moscow, 1997.
14. Ob obespechenii edinstva izmerenii: Federal'nyi zakon № 102-FZ ot 26.06.2008 [On ensuring the uniformity of measurements: Federal Law No. 102-FZ of June 26, 2008]. Moscow, 2008.
15. Federal'nyi informatsionnyi fond obespecheniia edinstva izmerenii [Federal information foundation for ensuring the uniformity of measurements], available at: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16> (accessed 15 August 2022).
16. Baklaskhina E.A., Shepeleva A.V. Metodicheskie aspekty inzhenerno-ekologicheskikh izyskaniiv dlia proektov rekultivatsii zagriaznennykh otkhodami potrebleniia territorii [Methodological aspects of engineering and environmental surveys for reclamation projects of territories contaminated by consumer waste]. *Meteorologicheskii vestnik*, 2018, vol. 10, no. 2, pp. 79–89.
17. Zhazhkov V.V., Chusov A.N., Politaeva N.A. Issledovanie i otsenka sostava biogaza na poligone TKO i rekomendatsii po ego ispol'zovaniiu [Research and Assessment of Biogas Composition at the TKO Running and Recommendations for Its Use]. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii*, 2021, vol. 25, no. 5, pp. 4–9. DOI: 10.18412/1816-0395-2021-5-4-9
18. Terry Colin, Argyle Malcolm, Meyer Sol, Sander Luise, Hirst Bill. Mapping methane sources and their emission rates using an aircraft. *The Leading Edge*, 2017, vol. 36, no. 1, pp. 33–35. DOI: 10.1190/tle36010033.1
19. Carman Richard e., Vincent Robert k. Measurements of Soil Gas and Atmospheric Methane Content on One Active and Two Inactive Landfills in Wood County, Ohio. *Environmental & Engineering Geoscience*, 1998, vol. IV, no. 3, pp. 317–329. DOI: 10.2113/gseegeosci.IV.3.317
20. Turcu Vasile E., Jones Scott B., Or Dani. Continuous Soil Carbon Dioxide and Oxygen Measurements and Estimation of Gradient-Based Gaseous Flux. *Vadose Zone Journal*, 2005, vol. 4, no. 4, pp. 1161–1169. DOI: 10.2136/vzj2004.0164
21. Ritzkowski M., Stegmann R. Controlling greenhouse gas emissions through landfill in situ aeration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2007, vol. 1, no. 3, pp. 281–288. DOI: 10.1016/S1750-5836(07)00029-1
22. Smith K.A., Clayton H., McTaggart I.P. et al. The measurement of nitrous oxide emissions from soil by using chambers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering*, 1995, vol. 351, pp. 327–338. DOI: 10.1098/rsta.1995.0037
23. Norman J.M., Kucharik C.J., Gower S.T., Baldocchi D.D., Crill P.M. et al. A comparison of six methods for measuring soil-surface carbon dioxide fluxes. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 1997, vol. 102, no. D24, pp. 28771–28777. DOI: 10.1029/97JD01440
24. Ryan M.G., Law B.E. Interpreting, measuring, and modeling soil respiration. *Biogeochemistry*, 2005, no. 73, pp. 3–27. DOI: 10.1007/s10533-004-5167-7

25. Vargas R., Detto M., Baldocchi D.D., Allen M.F. Multiscale analysis of temporal variability of soil CO₂ production as influenced by weather and vegetation. *Global Change Biology*, 2010, vol. 16, no. 5, pp. 1589-1605. DOI: 10.1111/j.1365-2486.2009.02111.x
26. DREWITT G.B., BLACK T.A., NESIC Z., HUMPHREYS E.R., JORK E.M., SWANSON R., ETHIER G.J., GRIFFS T., MORGENSTERN K. Measuring forest floor CO₂ fluxes in a Douglas-fir forest. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2002, vol. 110, no. 4, pp. 299-317. DOI: 10.1016/S0168-1923(01)00294-5
27. GOST R 8.563-2009. Metodiki (metody) izmerenii [GOST R 8.563-2009. Measurement techniques (methods)]. Moscow, 2009.
28. RMG 61-2010. Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza [RMG 61-2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of methods of quantitative chemical analysis]. Moscow, 2010.
