

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.К.02.05 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ**

КУЧКАРОВ ОТАБЕК АРТИКОВИЧ

**ПОЛИАНИЛИН ВА МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ АСОСИДА АММИАК ВА
АМИНЛАРНИ ХОНА ҲАРОРАТИДА АНИҚЛОВЧИ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

02.00.02 - Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**

**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**

**Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on chemical sciences**

Кучкаров Отабек Артикович

Полианилин ва металл оксидлари асосида аммиак ва аминларни хона
ҳароратида аниқловчи сенсорлар яратиш..... 3

Кучкаров Отабек Артикович

Разработка сенсоров на основе полианилина и оксидов металлов для
определения аммиака и аминов при комнатной температуре 21

Kuchkarov Otabek Artikovich

Development of sensors based on polyaniline and metal oxides for the
determination of ammonia and amines at room temperature 41

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works 44

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 РАҚАМЛИ
ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ШАРОФ РАШИДОВ НОМИДАГИ САМАРҚАНД ДАВЛАТ
УНИВЕРСИТЕТИ**

КУЧКАРОВ ОТАБЕК АРТИКОВИЧ

**ПОЛИАНИЛИН ВА МЕТАЛЛ ОКСИДЛАРИ АСОСИДА АММИАК ВА
АМИНЛАРНИ ХОНА ҲАРОРАТИДА АНИҚЛОВЧИ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

02.00.02 - Аналитик кимё

**КИМЁ ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD) ДИССЕРТАЦИЯСИ
АВТОРЕФЕРАТИ**

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида B2022.4.PhD/K553 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифасида (www.samdu.uz) ва «ZiyoNET» ахборот-таълим порталида (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич
кимё фанлари доктори, доцент

Расмий оппонентлар:

Султонов Марат Мирзаевич
кимё фанлари доктори, доцент

Қутлимуратова Нигора Ҳакимовна
кимё фанлари доктори, доцент

Етакчи ташкилот:

ЎЗР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университети ҳузуридаги PhD.03/30.12.2019.K.02.05 рақамли Илмий кенгашнинг 2023 йил «31» 03 соат 14⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, Тел.: (+99866) 239-11-40; факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация билан Шароф Рашидов номидаги Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (28 рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15-уй, Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51), E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru.

Диссертация автореферати 2023 йил «15» 03 куни тарқатилди.
(2023 йил «14» 03 даги 18 - рақамли реестр баённомаси)



А.М.Насимов
Илмий даражалар берувчи
Илмий кенгаш раиси,
т.ф.д., профессор

Ш.М.Сайитқулов
илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш илмий
котиби, к.ф.н., доцент

Э.Абдурахманов
Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш қошидаги
илмий семинар раиси,
к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертациясининг аннотацияси))

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Дунё микёсида бугунги кунда полианилин ва металл оксидларидан иборат композитларга кимёвий сенсорлар яратиш соҳасидаги истиқболли инновацион материаллар сифатида талаб ортиб бормокда. Айниқса, бу борада хона ҳароратида ишловчи энерготежамкор газ сенсорларини ишлаб чиқишга қаратилган тадқиқотларга катта аҳамият берилмокда. Аммиак ва аминлар заҳарли моддалар бўлиб ўғитлар, пестицидлар гербицидлар, дори-дармонлар, бўёқлар ишлаб чиқаришдаги асосий маҳсулотлар сифатида қолмокда. Кенг қўлланилганлиги сабабли саноат ва маиший объектларнинг атмосфера ҳавоси таркибидан аммиак ҳамда триэтиламинни (ТЭА) аниқлашнинг экспресс усуллари ва сенсорларини ишлаб чиқиш бугунги кундаги аналитик кимёнинг долзарб масалаларидан биридир.

Жаҳонда аммиак ва ТЭА ни аниқловчи металл оксидлари асосидаги сенсорлар мавжуд бўлиб, улар 300 °C дан юқори ҳароратларда ишлайди. Бу сенсорнинг энергия сарфини оширади ва унинг хизмат муддатини қисқартиради. Полианилин ва металл оксидлари асосидаги сенсорларни ишлаб чиқиш хона ҳароратида ишлаганлиги сабабли аниқлашнинг сезгирлиги, селективлиги ва тезкорлигини ошириш билан бирга, асбобнинг энергия сарфини камайтиради ва хизмат муддатини оширади. Шу сабабли полианилин ва металл оксидлари асосида хона ҳароратида ишлайдиган сенсорларни яратишга алоҳида эътибор қаратилмокда

Республикамизда янги турдаги наноматериалларни ишлаб чиқариш ва уларни турли соҳаларда қўллашга катта эътибор қаратилмокда, жумладан атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибини назорат усуллари ва рақобатбардош сенсорларини яратиш бўйича тадқиқотлар олиб борилмокда ва бир қатор натижаларга эришилмокда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида¹ «Атроф-муҳит ҳолатига зарар етказадиган муаммоларнинг олдини олиш» га қаратилган муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада, чиқинди газлар таркибидан заҳарли ва портловчан бирикмаларнинг жумладан аммиак ва аминларни узлуксиз назорати учун замонавий юқори сезгир, селектив сенсорларни ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги 4947-сон “Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш ҳаракатлар стратегияси тўғрисида” ги Фармони, Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2018 йил 25 октябрдаги ПҚ-3983-сон “Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини ривожлантириш”, 2022 йил 28 январдаги ПҚ-60-сон “2022-2026 йилларда Янги Ўзбекистонни ривожлантириш стратегияси тўғрисида” ги қарори, шунингдек, ушбу соҳада қабул қилинган бошқа меъёрий-ҳукуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга мазкур диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947-сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Ушбу тадқиқот Республикада фан ва технологиялари ривожланишининг VII. Кимё, кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар устувор йўналишларига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг етакчи илмий марказларида аммиак ва аминларни аниқлаш бўйича ишлар хроматографик, электрокимёвий ва оптик усулларда амалга оширилмоқда. Чикинди газлар таркибини мониторинг қилиш усуллари ва сенсорлари Klimont Z., Benjamin M.T., Phillips J., Egrana G., Arshak K., Milica M., Joseph R., Olujinmi M., Звягин А.А., Шапошник А.В., Назаренко Н.И., Синкевич В. Н. каби дунёнинг етакчи олимлари ишларида кўриб чиқилган. Республикамиз олимлари Закиров Н.С., Хамракулов Т.К., Насимов А.М., Геворгян А.М., Сманова З.А., Абдурахманов Э., Султонов М.М., Яхшиева З.З ва бошқалар атроф-муҳитнинг таркибий қисмлари ва технологик жараёнлар чикинди газлари таркибини назорати учун сенсорлар яратиш бўйича илмий изланишлар олиб бордилар. Адабиёт манбаларининг таҳлили шуни кўрсатдики, хона ҳароратида ишлайдиган полианилин ва металл оксидлари асосида заҳарли ва портловчи моддалар (хусусан, аммиак ва ТЭА) учун сенсорлар яратиш бўйича тадқиқотлар чекланган. Юқоридагилардан келиб чиқиб, аммиак ва ТЭА учун паст ҳароратли сенсорларни яратиш муаммоси кам ўрганилган соҳа эканлиги ҳақида хулоса қилишимиз мумкин. Шунинг учун полианилин WO_3 TiO_2 ва SnO_2 асосида сенсорларни яратиш қонуниятларини ўрганиш ва уларнинг аммиак ва ТЭА концентрациясини назорат қилишда қўлланилишини аниқлаш назарий ва амалий аҳамиятга эга.

Диссертация тадқиқотининг диссертация бажарилган олий ўқув юртининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот режасининг ОТ-Ф7-84 “Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газсезгир материаллар синтези назарий асосларини тадқиқ этиш” мавзусидаги фундаментал (2016-2020 йй.) лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади. Полианилин ва металл (вольфрам, қалай, титан) оксидлари асосида хона ҳароратида NH_3 ва триэтиламинни аниқловчи селектив сенсорлар ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

полианилин (ПАНИ) асосида NH_3 ва ТЭА ни паст ҳароратларда аниқловчи сенсор ГСМ таркибини ишлаб чиқиш ва мақбул синтез шароитларини аниқлаш;

SnO_2 , WO_3 , TiO_2 ва ПАНИ асосида NH_3 ва ТЭА нинг сенсори учун композит ГСМ лар синтезини амалга ошириш;

олинган композитларни сканерлаш электрон микроскопи, ИҚ спектроскопияси, дифференциал термал ва рентген анализлари ёрдамида ўрганиш;

хона ҳароратида ишловчи аммиак сенсорини ишлаб чиқиш, унинг аналитик ва метрологик параметрларини ўрганиш;

ТЭА ни паст ҳароратларда аниқловчи сенсорни ишлаб чиқиш ва унинг кўрсаткичларини тадқиқ қилиш.

Тадқиқотнинг объекти. Тадқиқотнинг объекти сифатида ишлаб чиқариш корхоналарининг чиқинди газлари, саноат ва маиший объектларнинг атмосфера ҳавоси, стандарт газ аралашмалари танланган.

Тадқиқотнинг предмети аммиак, ТЭА, электр ўтказувчан полимер-полианилин, металл оксидлари ва улар асосидаги газсезгир материаллар, атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибини назорат қилиш учун селектив яримўтказгичли сенсорлар ҳисобланади.

Тадқиқот усуллари: Тадқиқот усуллари сифатида ишда ИҚ-спектроскопияси, сканерловчи электрон микроскопия (элемент анализи), рентген фаза анализи, дифференциал термик анализи, вискозиметрия ва кондуктометрия усулларидадан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор металл (W, Sn ва Ti) оксидлари ва полианилин асосида аммиак ва ТЭА ни яримўтказгичли сенсорлари учун газсезгир материаллар синтезининг оптимал шароитлари аниқланган;

хона ҳароратида аммиакни селектив аниқловчи яримўтказгичли сенсорнинг сезувчанлигини вольфрам ва титан оксидлари таъсирида ошиши аниқланган;

ПАНИ/(80%WO₃+20%SnO₂) таркибли орғано-ноорғаник газсезгир материалдан фойдаланиш хона ҳароратида ТЭА ни аниқлашнинг юқори сезувчанлиги ва селективлигини таъминлаши исботланган;

аммиак ва ТЭА ни хона ҳароратида аниқловчи ярим ўтказгичли сенсорларнинг метрологик ва эксплуатацион параметрларига турли омилларнинг таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

газлар аралашмаси таркибидан 25-35 °С ҳароратда аммиак ва ТЭА ни аниқлашни таъминлайдиган энерготежамкор композит материаллар олинган;

ишлаб чиқилган аммиак ва ТЭА ни назорат қилувчи селектив сенсорлар сигналига таъсир этувчи факторлар тадқиқ қилинган ва уларни салбий таъсирини бартараф этиш йўллари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тажрибавий натижаларни замонавий микроскопик, дифференциал термик, рентген, ИҚ спектроскопик ва кондуктометрик анализ усуллари ёрдамида олинганлиги билан асосланган. Математик статистика усуллари билан қайта ишланган тажриба натижалари асосида хулосалар чиқарилган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти полианилин асосида ишлаб чиқилган аммиак ва ТЭА ни аниқловчи яримўтказгичли сенсорларнинг аналитик ва метрологик кўрсаткичларини металл (W, Sn, Ti) оксидлари таъсирида сезиларли даражада яхшиланиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти аммиак ва ТЭА нинг хона ҳароратида мониторингини таъминланиши бўлиб, бу метрологик

кўрсаткичлари яхшиланган энергия тежамкор, ишлаш муддати узайтирилган сенсорлари ва усуллари ишлаб чиқилганидан иборат.

