

张力夫, 曲康, 吴祥恩, 等. 深海甲烷、二氧化碳原位探测技术与装置研究进展[J]. 海洋地质前沿, 2022, 38(3): 1-18.

ZHANG Lifu, QU Kang, WU Xiang'en, et al. The development of in situ detection technology and device for dissolved methane and carbon dioxide in deep sea[J]. Marine Geology Frontiers, 2022, 38(3): 1-18.

深海甲烷、二氧化碳原位探测技术与装置研究进展

张力夫¹, 曲康¹, 吴祥恩², 温明明³, 吕万军^{1*}

(1 中国地质大学(武汉)海洋学院, 武汉 430074; 2 海南热带海洋学院, 三亚 572022;

3 中国地质调查局广州海洋地质调查局, 广州 510760)

摘要: 甲烷、二氧化碳的地质和生物地球化学循环对海洋环境和全球气候变化有着重要影响, 其在深海环境中通常以气泡或流体的形式向四周扩散, 甲烷还是探测海底天然气水合物资源的重要指标之一。目前, 国内外研究团队提出了各种背景下原位探测海洋溶解甲烷、二氧化碳的新技术、新方法, 以促进对海洋碳循环的研究。简述了基于电化学技术、光学技术、质谱技术和生物传感技术等对海洋溶解甲烷、二氧化碳进行原位探测的最新进展, 系统介绍了各传感器的工作原理和性能, 分析其应用价值和前景, 并在此基础上对未来的研究方向提出一些建议。

关键词: 溶解气体; 深海原位探测; 电化学技术; 光学技术; 质谱技术; 生物技术

中图分类号: P744.4; P715.5

文献标识码: A

DOI: 10.16028/j.1009-2722.2021.030

0 引言

典型温室气体甲烷(CH_4)和二氧化碳(CO_2)是导致全球变暖的重要因素, 自工业革命以来, 全球大气中的 CH_4 和 CO_2 等温室气体浓度剧烈增长, 使得平均气温不断上升, 导致全球气候异常。海洋是大气 CH_4 和 CO_2 的重要来源, 深海的 CH_4 和 CO_2 主要源自生物生命活动和海底沉积物储层的释放; 而在表层海水, 除生命活动外, 深层海水的向上扩散和河流的输入也是 CH_4 和 CO_2 的重要来源^[1]。 CH_4 在海洋微生物的作用下会被氧化为 CO_2 , 或发生厌氧氧化反应生成溶解无机碳(DIC), 而 CO_2 溶解在水体中会使水体酸化, 影响钙化生物及其他物种的繁殖, 进而影响海洋生态系统^[2]。

自 20 世纪 50 年代以来, 评估温室气体对大气、海洋、海冰和冰川的影响一直是气候研究的

首要任务^[3]。然而, 对水生系统中溶解 CH_4 和 CO_2 的量化以及总排放量的检测非常复杂, 具有很大不确定性^[4], 且对于水体溶解 CH_4 和 CO_2 的动态过程及其所产生的影响认识不够充分。天然气水合物作为一种新兴能源资源, 开发前景广阔, 而某些海域的溶解 CH_4 主要源自天然气水合物的分解释放和开采泄漏, 使局部 CH_4 浓度出现异常, 该异常对于天然气水合物藏的勘探和开发有指示意义。

海水溶解气的传统检测方法是利用采水器采集离散水样, 在室内进行气液分离后, 用分析仪器检测气体浓度。这种方法使溶解气体浓度分布的时间和空间分辨率受限于样品数量^[3]。虽然该方法在几十年内得到广泛应用, 但在采样过程中可能会造成样品污染、混合以及溶解气体逸散, 压力降低使较深水域的样品发生脱气及同位素分馏, 导致测量结果产生误差。海洋溶解气原位检测技术不仅满足这一研究需求, 且具有体积小、精度高、操作简便等优势, 可进行水下实时、原位高分辨率观测。国际上, 溶解气体原位检测装置已投入实际应用, 并进行商品化生产, 但国内对该类装置的自主研发仍处于起步阶段。本文综述了国内外深海 CH_4 、 CO_2 原位检测装置的研究现状和最新进展, 并论述未来的发展趋势。

收稿日期: 2021-02-04

资助项目: 国家重点研发计划(2016YFC0303900, 2018YFC0310006-04)

作者简介: 张力夫(1997—), 男, 在读硕士, 主要从事海洋水合物探测技术与装备方面的研究工作。E-mail: zhang-lifu@cug.edu.cn

* 通讯作者: 吕万军(1972—), 男, 博士, 教授, 主要从事深海资源探测技术与装备研究、海洋天然气水合物成矿动力学、水合物资源勘查与开发等方面的研究工作。E-mail: wjlu@cug.edu.cn

1 基于半导体气敏材料的电化学传感器

该类电化学传感器通常利用探测腔中的半导体探头检测通过气液分离膜的气体,并输出电压信号,利用信号变化反映被测气体浓度。 CH_4 和吸附

氧在半导体材料 SnO_2 表面的加热电压作用下发生电化学反应,引起电导率变化,由此测得 CH_4 的含量^[5];而对于 CO_2 的检测,则是将 CO_2 通过电化学反应转变成电信号的形式得到 CO_2 的浓度或分压^[6-7]。表 1 对比近期国内外原位探测水体溶解 CH_4 、 CO_2 的电化学传感器的研究进展。

表 1 基于膜脱气和半导体气敏材料的电化学传感器比较

Table 1 The comparison of electrochemical sensors based on porous film and semiconductor gas sensing materials

仪器名称	检测原理	分析气体种类	测量范围/(nmol/L)	检出限/(nmol/L)	精度/(nmol/L)	响应时间	工作水深/m	功率	参考文献
METS	SnO_2 半导体传感	CH_4	10~4 000	10		5~10 min	2 000	230 mA, 12 V	[6,11]
GFM装置(METS)	SnO_2 半导体传感	CH_4	50~20 000		<10		300		[13]
深海溶解 CH_4 原位高精度监测传感器	GC- SnO_2 半导体传感	CH_4 C_2H_6 C_3H_8	0.01~10 000(CH_4)	0.01	0.01	50~115 min	4 000	30 W, 24 V	[15,18]
快速电位式 CO_2 传感器	SC-ISEs	CO_2				<10 s	15		[19]

第 1 台商品化的基于 SnO_2 传感的水下 CH_4 传感器(METS)由德国 Capsum 公司于 1999 年生产^[8]。其在保护壳下安装一个聚二甲基硅氧烷(PDMS)膜用于分离海水中的溶解气体,并由金属烧结板支撑,如图 1 所示。探测腔内分别设置 CH_4 和温度、湿度传感探头等部件^[9-12]。经 PDMS 膜分离的 CH_4 气由 CH_4 传感探头检测,温度和湿度传感探头分别监测 CH_4 传感探头的工作温度和湿度,当传感探头内部的相对湿度达到 100%时,传感器可以正常使用;因 CH_4 传感探头直接检测气体分压,在单位转换过程中,需要测量温度^[9,12]。标准 METS 传感器的检测范围在 10~4 000 nmol/L,最大工作水深 2 000 m,响应时间通常在 1~30 min^[10,12]。

DI 等^[13]将 METS 传感器和 CTD 传感器结合,

设计了一个原位在线气体流量测量(GFM)装置,如图 2 所示。其检测 CH_4 浓度范围为 50~20 $\mu\text{mol/L}$,分辨率<10 nmol/L。该测量装置由锚固定在南海北部碳氢化合物渗漏上方,进行为期 19 d 的原位测量,得到气体流量和溶解 CH_4 浓度的实时数据。因 METS 传感器对溶解 CH_4 浓度变化有明显滞后,故需要对数据进行校正^[14]。

目前, METS 传感器已成功应用于水合物赋存区近海底溶解 CH_4 浓度、 CH_4 渗透通量的长期原位观测。然而,由于半导体材料的固有特性使其他通过膜的气体也可被氧化,影响仪器的稳定性,且检出限较高,达不到海水背景值(1~2 nmol/L)。针对这些问题,孙春岩等^[15-17]采用不同的技术思路,研发出一套深海溶解 CH_4 原位高精度监测传感器(简称原位传感器),如图 3 所示。该传感器采用高灵敏性、特异性和稳定性的多孔氧化物敏感材料及传感探头;采取定量测试海水中溶解气的技术方案。将过滤后的高压海水经减压阀降为常压状态,样品气经气液分离后由二位六通阀定量采集,各烃类组分经色谱填充柱分离后依次通过传感器探头,以达到对烃类气体组分的高精度定量检测。目前,该设备已完成南海监测网接驳测试和青岛胶州湾底水长期(94 d)监测试验。其检测 CH_4 浓度范围为 0.01~10 000 nmol/L,灵敏度达到 0.01 nmol/L,可在水深 2 000 m 以下工作^[18]。由于它能将高压海水减压后再进行气液分离分析,因此,在海水减压的过程中不可避免会导致海水脱气,影响实验结果。

针对水体溶解 CO_2 的电化学检测,ATHAVALLE 等^[19]研发了一种新的电位传感器系统,如图 4 所

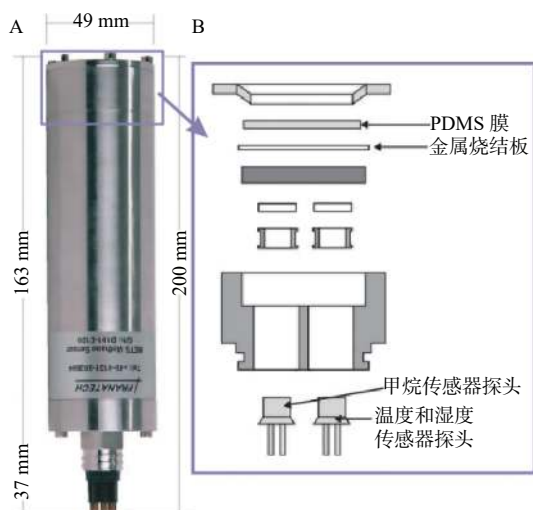
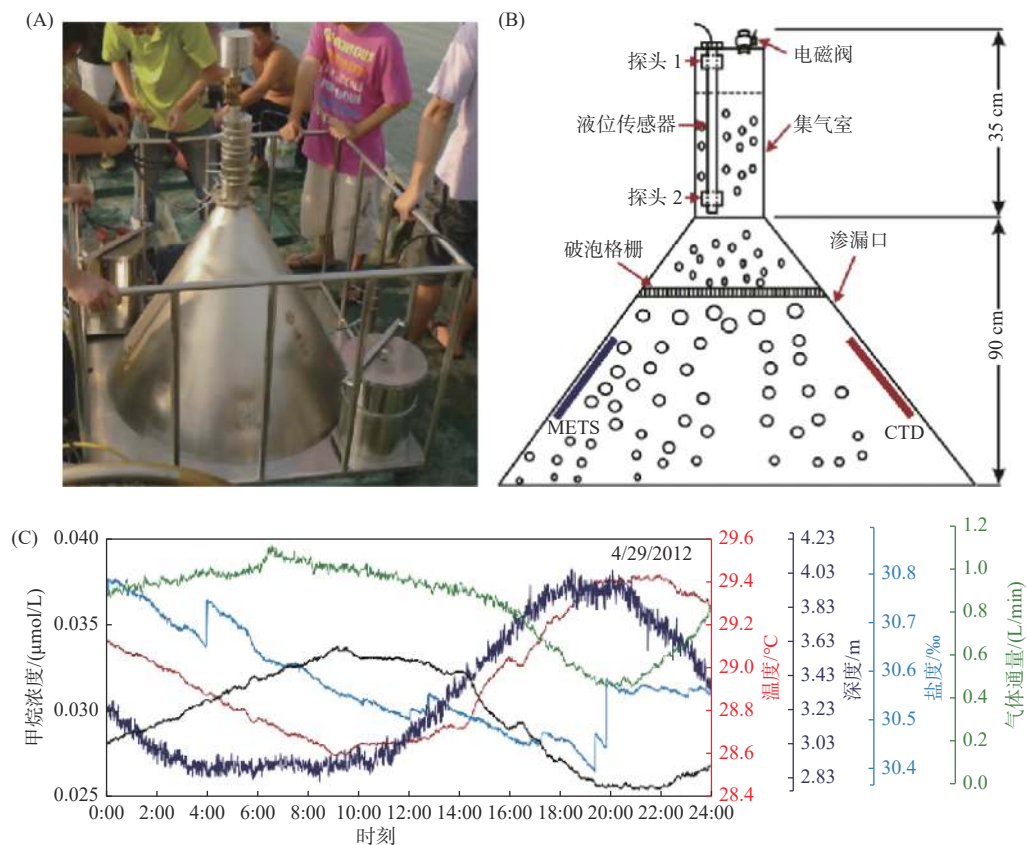
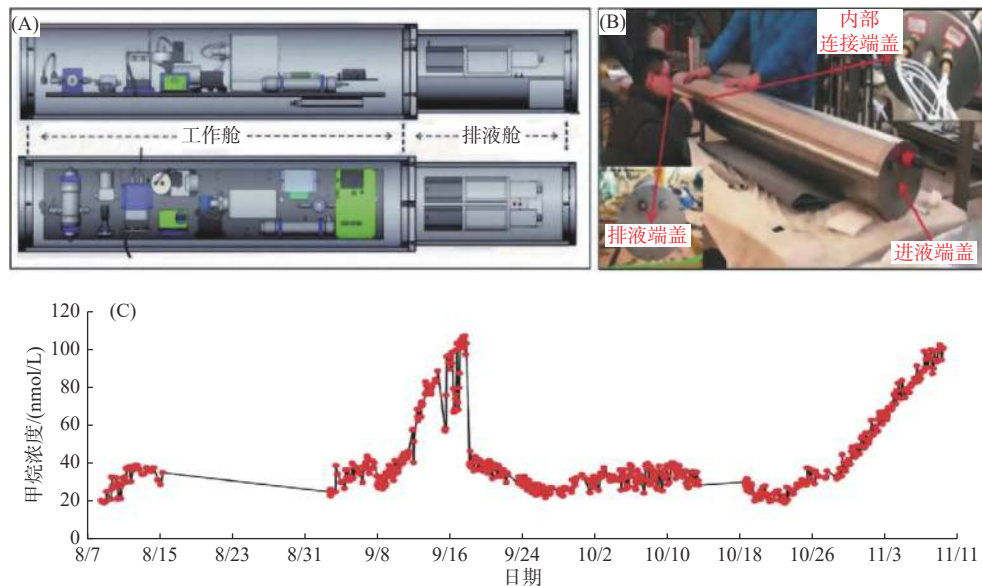


