

АППАРАТУРА И МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 551.510.411

Исследование применимости полупроводниковых метановых датчиков для измерения эмиссии метана с поверхности водных объектов

А.Д. Мершавка^{✉ 1, 2}, И.А. Репина^{2, 3, 4}, Р.Д. Макаров¹, Е.А. Денисов¹,
В.М. Ивахов⁵, А.Д. Лыков^{6*}

¹Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
141701, г. Долгопрудный, Московская обл., Институтский пер., 9

²Институт физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН
119017, г. Москва, Пыжевский пер., 3

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991, г. Москва, ул. Колмогорова, 1

⁴Югорский государственный университет
628011, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

⁵Главная геофизическая обсерватория
194021, г. Санкт-Петербург, ул. Карбышева, 7

⁶Центральная аэрологическая обсерватория
141700, г. Долгопрудный, Московская обл., ул. Первомайская, 3

Поступила в редакцию 5.05.2022 г.;
после доработки 9.12.2022 г.;
принята к печати 3.02.2022 г.

Исследована применимость полупроводниковых датчиков метана, разработанных для обнаружения взрывоопасных концентраций газа в помещениях, для измерения фоновых концентраций метана в атмосфере и его эмиссий с поверхности водных объектов. В ходе работы был сконструирован экспериментальный образец датчика метана, для которого с целью повышения точности определения содержания метана в воздухе был разработан план калибровки, включающей в себя учет влажности, температуры и давления окружающей среды. Лабораторные и натурные эксперименты показали, что датчики серии TGS способны улавливать изменения концентрации метана от 0,1 ppm (млн⁻¹) и выше и могут быть использованы в плавучих камерах, применяемых для определения эмиссии метана с водной поверхности. Описана схема экспериментальной установки, результаты калибровки и выбора лучшей модели. Также даны рекомендации по дальнейшему развитию устройства.

Ключевые слова: метан, эмиссия метана, водная поверхность, полупроводниковые датчики, камерный метод; methane, methane emission, water surface, semiconductor sensor, chamber method.

Введение

Важнейшую роль в экологических процессах на Земле играет метан (CH₄). Несмотря на то что его процентное содержание в атмосфере очень невелико, он является эффективным парниковым газом — его вклад в парниковый эффект достигает 10%, а его парниковая активность, т.е. способность поглощать длинноволновую радиацию в инфракрасной

области спектра, в 25–28 раз сильнее, чем у углекислого газа. Рост концентрации CH₄ приводит к гораздо более сильному парниковому эффекту по сравнению с аналогичным приростом (в процентах) углекислого газа [1]. Измерения показывают, что начиная с доиндустриального периода концентрация CH₄ выросла примерно на 150%, в то время как концентрация CO₂ лишь на 40%. Поэтому роль метана как парникового газа постоянно возрастает.

Метан попадает в атмосферу в основном при разложении органического вещества в отсутствие кислорода, так как в бескислородных условиях он — конечный продукт деструкции органических соединений. Такие процессы происходят в том числе в природных водоемах.

В настоящее время метан как составляющая водных экосистем, а также эмиссия метана в атмо-

* Анастасия Дмитриевна Мершавка (mershavkaa@yandex.ru); Ирина Анатольевна Репина (repina@ifaran.ru); Роман Дмитриевич Макаров (makarov.rd@mipt.ru); Егор Анатольевич Денисов (denisov.ea@phystech.edu); Виктор Михайлович Ивахов (ivakhov@mail.ru); Алексей Дмитриевич Лыков (alykov@mail.ru).

сферу с поверхности водоемов — темы, которым посвящается все больше работ, ввиду их малой изученности. Источниками метана в той или иной степени могут являться реки [2], небольшие озера [3], термокарстовые водоемы [4]. Особое внимание уделяется оценкам эмиссии от искусственных водных объектов (водохранилищ) [5]. Поэтому важно иметь представление об эмиссии метана и его содержании в водных объектах суши. Такие данные могут быть получены из натурных наблюдений. Эти данные могут быть также использованы для валидации спутниковых измерений [6] и модельных расчетов [7, 8].

Корректная оценка количественных характеристик потоков парниковых газов с водной поверхности затруднена. Наиболее распространенным является метод измерения потоков газов с использованием так называемых плавучих камер [9]. Он заключается в том, что на поверхности воды размещается перевернутая вверх дном емкость с известными площадью основания и объемом, в которой накапливается газ, выходящий с поверхности воды. Поток исследуемого газа с поверхности оценивается по изменению его концентрации в камере за определенный промежуток времени. Концентрация газа, как правило, определяется методом отбора проб воздуха в камере и анализа их на хроматографе. Также ведутся разработки [10] по установке в камеры приборов для автоматического определения концентраций метана, углекислого и иных газов.

Более комплексный для оценки потоков газов — метод турбулентных пульсаций (eddy covariance), при котором потоки рассчитываются по ковариациям высокочастотных измерений пульсаций скорости ветра и концентрации исследуемого газа [11]. Но этот способ требует высокоточной измерительной аппаратуры и сложной системы обработки данных. Кроме того, измеряемый поток формируется не в точке, а в некой области, размеры которой зависят от высоты установки измерительной аппаратуры и метеорологических условий [12, 13]. В случае небольших водных объектов в эту область могут попасть и участки суши.

Также используется метод, в котором поток рассчитывается как разница концентраций газов в двух средах, помноженная на коэффициент переноса, который нелинейно зависит от скорости ветра и свойств газа [14]. Этот метод относительно прост, но позволяет делать только интегральные оценки потока.

У всех методов есть свои области применения и недостатки, которые нужно учитывать при решении конкретных измерительных задач [15], однако метод плавучих камер остается самым распространенным, так как позволяет измерять поток газа в конкретной точке и оценивать пространственное распределение потоков.

В настоящей работе на примере разработанной нами измерительной системы исследуется вопрос применимости полупроводниковых датчиков-газоанализаторов для оценки эмиссий CH_4 с поверхности водных объектов камерным методом.

1. Разработка измерительной системы

Применимость полупроводниковых датчиков для измерения фоновых концентраций CH_4 после определенных процессов калибровки обоснована в работах [10, 16, 17].

1.1. Выбор полупроводникового датчика

Принцип действия полупроводниковых датчиков основан на изменении электропроводности полупроводниковой пленки вследствие адсорбции газа на ее поверхности. На трубчатую подложку из оксида алюминия наносится тонкий слой оксида олова (SnO_2), легированного элементами, обладающими каталитическими свойствами (к ним относятся Pt, Cu, Ni, Pd), чтобы обеспечить более высокую чувствительность полупроводника к конкретному типу примесного газа. При нагреве датчика до рабочей температуры (около 400°C) при помощи нагревательного элемента происходит адсорбция за счет захвата свободных электронов содержащегося в воздухе кислорода на его поверхность, имеющую мелкозернистую структуру. Степень адсорбции зависит от концентрации газа-примеси. В результате поверхностных эффектов изменяется электрическая проводимость датчика. Отклик датчика выражается через изменение его сопротивления в зависимости от концентрации газа, изменяющего адсорбцию кислорода на материале датчика. Быстрота отклика зависит от модели датчика и конкретного газа-примеси.

Для конструирования измерительной системы был выбран датчик TGS2611-E00 фирмы Figaro (рис. 1). TGS2611 представляет собой датчик газа полупроводникового типа, который сочетает в себе высокую чувствительность к изменению концентраций метана с низким энергопотреблением и долгим сроком службы. Благодаря миниатюрности сенсорной микросхемы для TGS2611 требуется ток нагревателя всего 56 мА. В корпусе датчика используется фильтрующий материал, который устраняет влияние посторонних газов, таких как пары спирта, что обеспечивает большую селективность и избирательный отклик на исследуемый газ. Заводская калибровка TGS2611 проводится при концентрациях CH_4 порядка 5000 ppm, температуре 20°C и относительной влажности 65%, что не соответствует фоновым диапазонам концентраций метана, поэтому датчик требует дополнительной калибровки.