Тадқиқот натижаларини жорий этилиши. Полианилин ва металл оксидлари асосида аммиак ва аминларни хона ҳароратида аниқловчи сенсорлар яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ишлаб чиқилган аммиакни аниқловчи яримўтказгичли сенсор "Муборак газни қайта ишлаш заводи" МЧЖ аналитик лабораторияси амалиётига жорий этилган ("Муборак газни қайта ишлаш заводи" МЧЖ нинг 2022 йил 23 июл—даги 844/GK-07-сон маълумотномаси). Натижада, электр ўтказувчан полимер полианилиндан фойдаланилган, анализнинг юқори экспресслиги, сезгирлиги, селективлигини таъминлаган ва аниқлаш ҳароратини анъанавий металл оксидли сенсорларга нисбатан 250°C га камайтириш имконини берган.

ишлаб чиқилган ТЭА ни аниқловчи яримўтказгичли сенсор "Муборак газни қайта ишлаш заводи" МЧЖ нинг аналитик лабораторияси амалиётига жорий этилган ("Муборак газни қайта ишлаш заводи" МЧЖ нинг 2022 йил 23 июлдаги 843/GK-07-сон маълумотномаси). Натижада хона ҳароратида (25-30 °C) ТЭА ни аниқлашнинг юқори сезувчанлигига (0,5 РЭМ даражасида), такрорланувчанлигига ва экспресслигини (25 сонияда) таъминлаш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Ушбу тадқиқот натижалари 5 та илмий-амалий конференцияларда, жумладан 3 та халқаро ва 2 та республика конференцияларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларини нашр этиш. Диссертация мавзуси бўйича жами 9 та илмий ишлар чоп этилган; шулардан фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 4 та илмий мақола, жумладан 3 та республика ва 1 та хорижий журналларда чоп этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 113 саҳифани ташкил этади².

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида мавзунинг долзарблиги ва зарурияти асосланган, мақсад ва вазифалари шакллантирган, тадқиқот объекти ва предмети аниқланган, тадқиқотни Республика фан ва технологиялар тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги, илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, натижаларнинг ишончлилиги асосланган, назарий ва амалий аҳамияти очиб берилган, нашр этилган ишлар ва диссертациянинг тузилиши тўғрисида маълумот берилган.

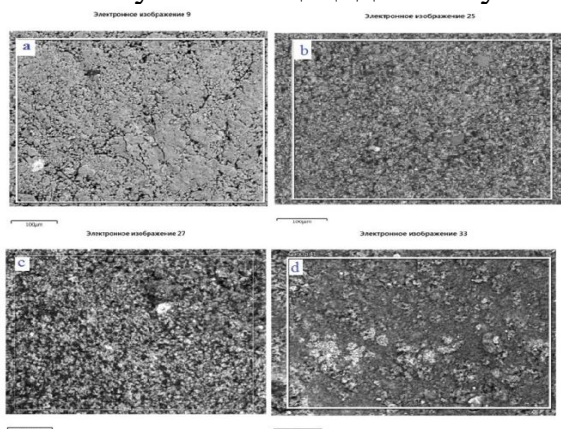
Диссертациянинг «Аммиак ва аминларни аниқлаш учун электр ўтказувчан полимерлар ва металл оксидлари асосидаги сенсорлар»

² Кимё фанлари доктори, проф. Э.Абдурахмановга диссертация иши бажарилиши давомида берган илмий маслаҳатлари учун миннатдорлик билдираман.

мавзусидаги биринчи бобида аммиак ва унинг атроф-муҳитга таъсири кўриб чиқилган, ўтказувчан полимерлар ва металл оксидлари асосида газ сенсорлари, учун нанокомпозит материалларнинг синтези соҳасидаги тадқиқотлар системага келтирилган ва таҳлил қилинган. Атмосфера ҳавосидаги аммиак ва аминларни миқдорини аниқлаш усуллари ва сенсорлари уларни камчилик ва қулайликлари ёритилган. Адабиётларнинг таҳлили асосида тадқиқотни мақсади, вазифалари ва объекти танланган.

Диссертациянинг «Тажрибавий қисми» деб номланган иккинчи бобида ишни бажаришда фойдаланилган реактивлар тўғрисидаги маълумотлар келтирилган, дастлабки газ сезгир материалларни олиш усуллари тавсифланган. Синтез қилинган композицион материаллар полианилин–металл оксиди нанокомпозитининг ўтказувчан эмеральдин тузи (ES) дан иборат эканлиги аниқланган.

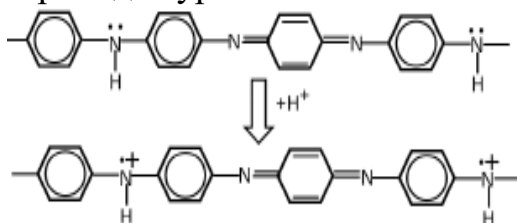
Тажрибалар давомида газ сезгир материалларнинг хусусиятлари замонавий анализ усуллари, жумладан, сканерлаш электрон микроскопия (СЭМ), рентген дефрактометрик (XRD) анализ, ИҚ спектрал усули ва термик анализ усуллари ёрдамида текширилди ва синтез қилинган плёнкаларнинг кимёвий тузилиши ҳақида маълумотлар олинди (1-расм).



1- расм. Синтез қилиб олинган плёнкалар юзасининг морфологияси. а-ПАНИ, б-ПАНИ-SnO₂, с-ПАНИ-WO₃, d-ПАНИ-TiO₂
Ишлаб чиқилган ГСМ ёрдамида хона ҳароратида NH₃ ва ТЭА ни аниқлашни таъминлайдиган ЯЎС намуналари тайёрланди.

СЭМ да олинган плёнка юзасининг морфологиясини текшириш натижаларидан WO₃, TiO₂ ва SnO₂ нанозаррачалари макромолекуляр занжир бўйлаб бир текис тарқалгани ва бир ҳил металл-полимер нанокомпозит материал ҳосил қилганлиги кузатилди.

Диссертациянинг «Яримўтказгичли аммиак сенсорини ишлаб чиқиш ва унинг метрологик хусусиятларини ўрганиш» деб номланган учинчи бобида аммиак сенсорини ишлаб чиқиш ва тадқиқ қилиш натижалари келтирилган. ПАНИ нинг протон кислотаси билан допинглаш жараёни 2-расмда кўрсатилган.



2-расм. ПАНИ нинг протон кислотаси билан допинглаш жараёни. Депротонация полимер занжирлари бўйлаб заряд ташувчилар сонининг камайишига ва электр хусусиятларининг ўзгаришига олиб келади.

Тажрибалар давомида: ПАНИ, ПАНИ+SnO₂, ПАНИ+TiO₂, ПАНИ+WO₃, ПАНИ/(WO₃+SnO₂), ПАНИ/(WO₃+TiO₂), ПАНИ/(SnO₂+TiO₂) асосида ишлаб чиқарилган композит сенсорларнинг газ сезгирлиги атрофлича ўрганилди ва

таққосланди. Сенсорларнинг сезгирлиги қуйидаги тенглама билан аниқланди: $S = R_{\text{хаво}}/R_{\text{газ}} = \sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{хаво}}$ (1) бу ерда: $\sigma_{\text{газ}}$, $R_{\text{газ}}$ ва $\sigma_{\text{хаво}}$, $R_{\text{хаво}}$ газ билан таъсирлашганда ва газ йўқлигида аниқланган плёнканинг электр ўтказувчанлиги ва қаршилиги.

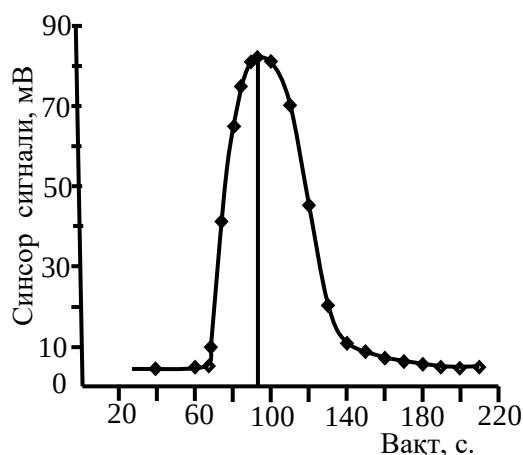
Ишлаб чиқилган композит материалларнинг параметрлари хона ҳароратида махсус тайёрланган газ ўлчаш тизими ёрдамида текширилди. 1-жадвалда турли таркибли плёнкалар асосида ишлаб чиқилган сенсорларнинг аммиакка сезгирлигини аниқлаш натижалари келтирилган.

1-жадвал

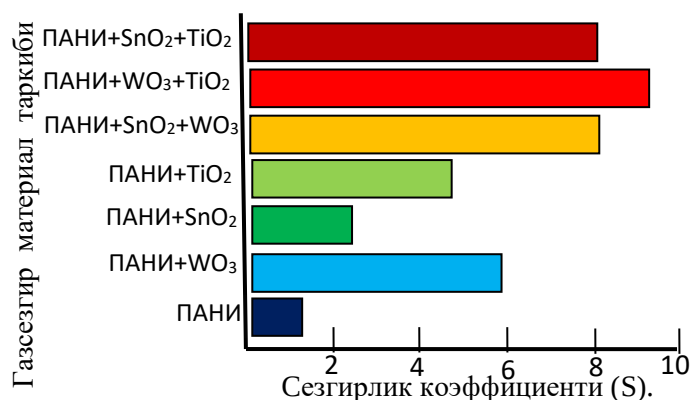
Аммиакни аниқлашда сенсор сигналининг газ сезгир материал таркибига боғлиқлиги ($C_{\text{NH}_3} = 200 \text{ мг/м}^3$, $n=5$, $P=0,95$).