图 1 METS 传感器结构图^[12]

Fig.1 Structure diagram of METS sensor^[12]



(A)原位在线测量装置的照片;(B)示意图;(C)原位观测数据

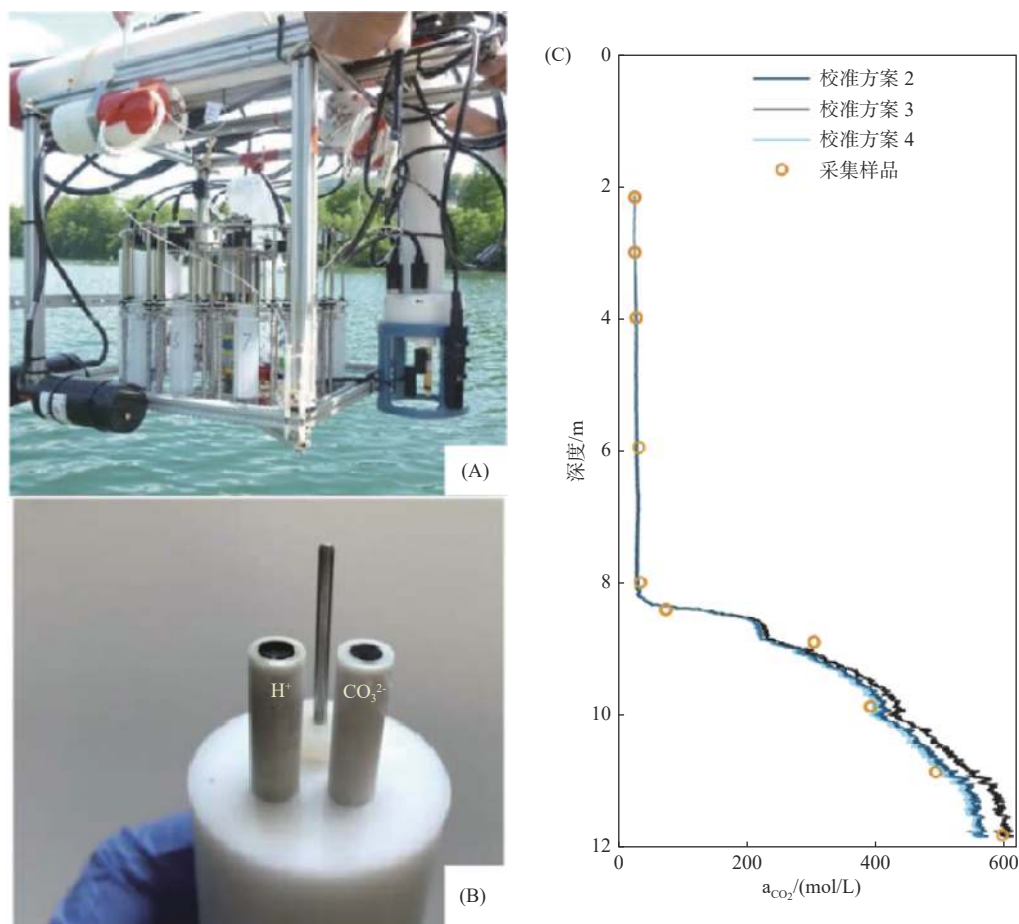
图 2 原位在线测量装置及应用^[13]Fig.2 The in-situ and on-line measuring device and its application^[13]

(A)舱体内部安装布局;(B)实物图;(C)原位观测数据

图 3 深海溶解 CH_4 原位长期监测仪器及应用^[18]Fig.3 The deep-sea dissolved methane in-situ long-term monitoring instrument and its application^[18]

示。该传感器分别选用 H^+ 和 CO_3^{2-} 固体接触离子选择电极 (SC-ISEs), 利用这 2 个选择电极之间的电动势进行测量。因这种电极对压力变化不敏感,

可用于水体原位测量。研究者还开发了现场校准协议, 使之在具有强烈化学梯度的湖泊水柱中进行剖面分析时, 能够识别并校正电极偏移和漂移



(A) 安装注射器采样器的剖面离子分析仪(PIA); (B) 为分析仪上的氢离子选择性电极和碳酸盐选择性电极;

(C) 为溶解 CO_2 浓度的深度剖面, 使用了 3 种现场校准参数计算

图 4 电位传感器布局及原位观测数据^[19]

Fig.4 Potential sensor layout and in-situ observation data^[19]

变化。2017 年 11 月, 利用该传感器系统在瑞士 Rotsee 湖进行 CO_2 原位剖面测试, 因其响应时间 $< 10 \text{ s}$, 所以数据的空间分辨率较高。但对 CO_2 的检测范围该研究未详细说明。总体来看, 虽然该传感器目前并未应用于海洋检测, 但其依旧有很大的应用前景。

目前, 由于具有精度高、价格低、体积小等优点, 基于半导体气敏材料的电化学传感器已广泛地应用于各个行业。虽然如此, 未来在技术上, 仍须向着缩短仪器响应时间, 扩大检测范围并提高精度的方向进行开发与研究。

2 基于光学测量方法的原位传感器

光学测量方法具有无损、快速、高精度等特点, 近年来国内外学者开展了基于激光光谱技术对海洋溶解 CH_4 、 CO_2 进行原位检测的仪器设备研究, 并取得一定进展, 如表 2 所示。

2.1 基于红外吸收光谱技术的原位传感器

红外光是介于可见光区和微波区之间的电磁波谱^[20], 是研究物质结构的一种重要方法。在不同分子化合物中, 某些基团的振动或转动频率与红外光频率一致时, 该物质吸收红外光产生能级跃迁形成红外吸收光谱^[5,21], 测量不同光谱的吸收峰特性可获得相应气体分子浓度。

红外吸收光谱技术, 如可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)、腔衰荡光谱(CRDS)、离轴集成腔输出光谱(OA-ICOS)等, 能够精确测量气体浓度及同位素比值, 精度与同位素比值质谱(IRMS)相当^[22]。其相对于 IRMS 具有占用空间小、耗电量少且操作相对简便等优势^[22], 所以更适用于野外部署。目前, 红外吸收光谱仪已成功应用于海洋溶解 CH_4 、 CO_2 及其同位素检测, 对评估海洋环境中 CH_4 、 CO_2 动态分布及影响因素起推动作用。

CONTROS 公司生产的 Hydro C 系列气体传感

表 2 基于光学技术的原位传感器比较

Table 2 The comparison of in situ sensors based on optical technology

仪器名称	检测原理	分析气体种类	测量范围/ (nmol/L)	检出限/ (nmol/L)	精度	响应时间/h	工作水深/m	功率	参考文献
Hydro C™	TDLAS	CH ₄	0~56 700		<1 nmol/L	17~30	6 000	600 mA, 12 V	[25-27]
	NDIR	CO ₂	0~200 000		<33.4 nmol/L	60	6 000	350 mA, 12 V	[26,28]
深水气体分析仪	OA-ICOS	CH ₄ CO ₂ δ ¹³ CCH ₄	0.7~1 418.5 5 000~1 670 000		0.001 nmol/L 33.4 nmol/L 1‰	300	2 500	80 W, 115/230 V	[30]
深海原位分析仪	OA-ICOS	CH ₄ δ ¹³ CCH ₄			0.8‰		3 000	120 VAC	[22]
深海激光光谱仪	OA-ICOS	CH ₄ δ ¹³ CCH ₄ CO ₂ δ ¹³ CCO ₂			0.8‰ 0.7‰		3 000	70 W, 24 V	[31]
Sub-Ocean 原位CH ₄ 分析系统	OFCEAS CRDS	CH ₄ CH ₄	0.1~10 ⁶	0.035		30	4 000	50 W, 24 V 12 W, 24 V	[32] [35]
IR-ATR光谱仪	ATR	CH ₄ CO ₂					1 100		[40]
CH ₄ 传感器	SPR	CH ₄	1~300	3~7	(6~7)×10 ⁻⁶ RIU/(nmol/L)	60			[42-44]
片状CH ₄ 传感器	马赫-曾德尔 干涉	CH ₄		49	3.48×10 ⁻² rad/(nmol/L)	120			[41,46]
DORISS	拉曼光谱	CH ₄ CO ₂		4×10 ⁶ 10 ⁷		5~20	4 000		[48-51]
RiP	拉曼光谱	CH ₄ CO ₂		10 ⁶			6 000		[53-58]

器是较为成功的商业化海洋溶解气原位探测装置之一。该公司旗下的 Hydro C™/CH₄、Hydro C™/CO₂ 传感器已广泛部署在各类固定或移动平台开展原位观测^[23], 其具有相同的关键部件: 气液分离装置和红外吸收光谱检测装置^[24], 如图 5 所示。检测单元采用 TDLAS 检测 CH₄, 而检测 CO₂ 采用非色散红外(NDIR)光谱, 从而保证仪器的检测范围和精度。CH₄ 传感器的测量范围在 0~56 700 nmol/L, 分辨率<1 nmol/L[#], 响应时间 17~30 s, 工作水深 0~6 000 m^[25-27]; CO₂ 传感器的测量范围在 0~200 000 nmol/L, 分辨率<33.4 nmol/L[#], 响应时间 60 s, 工作

水深 0~6 000 m^[26,28]。该类型的传感器结构设计与 METS 传感器类似, 所以其检测性能受限于膜材料和厚度等参数^[5]。

另一种商业化较为成功的海洋溶解气原位探测装置是美国 LGR 公司生产的深水气体分析仪。结合溶解气膜分离技术和 LGR 公司的专利—离轴集成腔输出光谱(OA-ICOS)技术^[29]。其目前商业化的仪器设备对 CH₄ 和 CO₂ 浓度、CH₄ 同位素具有相当高的测量精度, 分别能达到 0.001 nmol/L[#]、33.4 nmol/L[#]和 1‰^[30]。对 CH₄ 的检测范围是 0.7~1 418.5 nmol/L[#], 对 CO₂ 的检测范围是 5 000~1 670 000 nmol/L[#], 测量 CH₄ 同位素只能在 CH₄ 浓度为 283.7~56 700 nmol/L[#]的范围内进行^[30]。响应时间为 5 min, 最大工作深度 2 500 m^[30]。但是一台仪器只能满足一种配置, 目前还没有可以同时测量多种气体及其同位素的商业化深水气体分析仪。