1.2. Принцип определения отклика датчика

Датчик метана TGS2611 является частью электрической цепи, схема которой может варьироваться (пример схемы приведен на рис. 2), но общие принципы неизменны. Для датчика требуется два входа напряжения: напряжение нагревателя (V_H) и напряжение цепи (V_C). Напряжение нагревателя нужно для активации датчика. Напряжение цепи и нагрузочное сопротивление необходимы для получения

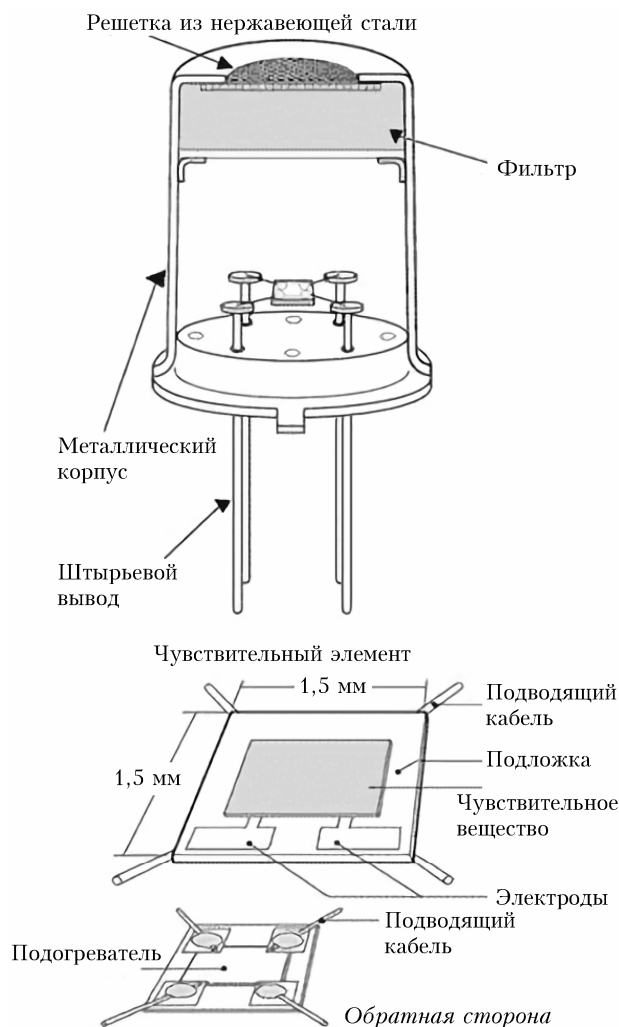


Рис. 1. Схема устройства датчика TGS2611

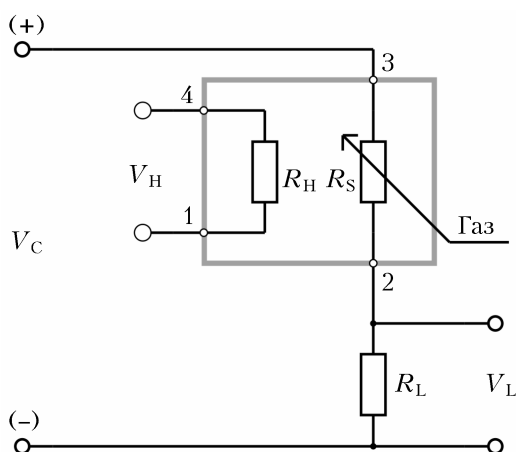


Рис. 2. Стандартная схема измерения отклика датчика TGS2611

выходного сигнала с датчика V_L (снимаемого с резистора R_L), который меняется в ответ изменению сопротивления датчика R_S под воздействием газов в атмосфере. При повышении концентрации контролируемого газа (CH_4) сопротивление датчика R_S

понижается, а напряжение V_L повышается, поэтому его сопротивление может быть рассчитано через снимаемое выходное напряжение V_L .

В цепи обязательно присутствуют резистивные элементы, сопротивление которых нужно учитывать с высокой точностью при расчете сопротивления датчика. Так как зависимость R_S от V_L включает сопротивление резистора R_L , которое может отличаться от заявленного номинала в условиях эксплуатации датчика, необходимо исключить из расчетов величину R_L . Для этого предлагается рассчитывать не абсолютное значение R_S , а относительное $R = R_S/R_0$, где R_0 — это определенное опытным путем значение сопротивления сенсора, соответствующее минимальной (фоновой) концентрации метана в атмосфере и полученное по соответствующему отклику V_0 [16]. Благодаря этому удастся исключить из уравнения переменную R_L , в котором остаются только величины V_L , V_C и V_0 . В простейшем случае, который предлагается в документации к датчику, зависимость имеет следующий вид:

$$R_S = \left(\frac{V_C}{V_L} - 1 \right) R_L, \quad \frac{R_S}{R_0} = \left(\frac{V_C}{V_0} - 1 \right). \quad (1)$$

В данной работе схема измерения отклика датчика несколько отличается от стандартной, поэтому относительное сопротивление выражается как

$$R_S = \left(\frac{V_{\text{ref}}}{V_L - V_{\text{ref}}} \right) R_L, \quad (2)$$

$$\frac{R_S}{R_0} = \frac{(V_0 - V_{\text{ref}})}{(V_L - V_{\text{ref}})}. \quad (3)$$

Для получения значений с датчика используется схема, включающая в себя операционный усилитель (рис. 3). Операционный усилитель охвачен отрицательной обратной связью, на неинвертирующий вход подается опорное напряжение (V_{ref}) от прецизионного источника. Для стабилизации операционного усилителя и предотвращения эффекта наложения спектра на выходе используется RC-фильтр нижних частот, настроенный на частоту 1,6 кГц.

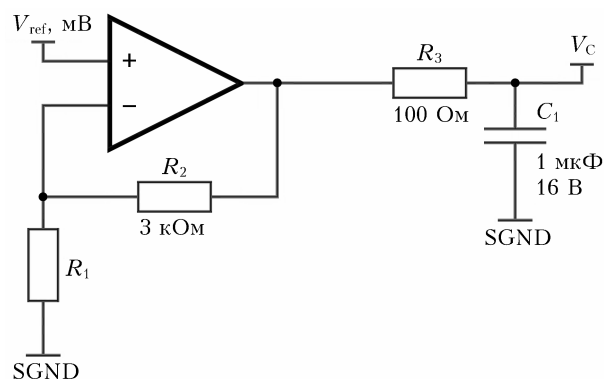


Рис. 3. Схема включения операционного усилителя измерения откликов датчика

Выходное напряжение схемы зависит от сопротивления чувствительного элемента сенсора (R_1 на рис. 3) и выражается формулой $V_{out} = \frac{(R_1 + R_2)}{R_1} V_{ref}$, которую можно переписать в стандартных обозначениях как

$$V_L = \frac{(R_L + R_S)}{R_S} V_{ref}. \quad (4)$$

Разрешающая способность обоих вариантов схем пропорциональна производной функции зависимости выходного напряжения от сопротивления чувствительного элемента датчика, которая записывается как $\frac{dV_L}{dR_S} = -\frac{R_L V_{ref}}{(R_S)^2}$ для используемой в работе схемы (рис. 3) и $\frac{dV_L}{dR_S} = -\frac{R_L V_L}{(R_S + R_L)^2}$ для классической схемы (рис. 2).

Сравним схемы при напряжении питания 3,3 В. Для этого рассмотрим диапазон возможных значений R_L в стандартной цепи на примере модуля Figaro NGM2611-E13 (<https://www.figarosensor.com/product/docs/NGM-2611E%200714%20Layout.pdf>), использованного в [10]. При $R_L \sim 1,1$ кОм стандартная схема показывает более низкую разрешающую способность в диапазоне сопротивлений сенсора TGS2611 от 1 до 12 кОм по сравнению с нашей схемой. При увеличении R_L до 4,7 кОм стандартная схема показывает более высокую разрешающую способность при $R_S > 3,8$ кОм и более низкую при меньшем R_S . При варьировании R_2 от 3 до 14 кОм в нашей схеме можно добиться более высокой разрешающей способности в диапазоне сопротивлений сенсора вплоть до сотен кОм, по сравнению со стандартной схемой. Таким образом, обе схемы могут быть использованы в исследованиях, выбор цепи должен основываться на предполагаемых диапазонах концентраций метана и требуемой точности измерений.

1.3. Устройство измерительной системы

При разработке устройства мы руководствовались следующими принципами: дешевизной и доступностью компонентов, быстротой разработки ПО и простотой сборки измерительного устройства. Основные элементы устройства — компьютер Raspberry Pi, измерительная плата, плата адаптера, корпуса и плавучая камера.

Устройство построено на базе микрокомпьютера Raspberry Pi 4, особенность которого — наличие 40-контактного разъема, из них 26 выводов являются общими портами ввода-вывода GPIO — интерфейса ввода/вывода общего назначения, который служит для связи между компонентами компьютерной системы и различными периферийными устройствами. Для питания измерительной платы используется выход +5 В. Цифровые устройства питаются напрямую от линии +5 В, измерительные схемы — от встроенного в измерительную плату ли-

нейного источника питания +3,3 В. Тем самым компьютер решает задачи питания и управления элементами измерительной платы; сбора данных с сенсоров метана, температуры, влажности, давления и т.д.; хранения и обработки собранных в экспериментах данных; используется для разработки и внедрения ПО.

Для защиты компонентов платы от прямого попадания влаги и грязи используется корпус из алюминиевого сплава, который позволяет эффективнее отводить тепло от процессора, не ослабляя при этом сигналы Wi-Fi и Bluetooth.

Измерительная плата представляет собой двуслойную печатную плату прямоугольной формы 60 × 70 мм толщиной 1,5 мм с односторонним монтажом компонентов. Она выполняет следующие функции: питание накала датчика метана; измерение отклика датчика метана; оцифровка отклика датчика метана; питание вентиляторов циркуляции воздуха; измерение температуры, влажности и давления; передача данных на Raspberry Pi.