Т/р	Газ сезгир материалнинг таркиби	NH ₃ учун сенсор сигнали, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	ПАНИ	$9 \pm 0,1$	0,08	1,11
2	ПАНИ+WO ₃	$48 \pm 0,2$	0,16	0,42
3	ПАНИ+SnO ₂	$22 \pm 0,2$	0,16	0,91
4	ПАНИ+TiO ₂	$39 \pm 0,3$	0,24	0,77
5	ПАНИ/(WO ₃ +SnO ₂)	$71 \pm 0,5$	0,40	0,70
6	ПАНИ/(WO ₃ +TiO ₂)	$74 \pm 0,5$	0,32	0,54
7	ПАНИ/(SnO ₂ +TiO ₂)	$66 \pm 0,5$	0,40	0,76

Жадвалдаги маълумотлардан NH₃ ни аниқлашда ГСМ сезгирлигининг қуйидаги кетма-кетлик қаторини кузатиш мумкин: ПАНИ/(WO₃+TiO₂) > ПАНИ/(WO₃+SnO₂) > ПАНИ/(SnO₂+TiO₂) > ПАНИ+WO₃ > ПАНИ+TiO₂ > ПАНИ+SnO₂ > ПАНИ. 1-жадвалдаги маълумотлардан, аммиакни аниқлашдаги энг юқори сезгирлик ПАНИ/(WO₃+TiO₂) таркибли газ сезгир плёнка асосидаги сенсорга мос келишини кўрамиз. Шу сабабли кейинги тажрибаларда NH₃ ни аниқловчи сенсорнинг газ сезгир материали сифатида ПАНИ/(WO₃+TiO₂) дан фойдаланилди. Барча тажрибаларда сенсор сигналининг максимал қийматига эришиш вақти уни бошланғич қийматига қайтиш вақтидан кам бўлиши кузатилди (3-расм).



3-расм. NH₃ ни аниқловчи ПАНИ/(WO₃+TiO₂) таркибли сенсор сигналининг ўзгариш динамикаси.



4-расм. Сенсорнинг сезгирлик коэффициентининг (S) газ сезгир материал таркибига боғлиқлиги.

Сезувчанлик коэффициентини (S) аниқлашда ПАНИ асосидаги сенсор

сигналининг қиймати- U_1 (энг кичик сигнал қиймати) бирга тенг деб қабул қилинди ва қолган сенсорларнинг сигнали- U_x ни U_1 га бўламиз.

$$S=U_x/U_1 \quad (2)$$

Тажриба натижалари ўрганилган сенсорларнинг сезгирлик коэффиценти ГСМ таркибига боғлиқлигини кўрсатди (4-расм). ТЭА ни аниқлашда сенсор кўрсаткичларини ГСМ таркибига боғлиқлигини аниқлаш натижасида сенсорларнинг сезгирлигини қуйидаги кетма-кетлиги кузатилди: ПАНИ/(WO₃+SnO₂)>ПАНИ/(SnO₂+TiO₂)> ПАНИ/(WO₃+TiO₂) >ПАНИ+SnO₂ > ПАНИ+WO₃> ПАНИ+ TiO₂> ПАНИ. Демак, ТЭА ни аниқлашда энг юқори яхши параметрлар ПАНИ/(WO₃+SnO₂) асосидаги сенсор билан тавсифланади. Шу сабабли кейинги тажрибаларда ТЭА сенсорини газ сезгир материали сифатида ПАНИ/(WO₃+SnO₂) дан фойдаландик. Сенсор сигналининг ГСМ таркибидаги WO₃:TiO₂ нисбатига боғлиқлигини ўрганиш натижалари 2-жадвалда келтирилган.

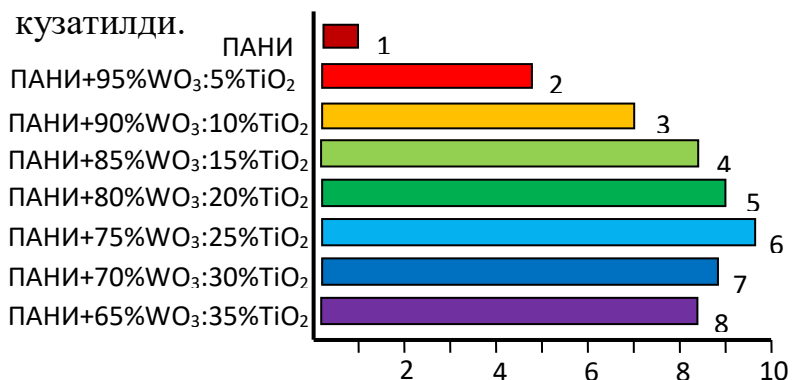
2-жадвал

Сенсор сигналининг ГСМ таркибидаги WO₃:TiO₂ нисбатига боғлиқлиги (n=5, P=0,95, C_{NH3} =200 мг/м³).

Т/р	Сенсорни газ сезгир материалнинг таркиби	Сенсор сигнали, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$S_r \cdot 10^2$
1.	ПАНИ	9±0,1	0,08	0,09
2.	ПАНИ/(95%WO ₃ :5%TiO ₂)	43±0,3	0,24	0,56
3.	ПАНИ/(90%WO ₃ :10%TiO ₂)	61±0,7	0,56	0,92
4.	ПАНИ/(85%WO ₃ :15%TiO ₂)	76±0,6	0,48	0,63
5.	ПАНИ/(80%WO ₃ :20%TiO ₂)	83±0,7	0,56	0,68
6.	ПАНИ/(75%WO ₃ :25%TiO ₂)	87±0,8	0,64	0,74
7.	ПАНИ/(70%WO ₃ :30%TiO ₂)	81±0,9	0,72	0,89

Турли нисбатлардаги WO₃:TiO₂ асосида тайёрланган сенсорларнинг NH₃ га сезгирлигини ўрганиш натижаларидан (2-жадвал) таркиби ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) дан иборат сенсорнинг аралашмадаги 200 мг/м³ NH₃ га исбатан сигнали энг юқори қийматга (87мВ) эга эканлигини кўрамиз. TiO₂ миқдорини 30 % га ошиши билан сенсор сигналининг пасайиши кузатилади.

Плётка таркибидаги WO₃:TiO₂ нисбатларини 5,0-95,0 дан 20,0-80,0 гача, ўзгаришига мос сенсорнинг NH₃ га сезгирлик коэффиценти ПАНИ асосидаги газ сезгир матриал сигнаliga нисбатан мос равишда 4,8; 6,8; 8,5 ва 9,2 мартага ортади (5-расм). Сенсорнинг NH₃ учун энг юқори сезгирлик коэффиценти плёнкасининг таркиби WO₃-TiO₂=75,0-25,0 бўлган сенсорда кузатилди.

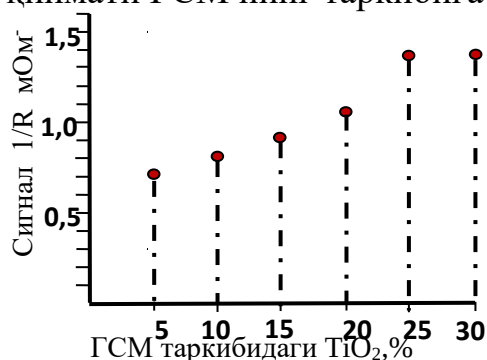


5-расм. Хона ҳароратида сенсорнинг NH₃ ни аниқлашда сезгирлик коэффиценти ГСМ таркибига боғлиқлиги. Таркибида турли миқдорда TiO₂ бўлган ГСМ ларнинг ишга тайёрлик вақтини аниқлаш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

Аммиак сенсорининг ишга тайёр бўлиш вақтини аниқлаш

Сенсорни ишга туширилганидан бошлаб ўтган вақт (τ), сек	ГСМ таркиби			
	ПАНИ/(WO ₃ +5%TiO ₂)	ПАНИ/(WO ₃ +10% TiO ₂)	ПАНИ/(WO ₃ +20% TiO ₂)	ПАНИ/(WO ₃ +25% TiO ₂)
	Газ сезгир қатламнинг ўтказувчанлиги, $1/R$ МОм ⁻¹			
10	0,6510	0,7753	0,959	1,2995
15	0,6863	0,8173	1,0113	1,3700
20	0,7075	0,8420	1,0430	1,4125
25	0,7070	0,8425	1,0425	1,4125
30	0,7075	0,8425	1,0425	1,4125

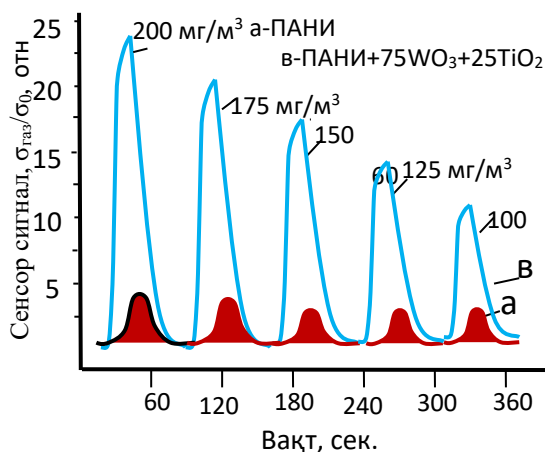
Ўрганилган композитларда тажриба бошлангандан 15 секундгача сенсорнинг газ сезгир қатлами ўтказувчанлигининг ортиши ва 20 секунддан бошлаб плёнканинг ўтказувчанлигини барқарорлашуви кузатилади. Шундай қилиб ишлаб чиқилган сенсорларнинг ишга тайёр бўлиш вақти тажриба бошидан 20 сонияни ташкил этади. Шу билан бирга сенсор сигналининг қиймати ГСМ нинг таркибига боғлиқ (6-расм).



ГСМ таркибига TiO₂ миқдори 5 дан 25 % гача ортиганда уни электр ўтказувчанлиги ортиб боради ва ўз максимумига WO₃+TiO₂=75:25 да эришади. Плёнка таркибига TiO₂ миқдорининг кейинги ортиши сенсорни NH₃ га нисбатан сезгирлигининг ўзгаришига олиб келмайди

6-расм. ГСМ нинг электр ўтказувчанлигини TiO₂ миқдорига бўлиқлиги

NH₃ сенсорини динамик хусусиятларини аниқлаш натижаларидан ишлаб чиқилган сенсорлар учун сигнални бошланиш вақти ($t_{0,1}$) 3-5 с, доимий вақт ($t_{0,65}$) 9-12 с дан ошмайди ва кўрсаткичларни белгилаш вақти ($t_{0,9}$) 20-22 с , жами ўлчаш вақти (t_n) 39-43 с эканлиги аниқланди. Тажрибалар давомида ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) динамик кўрсаткичлари анализ қилинаётган аралашмадаги аммиак концентрациясига бўлиқлиги ўрганилди ва унинг натижалари 7-расмда кўрсатилган.

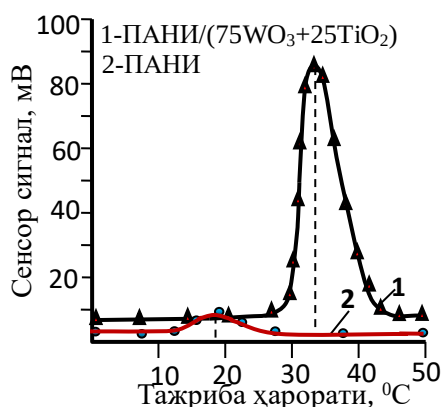


7-расм. ПАНИ (а) ва ПАНИ/(75% WO₃+25% TiO₂) (б) асосидаги сенсорларнинг динамик кўрсаткичларини газ аралашмасидаги аммиак миқдорига бўлиқлиги.

