

УДК 543.27

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ МЕТАНА С ПОМОЩЬЮ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ СЕНСОРОВ

© 2023 г. М. Ю. Яблоков<sup>a</sup>\*, А. А. Васильев<sup>b</sup>, Р. В. Гайнутдинов<sup>c</sup>, А. В. Соколов<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук  
Профсоюзная ул., 70, Москва, 117393 Россия

<sup>b</sup>Курчатовский комплекс физико-химических технологий НИЦ “Курчатовский институт”  
пл. Курчатова, 1, Москва, 123182 Россия

<sup>c</sup>Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника” Российской академии наук  
Ленинский просп., 59, Москва, 119333 Россия

<sup>d</sup>ООО “НИИИТ”  
ул. Кулакова, 20, Москва, 123592 Россия

\*e-mail: yabl1@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.07.2022 г.

После доработки 26.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Предложен метод определения растворенного метана в воде с использованием системы детектирования на основе трубчатой селективной мембраны, проницаемой для летучих органических веществ и непроницаемой для жидкой воды. Очищенный воздух пропускается через мембранную трубку, погруженную в воду. Воздух внутри трубки насыщается растворенным в воде газом, который диффундирует через стенку трубки. В прошедшем через мембранную трубку воздухе определяется концентрация метана с помощью полупроводникового металлооксидного сенсора. Оценены предел обнаружения метана и время отклика системы.

**Ключевые слова:** метан, растворенный в воде, металлооксидный сенсор, гидрофобная пористая мембрана.

**DOI:** 10.31857/S0044450223020159, **EDN:** FUVBNX

Разработка газовых месторождений сопряжена с необходимостью поиска и устранения утечек газа. При эксплуатации подводных месторождений нефти и газа могут быть нарушены экологические системы. Существует ряд экспресс-методов определения метана в воде, в частности, с использованием масс-спектрометра [1, 2]. Метод предусматривает применение сложного оборудования, оснащенного вакуумным насосом, источником питания и т.д., под водой на глубине нескольких десятков метров, в связи с чем он малоприменим в реальных условиях. Описаны также хроматографический [3, 4] и другие способы определения растворенного метана в воде [5–9]; все они имеют недостатки, препятствующие их широкому применению для оперативного мониторинга содержания метана в морской, озерной и речной воде.

Цель данной работы — разработка простого метода определения метана в воде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предлагаемый метод основан на применении мембран, позволяющих отделять растворенные в воде летучие органические вещества от жидкой фазы воды. Мембрана должна быть, во-первых, легко проницаемой для газовой фазы и непроницаемой для жидкой воды, во-вторых, достаточно прочной, чтобы выдерживать относительно высокое давление воды до 10–20 атм. Этим требованиям отвечают керамические трубки из пористой керамики, гидрофобизированной фторированными соединениями. Использовали пористые керамические трубки из алюмооксидной керамики внешним диаметром 10 мм, длиной 100 мм, толщиной стенки 2 мм с размером пор 10 мкм производства компании “Керамикфильтр” (Москва).

Гидрофобное покрытие на поверхность мембранного фильтра нанесли осаждением из активной газовой фазы методом электронно-лучевого диспергирования полимеров в вакууме. Метод реализован на базе универсального вакуумного поста ВУП-5. Физические основы

метода и описание процесса диспергирования полимеров приведены в работе [10]. В качестве источника электронов использовали электронно-лучевую пушку с катодом прямого накала, позволяющую формировать пучки с плотностью тока 5–100 А/м<sup>2</sup>, энергией частиц 0.5–2 кэВ, площадью сечения (5–10) × 10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>. Начальное давление остаточных газов в вакуумной камере составляло 10<sup>-3</sup> Па, температура поверхности подложки ~300 К, ток эмиссии 20 мА, энергия электронов – 1.2 кэВ. В качестве мишени использовали пластину ПТФЭ толщиной 10 мм и диаметром 35 мм (ОАО “Пластполимер”, Санкт-Петербург). В процессе нанесения мембранный трубчатый фильтр приводился во вращение вдоль своей оси с помощью ввода вращения в вакуум. Скорость вращения составляла 12 об/мин. Толщину наносимого покрытия контролировали с помощью кварцевых микровесов STM-1 (Sycon Instruments, США).