Измерительная плата состоит из двух логически независимых частей: блок измерения концентрации метана и блок измерения температуры, влажности и концентрации углекислого газа (в данной работе датчик CO₂ не использовался). Первая часть состоит из датчика метана Figaro, схемы измерения его откликов, АЦП и двух источников опорного напряжения. АЦП посредством SPI интерфейса передает данные в Raspberry Pi. Второй блок отвечает за измерения температуры, влажности воздуха. Он состоит из модулей, представляющих собой готовые покупные изделия. Оба модуля подключены к одной шине I2C, которая, в свою очередь, напрямую подключается к Raspberry Pi. Управление вентиляторами и накалом сенсора производится через микросхему PCA9685PW, позволяющую независимо управлять мощностью устройств по шине I2C. Для определения атмосферного давления P в диапазоне измерений от 300 до 1100 гПа, температуры T от -40 до -85 °C и относительной влажности RH от 0 до 100% используется модуль BME280 (Bosch). Точность его измерений составляет ± 1 гПа; ± 1 °C; ± 3% соответственно. Структура платы показана на рис. 4.

Плата адаптера представляет собой двуслойную печатную плату с двусторонним монтажом компонентов. Габариты печатной платы: 22 × 53 мм, толщина 1,5 мм. Плата адаптера используется для подключения жгута проводов от герметичного разъема к Raspberry Pi и представляет собой адаптер с семиконтактным разъемом на сорокаконтный стандартный разъем Raspberry Pi для подключения периферии.

1.4. Программное обеспечение

Программное обеспечение можно разделить на несколько логических блоков:

— драйвер (предоставляет высокоуровневые функции для управления низкоуровневыми устройствами),

ниями, просматривать текущие концентрации метана и другие физические величины, калибровать датчик и т.д.

1.5. Корпус и плавучая камера

Измерительная система состоит из двух соединенных кабелем модулей: сенсорного, содержащего измерительную плату, и герметичного, включающего в себя компьютер и источник питания. Модули произведены посредством 3D-печати из пластиков PETG и PLA, которые не оказывают влияние на показания датчика. Плавучая камера представляет собой пластиковый контейнер с габаритами 550 × 390 × 250 мм, в верхней части которого располагаются модули устройства, а в нижней стяжками закрепляются поплавки из вспененного пенополиэтилена, обеспечивающие большую плавучесть и устойчивость на воде. Внешний вид собранной камеры схематично представлен на рис. 5.

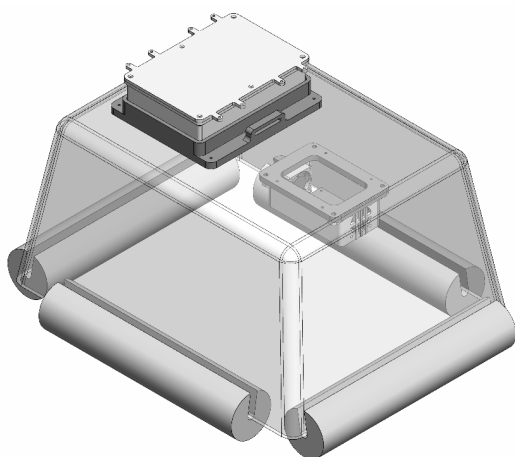


Рис. 5. Плавучая камера с установленными сенсорным и герметичным блоками

Герметичный и сенсорный модули закрепляются при помощи ответных частей, прикручиваемых к камере болтами. Подобная конструкция позволяет оперативно извлекать модули для обслуживания, не прибегая к полному разбору камеры. Модули соединяются между собой посредством кабеля — витой пары, на концах которого располагаются герметичные разъемы SZC16 — девятиконтактные кабельные розетка и вилка ручного соединения. Разъемы являются пылезащищенными, влагозащищенными, соответствуют степени защиты IP68. Две розетки вкручиваются непосредственно в пластик: в камеру над сенсорным блоком и боковую стенку герметичного блока, обеспечивая соединение жгута проводов с измерительной платой и платой адаптера. При этом ответные части — вилки — вместе с кабелем могут отсоединяться от камеры и блоков.

Герметичный блок закрепляется в верхней (внешней) части, во-первых, чтобы облегчить доступ к аккумулятору устройства и его быстрой замене в случае разрядки, во-вторых, чтобы избежать чрезмерного нагрева воздуха внутри камеры под

влиянием компьютера, рабочая температура которого может достигать 80 °С. Внешняя часть камеры обклеивается металлизированной клейкой лентой, обеспечивающей частичное отражение солнечного света, что предотвращает излишний нагрев воздуха, а также эмиссию парниковых газов от пластиковых материалов блоков и камеры под воздействием ультрафиолетового излучения.

2. Калибровка измерительной системы с полупроводниковым датчиком

2.1. Методика калибровки

Для получения абсолютных значений концентрации метана по отклику датчика необходимо провести калибровку с использованием сертифицированного газоанализатора. Однако результаты калибровки нельзя обобщить для датчиков TGS2611 даже из одной партии, поскольку из-за уникальности пористой структуры пленок показания любых двух взятых датчиков будут немного отличаться. Кроме изменений концентраций метана датчики также чувствительны к влажности и температуре окружающей среды (см. спецификацию датчика на сайте [https://www.garo.co.jp/en/product/docs/tgs2611-e00_product%20information\(en\)_rev00.pdf](https://www.garo.co.jp/en/product/docs/tgs2611-e00_product%20information(en)_rev00.pdf)). При этом, как показывают исследования, при малых концентрациях метана датчик больше реагирует на влажность, чем на изменение концентрации CH_4 [10]. В связи с этим в калибровочных экспериментах необходимо варьировать не только концентрацию самого исследуемого газа, но и остальные параметры среды. Для разделения откликов TGS2611 на два типа — при фоновых концентрациях и при более высоких — процесс калибровки проходит в два этапа. На первом этапе проводятся эксперименты при фоновой концентрации метана, а температура и влажность изменяются в пределах, определяемых ожидаемыми эксплуатационными условиями. Результат первого этапа — определение экспериментальных зависимостей напряжения датчика от температуры и влажности и их параметризация. Второй этап повторяет логику первого, при этом дополнительно варьируется концентрация метана. Результатом второго этапа становится набор калибровочных моделей, среди которых выделяется лучшая для дальнейшего использования в измерениях.

2.2. Схема лабораторной установки для проведения экспериментов

В ходе работы была предложена экспериментальная установка, схематичное изображение которой представлено на рис. 6. В герметичную стеклянную 30-литровую камеру помещается измерительная часть разработанного устройства. Остальные части устройства с источником питания размещаются вне камеры для удобства обслуживания и для того, чтобы нагрев компьютера не изменял температуру внутри камеры. Отверстия для входа и выхода газа

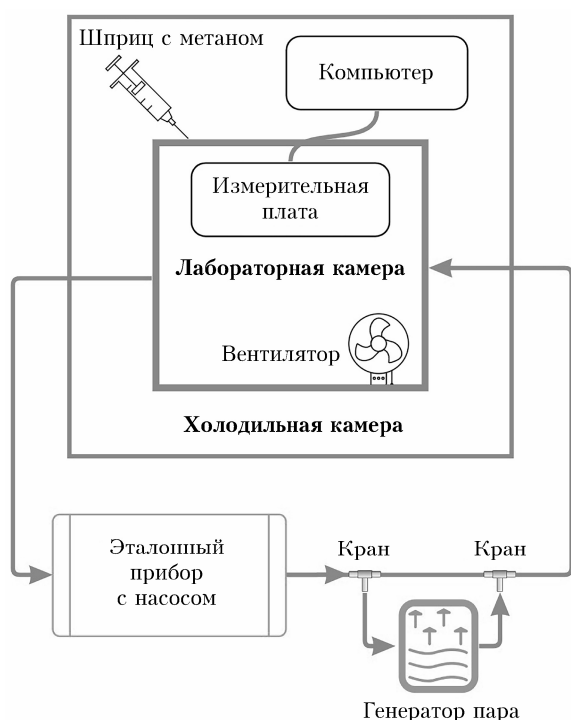


Рис. 6. Схема лабораторной установки

в боковой стенке камеры с помощью штуцеров, пневмофитингов и полиуретановых цанговых пневмотрубок кольцевого сечения (4/6 мм) соединяются с входами и выходами эталонного прибора (LGR-ICOS™ GLA131-GGA Greenhouse Gas Analyzer, принцип работы которого основан на технологии резонаторной спектроскопии OA-ICOS) таким образом, чтобы воздух из камеры прокачивался в эталонный прибор для анализа, а отработанный воздух выходил обратно в камеру с помощью встроенного в газоанализатор насоса. В магистраль параллельно добавляется емкость с водой и ультразвуковым генератором водяного пара с двумя Т-образными кранами так, что выходящий из газоанализатора воздух может либо проходить через емкость с водяным паром, увлекая его в камеру и повышая влажность в системе, когда краны открыты, либо проходить напрямую в камеру, когда оба направления, ведущих в систему с водой, перекрыты, при этом влажность системы остается постоянной. Камера оснащается вентилятором, который помогает перемешивать воздух, чтобы концентрации газов, температура и влажность были однородными по всему объему, при этом он располагается в противоположном от датчика углу камеры и направляет поток воздуха в сторону от датчика, чтобы исключить снижение температуры TGS2611. Для питания вентилятора также предусматриваются отверстия в боковой стенке камеры. Герметичная камера и генератор пара помещаются в холодильную камеру, компьютер желательно оставлять снаружи. Но объем холодильной камеры на порядок больше объема герметичной камеры, поэтому влияние нагрева компьютера на температуру в системе пренебрежимо мало. Метан подается в систему

при помощи шприца без нарушения герметичности. Таким образом в системе циркулирует воздух заданных на холодильной установке температуры и влажности, определяемых положением кранов, а концентрация метана варьируется исследователем. Для возвращения камеры в состояние с фоновой концентрацией метана используется дополнительный насос, который закачивает в камеру воздух с улицы (для этого к входному отверстию камеры вместо газоанализатора подключается насос), при этом газоанализатор продолжает выкачивать из камеры газ, выбрасывая его на улицу.

