

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В МОРСКИХ ВОДАХ С ПОМОЩЬЮ ГАЗОВОГО СЕНСОРА

WORKING OUT OF METHAN CONTENT MEASURING METHODS IN THE SEA WATER WITH THE HELP OF GAS SENSOR

Таганрог, Таганрогский государственный радиотехнический университет
Taganrog, Taganrog State University of Radioengineering

In this paper the work of semiconductor chemical gas sensor for methane gas determination in the sea-water is considered. The measuring of method is described.

Информация о содержании в природных водах растворенных газов - кислорода, углекислого газа, метана, сероводорода - дает представление об экологической ситуации водного объекта. В частности, в работе [1] показано, что содержание метана в воде является лучшим показателем степени загрязнения вод. Авторы использовали методику анализа воды на содержание метана, разработанную в Гидрохимическом институте Росгидромета под руководством профессора Федорова Ю.А. Методика включает ряд подготовительных операций, таких как отбор пробы, ее консервация и транспортирование к месту проведения анализа. Далее, в лаборатории, консервированную пробу термостатируют в закрытой емкости до наступления равновесного состояния в течении некоторого времени. Метан, растворенный в воде, переходит в газовую фазу. Затем проводится отбор микропробы из газовой фазы, находящейся над водой, и ее анализ хроматографическим методом. Таким образом, от отбора воды до анализа проходит длительное время. Для сокращения времени и упрощения измерений мы предлагали использовать вместо хроматографического анализа полупроводниковые химические сенсоры газа без изменения общей методики анализа [2].

Целью данной работы являлось исследование применения химических сенсоров газа для измерения концентрации растворимых в морской воде газов, в частности, метана и разработки методики измерения.

Конструктивно простейший химический сенсор газа состоит из диэлектрической основы (подложки), двух электродов с контактными площадками и газочувствительного слоя (ГЧС), благодаря изменению удельной проводимости или емкости которого, под воздействием анализируемых компонентов среды, осуществляется контроль ее состава. Более универсальная конструкция микронэлектронного сенсора, включает в себя элементы подогрева (газовые сенсоры проявляют необходимую чувствительность и селективность при повышенных (100 – 500 °С) температурах) и контроля этой температуры. Электроды в химических сенсорах выполняют роль токосъемников, регистрируя результаты взаимодействия анализируемого компонента окружающей среды с газочувствительной пленкой, нанесенной поверх электродов [3].

В качестве материалов ГЧС для большинства сенсоров используются окислы p-элементов (Sn, In, Bi, Ga) и d-элементов (Zn, Ni, Cu, Fe, Cu, Al), которые проявляют полупроводниковые свойства. Среди перечисленных основным применяемым материалом является оксид олова (IV). Получение тонких пленок SnO₂ толщиной 0.1–1.0 мкм возможно с помощью вакуумных и химических методов. Однако, химические методы, не требуют специального и сложного оборудования, используя их можно варьировать химический состав пленок в широких пределах [3]. Для снижения температуры подогрева ГЧС и повышения селективности сенсоров к конкретным газам в структуру пленок добавляют каталитические примеси (Pt, Pd, Ag, V, Co, Mn), а для временной стабилизации рабочих параметров сенсора дополнительно добавляют редкоземельные элементы [3]. Газовые сенсоры, чувствительные к метану, получают, добавляя в SnO₂ палладий [4], платину со скандием [5]. Используют также смешанные окислы типа SnO₂-TiO₂ [6]. Лучшие образцы газовых сенсоров на метан, выпускаемые разработчиками, имеют диапазон контролируемых концентраций 1.0 – 10⁵ ppm при средней чувствительности 7-10 [3]. Видно, что нижний предел чувствительности хуже, чем, у хроматографического метода анализа. Однако описанная выше методика анализа, на наш взгляд, позволяет использовать газовые химические сенсоры.