随着 LGR 公司的深水气体分析仪得到推广, 美国哈佛大学的 WANKEL 等^[22] 同 LGR 公司合作研发了一款基于 OA-ICOS 技术的深海原位分析仪(图 6A)。能够在水深 3 000 m 以下近实时测量 CH₄ 稳定碳同位素比值(¹³C/¹²C), 并于 2009 年首次对蒙特利湾渗漏区的 δ¹³CCH₄(水深 960~970 m)进

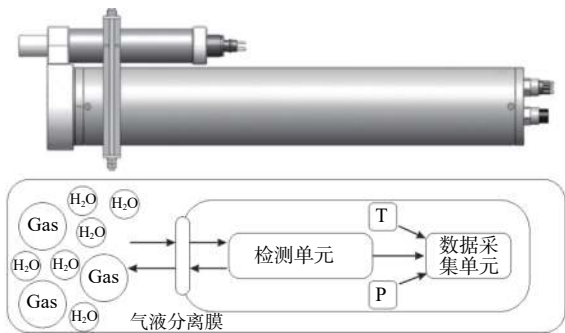
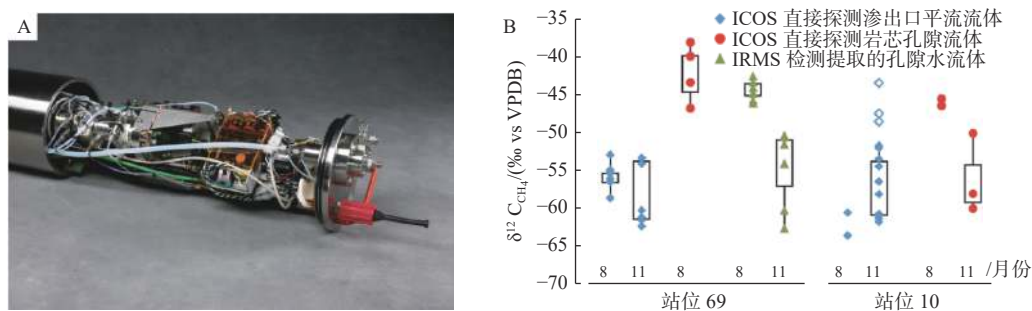


图 5 Hydro C™ 传感器示意图^[24,27]

Fig.5 Schematic diagram of Hydro C™ sensors^[24,27]

根据 25 ℃、0.1 MPa 的亨利定律系数估算仪器所能检测海水中溶解气体的浓度



(A)原位 ICOS 分析仪内部组件; (B)测定的 CH_4 稳定碳同位素组成
方框表示以所示数据的平均值为中心的 2 个标准偏差范围, 空心符号表示统计异常值

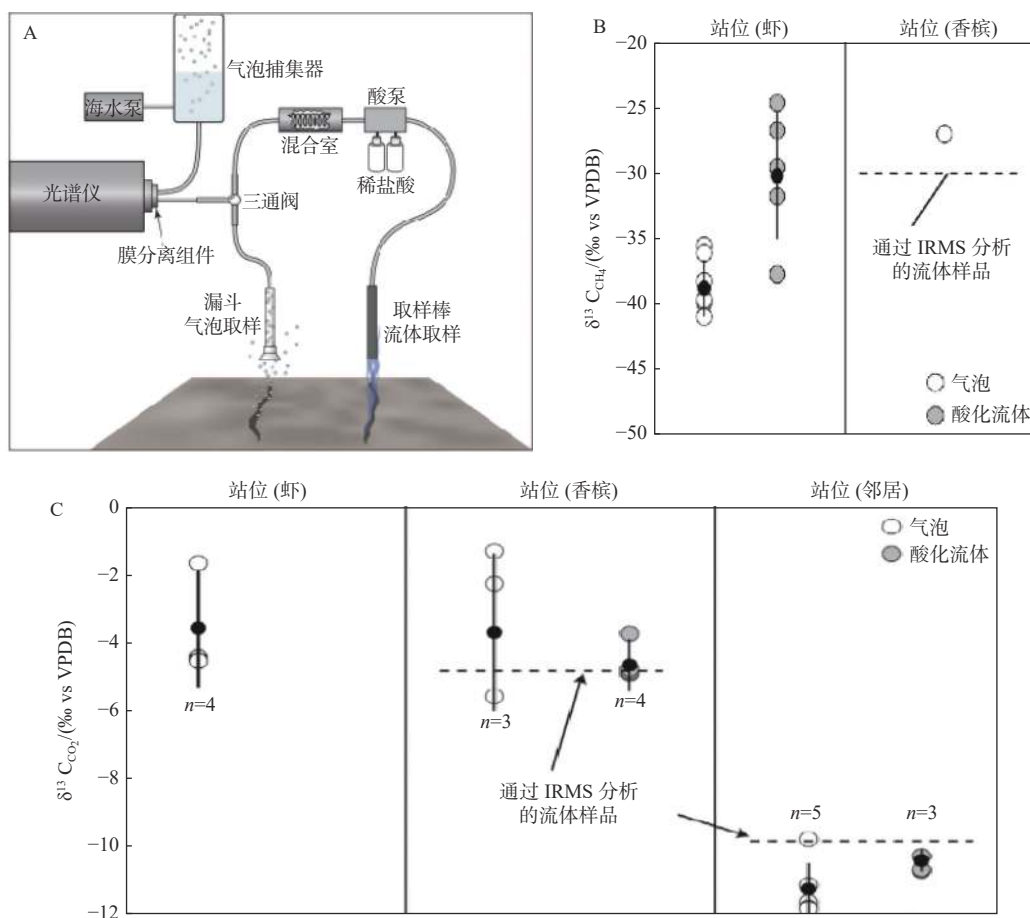
图 6 ICOS 分析仪及其原位观测数据^[22]

Fig.6 ICOS analyzer and its in-situ observation data^[22]

行 2 次原位探测, 提出实验室实验和校准方法, 有效规避环境对测量精度的影响, 并提供 CH_4 厌氧氧化(AOM)反应对沉积物中渗漏 CH_4 通量影响的原位稳定同位素表征(图 6B), 以说明原位测量如何更精细分析 AOM 活动的变化。该类仪器为利用 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 和其他同位素对深海或其他具有挑战性环境中的生物地球化学循环展开系统研究提供了有

力工具。

美国伍兹霍尔海洋研究所的 MICHEL 等^[31]在 WANKEL 等^[22]的研究基础上对光谱仪进行改进, 使其能够同时对 CH_4 和 CO_2 浓度及同位素进行原位分析, 开发了能够收集海底溢出气泡的第 2 代提取器, 如图 7 所示。该装置于 2014 年 9 月部署在 ROV 上对 Kick'em Jenny 海底火山口进行原



(A)原位 ICOS 分析仪的流体流动路径和部件布局, (B、C)在喷口测得的 CH_4 、 CO_2 稳定碳同位素数据; 气泡用白色圆圈表示, 流体用灰色圆圈表示, 平均值为黑色圆圈, 线条表示为标准偏差。n 表示测量的数量, 用 IRMS 测试采集的样本, 在图中用虚线表示

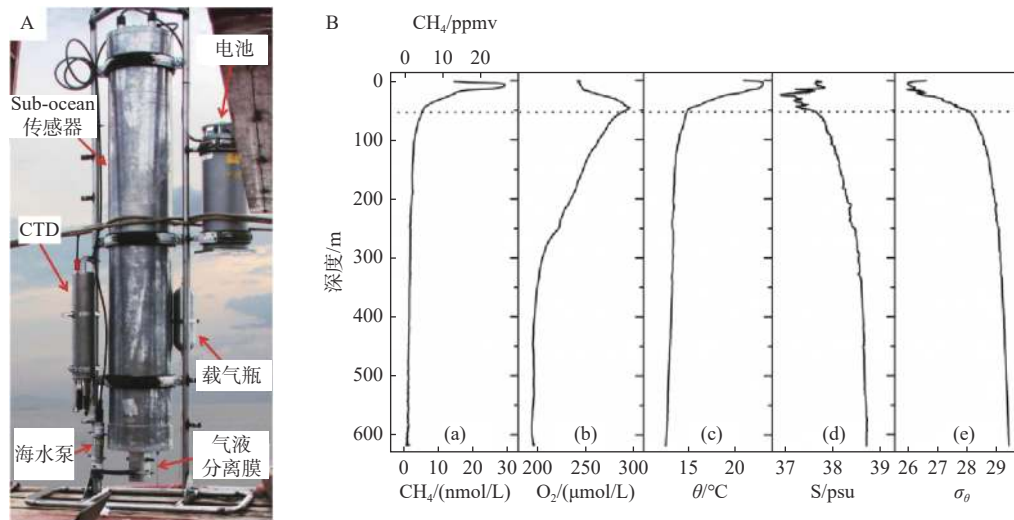
图 7 第 2 代 ICOS 光谱仪及其原位观测数据^[31]

Fig.7 The ICOS spectrometer of second generation and its in situ observation data^[31]

位观测,对气泡和流体的原位同位素进行分析,发现该地区 CH_4 主要为热成因, CO_2 主要为岩浆成因;同时发现有机质对局部 DIC 通量增大有一定贡献。该装置通过增加激光器首次将 CH_4 与 CO_2 检测集成到一台原位分析仪上,为海洋溶解气原位检测提供了新思路,推动了该领域的技术进步。

响应时间制约着海洋原位传感器的进一步应用。为缩短响应时间,法国格勒诺布尔-阿尔卑斯大学的 Roberto 等人^[32]研发了一种新型海底溶解气探测器——Sub Ocean,用于原位探测海洋溶解 CH_4 浓度(图 8)。它使用光反馈腔增强吸收光谱(OFCAS)技术,并在气液分离膜的干侧施加载气,

从而将仪器的响应时间缩短至 30 s,仪器的工作水深可达到 4 000 m,检测限为 $0.035 \text{ nmol/L}^\#$,可以检测亚 nmol/L 至 mmol/L 的溶解 CH_4 浓度。在 2014 年 7 月的地中海原位测试中,仅用 10 min 该装置就获得 620 m 深度的 CH_4 浓度连续垂直剖面。该仪器可用于检测海底 CH_4 渗漏导致的浓度异常、获得 CH_4 的分布及通量特征,也可用于湖泊^[33]、极地^[34]等环境的长期监测,为水环境溶解气体的原位监测开辟新的前景。但目前只公开了对溶解 CH_4 的检测,该类型光谱仪也可对其他气体及同位素进行检测。但若同时检测多种类型的气体及同位素,可能要牺牲某些性能(如响应时间)。



(A) Sub Ocean 传感器和海底探测完整组件图; (B) 应用于原位观测的连续垂直剖面图

图 8 Sub Ocean 传感器及其应用^[33]

Fig.8 The Sub ocean sensor and its application^[33]

CRDS 技术因其复杂性和较为高昂的费用,在海洋原位传感器领域相较于其他光谱技术应用较少。中国科学院的 YUAN 等^[35]利用 CRDS 技术研制出一款小型的海水 CH_4 浓度实时分析系统——AIOFM 装置(图 9)。该装置精度可达 $0.000 56 \text{ nmol/L}^\#$,与 Picarro 公司的商业 CRDS 分析仪进行对比实验,发现 2 台仪器对同一气体测得的浓度具有良好的一致性。在中国科学院深海科学与工程研究所附近海水中,利用该装置进行约 14.5 h 的水下原位测量实验,证实了系统的良好运行性能。该仪器是目前首台应用于水下原位观测的 CRDS 分析仪,未来如能扩展其能够测量的气体种类和范围,将会有很大的应用价值。