Для проведения первого шага калибровочных измерений экспериментальную установку можно упростить. При условии, что в помещении нет источников и стоков метана, можно обойтись без эталонного прибора, использовать литровую стеклянную герметичную емкость в качестве камеры и обычный насос. Для увеличения влажности воду можно наливать на дно камеры, чтобы она постепенно испарялась, и/или добавить в магистраль цилиндр с водой и силикагелем, прохождение воздуха через которые также регулируется кранами. Данная экспериментальная установка была собрана в Центральной аэрологической обсерватории Росгидромета.

2.3. Результаты калибровочных экспериментов

Чтобы определить отклик датчика на изменения влажности и температуры при стабильной фоновой концентрации метана, на первом этапе измерения проводились без эталонного прибора. Внутри камеры с помощью холодильника устанавливалась температура от 0 до 40 °С, затем в установке с помощью насоса прокачивался воздух, который, проходя через емкость с водой, повышал влажность внутри камеры. С помощью кранов на цилиндрах с водой и силикагелем можно было регулировать уровень влажности.

Эксперименты показали, что с ростом абсолютной влажности воздуха отклик датчика метана меняется, напряжение увеличивается. При этом с ростом температуры абсолютная влажность может принимать более высокие значения. Были исследованы возможные зависимости напряжения от влажности (линейные, степенные, обратные, экспоненциальные), температуры и от температуры и влажности одновременно (табл. 1). Для расчета абсолютной влажности через относительную использовались формулы для вычисления давления водяного пара

$$e_w(T) = 6,112e^{\frac{17,62T}{243,12+T}} \quad \text{и} \quad e_w(p, T) = f(p)e_w(T) = (1,0016 + 3,15 \cdot 10^{-6}p - 0,074p^{-1})e_w(T) [18], \text{ откуда}$$

$$\text{абсолютная влажность выражалась как } aH = \frac{rH \cdot e_w(p, T)}{RT}.$$

Оценка применимости параметризаций производилась по методу наименьших квадратов. Параметризации сравнивались по коэффициентам детерминации (R^2), среднеквадратическим ошибкам

Таблица 1

Параметризации первого шага калибровки

Номер модели	Функция отклика измерительной системы	Мин. R^2	Макс. R^2	Средний R^2	Средняя RMSE, В
V_0^1	$V_0 = aH + b$	0,54	0,99	0,91	0,0068
V_0^2	$V_0 = aT + b$	0,60	0,98	0,86	0,0084
V_0^3	$V_0 = aH^n + b$	0,62	1,00	0,93	0,0062
V_0^4	$V_0 = aT^n + b$	0,60	0,99	0,84	0,0123
V_0^5	$V_0 = aH^n + bT^k + m$	0,60	1,00	0,91	0,0069
V_0^6	$V_0 = aH + bT + m$	0,60	1,00	0,93	0,0057
V_0^7	$V_0 = \frac{aH}{H+b}$	0,53	0,89	0,67	0,0154
V_0^8	$V_0 = \frac{aT}{T+b}$	0,15	0,68	0,47	0,0531

Примечание. T — температура, °C; H — абсолютная влажность, кг/м³; a, b, k, m, n — константы для конкретного датчика — вещественные числа, подбираемые программным путем.

прогноза (RMSE) и количеству предикторов. Лучший результат показали линейная функция влажности и линейная функция двух переменных (температуры и влажности), что повторяет результаты из статьи [10]. Графики этих функций представлены на рис. 7. Но окончательный выбор лучшей комбинации моделей осуществлялся на втором шаге калибровки.

Второй шаг калибровки выполнялся в павильоне актинометрии Главной геофизической обсерватории. Была собрана итоговая экспериментальная установка, схема которой показана на рис. 6. Чтобы гарантировать одновременность измерений разработанным прибором и эталонным прибором, во-первых, часы обоих устройств были синхронизированы, во-вторых, была создана замкнутая круговая схема прокачки воздуха, при которой концентрации газа и остальные параметры среды постепенно выравниваются во всем объеме, позволяя сопоставлять данные, собранные в каждый момент времени с двух приборов.

Внутри камеры с помощью холодильника устанавливалась температура от 5,3 до 21,8 °C, благодаря встроеному прибору эталонный прибор наосу воздух в системе прокачивался по кругу, проходя через емкость с водой и ультразвуковым генератором пара и повышая влажность внутри камеры вплоть до 100%. С помощью кранов в магистрали можно было регулировать уровень влажности: повышать или сохранять ее уровень постоянным. Для увеличения концентрации метана в системе газонепроницаемый пакет-подушка наполнялась чистым метаном из баллона, после чего через специальный кран с трубкой необходимое количество газа откачивалось в шприц объемом 2 или 24 мл, откуда уже с помощью иглы газ подавался непосредственно в камеру. В процессе медленного введения метана в камеру можно было следить за повышением концентрации

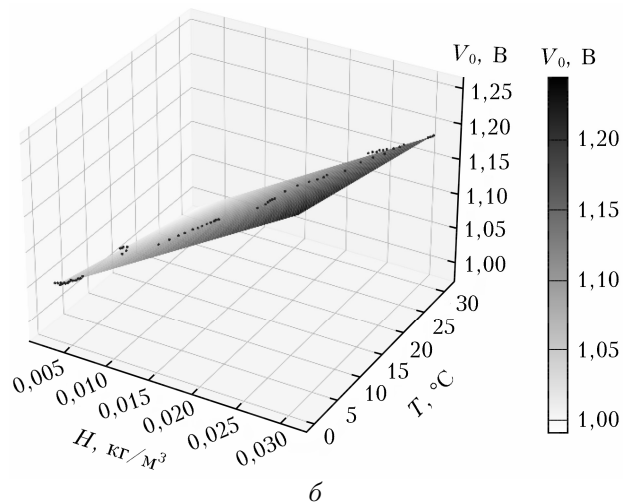
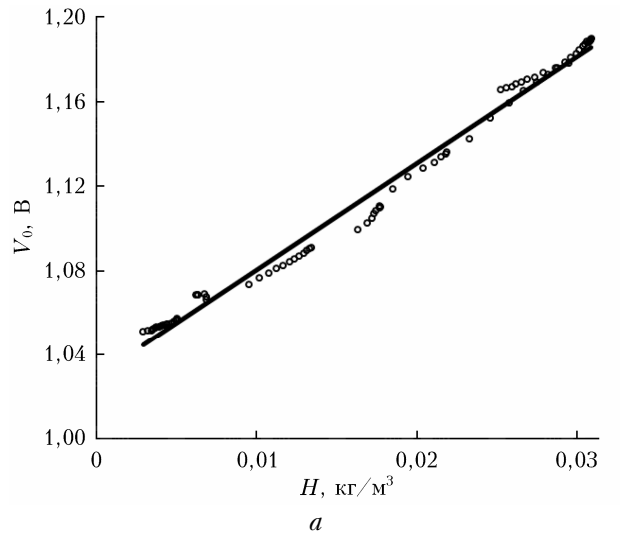


Рис. 7. Параметризации зависимости отклика датчика метана (при постоянной концентрации газа) от внешних условий по данным лабораторных измерений: линейная зависимость от влажности $V_0 = 5,045H + 1,03$ (а); зависимость от двух переменных (температуры и влажности): $V_0 = 7,164H - 1,97 \cdot 10^{-3}T + 1,028$ (б). Кружками показаны результаты экспериментальных измерений

на мониторе, который подключался к газоанализатору, и контролировать количество газа в системе. Минимальная концентрация CH_4 составляла 2 ppm, она определялась фоновым содержанием метана в чистом воздухе с улицы, максимальная — 100 ppm — определялась максимумом рабочего диапазона газоанализатора.

Разработанный датчик фиксировал напряжение сенсора метана, температуру, влажность и давление внутри камеры раз в секунду, запись в память запускалась за несколько десятков секунд до введения метана и останавливалась только после выравнивания концентрации и полной стабилизации напряжения в системе, газоанализатор измерял концентрацию метана (в ppm) раз в секунду непрерывно с момента включения.

В ходе второго шага было проведено 17 серий из 356 экспериментов, каждый из которых длился

от 3 до 9 мин (в среднем по 4 мин), также было проведено несколько более продолжительных экспериментов, в которых изучалось время выхода датчика метана на режим (длительность установления стабильного напряжения после включения накала датчика при неизменной концентрации метана), а также исследовалось, как влияет на концентрацию метана нахождение в камере пластиковых блоков устройства (было показано, что не влияет).