ПАНИ асосидаги сенсордан фарқли, ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) асосидаги сенсор сигналининг ўзгариш динамикаси аралашмадаги NH₃ концентрациясига тўғри пропорционал равишда

ортиб боради (7-расм). Аммиакнинг 200 мг/м^3 лик концентрацияларида ПАНИ/(%75WO₃+25%TiO₂) асосидаги сенсорнинг битта анализи (максимал қийматга эришиш ва бошланғич қийматга қайтиш) учун умумий вақти 80 сониядан ошмайди. Ушбу маълумот ишлаб чиқилган сенсор ёрдамида аммиакни экспресс аниқлаш имконияти мавжудлигини тасдиқлайди.

Сенсорнинг электр ўтказувчанлиги ҳароратни 5-50 °C оралиғида максимумга эга бўлиб WO₃ ва TiO₂ аралашмасининг таркибини ўзгаришига мос равишда максимал сигнал 25 дан 40 °C гача бўлган ҳарорат оралиғида ўзгариб туради ГСМ ПАНИ ва ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) дан фойдаланилганда сенсорни сезгирлиги ва оптимл иш ҳароратида сезиларли фарқлар кузатилади (8-расм).



ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) плёнкасини сезгирлиги соф ПАНИ плёнкаси сезгирлигидан 21,5 марта юқори (8-расм) ва ПАНИ ва ПАНИ/(75WO₃+25 TiO₂) асосидаги сенсорлар сигнални максимал қийматини таъминловчи ҳарорат мос равишда 18 ва 35 °C ни ташкил этади. Сенсор сигналининг аралашмадаги NH₃ концентрациясига боғлиқлигини ўрганиш натижалари 4-жадвалда кўрсатилган.

8-расм. Сенсор сезгирлигининг ҳароратга боғлиқлиги

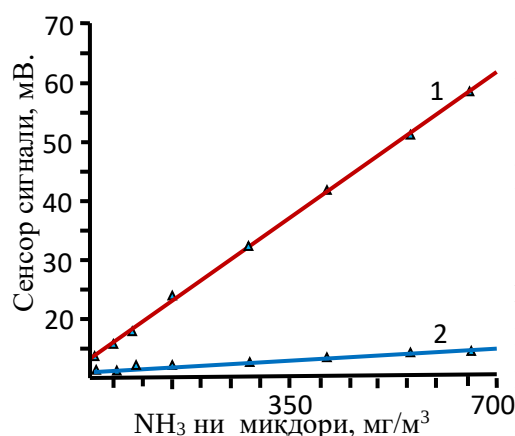
4-жадвал

ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) сенсорининг аналитик сигналининг аралашмадаги NH₃ концентрациясига боғлиқлиги (P =0,95, n=5)

Т/р	Аралашмадаги NH ₃ миқдори мг/м ³	Сенсор сигнали, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²
1	1,5	$2,4 \pm 0,1$	0,08	2,35
2	6,0	$8,3 \pm 0,1$	0,08	0,97
3	180	$11,6 \pm 0,1$	0,08	0,69
4	36,0	$22,0 \pm 0,3$	0,24	1,10
5	54,0	$28,6 \pm 0,4$	0,32	1,12
6	72,0	$35,5 \pm 0,4$	0,32	0,91
7	75,0	$37,8 \pm 0,3$	0,24	0,64

Демак ўрганилган диапазонда (1,5-75,0 мг/м³) NH₃ концентрациясининг ошишига мос равишда ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) асосидаги сенсор сигнали ортиб боради.

Сенсор сигналининг аралашмадаги аммиак концентрациясига боғлиқлиги концентрациянинг кенг диапазонида 0-1000 ppm (0-695мг/м³) тўғри чизиқли характерга эга (9-расм). Такқослаш учун 9-расмда ПАНИ асосидаги плёнка сигналининг аммиак концентрациясига боғлиқлиги келтирилган. Расмдан ПАНИ ни вольфрам ва титан оксидлари билан оптимал нисбатларда допантлаш сенсорнинг сигналини кескин ортишига олиб келишини кўрамиз.



9-расм. ПАНИ/(75%WO₃:25%TiO₂)(1) ва ПАНИ (2) асосидаги ГСМ сигналининг 1-700 мг/м³ диапазонида аралашмадаги NH₃ миқдорига боғлиқлиги.

Шундай қилиб, NH₃ сенсорининг сезгирлигини ошириш учун полианилин таркибига 3:1 нисбатдаги WO₃ ва TiO₂ аралашмасидан киритиш орқали эришиш мумкин. Шу усулда ишлаб чиқилган сенсорнинг сигналини NH₃

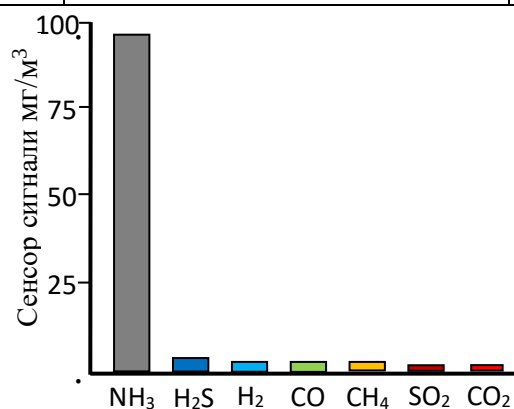
миқдорига боғлиқлиги 0-1000 ppm (1-695 мг/м³) диапазонида тўғри чизикли характерга эга эканлиги аниқланди. Ишлаб чиқилган ПАНИ/(75%WO₃:25%TiO₂) таркибли сенсор хона ҳароратида NH₃ ни аниқлашни таъминлайди. Кейинги тажрибаларда ГСМ таркибидаги WO₃ ва TiO₂ миқдорини сенсор сигналини NH₃ концентрациясига боғлиқлигига таъсири ўрганилди. Олинган натижалар 8-жадвалда келтирилган.

Сенсорни селективлиги оптимал ҳарорат ва ГСМ таркибини танлаш орқали таъминланади. NH₃ сенсорининг селективлиги стандарт газ аралашмалари ёрдамида 30°C да текширилди. ГСМ ПАНИ/(WO₃+TiO₂) нинг селективлигини аниқлаш натижаси 10-расмда кўрсатилган. Газларнинг концентрацияси 100 мг/м³.

5-жадвал

Сенсорнинг сигналини концентрацияга боғлиқлигига W ва Ti оксидлари нисбатининг таъсири (n =5, P=0,95)

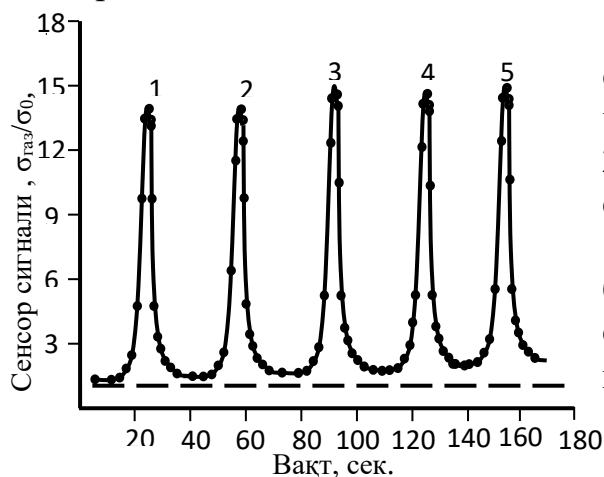
Т/р	ГСМ таркиби	Аралашмадаги NH ₃ миқдори, мг/м ³	Сенсор сигнали, мВ		
			$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$S_r \cdot 10^2$
1	ПАНИ/(80%WO ₃ +20%TiO ₂)	100	7,3±0,1	0,08	1,10
		200	13,9±0,2	0,16	1,16
		300	21,2±0,4	0,32	1,52
2	ПАНИ/(75%WO ₃ +25%TiO ₂)	100	12,0±0,3	0,24	2,01
		200	24,9±0,5	0,40	1,61
		300	36,8±0,4	0,32	0,87
3	ПАНИ/(70%WO ₃ +30%TiO ₂)	100	8,9±0,2	0,16	1,81
		200	16,3±0,3	0,24	1,48
		300	26,2±0,5	0,40	1,53



10-расм. ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) асосидаги сенсорларни селективлигини аниқлаш натижалари.

Келтирилган маълумотлар, анализ қилинаётган NH₃ аралашмаси таркибида бўладиган H₂S, H₂, CO, CH₄, SO₂ ва CO₂ нинг 100 мг/м³ концентрацияси NH₃ сенсорининг сигналига сезиларли таъсир қилмаслигини кўрсатади.

NH_3 учун ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) сенсорининг юқори селективлиги вольфрам ва титан оксидларининг каталитик таъсири ва аммиак молекуласидаги N-H гуруҳининг бошқа газлардаги гуруҳларига нисбатан камроқ боғланиш энергияси билан боғлиқ бўлиши мумкин. NH_3 ни аниқлашда бегона газлар таъсирида юзага келувчи қўшимча хато қиймати 1,0 % дан ошмайди. Сенсорнинг селективлигига, органик модда ва сув буғларининг таъсири текширилди. Ўрганилаётган концентрация оралиғида текширилган компонентлар таъсирида сенсор сигнаliga сезиларли ўзгаришлар кузатилмади. Шундай қилиб, ишлаб чиқилган сенсор NH_3 билан бир вақтда аралашма таркибда бўладиган ноорганик газлар, органик эритувчилар ва сув буғлари иштирокида аммиакни аниқлаш жараёнидаги селективликни таъминлайди. Барча ҳолатларда ўлчанмайдиган компонентлар таъсирида юзага келувчи нисбий стандарт четланиш (Sr) қиймати 0,03 дан ошмайди. Ушбу ишда ПАНИ/(75% WO_3 ;25% TiO_2) асосидаги сенсор сигнаlinи такрорланувчанлиги таркибда 100 мг/м³ NH_3 бўлган газ-ҳаво аралашмаси тўлдирилган синов камерасига текшириладиган сенсорни беш марта такроран киритилиши билан ўлчанди. Олинган натижалар 11-расмда келтирилган.



11-расм. ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) сенсори сигнаlinинг такрорланувчанлигини текшириш натижалари.