29. RMG 76-2014. Vnutrennii kontrol' kachestva rezul'tatov kolichestvennogo khimicheskogo analiza [RMG 76-2014. Internal quality control of quantitative chemical analysis results]. Moscow, 2014.
30. GOST R ISO 5725-6-2002. Tochnost' (Pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii. Chast' 6. Ispol'zovanie znachenii tochnosti na praktike [GOST R ISO 5725-6-2002. Accuracy (Correctness and precision) of measurement methods and results. Part 6: Using Accuracy Values in Practice]. Moscow, 2002.
31. Rukovodstvo po ekspluatatsii MAG-6 P-K [Operating manual MAG-6 P-K].
32. Rukovodstvo po ekspluatatsii "Senson-M" [Operating manual "Senson-M"].
33. Lidin R.A., Molochko V.A., Andreeva L.L. Khimicheskie svoivstva neorganicheskikh veshchestv [Chemical properties of inorganic substances]. Moscow: Khimiia, 2000.
34. GOST 12.4.021-75. Sistema standartov bezopasnosti truda. Sistemy ventilatsionnye [GOST 12.4.021-75. System of occupational safety standards. Ventilation systems]. Moscow, 1975.
35. GOST 12.4.007-74. Sistema standartov bezopasnosti truda. Sredstva individual'noi zashchity organov dykhanii [GOST 12.4.007-74. System of occupational safety standards. Personal respiratory protection]. Moscow, 1974.
36. GOST 12.1.009-2017. Sistema standartov bezopasnosti truda. Elektrobezopasnost'. Terminy i opredeleniia [GOST 12.1.009-2017. System of occupational safety standards. Electrical safety. Terms and Definitions]. Moscow, 2017.
37. GOST 12.1.004-91. Sistema standartov bezopasnosti truda. Pozharnaia bezopasnost'. Obshchie trebovaniia [GOST 12.1.004-91. System of occupational safety standards. Fire safety. General requirements]. Moscow, 1991.
38. Ikkonen E.N., Garsia-Kal'deron N.E., Al'vares-Arteaga G., Iban'es-Uerta A., Fuentes-Romero E., Ernandes-Solis Kh.M. Kонтсentratsiia CO₂ v vozdukhе pochv gornykh tumannykh lesov iuzhnoi Meksiki [Concentration of CO₂ in the air of soils of mountain cloud forests of southern Mexico]. *Pochvovedenie*, 2013, no. 2, pp. 172-176.
39. Monitoring potokov parnikovykh gazov v prirodnykh ekosistemakh [Monitoring greenhouse gas fluxes in natural ecosystems]. Eds. D.G. Zamolodchikov, D.V. Karelin, M.L. Gitarskii, V.G. Blinov. Saratov: OOO "Amirit", 2017, 279 p.
40. GOST 8.315-2019. Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obratzysy sostava i svoivstv veshchestv i materialov [GOST 8.315-2019. State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard samples of the composition and properties of substances and materials]. Moscow, 2019.
41. GOST R 8.976-2019. Gosudarstvennaia sistema obespecheniia edinstva izmerenii. Standartnye obratzysy sostava poverochnykh gazovykh smesei. Obshchie tekhnicheskie usloviia [GOST R 8.976-2019. State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard samples of the composition of test gas mixtures. General technical conditions]. Moscow, 2019.
42. GOST R 51673-2000. Vodorod gazoobraznyi chisty. Tekhnicheskie usloviia [GOST R 51673-2000. Pure hydrogen gas. Specifications]. Moscow, 2000.
43. GOST 8050-85. Dvuokis' ugleroda gazoobraznaia i zhidkaia. Tekhnicheskie usloviia [GOST 8050-85. Carbon dioxide gaseous and liquid. Specifications]. Moscow, 1985.
44. GOST 5583-78. Kislorod gazoobraznyi tekhnicheskii i meditsinskii. Tekhnicheskie usloviia [GOST 5583-78. Oxygen gas, technical and medical. Specifications]. Moscow, 1978.
45. TU 51-841-78. Metan gazoobraznyi. Tekhnicheskie usloviia [TU 51-841-78. Methane gas. Specifications]. Moscow, 1978.

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.