Во время экспериментов было подтверждено, что датчик реагирует даже на небольшие изменения

околофоновых концентраций метана в воздухе. При повышении содержания метана в воздухе выходное напряжение V_L также возрастало, поскольку сопротивление датчика R_S при взаимодействии метана с чувствительным элементом датчика падает (формула (4)). При этом абсолютные значения напряжения зависели также от температуры и влажности окружающего воздуха. Примеры временных вариаций напряжения датчика и соответствующих концентраций CH_4 , измеренных газоанализатором, приведены на рис. 8. Видно, что газоанализатору требуется

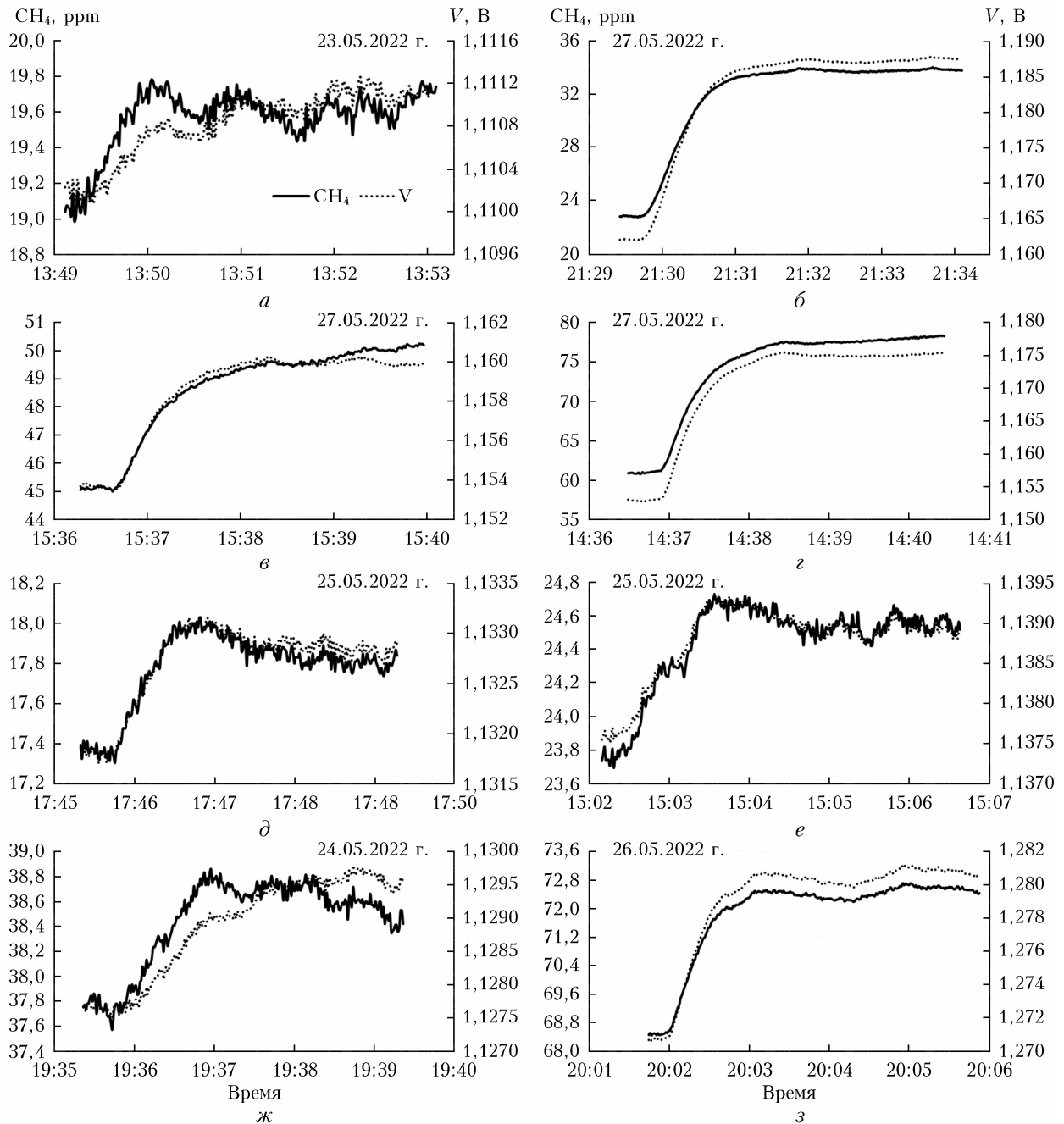


Рис. 8. Примеры одновременной записи показаний датчика (V , В) и газоанализатора (CH_4 , ppm): $T_{cp} = 11^\circ C$ ($10,9-11,2^\circ C$), $H = 77\%$ ($75-79\%$), $P = 1002$ гПа (а); $T_{cp} = 21,7^\circ C$, $H = 97\%$, $P = 986$ гПа (б); $T_{cp} = 9,5^\circ C$, $H = 96\%$, $P = 986$ гПа (в); $T_{cp} = 5,5^\circ C$, $H = 98\%$, $P = 986$ гПа (г); $T_{cp} = 15,5^\circ C$, $H = 100\%$, $P = 1005$ гПа (д); $T_{cp} = 13,9^\circ C$, $H = 99\%$, $P = 1006$ гПа (е); $T_{cp} = 6,7^\circ C$, $H = 100\%$, $P = 1006$ гПа (ж); $T_{cp} = 21,6^\circ C$, $H = 100\%$, $P = 993$ гПа (з)

от 30 с до 1 мин для стабилизации показаний содержания метана. Датчику требуется от 1,5 до 2 мин. В целом датчик и газоанализатор показывают синхронные значения.

Перед началом калибровочного процесса во всех файлах экспериментов были обрезаны данные с начала эксперимента, включая момент ввода метана, до момента выравнивания концентрации. Таким образом, для калибровки использовались значения, соответствующие относительно стабильным концентрациям метана, при этом влажность и температура могли быть нестабильны на этих отрезках.

При калибровке исследовались комбинации функций из первого шага (зависимость V_0 от H , T , см. табл. 1) в сочетании с пятью функциями для второго шага (зависимость CH_4 от R , T , H). После построения каждой отдельной калибровки, включающей в себя параметризацию V_0 и CH_4 , полученная параметризация уточнялась с помощью нахождения коэффициентов прямой, описывающей соответствие рассчитанных концентраций наблюдаемым. В результате калибровки находились все возможные комбинации из трех параметризаций, среди которых выбирались лучшие по высоким коэффициентам детерминации, малым среднеквадратическим ошибкам прогноза и малому количеству предикторов. Список исследуемых параметризаций представлен в табл. 2.

Таблица 2

Параметризации, рассматриваемые в калибровочных экспериментах

Номер модели	Уравнение
1	$CH_4^{pred} = aR + cH_r + dT + K$
2	$CH_4^{pred} = aR^b + c(H_r)^e + dT^f + K$
3	$CH_4^{pred} = aR^b(1 + cH_r + dT) + K$
4	$CH_4^{pred} = aR^b(1 + cH_a + dT) + K$
5	$CH_4^{pred} = aR^b(1 + cH_a) + K$

Примечание. CH_4^{pred} — рассчитанная концентрация метана; R — относительное сопротивление датчика, рассчитанное по формуле (3); H_a — абсолютная влажность, $кг/м^3$; H_r — относительная влажность, %; a , b , c , d , e , f , K — вещественные числа.

Чтобы сократить количество точек и сгладить флуктуации, которые не привносят дополнительной информации, данные с эталонного прибора и датчика усреднялись (все данные, включая температуру, влажность и давление). Усреднение обычно происходило следующим способом: если длительность обрезанного эксперимента не превышала 60 с, то усреднение происходило до одной точки, если же превышала (это говорило о том, что во время эксперимента была нестабильность в показаниях), то усреднялись значения за каждые 30 с, т.е. объем информации сокращался минимум до двух точек. В калибровках 4–10 применялся другой подход: все значения усреднялись до одной точки, при этом добавлялся сдвиг по времени так, что датчик обог-

нял на длительность эксперимента показания эталонного прибора. Сделано это было из предположения о том, что высокая инертность датчика по сравнению с эталонным прибором может вносить коррективы в показания. Тем не менее глобальной разницы между двумя подходами к усреднению отмечено не было, к тому же при усреднении до одной точки терялась информация о трендах температуры и влажности в тех измерениях, где они не были константами.

Помимо усреднения был испытан подход, который заключался в отбрасывании серий или отдельных измерений, в которых не были стабильны влажность и/или температура. Также были попытки калибровки по данным, в которых концентрация CH_4 не превышала 10 или 25 ppm, но не всегда удавалось построить качественную модель, соответствующую критериям.

В результате перебора описанных выше подходов к подготовке калибровочных данных были найдены 16 лучших результирующих параметризаций (табл. 3).

Требования к моделям-претендентам были следующие: скорректированный коэффициент детерминации для каждой подмодели должен был превышать 0,9, а среднеквадратические ошибки разброса ограничивались пределом, который несколько раз менялся в процессе анализа, затем происходила сортировка по всем рассчитанным показателям, приоритет сортировки также менялся. В итоге RMSE составила от 0,95 до 2,95 ppm, а R_2 — от 0,9 до 1, что является значимым результатом.