Пробу анализируемой воды объемом 40 - 50 см³ помещают в стеклянный флакон, оставляя около 5 - 10 см³ паровой (газовой) фазы, и герметично закрывают. Из-за высокой летучести и относительно малой растворимости в воде метан преимущественно концентрируется в паровой фазе. Степень концентрирования метана зависит от температуры, поэтому перед анализом флакон с пробой термостатируется. Даже при ориентировочно-допустимом уровне содержания метана в

водах равном 2 мг/дм^3 ($2,8 \text{ см}^3/\text{дм}^3$) и при объеме газовой фазы во флаконе 10 см^3 концентрация метана в ней составит примерно 15 ppm. Такая концентрация метана может регистрироваться газовыми сенсорами. Если же объем пробы увеличить до 1 дм^3 , то концентрация метана в газовой фазе увеличится до 300 ppm.

Для проведения экспериментов нами был взят газовый сенсор на метан фирмы «Практик – НЦ» GS-08. Характеристикой сенсора, зависящей от концентрации газа, являлось сопротивление газочувствительного слоя. Сенсор был вмонтирован в крышку, которой закрывался стеклянная емкость, содержащая пробу воды. Питание сенсора осуществлялось от высокостабильного источника напряжений, сопротивление ГЧС измерялось цифровым омметром.

Эксперименты проводили во время экспедиции по изучению экологического состояния Азовского моря, проводимой совместно научно-образовательным центром математического моделирования экологических систем Таганрогского государственного радиотехнического университета и Южным Отделением института океанологии РАН в ноябре 2001 г.

Основным преимуществом используемого сенсора явилось его быстрое 2-5 секунд – время отклика сигнала, а недостатком – низкая чувствительность – 100 ppm. Так как концентрация метана в водах Азовского моря в среднем составляет $3,0 \text{ мкл/дм}^3$ [1], то при объеме пробы в 1 дм^3 концентрация метана в газовой фазе составит 300 ppm. Это говорит, оценка содержания, растворенного в воде метана, могла быть, в основном, качественной. Однако, несмотря на низкую чувствительность используемых сенсоров, была зафиксирована разная величина газочувствительности для проб воды взятых из разных точек, находившаяся в диапазоне 0.1-0.4.

Результаты исследований также показали, что используемые сенсоры реагируют на содержащуюся в газовой фазе влагу. При чем, если измерения проводятся при низкой температуре ($14-16^\circ\text{C}$) относительное изменение сопротивление ГЧС составляет 20-25%, а при температуре $35-40^\circ\text{C}$ – 4%. Поэтому пробы воды перед измерением следует термостатировать при температурах выше 40°C . Таким образом, разработанная методика измерения содержания метана в морских водах с помощью полупроводниковых химических сенсоров газа состоит из следующих этапов: отбор пробы емкостью 1 дм^3 ; термостатирование при температуре 50°C ; включение подогрева ГЧС сенсора; проведение измерения сопротивления ГЧС; расчет содержания растворенного в воде метана по калибровочным кривым.

Работа выполнена при частичной поддержке Американского фонда гражданских исследований и развития (CRDF) и Министерства образования РФ (проект REC-004).

Список использованных источников:

1. Федоров Ю. А., Хорошевская В.О., Тамбиева Н.С. Распределение содержания метана в воде по профилю р. Дон - Азовское море – Черное море - пролив Босфор - Бухта Золотой Рог - Мраморное море - Средиземное море. //Безопасность жизнедеятельности. Охрана труда и окружающей среды. Межвузовский сборник научных трудов. Вып.3. 1999, с.29-34.
2. Петров В.В., Королев А.Н., Копылова Н.Ф., Плуготаренко Н.К. Исследование содержания метана в воде с помощью химических сенсоров газа//В сб. матер. Всерос.науч.-практ.конф. «Лабораторное дело: организация и методы исследований». Пенза, 2001. С.37-38.
3. Бубнов Ю.З. Металлооксидные сенсоры./Петербургский журнал электроники. 1998.-№1,- с.59-62.
4. Cirera A, Vila A, Cornet A., Morante J.R. Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO - CH₄ high performance sensor./ Thin Solid Films, №391, 2001, p.265-269.
5. Максимова М.Н., Катаев Ю.Г., Черников Е.В. Структура, состав и свойства газочувствительных пленок SnO₂, легированных платиной и скандием./Журн. Физ. Химии. 1997. Т.71, №8, с.1492-1496.
6. Radecka M., Przewoznik J., Zakrzewska K. Z . Microstructure and gas-sensing properties of Sn,Ti O₂ thin films deposited by RGTO technique./ Thin Solid Films. №391. 2001, p.247-254.