Полученную поверхность исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) в прерывисто-контактном режиме с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA Prima (NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Гидрофобность полученных покрытий характеризовали величинами углов смачивания по воде с помощью прибора Easy Drop DSA100 (KRUSS, Германия) и программного обеспечения Drop Shape Analysis.

Гидрофобизированные трубчатые мембраны использовали в водопогружной установке для определения концентрации метана в воде. Схема установки представлена на рис. 1. Установка состоит из трех основных узлов: 1) узла приготовления газовой смеси метана с воздухом (1–7); 2) водопогружной установки (8–10); и 3) блока измерения концентрации газа (11–15). Блок приготовления газовой смеси метана с воздухом состоит из следующих элементов. Генератор чистого воздуха ГЧВ-1,2-3,5 (1) позволяет очищать окружающий воздух каталитическим фильтром. Концентрация метана в воздухе после этого генератора не превышает 1 ppm. Метан подается из баллона (2), оборудованного стабилизатором давления. Концентрация метана в воздухе обеспечивается смешиванием потоков двух газов с помощью регуляторов потока (3, 4). Точность установки концентрации метана составляет около 5%. Поток очищенного воздуха из генератора (1), поступающий через регулятор (5) внутрь мембранной трубки в погружном блоке, также используется для транспорта метана, продифундировавшего из воды через стенку мембраны.

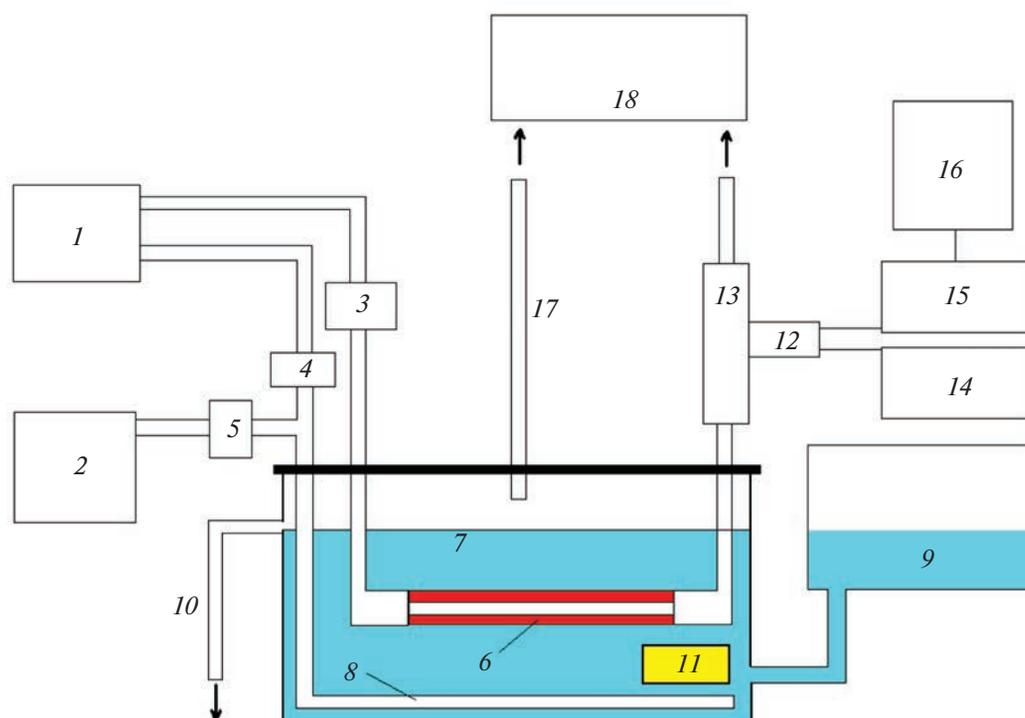
Погружной блок состоит из шести мембранных керамических трубок (6), соединенных последовательно и погруженных в пластиковую кювету с дистиллированной водой (7). Объем кюветы 2 л. Поток очищенного воздуха, управляемый

регулятором расхода воздуха, протекает внутри керамических мембранных трубок; этот расход газа можно варьировать для изучения кинетики насыщения за счет диффузии метана через стенку мембранных трубок.