2.2 基于消逝波原理的原位传感器

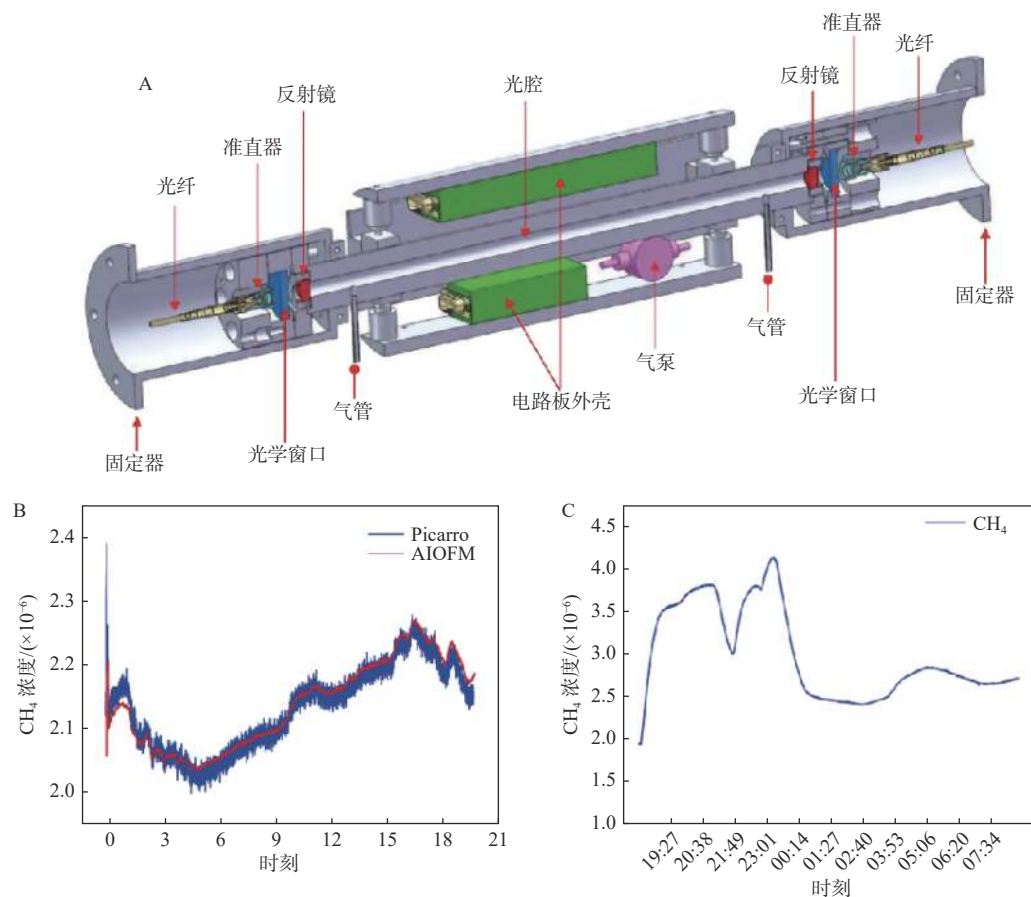
红外光在波导材料和其包裹层界面产生的消

逝波可用于检测气体浓度,这是红外光谱应用于海洋溶解气体检测的另一种方法。当光从光密介质入射到光疏介质时,入射角大于临界角会产生全反射现象,沿临界面平行方向产生的光波即为消逝波,其幅值随远离临界面呈指数级衰减^[5,36-37]。基于消逝波原理的传感器具有灵敏度高、设计简单、体型小等优点,有利于实现传感器微型化^[37]。

2.2.1 基于红外衰减全反射技术的原位传感器

衰减全反射(ATR)技术是一种多功能的无损检测技术,其原理如下:当光在波导材料与聚合物膜界面发生全反射时,在界面附近的聚合物膜内会产生极薄的消逝波场,被测物质与消逝波发生作用导致光能部分损失,通过检测光强变化就可得到被测物质的浓度^[37-38],如图 10 所示。

MIZAIKOFF^[39]开发了一种用于检测水中碳氢化合物的中红外光纤消逝波传感器(MIR-FEWS),



(A) 基于 CRDS 的紧凑型气体浓度测量仪的机械和光学结构图; (B) AIOFM 与 Picarro 的大气测量结果比较;

(C) 原位测量海水溶解 CH₄ 浓度数据

图 9 AIOFM 装置结构图和测试结果^[35]

Fig.9 AIOFM structure diagram and test results^[35]

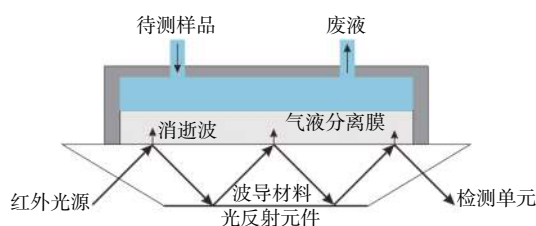


图 10 基于衰减全反射技术的红外传感器原理图^[38]

Fig.10 Schematic diagram of infrared sensor based on attenuated total reflection technology^[38]

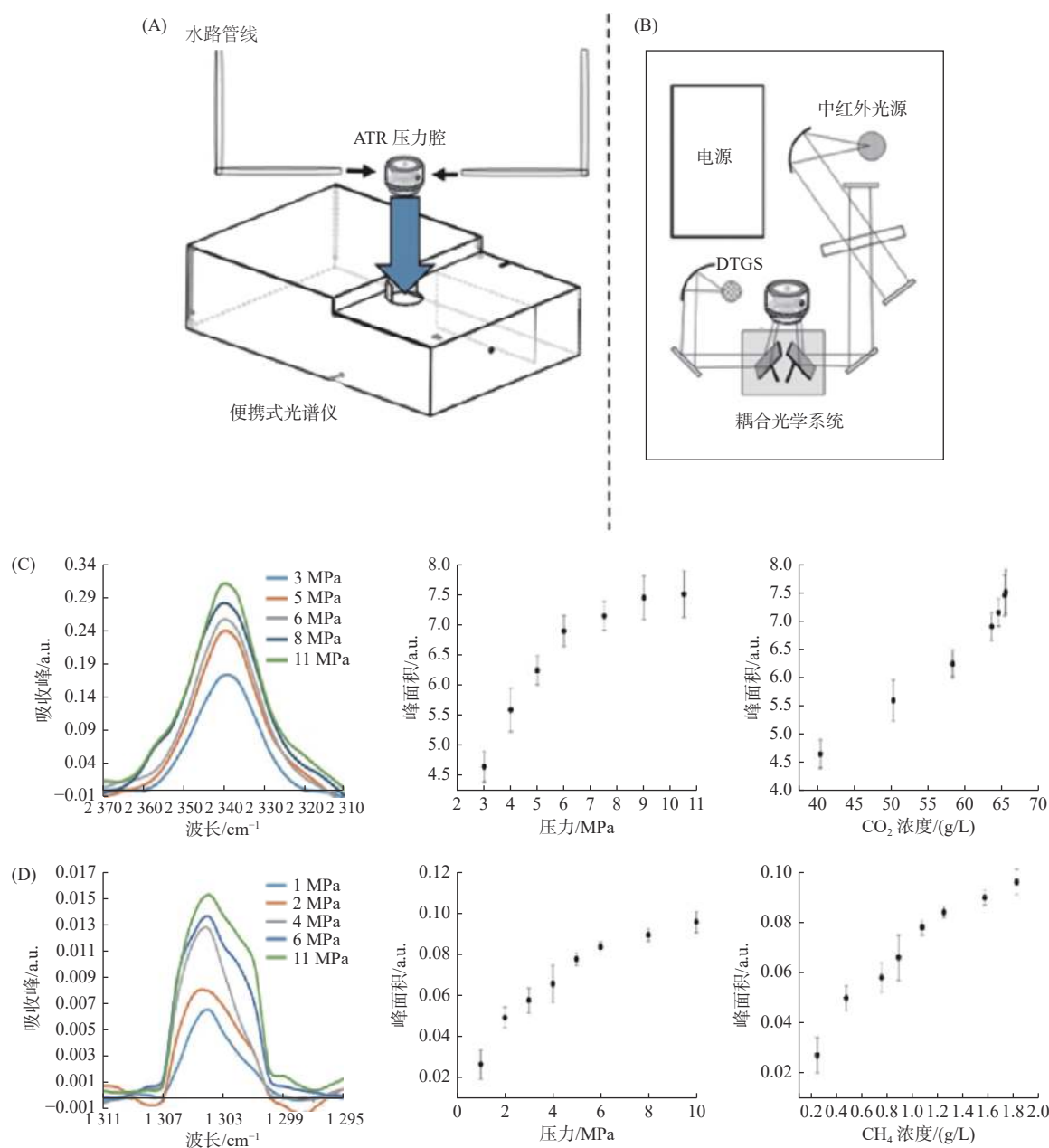
并在检出限和稳定性等方面验证了该方法的可行性。它的工作水深可达 300 m, 受盐度、浊度、化学相似物和其他干扰因素的影响较低。SCHADLE 等^[40] 研制出一台便携式红外衰减全反射光谱仪, 用于分析储层和高压环境下的 CH₄ 和 CO₂。该仪器主要包括 2 个部件: ①可更换压力单元(以金刚石为波导材料); ②红外分析装置(包括红外激光器、电子器件、光学器件、红外探测器和电源等)。2 个部件皆由不锈钢耐压外壳包裹, 可承受 14 MPa 压力, 如图 11 所示。该装置对 CH₄ 和 CO₂ 的灵敏度

较高, 红外吸收特征明显(图 11C、D), 且没有光谱重叠, 原位观测的模拟结果显示其稳定性较高, 受温度或其他导致漂移因素的影响较小。虽然还未应用于实地观测, 但该仪器已显示出很高的应用前景。

2.2.2 基于等离子体共振技术的原位传感器

表面等离子体共振 (SPR) 是消逝场传感器的工作原理之一, 其检测原理是: 入射光在波导材料和金属薄膜的界面产生消逝波, 导致金属中的自由电子产生等离子波, 消逝波和等离子波的频率一致时, 两者将发生共振, 导致反射光衰减, 如图 12 所示。而不同物质在金属薄膜表面结合会导致折射率变化, 使反射光衰减并导致共振角变化, 进而传递金属薄膜表面接触的物质信息^[5,41]。

BOULART 等^[42] 设计了一款基于表面等离子体共振原理的 CH₄ 传感器, 在金属薄膜外包裹一层 50~100 μm 的包含 PDMS 和 cryptophane-A 材料的聚合物膜, 通过精确测定折射率得到海水溶解 CH₄ 浓度。cryptophane-A 分子对 CH₄ 亲和力很强, CH₄ 可进入其内部空腔, 表现为该分子的一个组成



(A) ATR 压力传感器可通过 Swagelok 接头连接至水路管线, 传感器可直接插入光谱仪顶板(蓝色箭头), 从而连接至辐射耦合镜; (B) 传感器系统的顶视图布局, 显示主要部件、光路和耦合光学元件; (C、D) CH₄、CO₂ 的红外光谱及积分峰面积与压力、积分峰面积与浓度的对应关系

图 11 便携式红外传感器系统示意图^[40]

Fig.11 Schematics of the portable IR sensor system^[40]

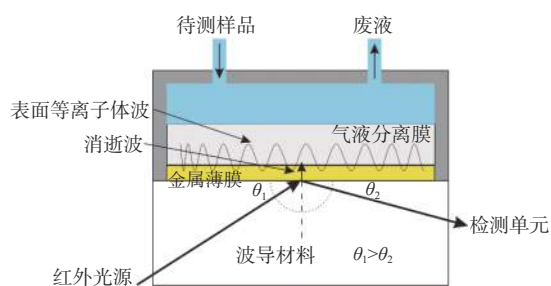
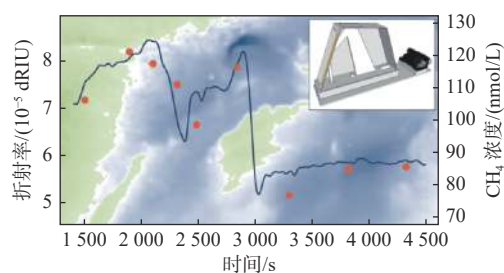


图 12 表面等离子体共振检测原理^[41]

Fig.12 Schematic diagram of surface plasmon resonance detection^[41]