Дополнительно для линейных параметризаций CH_4 был проведен F-тест, который показал, что вероятность справедливости нулевой гипотезы (которая гласит, что коэффициент k в уравнении $CH_4^{obs} = kCH_4^{pred} + b$ на самом деле равен 0 и фактор не имеет существенного влияния на результат) ниже уровня значимости 0,01, а значит, она может быть отвергнута, а уравнение регрессии является статистически значимым. Результаты сравнения данных прямых измерений и расчетов по показаниям измерительной системы представлены на рис. 9.

Пример сравнения результатов расчета по одной из результирующих калибровочных параметризаций (№ 16) с показаниями газоанализатора приведен на рис. 9, а. Можно отметить, что точки хорошо ложатся на теоретическую прямую $CH_4^{obs} = 1 \cdot CH_4^{pred} + 0$. Несмотря на то что некоторые значения отклоняются, точки-выбросы ложатся на параллельные прямые (рис. 9, б), коэффициент наклона которых практически совпадает с теоретическим, меняется лишь сдвиг на константу в положительном или отрицательном направлении.

Каждая из отобранных параметризаций была дополнительно опробована на тестовом наборе данных, который не использовался в процессе калибровки (пример на рис. 9, в). Как было выяснено, во время сбора данных для тестовой выборки не успели стабилизироваться ни температура, ни влажность (прирост до 1000 ppm H_2O и до 0,7 °C в течение

Результирующие модели (параметризации) для расчета концентраций метана по данным измерительной системы с учетом внешних параметров (температура, влажность, давление)

CH_4^{lin}	$\text{CH}_4^{\text{pred}}$					$\text{CH}_4^{\text{lin}} = k\text{CH}_4^{\text{pred}} + b$			
Номер результирующей модели	Номер модели, формула для $\text{CH}_4^{\text{pred}}$	Номер модели	Max CH_4 , ppm	k (min÷max)	k SE* (min÷max)	b (min÷max)	b SE (min÷max)	Средний R^2 (min÷max)	Средняя RMSE (min÷max)
1–6	№ 4, $aR^b(1 + caH + dT) + K$	V_0^5	100	1,002÷1,021	0,005÷0,011	–0,311÷–0,035	0,129÷0,282	0,984 (0,975÷0,991)	2,51 (2,16÷2,95)
7		V_0^2	25	1,004	0,036	–0,027	0,320	0,885	1,75
8		V_0^5	25	1,167	0,023	–1,308	0,210	0,965	1,00
11, 14		V_0^1	100	1,00	0,002	0,000	0,068÷0,091	0,998 (0,998÷0,999)	1,04 (0,95÷1,14)
12		V_0^2	100	1,00	0,004	–0,007	0,125	0,997	1,53
15		V_0^3	100	1,00	0,004	0,000	0,140	0,996	1,72
9, 10	№ 5, $aR^b(1 + caH) + K$	V_0^5	100	1,002÷1,021	0,007÷0,011	–0,351÷–0,035	0,182÷0,280	0,977 (0,965÷0,990)	1,57 (1÷2,13)
13		V_0^3	100	1,00	0,004	–0,002	0,141	0,996	1,73
16		V_0^1	100	1,00	0,002	0,000	0,069	0,998	1,14

* SE – стандартная ошибка среднего.

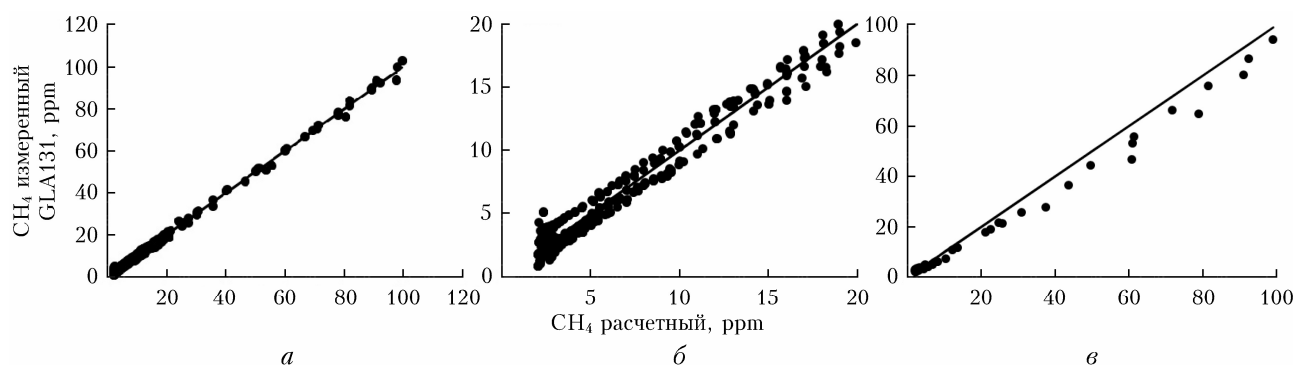


Рис. 9. Измеренные с использованием тестового прибора LGR-ICOS™ GLA131-GGA и рассчитанные по данным проектируемой измерительной системы концентрации метана в лабораторной установке: модели № 16 (табл. 3) (а); то же для концентраций 0–20 ppm (б); по калибровке № 10 (тестовая выборка) (в)

каждого эксперимента), что может объяснять, почему все модели показали результат хуже (на концентрациях выше 20 ppm), чем на калибровочных данных (RMSE от 3,78 до 5,83 ppm).

2.4. Полевые испытания

На третьем этапе проводились полевые испытания разработанного устройства. Местом для испытания было выбрано Можайское водохранилище, где на полевой базе географического факультета МГУ в районе деревни Красновидово много лет проводятся исследования эмиссии метана с водной поверхности [19]. Эксперимент осуществлялся 28 июня 2022 г. В связи с холодным началом лета условия перемешивания и прогрева водоема скорее соответствовали концу весны. В ходе эксперимента предполагалось протестировать работоспособность собранной плавучей камеры в полевых условиях

и сравнить концентрации метана в камере, полученные по выбранным в процессе первых двух этапов калибровочным моделям для тестируемого датчика, со значениями, полученными из отбора проб воздуха.

Для решения поставленных задач в камере была дополнительно установлена трубка для отбора проб воздуха шприцем, чтобы иметь возможность сопоставить показания датчика с концентрациями метана в пробах после их хроматографии. Также использовалась дополнительная потоковая камера без датчика, откуда одновременно с основной камерой отбирались контрольные пробы для дополнительной верификации.

Эксперимент проходил в два этапа: сначала камеры были размещены на воде у причала, в 10 м от берега, где глубина водохранилища достигает 2 м, затем с лодки на удалении от берега, где глубина достигает 15 м. Длительность экспозиции камер соста-

вила 40 мин на первом этапе и порядка 1 ч на втором. Пробы отбирались сразу после размещения камер на воде и в конце экспозиции, каждые по два раза с интервалом 2–4 мин. Во время второго этапа также были собраны пробы в середине эксперимента. Таким образом, в течение эксперимента были отобраны 14 проб воздуха, по 7 проб из каждой камеры. Датчик фиксировал показания раз в секунду начиная с момента погружения камеры в воду и до момента извлечения ее из воды. Во время измерений на лодке также были дополнительно зафиксированы следующие показатели вне камер: влажность воздуха 48,1%, давление 1000 гПа, температура воздуха 28,1 °С, скорость ветра 0,9–1,5 м/с, содержание кислорода в воде 12,75 мг/л, электропроводность 24,2 мкСм/м, температура воды 24,4 °С.

В обоих экспериментах было отмечено, что вследствие резкого изменения давления, температуры и влажности при спуске камеры с датчиком на воду первые 5–10 мин устройство стабилизирует свои показания. Можно сделать вывод, что для контроля и более точного оценивания потоков следует каждый раз дополнительно отбирать пробы с начальными концентрациями метана сразу после размещения камеры на воде.

Измерения с причала проводились в полдень при максимуме поступающей солнечной радиации, из-за чего воздух в камере нагрелся выше 40 °С, а компьютер Raspberry Pi достиг предела своего рабочего диапазона по температуре. Показания датчика долго стабилизировались (15–20 мин), а экспозиция была недостаточно долгой, по сравнению со вторым этапом. Также было выдержано недостаточное количество времени после включения датчика до его спуска на воду. Вследствие этих причин первая половина измерения была признана ненадежной,

так как не были правильно рассчитаны начальные концентрации метана.

Измерения с лодки проводились во второй половине дня при более низкой температуре воздуха, также был выдержан час после включения датчика до момента спуска на воду, поэтому показания на втором этапе стабилизировались быстрее.

Несмотря на нестабильность в первые минуты, измерительная система четко отследила рост содержания метана внутри камеры, что видно по напряжению на датчике во время экспозиции камеры (рис. 10).

Во время эксперимента пробы обрабатывались с использованием газового хроматографа «Кристалл 5000.2» в Институте физики атмосферы им. А.М. Обухова РАН. Несколько проб были отбракованы по причине того, что результат хроматографии показал завышенные значения в середине экспозиции, так что из дублирующих проб были оставлены только непротиворечивые значения.