Концентрация метана в воде контролируется барботированием метановоздушной газовой смеси, подаваемой в кювету через перфорированную трубку (8). Обмен воды в ячейке можно проводить с помощью резервуара с дистиллированной водой (9) и сливной трубки (10). Обмен воды необходим для стабилизации концентрации метана в ячейке, а также для удаления метана из воды, поскольку естественная дегазация воды в ячейке – очень медленный процесс. Насыщенная метаном вода перемешивается внутри камеры с помощью водяного насоса (11).

Блок измерения концентрации газа состоит из полупроводникового датчика газа (12), помещенного в проточную ячейку (13), установленную на выходе погружного блока. Электропитание датчика газа осуществляется с помощью блока питания АК ИП 1101 (Китай) (14). Измерение и запись сигнала с датчика осуществляются с помощью цифрового мультиметра АКТАКОМ АМ-1152 (Китай) (15) с функцией подключения к ПК (16). Все материалы (керамика, полипропилен, силиконовая лента), использованные в эксперименте, были водостойкими и не давали растворимой в воде летучей органики, что могло бы повлиять на результаты измерений. Сброс газа из пластиковой кюветы через трубку (17) и выход газа из проточной ячейки производились в вытяжную вентиляцию (18).

Использовали металлооксидный сенсор метана, конструкция которого подробно описана в работе [11]. Сенсор изготовлен по толсто пленочной технологии, он представляет собой тонкую подложку из алюмооксидной керамики размером 2.5 × 0.3 мм и толщиной около 0.1 мм, на одной стороне которой сформирован микронагреватель из композиционного материала, содержащего платину, оксид алюминия и стеклосвязующее. Сопротивление такого нагревателя составляет 11 Ом. На другой стороне подложки сформированы платиновые контакты к газочувствительному слою и газочувствительный слой, состоящий из оксида олова(IV), декорированного палладием (3 мас. %). Микронагреватель, служащий одновременно термодатчиком, разогревает сенсор до рабочей температуры 450°C, мощность, необходимая для этого, равна примерно 220 мВт. При такой температуре сенсор имеет высокую чувствительность к метану. В присутствии 1% метана сопротивление чувствительного слоя уменьшается в 10 раз по сравнению с чистым воздухом. Отклик сенсора пропорционален квадратному корню из концентрации, поэтому имеется возмож-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 – генератор очищенного воздуха; 2 – баллон с метаном; 3–5 – регуляторы расхода; 6 – мембранные керамические трубки; 7 – пластиковая кювета с дистиллированной водой; 8 – перфорированная трубка барботирования метановоздушной смеси; 9 – резервуар с дистиллированной водой; 10 – сливная трубка для воды; 11 – водяной насос; 12 – полупроводниковый датчик газа; 13 – газопроточная ячейка; 14 – блок питания датчика АКИП 1101; 15 – мультиметр АКТАКОМ АМ-1152; 16 – персональный компьютер; 17 – трубка сброса газа из кюветы; 18 – вытяжная вентиляция.

ность определять низкие концентрации метана в воздухе вплоть до 1 ppm.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование метода электронно-лучевого диспергирования для нанесения покрытий позволяет получить гидрофобные трубчатые мембраны для выделения метана из воды. На рис. 2 приведено АСМ-изображение поверхности керамики, покрытой фторопластом с помощью метода электронно-лучевого диспергирования в вакууме. Толщина покрытия составляет 300 нм. Многоуровневая гетерогенность обеспечивает гидрофобность покрытия на трубчатых мембранах вплоть до супергидрофобности [12–15]. Аналогичные покрытия использованы для создания композиционных мембран с гидрофобным слоем для мембранной дистилляции на основе трековых мембран из полиэтилентерефталата [16, 17].