部分, 由弱范德华力维持。该过程是可逆的, 取决于 cryptophane-A 分子内外浓度差^[43], 并导致聚合物折射率发生变化, 从而反映 CH₄ 浓度。该装置于 2012 年在波罗的海进行实地测试^[44], 将其搭载在 CTD 取样装置上, 以较高时间和空间分辨率记录溶解 CH₄ 的浓度(图 13)。其检测范围为 1~300 nmol/L, 检测限由信噪比确定, 为 3~7 nmol/L, 响应时间为 1 min。该测试证明基于表面等离子体共振原理进行原位测量溶解 CH₄ 浓度的可行性和有效性, 但需要避免温度变化对仪器性能的影响。



红点表示采集水样分析数据

图 13 传感器示意图及通过折射率获得的 CH_4 浓度数据^[44]

Fig.13 Schematic diagram of the sensor and CH_4 concentration data obtained by refractive index^[44]

2.2.3 基于波导干涉仪的原位传感器

光波导干涉技术的代表性成果是马赫-曾德尔

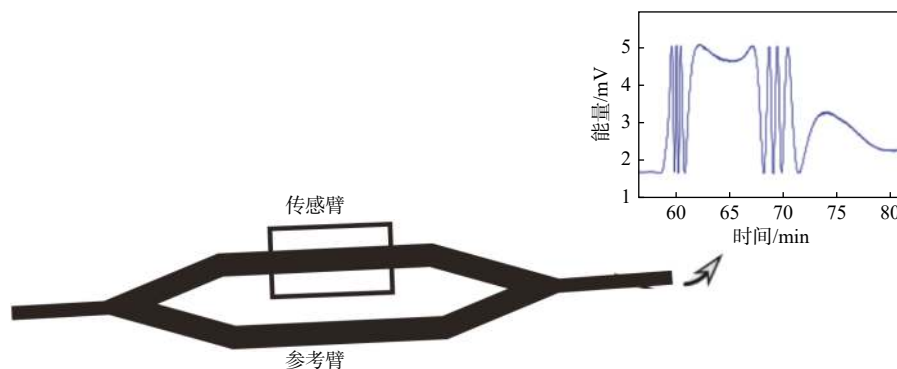


图 14 马赫曾德尔干涉仪结构图^[41]

Fig.14 Structure diagram of Mach-Zehnder interferometer^[41]

DULLO 等^[46]开发了一种基于马赫-曾德尔干涉仪原理的片状 CH_4 传感器,使用苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)作为 cryptophane-A 的基体,包层厚度 1 200 nm,与消逝场的衰减长度相匹配^[46]。该传感器的检测限为 24.1 nmol/L[#],响应时间约 2 min。LINDECRANTZ^[41]利用该传感器在实验室检测水中溶解 CH_4 浓度,因 SAN 与水接触不稳定,在 CH_4 敏感层上增加 PDMS 材料作为保护。该传感器对溶解 CH_4 的灵敏度为 $3.48 \times 10^{-2} \text{ rad}/(\text{nmol/L})$,检出限为 49 nmol/L,且具有体积小、重量轻、成本低廉等优点,虽然还未实际用于水中溶解 CH_4 原位观测,但也为红外光谱应用于海洋溶解气原位观测提供新的思路和方向。

2.3 基于拉曼光谱原理的原位传感器

拉曼光谱技术是一种快速、非接触、非破坏性的分子振动光谱技术,能反映分子内部的能级结构。其原理是:分子在振动过程中,极性基团振动、分子的非对称振动导致分子的偶极矩发生变化,产生红外活性;非极性基团振动、分子的全对称振动使分

干涉仪,它对折射率变化非常敏感,目前已广泛应用于气体传感和生物传感等领域^[45]。干涉仪通常用氮化硅(Si_3N_4)作波导芯,用氧化硅(SiO_2)作包层^[41],其结构如图 14 所示:单模输入波导被一个 Y 型头分成两部分,一部分用于传感检测,另一部分用作参考。通过刻蚀将传感臂去除一部分包层,然后把传感层涂覆在上面。这两部分在另一端由一个 Y 型头合并成单模输出波导。入射光在传感检测部分产生消逝场与被测物质发生作用,使折射率发生变化导致光强损失。当两部分重新组合时,会产生相位差,通过检测相位差变化可得到对应物质浓度。

子的极化率发生改变,产生拉曼活性^[47]。不同物质分子的拉曼光谱可能具有相近的谱峰位置,但谱峰强度却显著不同,谱峰强度反映分子结构的大量信息,所以对分子结构的研究主要集中在对谱峰强度分析上^[5]。在海洋原位地球化学探测中,拉曼光谱的一个独特优势在于其测量固相、液相和气相的能力,从而大大扩展了应用范围。拉曼技术可以测量非常小的样品,并且可以穿过非均匀样品进行地球化学测量^[48]。

美国蒙特利湾海洋研究所(MBARI)开发了世界上第 1 台深海拉曼原位光谱仪(DORISS)^[48]。该仪器是在 Kaiser Optical 公司 Holospec 光谱仪的基础上,采用波长为 532 nm 的激光器和像素为 $2\,048 \times 512$ 的 CCD 器件,利用检测器与发射光源成 90° 的方式,测量波束为 $10 \sim 4\,400 \text{ cm}^{-1}$ 的物质,如图 15 所示。该系统已成功应用于深海热液喷口和冷泉的 CH_4 、 CO_2 原位探测和研究^[48-51]。

在 DORISS 的基础上,ZHANG 等^[52-54]在 DORISS 的基础上开发了一种新型深海混合拉曼插入探针(RiP)系统(图 16),通过交换探针的各种尖

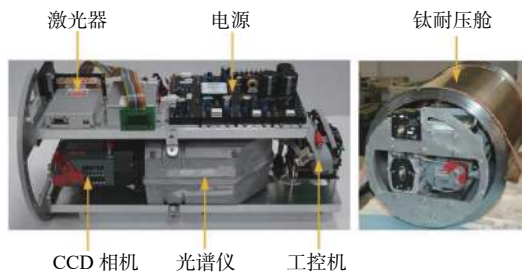
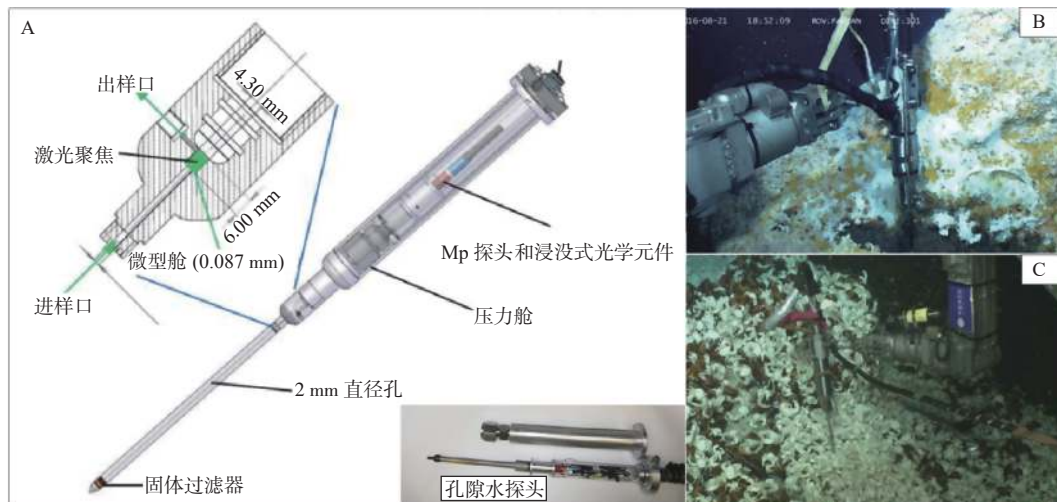
图 15 深海拉曼原位光谱仪实物图^[52]

Fig.15 Physical diagram of deep ocean Raman in situ spectrometer^[52]

端和光学元件, 可对沉积物孔隙水、高温热液喷口流体和低温冷泉渗漏流体进行原位地球化学研究。该设备已利用 ROV 搭载成功地在深海极端环境中进行大量的原位拉曼观测。

ZHANG 等^[53] 利用新型拉曼探针开展了沉积物孔隙水原位地球化学分析。这种新型拉曼探针可以减小沉积物本身的影响, 获得更准确的孔隙水

原位拉曼光谱(图 17A、B)。在其调查过程中, 通过沉积物中 SO_4^{2-} 和溶解态 CH_4 的分布表明深海沉积物中存在 AOM, 揭示了海洋沉积物中古生菌对 CH_4 的生物过滤作用, 为 CH_4 排放和全球碳循环的研究提供新的视角。LI 等^[55] 利用拉曼热液探针 (RiP-Hv) 建立了定量检测深海高温热液喷口流体中溶解 CO_2 的新方法, 并应用到冲绳海槽中部热液场中 3 个热液喷口的 CO_2 浓度的测定中, 在热液喷口附近发现了气相流体和超临界 CO_2 (图 17C)^[56-57]。利用拉曼冷泉探针 (RiP-Cs(Pw)), ZHANG 等^[54,58] 对南海北部福尔摩沙海脊的一个活跃冷泉喷口进行了原位探测, 并对化学合成群落中的流体进行地球化学分析(图 17D), 揭示化学合成群落对 CH_4 的强烈吸收。RiP 系统为热液喷口、冷泉流体及其附近孔隙水的地球化学研究提供了非常有用的工具, 具有极大应用潜力。



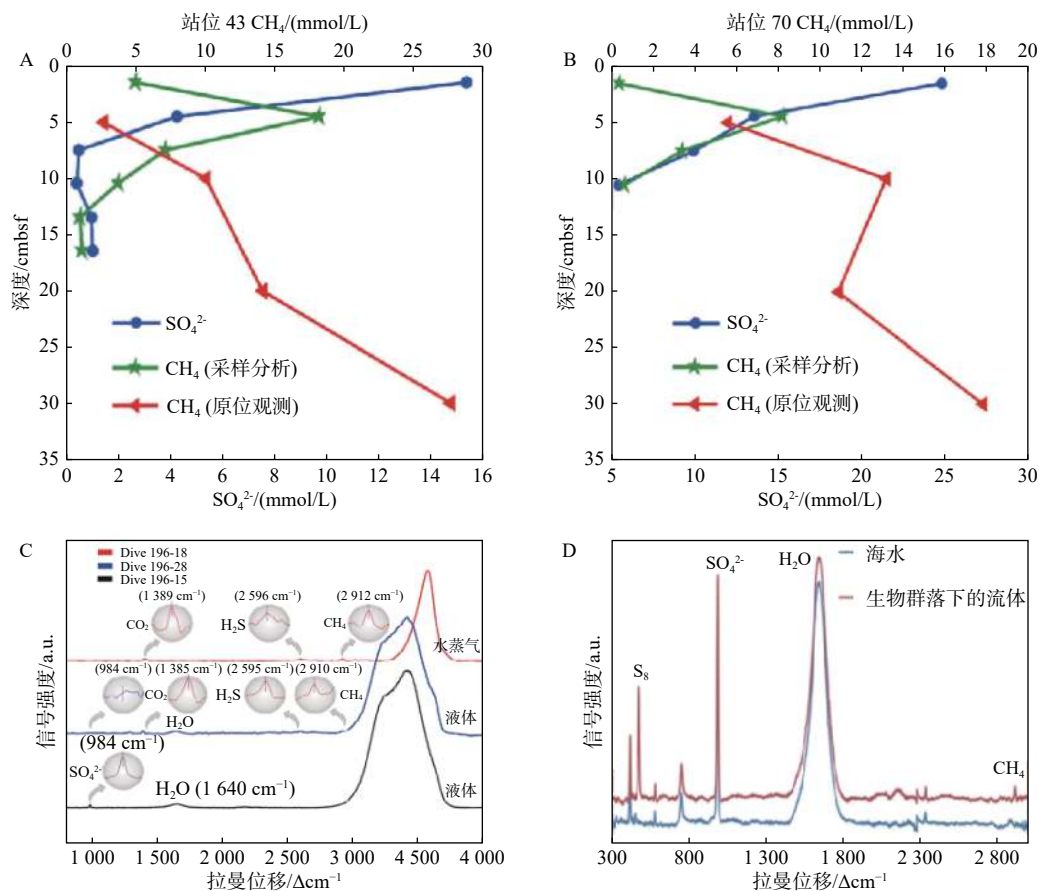
(A)用于原位测量孔隙水的拉曼探针; (B)用于原位探测热液喷口流体的 RiP-Hv; (C)用于原位测量冷泉渗漏流体和沉积物孔隙水的 RiP-Cs