На рис. 11 представлены концентрации метана, полученные во время эксперимента с измерительной системы с использованием нескольких калибровочных параметризаций. Результаты сравниваются с результатами хроматографирования проб воздуха, отобранных из камеры.

В ходе измерений флуктуации показаний содержания метана достигали 0,25 ppm. Чтобы сгладить их, концентрации усреднялись до одной точки в 2 мин.

«Просадки» в графиках, например с 16:00 до 16:10, хронологически соответствуют моментам отрыва камеры от поверхности воды вследствие натяжения веревки, когда воздух мог выходить из камеры и замещаться воздухом у поверхности водохранилища.

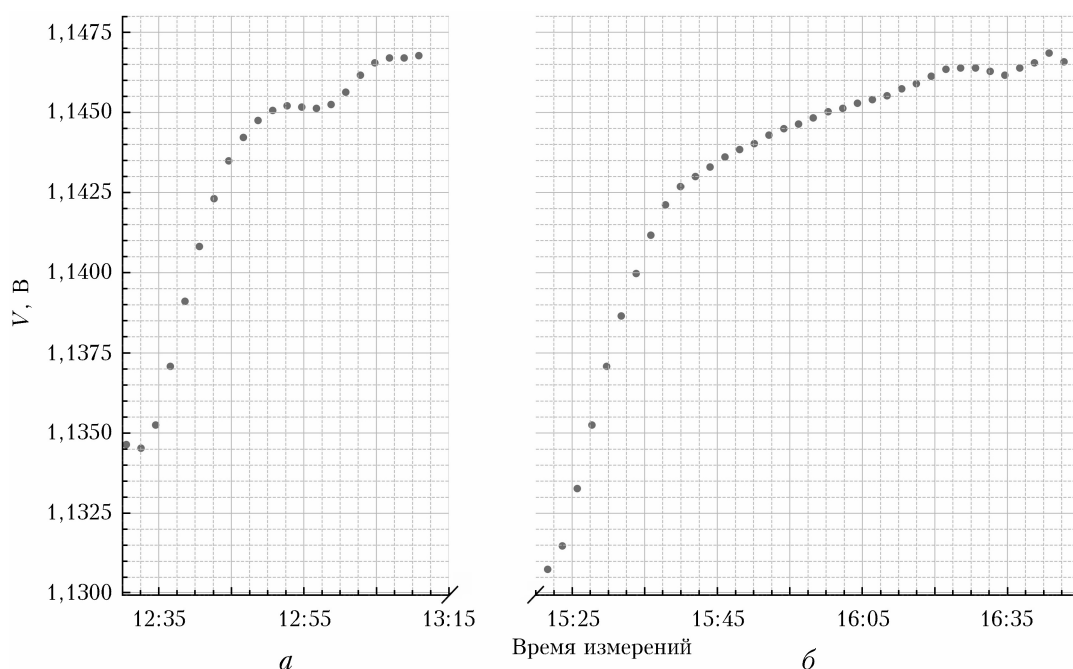


Рис. 10. Выходное напряжение датчика метана TGS2611 во время экспериментальной экспозиции камеры: а — эксперимент с причала; б — эксперимент с лодки

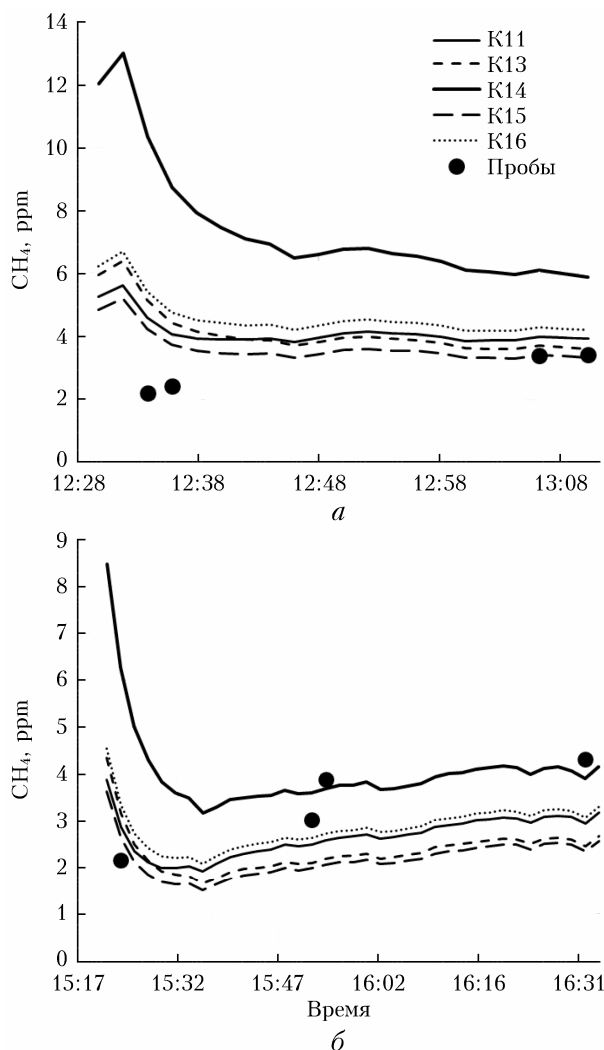


Рис. 11. Концентрации метана в камере, рассчитанные по показаниям датчика метана с использованием различных моделей (K11...K16 – номер модели) и полученные из прямого отбора проб воздуха в камере: эксперимент с причала (а); эксперимент с лодки (б)

С учетом погрешности определения содержания метана в пробах на хроматографе «Кристалл 5000.2», которая составляет 0,02–0,1 ppm, и погрешности определения времени отбора проб, которая достигает 2 мин, отклонения в показаниях хроматографа и датчика не превышали 0,2 ppm, за исключением первой точки в эксперименте, где отклонение достигает порядка 1 ppm. Наибольшее соответствие между показаниями было получено при использовании калибровок № 11, 13, 14, 15 и 16. Отличаются выбранные калибровки только абсолютными значениями концентрации метана в пределах ± 1 ppm, относительные же изменения содержания метана в камере у них совпадают вплоть до 0,2 ppm, причем для пар 13–15 и 11–16 отличия не превышают 0,04 ppm.

Рассчитанный по данным измерений в камере поток метана для разных калибровок представлен в табл. 4. Видно, что его значения мало отличаются в зависимости от калибровки и в среднем соответ-

ствуют значениям удельного потока метана для Можайского водохранилища в мае-июне [19, 20], что совпадает с климатологией периода измерений.

Таблица 4

Удельные потоки метана, измеренные с помощью разработанного метанового датчика

Удельный поток метана	Номер калибровки				
	11	13	14	15	16
мгСН ₄ /(м ² · ч)	0,23	0,17	0,14	0,18	0,21
мгСН ₄ /(м ² · сут)	5,4	4,1	3,3	4,4	5,1

Согласно измерениям с использованием плавучих камер [20] поток метана на Можайском водохранилище в летний период может изменяться от 0,1 (в начале лета) до 18 мгСН₄/(м² · ч) (в конце периода летней стратификации). Как показывают измерения на разных водохранилищах мира [5, 21], в умеренной климатической зоне удельный поток метана меняется от 0,1 до 108 мгСН₄/(м² · сут). Исследования показали, что объем тестируемой камеры позволяет измерять и небольшие потоки.

Вследствие малого количества экспериментов при разных потоках (не были исследованы большие потоки), слишком большого интервала между отборами и недостоверности результатов хроматографии отдельных проб не представляется возможным на основе собранных данных выбрать единственно верную калибровку. Предлагается продолжить ориентироваться в течение некоторого времени на абсолютные показания содержания метана при разных калибровках и сравнивать их с пробами или одновременными показаниями эталонного прибора (газоанализатора), прежде чем окончательно определиться с калибровкой.

Заключение

Полупроводниковые датчики, изначально предназначенные для определения экстремальных концентраций метана порядка 500–10000 ppm, могут быть использованы для оценки фоновых концентраций, характерных для атмосферного воздуха, в том числе для оценки эмиссии газа камерным методом, когда поток газа определяется по изменению его содержания в камере.

При этом датчики требуют серьезной калибровки, включающей в себя определение зависимостей их откликов от температуры, влажности и давления, диапазоны изменения которых соответствуют ожидаемым эксплуатационным условиям. Калибровку следует проводить с помощью газоанализаторов, точность определения концентрации метана которых не хуже 0,05 ppm. Выбор итоговой калибровочной модели должен происходить с использованием газоанализатора в полевых условиях либо при частом отборе проб (каждые 3–5 мин).

Проведенные измерения показали, что точность разработанного датчика составляет порядка 1 ppm, но относительная точность – 0,2 ppm. Точность измерений возможно значительно повысить путем следующих модификаций:

1. Датчики температуры, влажности и давления требуют либо замены на более точные аналоги, либо отдельной калибровки, чтобы снизить ошибки при вычислениях концентрации метана.

2. Требуются отдельные исследования влияния на отклик датчика посторонних газов (водорода, оксидов углерода и пр.). При наличии реакции на другие газы следует добавить регистраторы этих веществ/смесей и учитывать в расчетах эти компоненты.