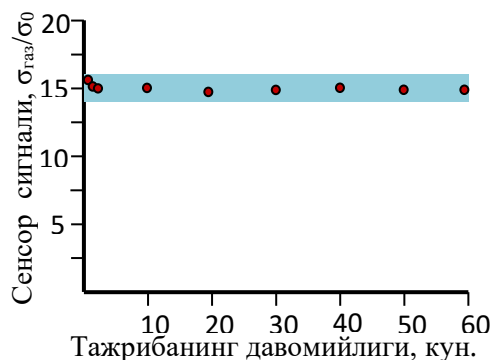
24 соатлик тажрибада кузатилган сенсор сигнаlinинг ўртача қиймати 109,95 мВ. Тажриба бошида (тажриба бошланганидан бошлаб 4 соат ичида) сигналнинг кичик диапазонда ўзгариши кузатилди.

6-жадвал

Газ сезгир материал ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) асосидаги сенсор сигнаlinинг 24 соатлик тажриба давомида барқарорлиги (C_{NH_3} = 250 мг/м³, n=5, P=0,95)

Т/р	Тажрибанинг давомийлиги, соат	Сенсор сигнали, мВ			Аниқлаш хатоси	
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$	Абсолют, мВ	Келтирилган, %
1	0,5	112,4±2	1,6	1,5	2,45	0,98
2	2,0	111,4±1	0,8	0,7	1,45	0,58
3	4,0	110,5±3	2,4	2,2	0,55	0,22
4	8,0	109,8±3	2,4	2,2	0,15	0,06
5	10,0	108,8±3	2,4	2,2	1,15	0,46
6	12,0	110,2±1	0,8	0,7	0,25	0,10
7	18,0	109,0±2	1,6	1,5	0,95	0,38
8	20,0	108,9±2	1,6	1,5	1,05	0,42
9	24,0	109,0±3	2,4	2,2	0,95	0,38

Ушбу тажрибадаги аниқлашнинг мутлақ ва келтирилган хатосининг максимал қиймати мос равишда 2,45 мВ ва 0,98 % ни ташкил қилади. ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) таркибли сенсорнинг сигналини хона ҳароратидаги барқарорлигини икки ойлик тажрибалар давомида ўзгаришини ўрганиш натижалари 12-расмда келтирилган.



12-расм. Икки ойлик тажриба давомида ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) таркибли сенсор сигналининг барқарорлигини ўрганиш натижалари (Темп.=30°С, C_{NH3}=300 мг/м³, $\sigma_{газ}/\sigma_0$ - сенсор сигнали).

Расмдан икки ойлик тажриба давомида $\sigma_{газ}/\sigma_0$ қиймати барқарор сақланганини кузатишимиз мумкин.

Ўрганилган вақт оралиғида сигнал қийматининг ўзгариши сенсор сигналининг максимал четланиши (Δt_q) билан баҳоланди:

$$\Delta t_q = (U_{\text{мак}} - U_{\text{мин}}) * 100 / U_{\text{шк}} \quad (3),$$

бу ерда Δt_q - чегараланган вақт оралиғида сенсор сигналининг рухсат этилган ўзгариш меъёри; $U_{\text{мак}}$ ва $U_{\text{мин}}$ - сигналнинг максимал ва минимал четланиши; $U_{\text{шк}}$ - асбоб шкаласи (КСП-4 0 дан 100 мВ гача). Ҳисоблаш натижаларидан ўрганилган вақт оралиғи учун Δt_q қиймати 3,6 га тенг эканлигини кўрамиз (7-жадвал).

7-жадвал

ПАНИ/(WO₃+TiO₂) асосидаги сенсор сигналининг ўзгаришини аниқлаш натижалари

Сенсор	$U_{\text{мак}}$, мВ	$U_{\text{мин}}$, мВ	Δt_g	ГОСТ бўйича
C _{NH3} =250 мг/м ³	112,4	108,8	3,6	5,0

Шундай қилиб, ўтказилган тажрибалар ишлаб чиқилган сенсор сигналининг барқарор ва такрорланувчанлигини кўрсатади. Бу шуни англатадики, ушбу сенсор хона ҳароратида NH₃ концентрациясини такрорий аниқлаш учун узоқ вақт давомида ишлатилиши мумкин.

Синов давомида газ аралашмаси оқими тезлигини (5-50 л/соат) ўзгариши сенсорнинг фазодаги жойлашуви ва бурилиш бурчаклари сенсорнинг чиқиш сигнаliga сезиларли таъсир кўрсатмайди, бу эса ишлаб чиқилган сенсорларни (ГОСТ-13320-82 бўйича) мустақил турига киритишга имкон беради. Шундай қилиб, ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) асосида селектив сенсор ишлаб чиқилган бўлиб, у аммиакни кенг концентрация диапазонида (шу жумладан РЕМ ва РЕМ дан паст) хона ҳароратида тез аниқлашни таъминлайди.

Диссертациянинг «Яримўтказгичли триэтиламин сенсорини яратиш ва унинг метрологик хусусиятларини ўрганиш» деб номланган тўртинчи бобида триэтиламиннинг (ТЭА) яримўтказгичли сенсорининг метрологик

тавсифи тадқиқ қилинди. Органик моддалар орасида ТЭА ҳаводаги асосий захарли моддалардан бири бўлиб, у инсон организми ва атроф-муҳитга зарарли таъсир кўрсатади. Шунинг учун ТЭА ни аниқлаш муҳим ва хона ҳароратида ишлайдиган арзон, ишончли, сезгир ТЭА сенсорлари тизимини ишлаб чиқиш муҳим аҳамиятга эга.

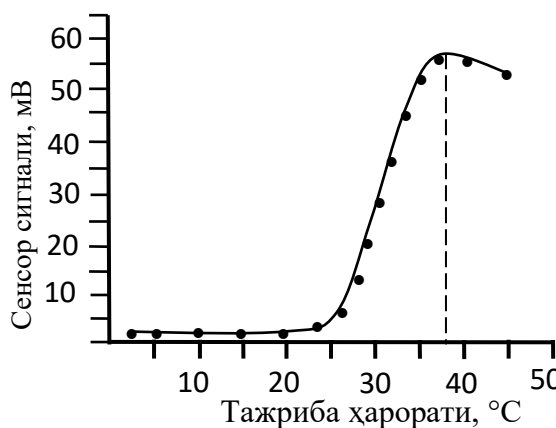
Ишончли ТЭА сенсорини яратиш йўлидаги муҳим қадам сенсорнинг сезгир элементи учун сезгир материал танлашдан иборат. Олиб борилган тажрибалар натижасида ТЭА сенсори учун энг мақбули ПАНИ ҳамда W ва Sn оксидларидан иборат ГСМ эканлигини аниқладик. ГСМ нинг бу таркиби ТЭА ни аниқлашнинг энг юқори сезгирлиги ва экспресслигини таъминлайди. ТЭА сенсорининг ГСМ таркибидаги W ва Sn оксидларининг оптимал нисбатларини танлаш мақсадида сенсорнинг метрологик параметрларига металл оксидлари нисбатининг таъсири ўрганилди. Тажрибалар хона ҳароратида ва $WO_3:SnO_2$ ни 95:5 дан 70:30 гача бўлган нисбатларида амалга оширилди. Ушбу тажрибаларнинг натижалари 8-жадвалда келтирилган.

8-жадвал

ТЭА сенсори сигналининг газсезгир материалдаги $WO_3:SnO_2$ нисбатига боғлиқлиги $n=5$, $R=0,95$, $C_{NH_3}=200$ мг/м³.

Т/р	Газ сезгир сенсор материалнинг таркиби	Сенсорнинг сигнали, мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1.	ПАНИ	$6 \pm 0,1$	0,08	1,34
2.	ПАНИ/(95% WO_3 :5% SnO_2)	$27 \pm 0,2$	0,16	0,6
3.	ПАНИ/(90% WO_3 :10% SnO_2)	$41 \pm 0,3$	0,24	0,59
4.	ПАНИ/(85% WO_3 :15% SnO_2)	$54 \pm 0,6$	0,48	0,89
6.	ПАНИ/(80% WO_3 :20% SnO_2)	$67 \pm 0,4$	0,32	0,48
5.	ПАНИ/(75% WO_3 :25% SnO_2)	$64 \pm 0,9$	0,72	1,19
7.	ПАНИ/(70% WO_3 :30% SnO_2)	$62 \pm 0,6$	0,48	0,78

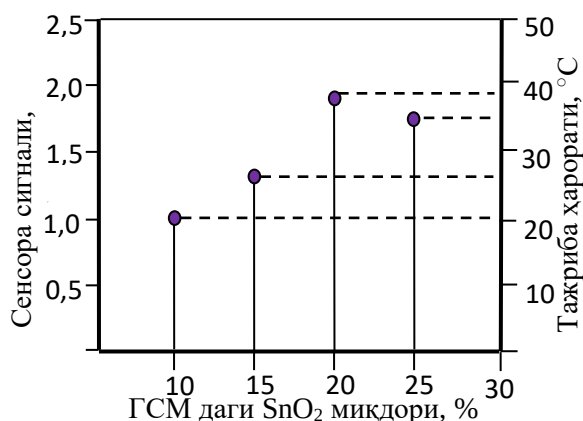
8-жадвалдаги маълумотлардан кўриниб турибдики, ПАНИ/(WO_3+SnO_2) нанокомпозитлари, $WO_3:SnO_2$ нисбатига қараб ТЭА га ҳар хил сезгирликни намоён қилади. ТЭА учун сигнал қийматлари ГСМ таркибидаги SnO_2 нинг 5 дан 20 % гача ортиши билан ортади ва унинг сигнали $SnO_2=20\%$ да ўзининг максимумига (аралашмадаги ТЭА ни 200 мг/м³ миқдори 67 мВ) эришади. ГСМ таркибидаги SnO_2 таркибининг 30 % гача ортиши, хона ҳароратида ТЭА га сенсор сигналининг қисман пасайишига олиб келади. Шундай қилиб, ГСМ ни ПАНИ/(80% $WO_3+20\%SnO_2$) таркиби ТЭА сенсори учун энг оптимал булиб кейинги тажрибаларда ушбу таркибли плёнка ТЭА сенсори ГСМ сифатида ишлатилишга тавсия этилган. Танланган композициядан фойдаланиб, газлар аралашмасидан ТЭА ни аниқловчи яримўтказгич сенсори ишлаб чиқарилди. Сенсорнинг газ сезгир элементи таркиби ПАНИ/(80% $WO_3+20\%SnO_2$) дан иборат бўлиб унинг сигналига турли параметрларнинг таъсири ўрганилди. Яримўтказгичли сенсорни сигналини температурага боғлиқлигини аниқлашда таркибида ТЭА миқдори 100 мг/м³ бўлган буғ-газ аралашмасидан фойдаланилди. Олинган тажриба натижалари 13-расмда кўрсатилган. Кейинги тажрибаларда WO_3 ва SnO_2 оксидлари нисбатининг сенсор сигнали қийматига таъсири ўрганилди.



13-расм. Сенсор сигналининг газ мухитининг ҳароратига боғлиқлиги.