图 16 3 种原位拉曼插入探针^[52-54]Fig.16 Three kinds of in situ Raman insertion probes^[52-54]

拉曼散射光很微弱(10^8 个光子只能产生一个拉曼散射光子), 因此其产生的光谱信号非常低^[59], 且原位拉曼光谱仪检测灵敏度受到水分子拉曼散射效应和海水荧光干涉等因素的限制^[5,15]。目前应用最为广泛的深海原位拉曼光谱仪对 CH_4 和 CO_2 的检测限都在 mmol/L 的量级, 远大于海水溶解 CH_4 、 CO_2 的背景值, 对其应用范围造成限制, 因此需降低原位拉曼光谱的检测限。近同心腔^[60] 和表面增强拉曼散射技术 (SERS)^[61-62] 等新技术可有效提高原位拉曼光谱仪的灵敏度, 但应用于水体溶解 CH_4 、 CO_2 检测还需进一步开发研究。

3 基于质谱分析原理的原位传感器

质谱分析是对物质离子的质量和强度进行定性、定量分析的方法, 气态分子经一定能量的电子流轰击后失去一个电子成为带正电荷的离子, 这些离子在电场与磁场的综合作用下, 按照质荷比(m/z)大小依次被检测器收集并记录成谱, 形成质谱图。质谱分析方法具有响应时间短、灵敏度高、特异性强等优点, 能够提供大量化学物质的元素、结构和同位素信息, 且可用于识别一些未知化合物^[63]。将质谱的分析功能应用于海水中溶解物质的原位检



(A、B)现场测量(红线)及回收岩芯样品(绿线)获得的溶解 CH₄ 孔隙水数据比较; (C)RiP 系统采集蘑菇盖下热液的原位拉曼光谱; (D)冷泉化学合成群落下扩散流体及冷泉内周围底水的原位拉曼光谱

图 17 RiP 系统原位探测结果^[53-54,56]

Fig.17 In situ detection results of RiP system^[53-54,56]

测,是海洋化学研究中的一个重要进步。水水质质谱仪(UMS)已广泛应用于水体化学研究,目前的UMS都是基于膜进样质谱(MIMS)技术,即通过使用疏水性半透膜,并在一侧施加真空,使气体和小的挥发性有机分子直接进入质谱仪。有些UMS装置被设置在移动平台上,用于生成二维或三维水体化学物质浓度分布图^[64-65],还有一些则被开发用于检测原位同位素比值^[66]和孔隙水^[67]。表3对比了国内外原位探测水体溶解CH₄、CO₂的UMS传感器的研究进展。

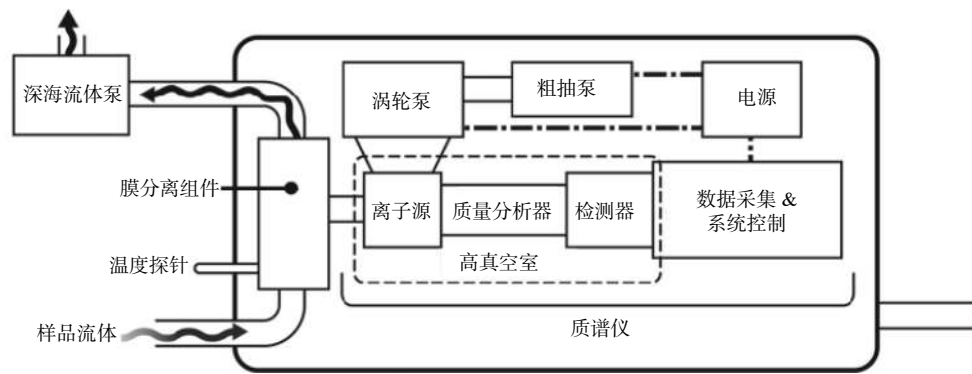
通常UMS的总体布局非常相似,如图18所示,流体由泵通入膜分离组件后,气体进入质谱仪,在质谱仪中进行电离和检测。质谱信号由工控机数字化、分析和存储。整套装置通过电池或外部电源供电,并采用模块化设计,可以自由选择、配置不同的组件^[68]。海水中溶解气体通常使用PDMS膜分离后进入质谱分析装置,质谱仪内部的高真空由粗抽泵+涡轮分子泵的组合实现,以满足质谱仪的工作压力^[66]。

麻省理工学院的研究团队是UMS装置开发运

表 3 基于质谱分析原理的原位传感器比较

Table 3 The comparison of in situ sensors based on mass spectrometry

仪器名称	检测原理	分析气体种类	检出限/(nmol/L)	响应时间/s	工作水深/m	功率	参考文献
NEREUS	摆线质谱仪	CH ₄ 、CO ₂	<1	15	300	<20 W, 12 V	[68,70]
TETHYS	摆线质谱仪	CH ₄ 、CO ₂	<1	5	5 000	25 W, 24 V	[66,71-72]
Inspectr200-200	四极杆质谱	CH ₄ 、CO ₂	16~100		200	<10 W	[65,73-74]
SRI	四极杆质谱	CH ₄ 、CO ₂	<1		2 000	100 W, 24 V	[76-78]
ISMS	四极杆质谱	CH ₄ 、CO ₂			4 000	100 W, 24 V	[80-81]

图 18 通用水下质谱系统的总体布局^[68]Fig.18 General layout of a generic underwater mass spectrometry system^[68]

动的先驱之一,其开发了可以部署在 AUV 上的 UMS 系统 NEREUS^[69-70],独特之处在于使用摆线质谱仪,该类质谱仪的交叉电场和磁场具有双重聚焦特性,可以在保持较小物理尺寸的同时实现较高的质量分辨率。随着 NEREUS 的成功,美国伍兹霍尔海洋研究所和 Monitor Instruments 公司合作研发了 TETHYS 质谱仪,采用专门为水下应用而设计的组件,由于其内部没有活动部件,因而不受机械振动影响^[71]。TETHYS 的检出限为 $<1 \text{ nmol/L}$,对轻烃的响应时间为 5 s ,能够进行高时空分辨率的观测^[71],已广泛应用于海上石油平台及管道泄漏的探测作业,并检测海底 CO_2 排放(图 19)^[72]。

因 UMS 系统响应时间较短,适用于绘制水环境中 CH_4 浓度分布。阿尔弗雷德—韦格纳研究所的极地和海洋研究小组开发出一套水下原位质谱仪,利用低温冷阱减小水蒸气的影响^[65,73-74],使该系统的 CH_4 检测限降低至 $<16 \text{ nmol/L}$ 并应用于麻坑附近 CH_4 浓度的原位测量(图 20)^[65]。

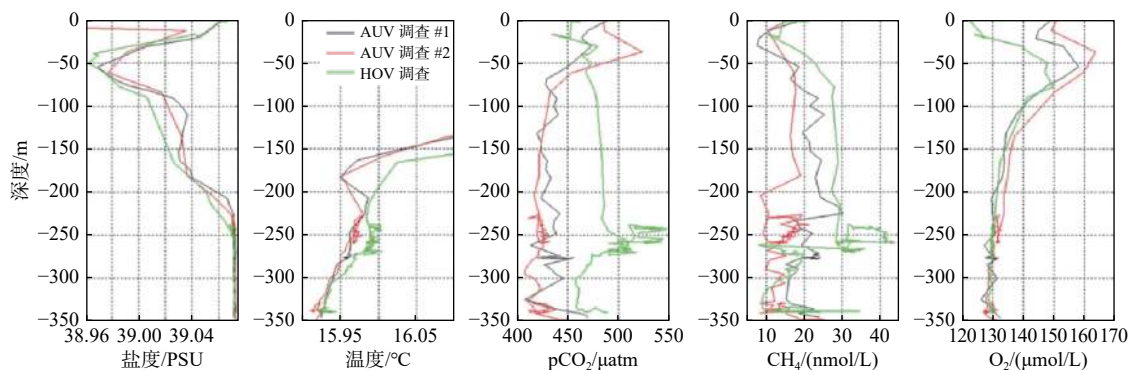
自深水地平线渗漏事件^[75]至今,检测渗漏天然气和油气中的轻烃一直是 UMS 领域的开发重点。

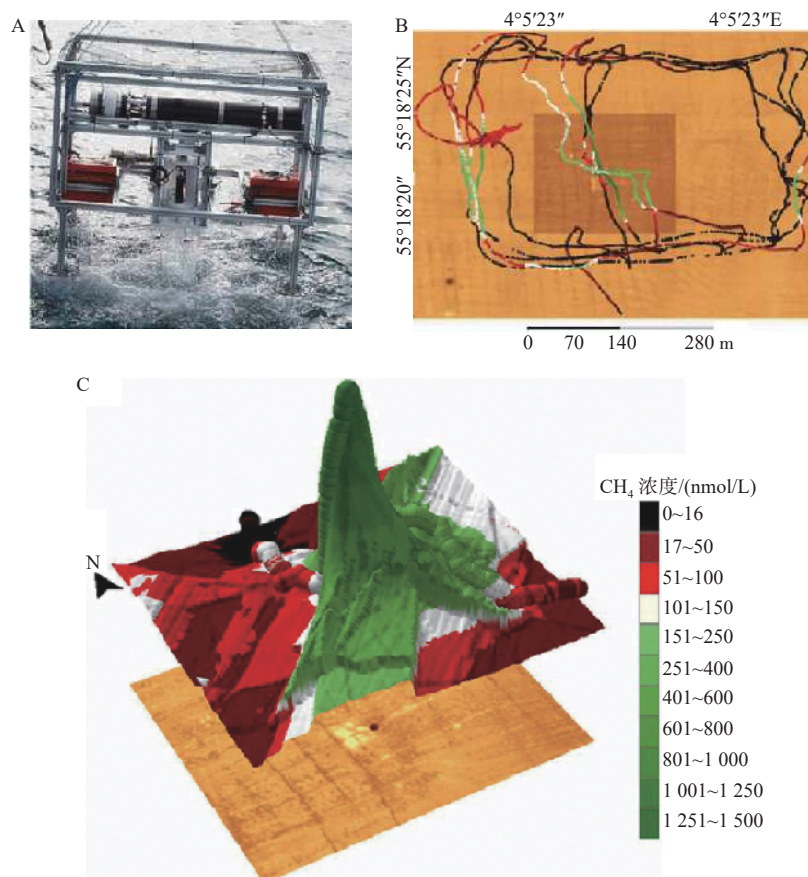
从南佛罗里达大学转移到 SRI International 的研究团队利用加热的 PDMS 膜、高效的四极杆质谱和更紧凑的空间布局,开发了能原位检测轻烃、DIC 的 UMS 系统^[76-78],并将该系统与采样探针相连,测量了佐治亚州大陆架上沉积物孔隙水中的溶解气体剖面(图 21)^[79]。哈佛大学和蒙特利湾海洋研究所开发了一款原位质谱仪(ISMS),用于测量 CH_4 、 CO_2 浓度及通量^[80-81],并成功应用于墨西哥湾 2300 m 水域^[80]和 Juan de Fuca 洋中脊的热液喷口处^[81]。

UMS 领域的进一步发展需要满足质谱分析设备的小型化、低功耗、高灵敏度和响应时间短等需求,实现这些目标将大大提升 UMS 部署的耐力和性能,但仍需继续开发与研究。为改善水下 MIMS 性能,除全面对比和分析已有的膜材料,还需进一步开发新材料,以满足使用需求。