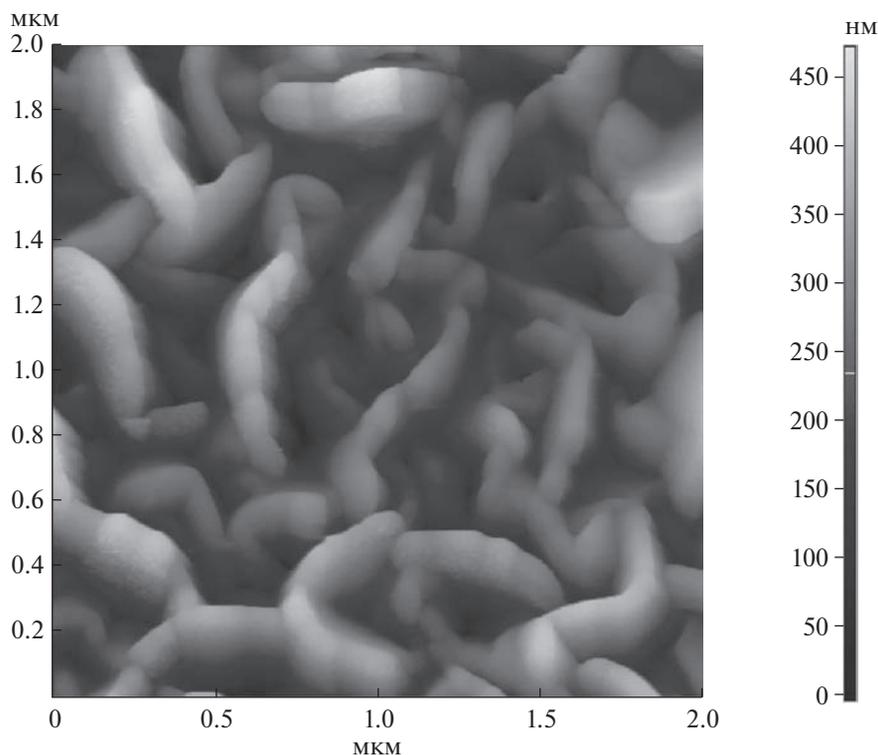
Угол смачивания покрытий, измеренный по воде, составляет  $110^{\circ}$ – $130^{\circ}$  в зависимости от толщины фторопластового покрытия.

В ходе работ определена концентрация метана, растворенного в дистиллированной воде, с использованием гидрофобизированных трубчатых

мембран из алюмооксидной керамики [18]. Трубчатая мембрана, погруженная в воду, характеризуется коротким временем диффузии газа через керамический слой. Типичная кривая, показывающая проводимость газового сенсора в зависимости от времени пребывания газа-носителя, которым является очищенный воздух, внутри трубчатой мембраны, представлена на рис. 3. Видно, что газ-носитель насыщается метаном через относительно короткое время (2 мин).

Реакцию сенсора на концентрацию метана, растворенного в воде, сравнивали с реакцией на известную концентрацию метана в газовой фазе. Показано, что концентрация, равная 1 об. % при относительной влажности воздуха, близкой к 100%, приводит к падению сопротивления чувствительного слоя с 1.56 до 0.14 МОм, т.е. в 11 раз. Этот результат позволяет оценить концентрацию метана в газе-носителе – воздухе, протекающем внутри мембранной установки. Зависимость проводимости сенсора от концентрации метана в барботирующем через воду воздухе представлена на рис. 4.

Расход газа-носителя внутри мембранной трубки составлял  $0.14 \text{ см}^3/\text{с}$ . Эти результаты пока-

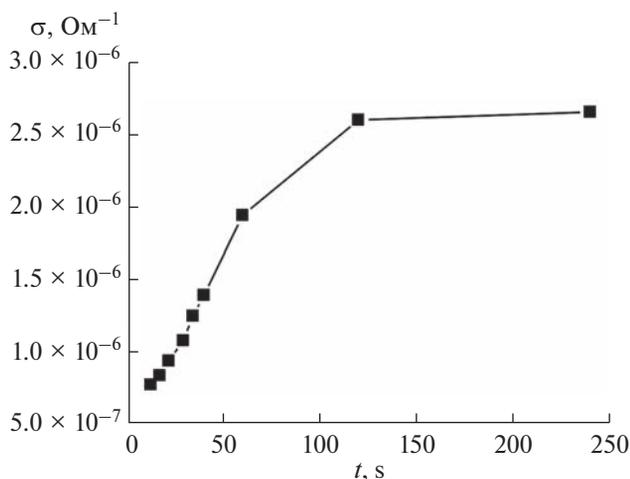


**Рис. 2.** АСМ-изображение поверхности керамики, покрытой фторопластом методом электронно-лучевого диспергирования в вакууме.