Расмдан ишлаб чиқилган ТЭА сенсорининг энг юқори сигнали 37-38 °C да кузатилишини кўрамиз. Шунинг учун ТЭА ни аниқлаш бўйича кейинги барча тажрибалар ПАНИ/(80%WO₃+20%SnO₂) таркибли ГСМ мисолида 37-38°C ҳароратда амалга оширилди.

Ушбу тажрибалар металл оксидлари аралашмаси таркибидаги SnO₂ миқдори—ни 10-30% оралиғида ўтказилди. Тажриба натижалари 14-расмда келтирилган.



14-расм. Сенсор сигналини ГСМ таркибидаги SnO₂ миқдорига боғлиқлиги.

ГСМ нинг ўрганилган ҳар бир таркиби сенсор сигналининг максимал қийматини таъминловчи ўзининг оптимал ҳароратига эга. Бунда 200 мг/м³ ТЭА мос келувчи энг юқори сигнал WO₃:SnO₂ нинг 4:1 га тенг нисбатига тўғри келади.

9-жадвалда ТЭА ни сенсорини динамик кўрсаткичлари келтирилган.

9-жадвал

ТЭА яримўтказгичли сенсорининг динамик кўрсаткичлари

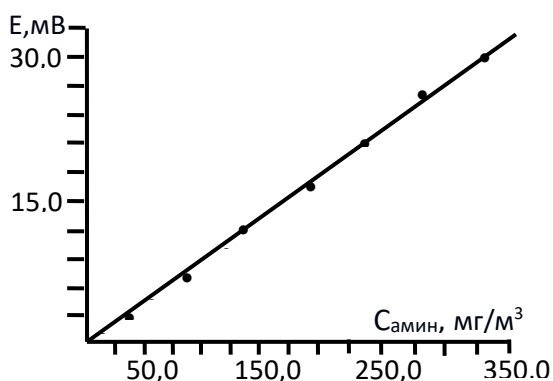
Т/р	ТЭА концентрацияси, мг/м ³	Сенсорни динамик кўрсаткичлари *	Вакт, с.				
			ЯЎС-1	ЯЎС-2	ЯЎС-3	ЯЎС-4	ЯЎС-5
1	50,0	t _{0,1}	6	7	7	6	6
2	50,0	t _{0,65}	24	26	23	26	24
3	50,0	t _{0,9}	92	88	90	94	90
4	50,0	t _н	189	192	187	190	186

*t_{0,1} —таъсирлашишнинг бошланиш вақти,с; t_{0,65} -доимий вақт с; t_{0,9}-кўрсаткичларни белгилаш вақти, с; t_н -жами ўлчаш вақти, с.

Жадвалдан ишлаб чиқилган сенсорлар учун 50 мг/м³ ТЭА дан фойдаланилганда таъсирлашишнинг бошланиш вақти мос равишда: (t_{0,1}) 6-7 с, доимий вақт (t_{0,65}) 23-26 с дан ошмайди ва 90% кўрсаткичга эришиш вақти (t_{0,9}) 88-94 с жами ўлчаш вақти (t_н) 189-192 с ни ташкил этади. Берилган маълумотлар ишлаб чиқилган сенсорлар ТЭА ни тезкор аниқлаш имкониятига эга эканлигини кўрсатади.

ТЭА сенсори сигналини аниқланувчи компонент миқдорига боғлиқлиги концентрациясининг кенг диапозонида ўрганилди.

Тажрибалар нормал шароитда ўтказилди. Тажрибаларда ТЭА миқдори 75 мг/м³ ва 150 ҳаж.% бўлган аралашмадан фойдаланилди.



15-расм. Сенсор сигналининг аралаш-мадаги ТЭА миқдорига боғлиқлиги.

Расмдан концентрациянинг кенг диапазонида ТЭА сенсори сигналининг газ-буғ аралашмаси таркибидаги ТЭА миқдорига тўғри пропорци-онал боғлиқликка эга эканлигини кўрамиз. ТЭА сенсори сигналининг барқарорлигини текшириш 720 соатлик узлуксиз тажрибада кузатилди.

10-жадвал

Таркиби ПАНИ/(80%WO₃+20%SnO₂) дан иборат ГСМ асосида тайёрланган сенсор сигнали барқарорлигини аниқлаш натижалари (n=5, P=0,95)

Т/р	Вақт соат	Сенсор сигнали, мВ					
		$C_{амин}=75,0 \text{ мг/м}^3$			$C_{амин}=150,0 \text{ мг/м}^3$		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	1	9,1±0,1	0,080	0,41	11,6±1,8	1,447	1,25
2	96	9,0±0,3	0,241	1,21	11,8±0,8	0,643	0,56
3	360	9,1±0,4	0,322	1,68	11,5±0,6	0,482	0,43
4	600	9,3±0,3	0,241	1,25	11,8±1,1	1,611	1,328
5	720	9,2±0,3	0,241	1,22	11,7±1,6	1,286	1,12

10-жадвалдаги маълумотлардан, ТЭА сенсори сигналини текширилган вақт оралиғида барқарор сақланишини кўрамиз.

11-жадвал

ТЭА сенсори сигналининг максимал четланишини аниқлаш натижалари

Сенсор	$U_{max}, \text{мВ}$	$U_{min}, \text{мВ}$	Δt_g	ГОСТ бўйича рухсат этилган.
$C_{амин}=75 \text{ мг/м}^3$	9,3	9,0	0,3	5,0
$C_{амин}=150 \text{ мг/м}^3$	11,9	11,5	0,4	5,0

Ўрганилган вақт оралиғида сенсор сигналининг қийматининг максимал четланиши (Δt_g) 0,4 ни ташкил қилади (11-жадвал). ТЭА сенсорининг селективлигини ўрганиш натижалари ишлаб чиқилган сенсор атмосфера ҳавоси таркибидаги ТЭА ни CO, H₂, CH₄, CO₂, NH₃, ацетон, бензол, бензин, этанол иштирокида танлаб аниқлашини кўрсатди бунда сенсорларнинг келтирилган хато қиймати 4,5 % дан ошмайди.

Босимнинг таъсирини текшириш бўйича синовлар 600-900 мм.см.уст. оралиғида ўтказилди ва ўрганилган диапазонда газ муҳити босимининг ўзгариши сенсорни сигнали қийматига деярли таъсир қилмаслиги аниқланди. 600-900 мм.см.уст. оралиғида босимни ўзгаришидан юзага келувчи қўшимча хатонинг қиймати 1,0 дан ошмайди ва бу аниқлашнинг асосий хатосидан анча паст.

Ишлаб чиқилган сенсорларнинг аниқлигини баҳолаш учун ТЭА нинг турли концентрацияли тайёр аралашмаларни параллел анализ қилишдан иборат бўлган тадқиқотлар ўтказилди. Олинган маълумотлар 12-жадвалда кўрсатилган.

Келтирилган маълумотлардан, ишлаб чиқилган яримўтказгичли ТЭА

сенсори, мавжуд потенциометрик ва фотоколориметрик қурилмаларга нисбатан, газ муҳитидан ТЭА ни аниқлашнинг юқори аниқлиги ва такрорланишини таъминлашини кўрамиз.

12-жадвал

Турли усулларда ТЭА ни аниқлашда олинган натижаларни қиёсий баҳолаш
(n=5, P=0,95)

Кирилган ТЭА, мг/м	Аниқланган ТЭА, мг/м					
	Яримўтказгичли сен- сор ёрдамида		Фотоколориметрик усул (КФК да		Потенциометрик усул (рН метрда	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
5,0	5,1±2	0,05	5,0±6	1,48	5,3±4	1,12
50,0	49,5±3	0,09	49,8±5	0,56	49,2±6	1,25
100,0	101,1±11	0,70	101,4±19	0,63	101,8±21	0,63
150,0	151,0±14	0,75	152,0±14	0,63	151,6±24	0,84
200,0	199,0±15	0,61	198,0±18	0,84	198,4±15	1,42
250,0	249,2±21	0,68	249,0±28	1,19	248,6±23	1,48

Шундай қилиб, ўтказилган тажрибалар натижасида ТЭА ни экспресс аниқлашни таъминлайдиган селектив яримўтказгичли сенсор ишлаб чиқилди. Ишлаб чиқилган ТЭА сенсорлари аниқлиги ва такрорланувчанлиги бўйича таниқли хорижий аналоглардан қолишмайди ва хона ҳароратида ҳаво ва технологик газлар таркибидан концентрацияларнинг кенг оралиғида ТЭА ни аниқлашга тавсия этилади. Сенсор ушбу тоифадаги қурилмалар учун қўйиладиган ГОСТ талабларига тўлиқ жавоб беради.

ХУЛОСА

1. Аммиак ва триэтиламинга селектив ПАНИ/(WO₃+TiO₂) ва ПАНИ/(WO₃+SnO₂) таркибли газ сезгир полимер материаллар олишнинг кислотали муҳитда металл оксидлари (WO₃, TiO₂, SnO₂) иштирокида анилин—ни аммоний персульфат билан оксидлашга асосланган усули тавсия этилди.

2. Синтез қилинган газ сезгир плёнка асосида атмосфера ҳавоси ва технологик газлар таркибидан аммиакнинг паст концентрацияларини хона ҳароратида аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар ишлаб чиқилган.

3. Ишлаб чиқилган аммиакни селектив аниқловчи ПАНИ/(75%WO₃+25% TiO₂) таркибли ГСМ нинг сезгирлиги ПАНИ асосидаги ГСМ сезгирлигидан 21,5 мартага юқори бўлиб, хона ҳароратида аммиакни рухсат этилган меъёрга аниқлашни таъминлайди.

4. ТЭА га юқори сезгир ва селектив ПАНИ/(80%WO₃+20%SnO₂) таркибли газ сезгир плёнка намуналари ишлаб чиқилди. Ушбу плёнка ТЭА ни аниқлашда юқори такрорланувчанлик, экспресслик ва барқарорликни таъминлаши аниқланган.

5. Ишлаб чиқилган сенсорлар “Муборак газни қайта ишлаш заводи” ОАЖ да жорий қилинган (“Муборак газни қайта ишлаш заводи” ОАЖ маълумотномаси 23.07.2022 й. 843/ГК-07 ва 23.07.2022 й 844/ GK-07). Натижада NH₃ ва ТЭА аниқлашнинг юқори сезувчанлиги, ва тезкорлиги таъминланган ҳамда аниқлашда ҳароратни анъанавий металл оксиди сенсорларига нисбатан 250 °C га камайтиришга эришилган.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.03/30.12.2019.K.02.05 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНИ ПРИ САМАРКАНДСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

**САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
ШАРОФА РАШИДОВА**

КУЧКАРОВ ОТАБЕК АРТИКОВИЧ

**РАЗРАБОТКА СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И
ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АММИАКА И
АМИНОВ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

02.00.02– Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Самарканд– 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером B2022.4.PhD/K553.

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете имени Шарофа Рашидова.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекском, русском, английском (резюме)) размещен на веб-странице Ученого совета по адресу www.samdu.uz и информационно-образовательном портале «ZiyoNet» (www.ziyo.net).