4 基于生物传感原理的原位传感器

生物传感器是包含生物材料及衍生材料的分

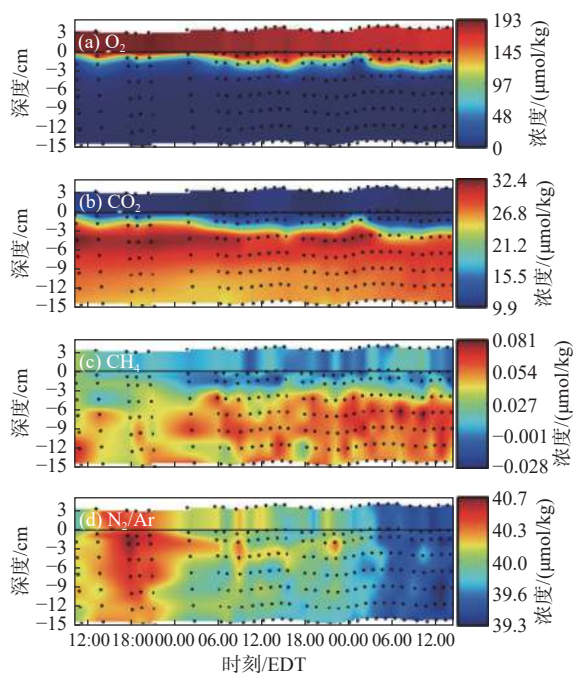
图 19 TETHYS 质谱仪在 2 次 AUV 调查和 1 次 HOV 调查期间记录的盐度、温度、 CO_2 分压、溶解 CH_4 和溶解氧分布的剖面图^[72]Fig.19 Profiles of salinity, temperature, partial pressure of CO_2 , and dissolved CH_4 , and dissolved oxygen distributions recorded by TETHYS during two AUV reconnaissance dives and the subsequent HOV investigation dive^[72]



(A) 水下质谱仪部署框架; (B) 由多波束测量得到的高分辨率水深图;
(C) 在 24 m 水深处测得的 CH_4 浓度, 在麻坑附近, 观察到 CH_4 浓度 $> 1\,430\text{ nmol/L}$

图 20 水下质谱仪及其应用^[65]

Fig.20 The underwater mass spectrometer and its application^[65]



0 cm 处的水平线表示通过延时摄影确定的沉积物-水界面,
图中黑点表示采样位置

图 21 沉积物孔隙水中的溶解气体剖面^[79]

Fig.21 Dissolved gas profile in sediment pore water^[79]

析装置, 能利用生物化学反应将某种物质的浓度转换为电信号。在食品、制药、化工、医学和环境监测等方面有广泛的应用前景。生物传感器所使用的敏感材料相对多元, 如酶、微生物、核酸等。生物传感器在海洋污染物和海洋生物毒素检测方面应用较广^[82-85], 但在海洋温室气体检测方面应用相对较少。

DAMGAARD 等^[86] 开发了一种基于固定化 CH_4 氧化细菌的微型生物传感器, 用于连续测量 CH_4 浓度。由于微生物氧化 CH_4 需消耗氧气, 检测氧浓度的变化可测得 CH_4 浓度。该传感器的测量范围为 $50 \sim 100\ \mu\text{mol/L}$, 响应时间 20 s, 灵敏度 $5\ \mu\text{mol/L}$ ^[87]。WEN 等^[88] 利用固定化铜绿假单胞菌和克雷伯氏菌混合培养物, 结合氧传感器, 建立了 CH_4 生物传感系统。2 种菌株共固定化提高了 CH_4 氧化效率, 传感器的检测范围 $0.4 \sim 2\ \text{mmol/L}$, 检测限为 $100\ \mu\text{mol/L}$, 响应时间 100 s。虽然该类生物传感器能够检测水中溶解 CH_4 , 但尚未应用于海洋原位观测, 且目前没有利用生物传感器对水体溶

解 CO₂ 检测方面的报道。

生物传感器虽然具有检测溶解气体的能力,但因微生物生理状态受温度和 pH 等因素影响,目前,只能应用于某些特定的环境。而其检出限较高及无法检测同位素也限制其广泛应用。

5 总结与展望

与传统检测方法相比,海洋溶解气原位检测装置因耗时较短、准确性高等优势,在最近一段时间得到极大程度发展,并成功应用于各种水体原位探测研究。海水中 CH₄ 浓度普遍较低,仅在 nmol/L 的量级,而天然气水合物可能赋存的区域往往存在局部 CH₄ 浓度同位素特征异常,使用原位检测方法对快速、准确确定天然气水合物藏的位置具有指示意义。除基于拉曼光谱技术的原位传感器检出限较高,仅适于 CH₄、CO₂ 浓度高度异常的环境,其他各类原位传感器皆可满足海水背景浓度下的 CH₄、CO₂ 原位观测需求。但按目前的技术,绝大多数传感器在响应时间、灵敏度、检测限、稳定性、体积和功耗等方面仍有很大提升空间。

在检测溶解 CH₄、CO₂ 浓度的同时,对其稳定同位素进行检测已成为目前最有价值的研究和开发方向,这有利于了解海洋中 CH₄ 和 CO₂ 的产生、输运及相互转化机制,对研究海洋含碳流体循环和生物地球化学过程具有重要意义。如今,对海洋溶解 CH₄ 和 CO₂ 浓度检测已达到海水背景值,而同位素只能在气体浓度相对较高时检测,若要满足一定精度需要更复杂的条件。水下质谱仪在同位素检测精度、灵敏度和响应时间等方面的实用性较高,而基于 OA-ICOS 技术及其他技术的原位传感器实现较低浓度溶解气体(如 CH₄ 海水背景值)同位素的检测仍然需要不断开发与研究。

缩短海洋原位观测传感器响应时间有利于在走航观测中提高测量空间分辨率。而缩短响应时间一方面要提高仪器灵敏度,另一方面则要提升溶解气提取效率。在水下,溶解气体的提取通常使用气液分离膜作为介质,膜的材料和厚度直接影响其使用寿命和气体渗透效率。开发稳定性好、气体透过率高、选择性强、耐用的新型膜材料对水下溶解气原位长期检测起推动作用。

海洋溶解 CH₄、CO₂ 原位传感器已经得到了飞速的发展,但尚未充分发挥其潜力。有两种趋势是显而易见的:一种是简化系统组件并减少电源需求,

另一个是增加可测量的复杂性和灵敏度,以便部署于不同观测平台,扩大检测区域,满足水下长期原位观测需求。未来,可将小型化、集成化的溶解 CH₄、CO₂ 原位传感器部署于已得到充分应用的海洋观测网络中,收集沿海、某一海区或全球范围的数据,这对研究全球碳循环和海洋温室气体通量将具有重要意义。

参考文献:

- [1] DI P, FENG D, CHEN D. The distribution of dissolved methane and its air-sea flux in the plume of a seep field, Lingtou Promontory, South China Sea[J]. *Geofluids*, 2019: 1-12.
- [2] 汪思茹, 殷克东, 蔡卫君, 等. 海洋酸化生态学研究进展[J]. *生态学报*, 2012, 32(18): 5859-5869.
- [3] HARTMANN J F, GENTZ T, SCHILLER A, et al. A fast and sensitive method for the continuous in situ determination of dissolved methane and its $\delta^{13}\text{C}$ - isotope ratio in surface waters[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2018, 16(5): 273-285.
- [4] SAUNOIS M, BOUSQUET P, POULTER B, et al. The global methane budget 2000–2012[J]. *Earth System Science Data*, 2016, 8(2): 697-751.
- [5] 于新生, 李丽娜, 胡亚丽, 等. 海洋中溶解甲烷的原位检测技术研究进展[J]. *地球科学进展*, 2011, 26(10): 1030-1037.
- [6] BEER D D, GLUD A, KUHL E M. A fast-responding CO₂ micro-electrode for profiling sediments, microbial mats, and biofilms[J]. *Limnology and Oceanography*, 1997, 42(7): 1590-1600.
- [7] ZHAO P, CAI W J. An improved potentiometric pCO₂ microelectrode[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(24): 5052-5058.
- [8] GARCIAL M L, MASSON M. Environmental and geologic application of solid-state methane sensors[J]. *Environmental Geology*, 2004, 46(8): 1059-1063.
- [9] FUKASAWA T, HOZUMI S, MORITA M, et al. Dissolved methane sensor for methane leakage monitoring in methane hydrate production[C]//OCEANS 2006. IEEE, 2006: 1-6.
- [10] FUKASAWA T, OKETANI T, MASSON M, et al. Optimized METS sensor for methane leakage monitoring [C]//OCEANS 2008- MTS/IEEE Kobe Techno-Ocean. IEEE, 2008: 1- 8
- [11] ALEKSANYAN M S. Methane sensor based on SnO₂/In₂O₃/TiO₂ nanostructure[J]. *Journal of Contemporary Physics (Armenian Academy of Sciences)*, 2010, 45(2): 77-80.
- [12] 申正伟, 孙春岩, 贺会策, 等. 深海原位溶解甲烷传感器(METS)的原理及应用研究[J]. *海洋技术学报*, 2015, 34(5): 19-25.
- [13] DI P, FENG D, CHEN D. In- Situ and On- Line Measurement of Gas Flux at a Hydrocarbon Seep from the Northern South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 34: 80-87.
- [14] NEWMAN K, CORMIER M, WEISSEL J, et al. Active methane venting observed at giant pockmarks along the US mid-Atlantic shelf break[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2008, 267(1/2): 341-352.

- [15] 孙春岩, 赵浩, 贺会策, 等. 海洋底水原位探测技术与中国南海天然气水合物勘探[J]. 地学前缘, 2017, 24(6): 225-241.
- [16] 一种海水中甲烷浓度原位探测系统[P]. 中国, CN102288719A. 2013-09-25.
- [17] 张志冰. 海水中甲烷浓度原位地球化学探测系统的研发与应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [18] 孙春岩, 王栋琳, 张仕强, 等. 深海甲烷电化学原位长期监测技术及其在海洋环境调查和天然气水合物勘探中的意义[J]. 物探与化探, 2019, 43(1): 1-16.
- [19] ATHAVALE R, PANKRATOVA N, DINKEL C, et al. Fast potentiometric CO₂ sensor for high-resolution in situ measurements in fresh water systems[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(19): 11259-11266.
- [20] 高红秀, 金萍, 周玉岩, 等. 近红外光谱分析原理、检测及定标技术简介[J]. 中国科技信息. 2014, (Z1): 59-61.
- [21] 刘宏民. 实用有机光谱解析[M]. 郑州: 郑州大学出版社, 2008.
- [22] WANKEL S D, HUANG Y W, GUPTA M, et al. Characterizing the distribution of methane sources and cycling in the deep sea via in situ stable isotope analysis[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 47(3): 1478-1486.
- [23] FIETZEK P, KRAMER S, ESSER D. Deployments of the HydroC™ (CO₂/CH₄) on stationary and mobile platforms-Merging trends in the field of platform and sensor development [C]//OCEANS'11 MTS/IEEE KONA. IEEE, 2011: 1-9.
- [24] FIETZEK P, FIEDLER, BJÖRN, STEINHOFF T, et al. In situ Quality Assessment of a Novel Underwater pCO₂ Sensor Based on Membrane Equilibration and NDIR Spectrometry[J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2014, 31(1): 181-196.
- [25] BOULART C, CONNELLY D P, MOWLEM M C. Sensors and technologies for in situ dissolved methane measurements and their evaluation using Technology Readiness Levels[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29(2): 186-195.
- [26] CANNING A, FIETZEK P, REHDER G, et al. Seamless gas measurements across the land-ocean aquatic continuum-corrections and evaluation of sensor data for CO₂, CH₄ and O₂ from field deployments in contrasting environments[J]. *Biogeosciences*, 2021, 18(4): 1351-1373.
- [27] CONTROS HydroC® CH₄ User manual[M]. Wischhofstrasse 1-3, Bld. 2, 24148 Kiel, Germany: Kongsberg Maritime AS, 2017.
- [28] CONTROS HydroC® CO₂ User manual[M]. Kongsberg Maritime AS, Wischhofstrasse 1-3, Bld. 2, 24148 Kiel, Germany: Kongsberg Maritime AS, 2017.
- [29] GÜLZOW W, REHDER G, SCHNEIDER B, et al. A new method for continuous measurement of methane and carbon dioxide in surface waters using off-axis integrated cavity output spectroscopy (ICOS): an example from the Baltic Sea[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2011, 9(5): 176-184.
- [30] LGR DWGA Datasheet[M/OL]. [2021-02-03]. http://www.lgrinc.com/documents/LGR_DWGA_Datasheet.pdf.
- [31] MICHEL A, WANKEL S, KAPIT J, et al. In situ carbon isotopic exploration of an active submarine volcano[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2018, 150: 57-66.
- [32] GRILLI R, TRIEST J, CHAPPELLAZ J, et al. Sub-ocean: sub-sea dissolved methane measurements using an embedded laser spectrometer technology[J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(18): 10543-10551.
- [33] GRILLI R, DARCHAMBEAU F, CHAPPELLAZ J, et al. Continuous in situ measurement of dissolved methane in Lake Kivu using a membrane inlet laser spectrometer[J]. *Geoscientific Instrumentation, Methods and Data Systems*, 2020, 9(1): 141-151.
- [34] JANSSON P, TRIEST J, GRILLI R, et al. High-resolution under-water laser spectrometer sensing provides new insights to methane distribution at an Arctic seepage site[J]. *Ocean Science Discussions*, 2019: 1-21.
- [35] YUAN F, HU M, HE Y, et al. Development of an in situ analysis system for methane dissolved in seawater based on cavity ringdown spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91(8): 083106.
- [36] PEJCIC B, EADINGTON P, ROSS A. Environmental monitoring of hydrocarbons: a chemical sensor perspective[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(18): 6333-6342.
- [37] 邓小红. 光纤消逝波吸收传感器的参数设计与分析[D]. 长春: 中国科学院研究生院(长春光学精密机械与物理研究所), 2005.
- [38] PEJCIC B, MYERS M, ROSS A. Mid-infrared sensing of organic pollutants in aqueous environments[J]. *Sensors*, 2009, 9(8): 6232-6253.
- [39] MIZAIKOFF B. Mid-infrared evanescent wave sensors-a novel approach for subsea monitoring[J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(12): 1185.
- [40] SCHADLE T, PEJCIC B, MYERS M, et al. Portable mid-infrared sensor system for monitoring CO₂ and CH₄ at high pressure in geosequestration scenarios[J]. *Acs Sensors*, 2016, 1(4): 413-419.
- [41] LINDECRANTZ S M. Waveguide Mach-Zehnder interferometer for measurement of methane dissolved in water[D]. Tromsø: The Arctic University of Norway, 2016.
- [42] BOULART C, MOWLEM M C, CONNELLY D P, et al. A novel, low-cost, high performance dissolved methane sensor for aqueous environments[J]. *Optics Express*, 2008, 16(17): 12607-12617.
- [43] BENOUNIS M, JAFFREZIC-RENAULT N, DUTASTA J P, et al. Study of a new evanescent wave optical fibre sensor for methane detection based on cryptophane molecules[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, 107(1): 32-39.
- [44] BOULART C, PRIEN R, CHAVAGNAC V, et al. Sensing dissolved methane in aquatic environments: an experiment in the central Baltic Sea using surface plasmon resonance[J]. *Environmental Science and Technology*, 2013, 47(15): 8582-8590.
- [45] SIARKOWSKI A L, HERNANDEZ L F, MORIMOTO N I, et al. Sensing based on Mach-Zehnder interferometer and hydrophobic thin films used on volatile organic compounds detection