3. Необходимы отдельные исследования для определения степени сдвига показаний датчика со временем вследствие уноса материала, чтобы учесть поправку на эксплуатационную деградацию датчика.

4. Разработанная методика калибровки требует усовершенствования, чтобы максимально приблизить калибровочные эксперименты к реальным условиям и учесть постоянный рост влажности параллельно с ростом концентрации метана в камере.

5. Для минимизации ошибок и исключения ситуации, в которой датчик метана выходит из строя, следует на каждом измерительном устройстве устанавливать несколько отдельно откалиброванных TGS-датчиков и предусмотреть резервную систему определения температуры, влажности и давления.

6. Возможно дальнейшее усовершенствование конструкции камеры, чтобы минимизировать риски попадания на плату влаги, а также сократить влияние влажности на показания датчика. Предлагается рассмотреть вариант, при котором устройство не размещается непосредственно в плавучей камере, а выносится за ее пределы благодаря добавлению в конструкцию корпуса-кейса с трубками, соединяющими устройство с камерой, и насосом, который позволит выкачивать газ из камеры, прогонять его через область с измерительной платой и возвращать его обратно в исследуемую систему. При этом перед поступлением газа на измерительную плату воздух можно предварительно осушать при помощи добавления в магистраль силикагеля или иных абсорбентов, не влияющих на газовый состав. Тем самым получится сократить трудозатраты на поддержание герметичности конструкции во время использования на водохранилищах и сузить диапазон исследований в калибровочных экспериментах.

7. Использование компьютера типа Raspberry Pi в составе каждой отдельной измерительной системы неоправданно из-за его удорожания более чем в два раза в течение года, высокого энергопотребления и сильного перегрева. При развертывании обширной измерительной системы, когда одновременно происходят измерения в нескольких точках водохранилища, стоит перенести систему сбора данных на микроконтроллеры, при этом один компьютер можно продолжать использовать для связи, получения и хранения данных и управления всеми измерительными устройствами.

8. Измеренные диапазоны значений R_s указывают на то, что стандартная схема сбора отклика сигнала может показать лучшую разрешающую способность для околофоновых концентраций метана при условии, что R_L будет выше 1 кОм. Предло-

женная в работе схема будет более эффективна либо при более высоких концентрациях CH_4 , либо при увеличении нагрузочного сопротивления на несколько кОм.

Проведенные тестовые измерения показали, что уже сейчас разработанная измерительная система может быть применена для вычисления эмиссии метана камерным методом. Причем этот метод используется не только для водной поверхности, но также для определения эмиссии метана с различного типа почв и растительного покрова. Кроме того, при своей компактности, малой инерционности и относительной дешевизне разрабатываемое устройство может быть использовано для измерений газового состава атмосферы с беспилотных летательных аппаратов.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке ПАО «РусГидро» (договор № 010-416-2021 от 26 апреля 2021 г.). Тестовые эксперименты проведены при финансовой поддержке РНФ (грант № 22-47-04408). Разработка датчика проводится с целью организации подсамолетных наблюдений при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-934). Также работа частично поддержана грантом Правительства Тюменской области в соответствии с программой Западно-Сибирского межрегионального научно-образовательного центра мирового уровня в рамках национального проекта «Наука».

Список литературы

1. Feldman D.R., Collins W.D., Biraud S.C., Risser M.D., Turner D.D., Gero P.J., Torn M.S. Observationally derived rise in methane surface forcing mediated by water vapour trends // *Nat. Geosci.* 2018. V. 11, N 4. P. 238–243.
2. Stanley E.H., Casson N.J., Christel S.T., Crawford J.T., Loken L.C., Oliver S.K. The ecology of methane in streams and rivers: Patterns, controls, and global significance // *Ecol. Monogr.* 2016. V. 86, N 2. P. 146–171.
3. Bastviken D., Tranvik L.J., Downing J.A., Crill P.M., Enrich-Prast A. Freshwater methane emissions offset the continental carbon sink // *Science.* 2011. V. 331, N 6013. P. 50.
4. Walter K.M., Zimov S.A., Chanton J.P., Verbyla D., Chapin F.S. Methane bubbling from Siberian thaw lakes as a positive feedback to climate warming // *Nature.* 2006. V. 443, N 7107. P. 71–75.
5. Deemer B., Harrison A., Li S., Beaulieu J., Delsontro T. Greenhouse gas emissions from reservoir water surfaces: A new global synthesis // *Bioscience.* 2016. V. 66, N 11. P. 949–964.
6. Kim H.-S., Maksyutov S., Glagolev M., Machida T., Patra P., Sudo K., Inouel G. Evaluation of methane emissions from West Siberian wetlands based on inverse modeling // *Environ. Res. Lett.* 2011. V. 6. 6 p.
7. Полищук В.Ю., Полищук Ю.М. Моделирование запасов метана в термокарстовых озерах на основе геоимитационного подхода и спутниковых снимков // *Информационные технологии и системы.* 2020. С. 16–21.
8. Степаненко В.М., Гречушников М.Г., Репина И.А. Численное моделирование эмиссии метана из водохранилища // *Фундамент. и прикл. климатол.* 2020. Т. 2. С. 76–99.

9. Lorke A., Bodmer P., Noss C., Alshboul Z., Koschorreck M., Somlai-Haase C., Bastviken D., Flury S., McGinnis D.F., Maeck A., Müller D., Premke K. Technical note: Drifting versus anchored flux chambers for measuring greenhouse gas emissions from running waters // *Biogeosci.* 2015. V. 12. P. 7013–7024.
10. Bastviken D., Nygren J., Schenk J., Massana R.P., Duc N.T. Technical note: Facilitating the use of low-cost methane (CH₄) sensors in flux chambers – calibration, data processing, and an open-source make-it-yourself logger // *Biogeosci.* 2020. V. 17. P. 659–667.
11. Aubinet M., Vesala T., Papale D. Eddy covariance: A practical guide to measurement and data analysis. London, New York: Springer Science & Business Media, 2012. 83 p.
12. Burba G. Eddy Covariance Method for Scientific, Industrial, Agricultural and Regulatory Applications: A Field Book on Measuring Ecosystem Gas Exchange and Areal Emission Rates. Lincoln, USA: LI-COR Biosciences, 2013. 331 p.
13. Foken T. Micrometeorology. Heidelberg: Springer, 2017. 362 p.
14. Rantakari M., Heiskanen J.J., Mammarella I., Tulonen T., Linnaluoma J., Kankaala P., Ojala A. Different apparent gas exchange coefficients for CO₂ and CH₄: Comparing a brown-water and a clear-water lake in the boreal zone during the whole growing season // *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49, N 19. P. 11388–11394.
15. Erkkilä K.-M., Ojala A., Bastviken D., Biermann T., Heiskanen J.J., Lindroth A., Peltola O., Rantakari M., Vesala T., Mammarella I. Methane and carbon dioxide fluxes over a lake: Comparison between eddy covariance, floating chambers and boundary layer method // *Biogeosci.* 2018. V. 15. P. 429–445.
16. Eugster W., Kling G.W. Performance of a low-cost methane sensor for ambient concentration measurements in preliminary studies // *Atmos. Meas. Tech.* 2012. V. 5, N 8. P. 1925–1934.
17. Riddick S.N., Mauzerall D.L., Celia M., Allen G., Pitt J., Kang M., Riddick J.T. The calibration and deployment of a low-cost methane sensor // *Atmos. Environ.* 2020. V. 230. P. 117440.
18. World Meteorological Organization Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation. N 8. World Meteorological Organization: Geneva, 2017. 1177 p.
19. Грецушников М.Г., Бадюков Д.Д., Саввичев А.С., Казанцев В.С. Сезонные и пространственные изменения содержания метана в Можайском водохранилище в летний период // *Метеорол. и гидрол.* 2017. № 11. С. 67–78.
20. Грецушников М.Г., Репина И.А., Степаненко В.М., Казанцев В.С., Артамонов А.Ю., Ломов В.А. Эмиссия метана с поверхности долинного Можайского водохранилища // *Геогр. и прир. ресурсы.* 2019. № 3. С. 77–85.
21. Waldo S., Deemer B.R., Bair L.S., Beaulieu J.J. Greenhouse gas emissions from an arid-zone reservoir and their environmental policy significance: Results from existing global models and an exploratory dataset // *Environ. Sci. Policy.* 2021. V. 120. P. 53–62.

A.D. Mershavka, I.A. Repina, R.D. Makarov, E.A. Denisov, V.M. Ivakhov, A.D. Lykov. Applicability of semiconductor methane sensors to measurements of the methane emission from water body surface.

The applicability of semiconductor methane sensors, designed to detect explosive concentrations of gas in rooms, to the study of background concentrations of methane in the atmosphere and its emissions from the water body surface is studied. An experimental prototype of the methane sensor is designed, for which, in order to increase the accuracy of determining the methane content in air, a calibration plan is suggested, which takes into account the humidity, temperature, and pressure of the environment. Laboratory and field experiments show that the TGS series sensors are capable of detecting methane concentration changes from 0.1 ppm and higher and can be mounted in floating chambers used to determine methane emissions from the water surface. An experimental setup is described. The results of calibration and selection of the best parametric model are presented. Recommendations for further development of the device are given.