Научный руководитель:

Абдурахманов Илхом Эргашбоевич
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Султонов Марат Мирзаевич
доктор химических наук, доцент

Кутлимуратова Нигора Хакимовна
доктор химических наук, доцент

Ведущая организация:

**Институт общей и неорганической химии
при АН РУз**

Защита диссертации состоится «31» 03 2023 года в 14⁰⁰ часов на заседании Научного совета PhD.03/30.12.2019.K.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский бульвар, 15, Тел.: (99866)239-11-40; Факс: (99866)239-11-40. E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Самаркандского государственного университета за № 28. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Университетский бульвар 15, ИРЦ. Тел.: (99866)239-11-51. E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru

Автореферат диссертации разослан «15» 03 2023 года.
(реестр протокола рассылки № 18 от «14» 03 2023 г)



А.М.Насимов

Председатель ученого совета по
присуждению ученой степени,
д.т.н., профессор

Ш.М.Сайиткулов

Ученый секретарь ученого совета по
присуждению ученой степени,
к.х.н., доцент

Э.Абдурахманов

Председатель научного семинара при
ученом совете по присуждению
ученой степени,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире возрастает спрос на композиты, состоящие из полианилина и оксидов металлов, как на перспективные инновационные материалы в области создания химических сенсоров. В связи с этим особенно актуальны исследования, направленные на разработку энергосберегающих газовых сенсоров, работающих при комнатной температуре. Аммиак и амины являются ядовитыми веществами и входят в состав основных продуктов при производстве удобрений, пестицидов, гербицидов, лекарственных средств, красок. Разработка экспресс-методов и сенсоров для определения аммиака и триэтиламина (ТЭА) в атмосферном воздухе промышленных и бытовых объектов в связи с его широким применением является одной из актуальных проблем аналитической химии на сегодняшний день.

На сегодняшний день в мире существуют датчики на основе оксидов металлов, которые обнаруживают аммиак и ТЭА и работают при температурах выше 300 °С. Это увеличивает энергопотребление датчика и сокращает срок его службы. Разработка сенсоров на основе полианилина и оксидов металлов повышает чувствительность, избирательность и скорость обнаружения за счет того, что они работают при комнатной температуре, при этом снижается энергопотребление и увеличивается срок службы прибора. Поэтому особое внимание уделяется созданию датчиков комнатной температуры на основе полианилина и оксидов металлов.

В нашей республике большое внимание уделяется производству новых видов наноматериалов и их применению в различных областях, в том числе исследования по созданию конкурентоспособных датчиков и методов контроля состава атмосферного воздуха и технологических газов, и достигается ряд результатов с точки зрения их реализации. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ определены важные задачи, направленные на «предупреждение проблем, наносящих вред окружающей среде». В связи с этим актуальна разработка современных высокочувствительных селективных датчиков для непрерывного контроля токсичных и взрывоопасных соединений, в том числе аммиака и аминов, из состава атмосферного воздуха и отходящих газов технологических процессов.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит реализации задач, поставленных в Постановлениях Президента Республики Узбекистан № 4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», PQ-3983 от 25 октября 2018 года «Развитие химической промышленности Республики Узбекистан», от 28 января 2022 г. PQ-60 «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», а также в иных нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан от 7 февраля 2017 года № ПФ-4947 «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики VII. Химическая технология и нанотехнология.

Степень изученности проблемы. Работы по определению аммиака и аминов ведутся в ведущих мировых научных центрах хроматографическими, электрохимическими и оптическими методами. Методы и датчики для контроля состава отходящих газов рассмотрены в работах ведущих ученых мира, таких как Климонт З., Бенджамин М.Т., Филипс Дж., Эранна Г., Аршак К., Милица М., Джозеф Р., Олужинми М., Звягин А.А., Шапошник А.В., Назаренко Н.И., Синкевич В. Н. Учеными нашей республики Закиров Н.С., Хамракулов Т.К., Насимов А.М., Геворкян А.М., Сманова З.А., Абдурахманов Э., Султанов М.М., Яхашева З.З. и др. проводились научные исследования по созданию датчиков для контроля компонентов окружающей среды и технологических процессов. Анализ литературных источников показал, что исследования по созданию сенсоров токсичных и взрывчатых веществ (в частности, аммиака и ТЭА) на основе полианилина и оксидов металлов, работающих при комнатной температуре, ограничены. На основании изложенного можно сделать вывод, что проблема создания низкотемпературных сенсоров на аммиак и ТЭА является малоизученной областью. Поэтому имеет теоретическое и практическое значение изучение принципов создания сенсоров на основе полианилина WO_3 , TiO_2 и SnO_2 и определение возможности их использования при контроле концентрации аммиака и ТЭА.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментального проекта, выполняемых в Самаркандском госуниверситете по теме ОТ-Ф7-84 «Исследование теоретических основ создания газочувствительных материалов для нового поколения химических сенсоров» (2016-2020 гг.).

Цель исследования. Разработка селективных сенсоров на основе полианилина и оксидов металлов (W, Sn, Ti) для определения аммиака и аминов при комнатной температуре.

Задача исследования:

разработка оптимальные условия синтеза ГЧМ сенсора обеспечивающего определения NH_3 и ТЭА при низких температурах на основе полианилина (ПАНИ);

синтез ГЧМ для датчика NH_3 и ТЭА на основе SnO_2 , WO_3 , TiO_2 и ПАНИ;

исследование полученных композитов методами сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, дифференциального термического и рентгеноструктурного анализа;

создание сенсора аммиака, работающего при комнатной температуре и исследование его аналитических и метрологических параметров;

разработка датчика, обнаруживающего ТЭА при низких температурах и исследование его характеристик.

Объект исследования. В качестве объекта исследования были выбраны отходящие газы производственных предприятий, атмосферный воздух промышленных и бытовых объектов, стандартные газовые смеси.

Предметом исследования являются аммиак, ТЭА, электропроводящий полимер-полианилин, оксиды металлов и газочувствительные материалы на их основе; селективные полупроводниковые датчики для контроля состава атмосферного воздуха и технологических газов.

Методы исследования. В качестве методов исследования использовали ИК-спектроскопию, сканирующую электронную микроскопию (элементный анализ), рентгенофазовый анализ, дифференциально-термический анализ, вискозиметрию и кондуктометрию.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые определены оптимальные условия синтеза газочувствительных материалов для полупроводниковых сенсоров аммиака и ТЭА на основе оксидов металлов (W, Sn и Ti) и полианилина;

установлено, что чувствительность полупроводникового сенсора, селективно определяющего аммиак при комнатной температуре, повышается под воздействием оксидов вольфрама и титана;

доказано, что использование органо-неорганического газочувствительного материала ПАНИ/(80%WO₃+20%SnO₂) обеспечивает высокую чувствительность и селективность обнаружения ТЭА при комнатной температуре;

определено влияние различных факторов на метрологические и эксплуатационные параметры полупроводниковых датчиков, обнаруживающих аммиак и ТЭА при комнатной температуре.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

получены энергосберегающие композиционные материалы из состава газовой смеси, обеспечивающей обнаружение аммиака и ТЭА при температуре 25-35°C; Исследованы факторы, влияющие на сигнал селективных датчиков контроля аммиака и ТЭА, и определены пути устранения их негативного влияния.

Достоверность полученных результатов обосновывается тем, что экспериментальные результаты получены с применением современных микроскопических, дифференциальных термических, рентгеновских, ИК-спектроскопических и кондуктометрических методов анализа. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследований объясняется значительным улучшением аналитических и метрологических показателей полупроводниковых сенсоров разработанных на основе полианилина для определения аммиака и ТЭА, под воздействием оксидов металлов: W, Sn, Ti.

Практическая значимость результатов исследований заключается в обеспечении контроля аммиака и ТЭА при комнатной температуре, заключающемся в разработке датчиков и методов с повышенным энергосберегающим ресурсом с улучшенными метрологическими показателями.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научных результатов по созданию сенсоров, обнаруживающих аммиак и амины при комнатной температуре на основе полианилина и оксидов металлов:

разработанный полупроводниковый сенсор определения аммиака внедрен в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» № 844/GK-07 от 23 июля 2022 года). В результате за счет использования электропроводящего полимера полианилина, достигаются высокие экспрессность, чувствительность, селективность анализа и удалось снизить температуру определения аммиака на 250 °С по сравнению с традиционными металлооксидными сенсорами.

Разработанный полупроводниковый сенсор определения триэтиламина внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» (справка ООО «Мубарекского газоперерабатывающего завода» 843/GK-07 от 23 июля 2022 года). В результате достигнута высокая чувствительность (на уровне 0,5 ПДК), воспроизводимость и экспрессность (не более 25 сек) определения триэтиламина при комнатной температуре (25-30 °С).

Апробация результатов исследования. Результаты настоящего исследования доложены и обсуждены на 5 научно-практических конференциях, в том числе 3 международных и 2 республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 9 работ; из них 4 в изданиях, рекомендованных ВАК республики к опубликованию основных результатов диссертаций (PhD), в том числе 3 статей в республиканских и 1 статей в международных изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 113 страниц².

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснованы актуальность и востребованность темы, сформулированы цель и задачи, выявлены объект и предмет исследования, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, изложены научная новизна и практические результаты исследования, обоснована достоверность результатов, раскрыта

² Выражаю глубокую благодарность д.х.н., проф. Э.Абдурахманова ценные советы при выполнении диссертационной работы.

теоретическая и практическая значимость, приведены сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации на тему **«Сенсоры на основе электропроводящих полимеров и оксидов металлов для обнаружения аммиака и аминов»** были рассмотрены аммиак и его влияние на окружающую среду, систематизированы и проанализированы исследования в области синтеза нанокompозитных материалов для сенсоров газов на основе проводящих полимеров и оксидов металлов. Рассмотрены методы и сенсоры определения количества аммиака и аминов в атмосферном воздухе, показано их недостатки и преимущества. Анализ литературных данных позволил обосновать цели, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе диссертации под названием **«Экспериментальная часть»** описаны исходные реактивы и методики получения исследуемых газочувствительных материалов. Синтезированные композитные материалы представляют собой проводящую эмеральдиновую соль (ES) нанокompозита полианилина-оксид металла.

В ходе экспериментов характеристики газочувствительных материалов установлен с использованием современных методов анализа, таких как сканирующей электронной микроскопия (СЭМ), рентген дифрактометрический (XRD) анализ, ИК спектральный метод и термическим анализ, которые предложили информацию о химической структуре синтезированных плёнок. Наблюдения с СЭМ показали, что наночастицы WO_3 , TiO_2 и SnO_2 равномерно диспергированы и высоко стабилизированы по всей макромолекулярной цепи, образуя однородный металлополимерный нанокompозитный материал.