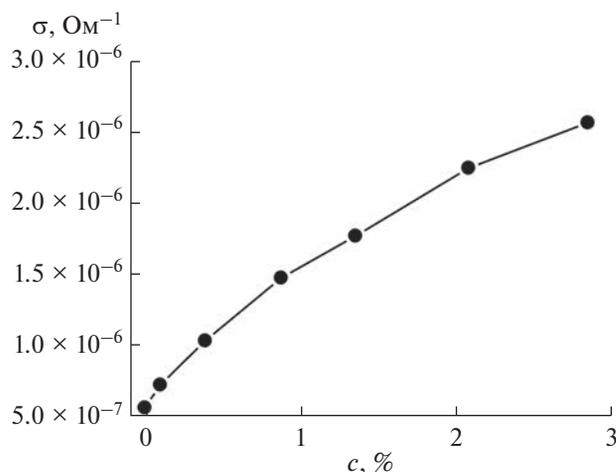
зывают, что концентрация метана в газе-носителе ниже концентрации метана в воздухе, барботирующем через воду, примерно в 15 раз.

Таким образом, с помощью газоанализатора с полупроводниковым газочувствительным сенсором и проточной газоразделительной гидрофоби-

зированной трубчатой мембраной можно определять растворенный в воде метан. Растворимость метана в воде равна 22.7 мг/л (20 ppm) [19]. Измерения показали, что с помощью мембранной сепарации и полупроводникового газового сенсора можно определять метан на уровне менее 0.1% от этой величины. Таким образом, предел обнару-



**Рис. 3.** Зависимость электропроводности сенсора ( $\sigma$ ) от времени ( $t$ ) пребывания газа-носителя внутри трубчатой мембраны.



**Рис. 4.** Зависимость проводимости сенсора ( $\sigma$ ) от концентрации метана ( $c$ ) в барботирующем через воду очищенном воздухе.

жения метода составляет 10–20 ppb растворенного метана в воде, что превышает порог чувствительности лабораторного метода с использованием отбора проб придонной воды и анализа выделенного газа на газовом хроматографе. Продолжительность анализа составляет не более 10 с.

Существенным достоинством использования предлагаемого водопогружного анализатора метана, растворенного в воде, с помощью металлооксидных газовых сенсоров является отсутствие необходимости учета зависимости проводимости сенсора от относительной влажности. Эта зависимость имеет нелинейный характер. Наличие этой зависимости затрудняет определение метана, исходя из проводимости сенсора при неизвестной влажности воздуха. В случае использования сенсора в составе системы для определения метана в воде, газ-носитель, проходя по мембранным трубкам, насыщается парами воды, и таким образом определение метана происходит в газовой среде с относительной влажностью 100%.

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН. Эксперименты проводились с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.*