- [J]. *Optical Engineering*, 2012, 51(5): 054401.
- [46] DULLO F T, LINDECRANTZ S, JÁGERSKÁ J, et al. Sensitive on-chip methane detection with a cryptophane-A cladded Mach-Zehnder interferometer[J]. *Optics Express*, 2015, 23(24): 31564-31573.
- [47] 陆同兴, 路秩群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 北京: 中国科技大学出版社, 2006: 263-279.
- [48] BREWER P G, MALBY G, PASTERIS J D, et al. Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2004, 51(5): 739-753.
- [49] WHITE S N, DUNK R M, PELTZER E T, et al. In situ Raman analyses of deep-sea hydrothermal and cold seep systems (Gorda Ridge and Hydrate Ridge)[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2006, 7(5): 123.
- [50] WHITE S N. Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals[J]. *Chemical Geology*, 2009, 259(3/4): 240-252.
- [51] HESTER K C, DUNK R M, WHITE S N, et al. Gas hydrate measurements at Hydrate Ridge using Raman spectroscopy[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(12): 2947-2959.
- [52] ZHANG X, WALZ P M, KIRKWOOD W J, et al. Development and deployment of a deep-sea Raman probe for measurement of pore water geochemistry[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2010, 57(2): 297-306.
- [53] ZHANG X, HESTER K C, USSLER W, et al. In situ Raman-based measurements of high dissolved methane concentrations in hydrate-rich ocean sediments[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(8): L08605.
- [54] ZHANG X, DU Z, ZHENG R, et al. Development of a new deep-sea hybrid Raman insertion probe and its application to the geochemistry of hydrothermal vent and cold seep fluids[J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2017, 123: 1-12.
- [55] LI L, ZHANG X, LUAN Z, et al. In situ quantitative Raman detection of dissolved carbon dioxide and sulfate in deep-sea high-temperature hydrothermal vent fluids[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(6): 1809-1823.
- [56] LI L, ZHANG X, LUAN Z, et al. Hydrothermal Vapor - Phase Fluids on the Seafloor: Evidence From In Situ Observations[J]. *Geophysical Research Letters*, 2020, 47(10): e2019GL085778.
- [57] ZHANG X, LI L F, DU Z F, et al. Discovery of supercritical carbon dioxide in a hydrothermal system[J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(11): 958-964.
- [58] DU Z, ZHANG X, LUAN Z, et al. In situ Raman quantitative detection of the cold seep vents and fluids in the chemosynthetic communities in the South China Sea[J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2018, 19(7): 2049-2061.
- [59] 徐伟, 马兆铭, 王克家, 等. 深海甲烷激光拉曼光谱原位探测器的研究[J]. *传感器与微系统*, 2008, 27(6): 66-68, 72.
- [60] YANG D, GUO J, LIU Q, et al. Highly sensitive Raman system for dissolved gas analysis in water[J]. *Applied Optics*, 2016, 55(27): 7744-7748.
- [61] SCHMIDT H, HA N B, PFANNKUCHE J, et al. Detection of PAHs in Seawater Using Surface-enhanced Raman Scattering (SERS)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(3): 229-234.
- [62] SOWOINICH K, FERNÁNDEZ LÓPEZ M, KRONFELDT H D. Innovative Raman spectroscopic concepts for in situ monitoring of chemicals in seawater[C]//Proceeding of SPIE, 2013, 8718: 871802-1.
- [63] MAHER S, JJUNJU F P M, Taylor S. Colloquium: 100 years of mass spectrometry: Perspectives and future trends[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87(1): 113.
- [64] CAMILLI R, REDDY C M, YOERGER D R, et al. Tracking hydrocarbon plume transport and biodegradation at deepwater horizon[J]. *Science*, 2010, 330(6001): 201-204.
- [65] GENTZ T, SCHLÜTER M. Underwater cryotrap-membrane inlet system (CT-MIS) for improved in situ analysis of gases[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(5): 317-328.
- [66] CAMILLI R, DURYEA A N. Characterizing spatial and temporal variability of dissolved gases in aquatic environments with in situ mass spectrometry[J]. *Environmental Science and Technology*, 2009, 43(13): 5014-5021.
- [67] BELL R J, SAVIDGE W B, TOLER S K, et al. In situ determination of porewater gases by underwater flow-through membrane inlet mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2012, 10(3): 117-128.
- [68] CHUA E J, SAVIDGE W, SHORT R T, et al. A review of the emerging field of underwater mass spectrometry[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2016, 3: 209.
- [69] HEMOND H, CAMILLI R. Nereus: engineering concept for an underwater mass spectrometer[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2002, 21(8): 526-533.
- [70] CAMILI R, HEMOND H F. Nereis/kemonaut, a mobile autonomous underwater mass spectrometer[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2004, 23(24): 307-313.
- [71] CAMILLI R, DURYEA A. Characterizing marine hydrocarbons with insitu mass spectrometry[J]. *IEEE/MTS OCEANS'07*, 2007: 1-7.
- [72] CAMILLI R, NOMIKOU P, ESCARTÍN J, et al. The Kallisti Limnes, carbon dioxide-accumulating subsea pools[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-9.
- [73] SCHLÜTER M, GENTZ T. Application of membrane inlet mass spectrometry for online and in situ analysis of methane in aquatic environments[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2008, 19(10): 1395-1402.
- [74] GENTZ T, DAMM E, VON DEIMLING J S, et al. A water column study of methane around gas flares located at the West Spitsbergen continental margin[J]. *Continental Shelf Research*, 2014, 72: 107-118.
- [75] BELOFF B. Lessons from the DeepWater Horizon debacle: a precautionary tale[J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2010, 12(4): 331-333.
- [76] BELL R J, SHORT R T, VAN AMEROM F H W, et al. Calib-

- ration of an in situ membrane inlet mass spectrometer for measurements of dissolved gases and volatile organics in seawater[J]. *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(23): 8123-8128.
- [77] In-water mass spectrometry for characterization of light hydrocarbon seeps and leaks[M/OL]. [2021-02-03]. <http://www.hems-workshop.org/10thWS/Talks/Short.pdf>
- [78] BELL R J, SHORT R T, BYRNE R H. In situ determination of total dissolved inorganic carbon by underwater membrane introduction mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2011, 9(4): 164-175.
- [79] BELL R J, SAVIDGE W B, TOLER S K, et al. In situ determination of porewater gases by underwater flow-through membrane inlet mass spectrometry[J]. *Limnology and Oceanography Methods*, 2012, 10(3): 117-128.
- [80] WANKEL S D, JOYE S B, SAMARKIN V A, et al. New constraints on methane fluxes and rates of anaerobic methane oxidation in a Gulf of Mexico brine pool via in situ mass spectrometry[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2010, 57(21/23): 2022-2029.
- [81] WANKEL S D, GERMANOVICH L N, LILLEY M D, et al. Influence of subsurface biosphere on geochemical fluxes from diffuse hydrothermal fluids[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(7): 461-468.
- [82] APPOLINARIO L R, TSCHOEKE D, CALEGARIO G, et al. Oil leakage induces changes in microbiomes of deep-sea sediments of Campos Basin (Brazil) [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 740: 139556.
- [83] SALVADOR J, KOPPER K, MITI A, et al. Multiplexed immunosensor based on the amperometric transduction for monitoring of marine pollutants in sea water[J]. *Sensors*, 2020, 20(19): 5532.
- [84] WANG Q, YANG Q, WU W. Ensuring seafood safe to spoon; a brief review of biosensors for marine biotoxin monitoring[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020(3): 1-13.
- [85] TIAN Y, DU L, ZHU P, et al. Recent progress in micro/nano biosensors for shellfish toxin detection[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 176(1): 112899.
- [86] DAMGAARD L R, REVSBECH N P. A microscale biosensor for methane containing methanotrophic bacteria and an internal oxygen reservoir[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(13): 2262-2267.
- [87] DAMGAARD L R, NIELSEN L P, REVSBECH N P. Methane microprofiles in a sewage biofilm determined with a microscale biosensor[J]. *Water Research*, 2001, 35(6): 1379-1386.
- [88] WEN G, ZHENG J, ZHAO C, et al. A microbial biosensing system for monitoring methane[J]. *Enzyme and Microbial Technology*, 2008, 43(3): 257-261.

The development of in situ detection technology and device for dissolved methane and carbon dioxide in deep sea

ZHANG Lifu¹, QU Kang¹, WU Xiang'en², WEN Mingming³, LV Wanjun^{1*}

(1 College of Marine Science and Technology, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan 430074, China;

2 Hainan Tropical Ocean University, Sanya 572022, China;

3 Guangzhou Marine Geological Survey, China Geological Survey, Guangzhou 510760, China)

Abstract: The geological and biogeochemical cycle of methane and carbon dioxide in the ocean has an important impact on the marine environment and global climate change. In many deep-sea environments, methane and carbon dioxide usually diffuse in the form of bubbles or fluids, Methane is also one of the important indicators to detect the resources of natural gas hydrates. At present, in order to promote the study of marine carbon cycle and flux, research groups at home and abroad have proposed new technologies and methods for in-situ detection of dissolved methane and carbon dioxide in the ocean under various backgrounds. In this paper, the latest progress of in situ detection of dissolved methane and carbon dioxide in the ocean based on electrochemical, optical, mass spectrometry and biosensor technologies is reviewed, the working principle and performance of each sensor are introduced systematically, the application value and prospect of it are analyzed, and some suggestions for future research are put forward.

Key words: dissolved gas; deep sea in situ detection; electrochemical technology; optical technology; mass spectrometry technology; biotechnology