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.*

*Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коган В.Т., Антонов А.С., Лебедев Д.С., Власов С.А., Краснюк А.Д. Прямое масс-спектрометрическое определение метана и его летучих гомологов в воде // Журнал технической физики. 2011. Т. 83. № 3. С. 132. (Kogan V.T., Antonov A.S., Lebedev D.S., Vlasov S.A., Krasnyuk A.D. Direct mass-spectrometric determination of methane and its homologues in water // Russ. J. Tech. Phys. 2013. V. 83. № 3. P. 132.)
2. Коган В.Т., Лебедев Д.С., Павлов А.К., Чичагов Ю.В., Антонов А.С. Портативный масс-спектрометр для прямого контроля газов и летучих соединений в пробах воздуха и воды // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 3. С. 105. (Kogan V.T., Lebedev D.S., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V., Antonov A.S. A portable mass spectrometer for direct monitoring of gases and volatile compounds in air and water samples // Instruments and Experimental Techniques. 2011. V. 54. № 3. P. 390.)
3. Kampbell D.H., Vandegrift S.A. Analysis of dissolved methane, ethane, and ethylene in ground water by a standard gas chromatographic technique // J. Chromatogr. Sci. 1998. Т. 36. № 5. С. 253.
4. Drozdova S., Ritter W., Lendl B., Rosenberg E. Challenges in the determination of petroleum hydrocarbons in water by gas chromatography (hydrocarbon index) // Fuel. 2013. V. 113. P. 527.
5. Lu W., Chou I. M., Burruss R. C. Determination of methane concentrations in water in equilibrium with sl methane hydrate in the absence of a vapor phase by in situ Raman spectroscopy // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. V. 72. №. 2. P. 412.
6. Gonzalez-Valencia R., Magana-Rodriguez F., Gerardo-Nieto O., Sepulveda-Jauregui A., Martinez-Cruz K., Walter Anthony K., Baer D., Thalasso F. In situ measurement of dissolved methane and carbon dioxide in freshwater ecosystems by off-axis integrated cavity output spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. № 19. P. 11421.
7. Boulart C., Mowlem M.C., Connelly D.P., Dutasta J.P., German C.R. A novel, low-cost, high performance dissolved methane sensor for aqueous environments // Optics Express. 2008. V. 16. № 17. P. 12607.
8. Cadena-Pereda R.O., Rivera-Muñoz E.M., Herrera-Ruiz G., Gomez-Melendez D.J., Anaya-Rivera E.K. Automatic carbon dioxide-methane gas sensor based on the solubility of gases in water // Sensors. 2012. V. 12. № 8. P. 10742.
9. Kamieniak J., Randviir E.P., Banks C.E. The latest developments in the analytical sensing of methane // Trends Anal. Chem. 2015. V. 73. P. 146.
10. Егоров А.И., Казаченко В.П., Рогачев А.В., Яблоков М.Ю. Динамика начальных стадий формирования покрытий политетрафторэтилена и их свойства // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 11. С. 2085. (Egorov A.I., Kazachenko V.P., Rogachev A.V., Yablokov M. Yu. The dynamics of the initial stages of formation of polytetrafluoroethylene coatings and their properties // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 11. P. 1898.)
11. Vasiliev A., Pavelko R., Gogish-Klushin S., Kharitonov D., Gogish-Klushina O., Pislakov A., Sokolov A., Samotaev N., Guarnieri V., Zen M., Lorenzelli L. Sensors based on technology “nano-on-micro” for wireless instruments preventing ecological and industrial catastrophes / Sensors for Environment, Health and Security / Ed. Baraton M.-I. Springer, 2009. P. 205.
12. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M. Yu., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Properties of poly(ethylene terephthalate) track membrane with a polymer layer obtained by electron beam dispersion of polytetrafluoroethylene in vacuum // High Temp. Mat. Proc. 2015. V. 19. P. 121.
13. Кравец Л.И., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н., Миту Б., Динеску Г. Микро- и нанофлюидные диоды на основе трековой мембраны из полиэтилентерефталата // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 5. С. 410. (Kravets L.I., Yablokov M. Yu., Gilman A.B., Shchegolikhin A.N., Mitu B., Dinescu G. Micro and nanofluidic diodes based on track-etched poly(ethylene terephthalate) membrane // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. № 5. P. 367.)
14. Kravets L., Gainutdinov R., Gilman A., Yablokov M., Satulu V., Mitu B., Dinescu G. Morphology and wettability of polytetrafluoroethylene-like films deposited onto track-etched membrane surface in vacuum // Plasma Phys. Technol. 2018. V. 5. P. 110.
15. Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M. Yu., Altynov V.A., Zagonenko V.F. Composite membranes with the hydro-

- phobic and hydrophilic layers // *J. Phys.: Confer. Ser.* 2018. V. 982. Article 012010.
16. *Kravets L., Yarmolenko M., Gainutdinov R., Yablokov M., Altynov V., Lizunov N.* Fabrication of composite membranes for water desalination by electron-beam deposition of a polytetrafluoroethylene-like coating on the surface of track-etched membrane // *High Temp. Mater. Processes.* 2020. V. 24. № 4. P. 239.
17. *Кравец Л.И., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Алтынов В.А., Орелович О.Л.* Формирование композитных мембран, содержащих гидрофобные полимерные слои, методом электроннолучевого диспергирования в вакууме // *Химия высоких энергий.* 2016. Т. 50. № 6. С. 485. (*Kravets L.I., Gil'man A.B., Yablokov M.Y., Altynov V.A., Orelovitch O.L.* Formation of composite membranes containing hydrophobic polymer layers by electron-beam sputter deposition // *High Energy Chemistry.* 2016. V. 50. № 6. P. 460.)
18. *Vasiliev A.A., Yablokov M.Y., Sokolov A.V.* Prototype system for the detection of volatile hydrocarbons in water // *Proceedings.* 2018. V. 2. P. 734.
19. *Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J.* *CRC Handbook of Chemistry and Physics.* CRC press, 2017.