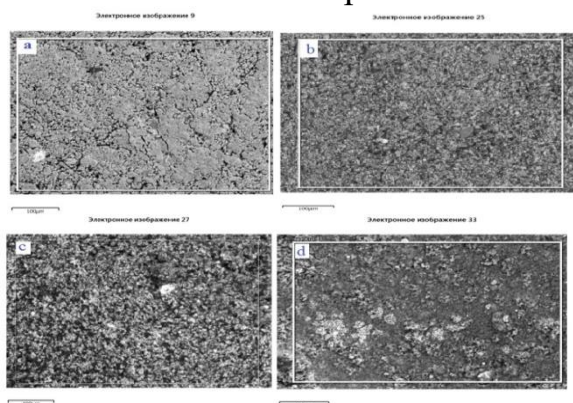


Рис. 1. Морфология поверхности синтезированных плёнок. а-ПАНИ, b-ПАНИ- SnO_2 , c-ПАНИ- WO_3 , d-ПАНИ- TiO_2 . С использованием разработанных ГЧМ изготовлены образцы ППС, обеспечивающие определение NH_3 и триэламина при комнатной температуре.

В третьей главе диссертации под названием **«Разработка полупроводникового датчика аммиака и исследование его метрологических свойств»** приведены результаты разработки и исследования сенсора аммиака. Сенсор NH_3 с высокими показателями обнаружения газа, включая высокую чувствительность при комнатной температуре и низкий предел обнаружения, имеет важное практическое значение. Процесс легирования протонной кислотой ПАНИ показан на рис.2.

Депротонирование приводит к уменьшению количества носителей заряда вдоль полимерных цепей с последующим изменением электрических свойств и модификацией окислительно-восстановительных свойств ПАНИ.

Газы взаимодействуют с полианилином двояко: путем химической реакции, например диоксид азота, диоксид серы, озон, водород, гидразин, соляная кислота, аммиак, сероводород или адсорбцией, например, хлороформа, дихлорметана ацетонитрила, многих спиртов, бензола и ацетона.

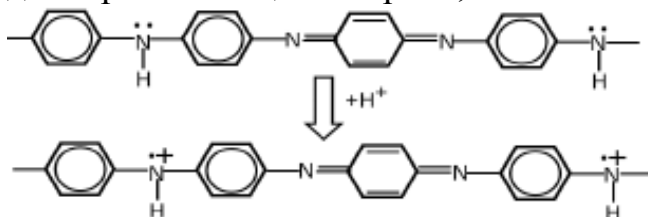


Рис.2. Процесс легирования протонной кислотой ПАНИ.

В ходе экспериментов были тщательно изучены и сравнены

газочувствительные свойства изготовленных композитных сенсоров на основе: ПАНИ, ПАНИ+SnO₂, ПАНИ+TiO₂, ПАНИ+WO₃, ПАНИ/(WO₃+SnO₂), ПАНИ/(WO₃+TiO₂), ПАНИ/(SnO₂+TiO₂). Для подбора оптимального состав пленок для селективных сенсоров аммиака и триэтиламина сопоставлены и проанализированы чувствительность и динамика отклик/восстановление каждого сенсора при определении аммиака и амина. Чувствительность сенсора (S) определялась по формуле:

$$S = R_{\text{возд}}/R_{\text{газ}} = \sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{возд}} \quad (1)$$

где: $\sigma_{\text{газ}}$, $R_{\text{газ}}$ и $\sigma_{\text{возд}}$, $R_{\text{возд}}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки при воздействии газа и при его отсутствии.

Параметры разработанных композитных материалов были исследованы с использованием специально разработанной системы измерения газа при комнатной температуре. В табл. 1. приведены результаты определения величины отклика сенсоров на основе разработанных плёнок на NH₃. Из данных табл. 1 можно наблюдать следующей ряд чувствительности ГЧМ при определений NH₃: ПАНИ/(WO₃+TiO₂) > ПАНИ/(WO₃+SnO₂) > ПАНИ/(SnO₂+TiO₂) > ПАНИ+WO₃ > ПАНИ+TiO₂ > ПАНИ+SnO₂ > ПАНИ.

Таблица 1

Зависимость параметров сенсора от состава газочувствительного материала при определении NH₃ (C_{NH3} = 200 мг/м³, n=5, P=0,95)

№ п/п	Состав газочувствительного материала	Сигнал сенсора на NH ₃ , мВ		
		x ± Δx	S	Sr*10 ²
1	ПАНИ	9±0,1	0,08	1,11
2	ПАНИ+WO ₃	48±0,2	0,16	0,42
3	ПАНИ+SnO ₂	22±0,2	0,16	0,91
4	ПАНИ+TiO ₂	39± 0,3	0,24	0,77
5	ПАНИ/(WO ₃ +SnO ₂)	71±0,5	0,40	0,7
6	ПАНИ/(WO ₃ +TiO ₂)	74±0,5	0,32	0,54
7	ПАНИ/(SnO ₂ +TiO ₂)	66±0,5	0,40	0,76

Анализ данных табл. 1. показывает, что к числу наиболее чувствительных сенсоров NH₃ относятся сенсоры на основе ПАНИ/(WO₃+TiO₂) и ПАНИ/(WO₃+SnO₂). В связи с этим в дальнейших экспериментах в качестве ГЧМ сенсора NH₃ использован ПАНИ/(WO₃+TiO₂). Для всех исследованных ГЧМ наблюдаемое время отклика меньше времени восстановления (рис.3.).

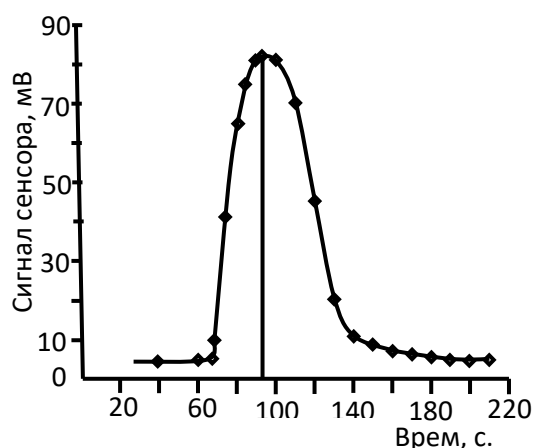


Рис. 3. Отклик и восстановление сигнала ПАНИ/(WO₃+TiO₂) на NH₃.

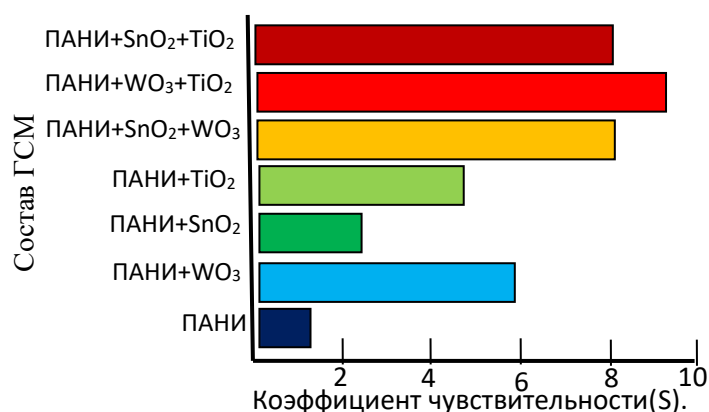


Рис. 4. Зависимость коэффициента чувствительности (S) сенсора от состава газочувствительного материала.

При определении коэффициента чувствительности (S) значение сигнала сенсора на основе ПАНИ (U_1 -самый минимальный сигнал, полученный из всех сенсоров) принят за единицу. Значения коэффициента чувствительности остальных сенсоров определены делением сигнала конкретного сенсора (U_x) на значение сигнала сенсора на основе ПАНИ (U_1). $S=U_x/U_1$ (2)

Согласно экспериментальным данным (Рис.4.), коэффициент чувствительность исследованных сенсоров с газочувствительных материалов на основе ПАНИ и оксидов металлов при определении аммиака сильно зависит от состава газочувствительного материала. Зависимость параметров сенсора от состава газочувствительного материала при определении триэтиламина имеет следующие ряд последовательности разработанных сенсоров по чувствительности при определении триэтиламина: ПАНИ/(WO₃+SnO₂) > ПАНИ/(SnO₂+TiO₂) > ПАНИ/(WO₃+TiO₂) > ПАНИ+SnO₂ > ПАНИ+WO₃ > ПАНИ+TiO₂ > ПАНИ. Как следует из этих данных при определении триэтиламина наиболее лучшими параметрами характеризуются сенсор на основе ПАНИ/(WO₃+SnO₂). Поэтому в дальнейших экспериментах при изготовлении сенсора триэтиламина нами в качестве газочувствительного материала использован ПАНИ/(WO₃+SnO₂).

Таблица 2

Зависимость отклика сенсора от соотношения WO₃:TiO₂ в газочувствительном материале. n = 5, P = 0,95

№ п/п	Состав газочувствительной материалы сенсора	Отклик сенсора ,мВ		
		$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1.	ПАНИ	9±0,1	0,08	0,09
2.	ПАНИ/(95%WO ₃ :5%TiO ₂)	43±0,3	0,24	0,56
3.	ПАНИ/(90%WO ₃ :10%TiO ₂)	61±0,7	0,56	0,92
4.	ПАНИ/(85%WO ₃ :15%TiO ₂)	76±0,6	0,48	0,63
5.	ПАНИ/(80%WO ₃ :20%TiO ₂)	83±0,7	0,56	0,68
6.	ПАНИ/(75%WO ₃ :25%TiO ₂)	87±0,8	0,64	0,74
7.	ПАНИ/(70%WO ₃ :30%TiO ₂)	81±0,9	0,72	0,89

Зависимость величины отклика сенсора от соотношениях $WO_3:TiO_2$ в газочувствительном материале приведена в табл. 2. в данной серии экспериментов использована стандартная газовая смесь с содержанием аммиака 200 мг/м^3 .

Чувствительность сенсоров, построенных на принципе изменения проводимости ГЧМ, к аммиаку определялась по их отклику при воздействии газа известной концентрации (200 мг/м^3) при постоянной температуре (25°C). В табл. 2. показан отклик сенсора на основе пленок с различным соотношением $WO_3:TiO_2$ на аммиак. Как следует из данных наиболее высокой чувствительностью к аммиаку $87, \text{мВ}$ (при концентрации аммиака в смеси 200 мг/м^3) обладает сенсор на основе ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2). При дальнейшем увеличении содержания TiO_2 в смеси оксидов до 30% наблюдается снижение отклика сенсора.

В состав пленки при соотношениях $WO_3:TiO_2$ от 5,0-95,0 до 20,0-80,0 коэффициент чувствительности сенсора к аммиаку соответственно в 4,8; 6,8; 8,5 и 9,2 раза больше, чем сенсора с газочувствительным материалом на основе только ПАНИ (рис.5). Наиболее высокая чувствительность сенсора по аммиаку достигается при соотношении в пленки $WO_3-TiO_2 = 75,0-25,0$.

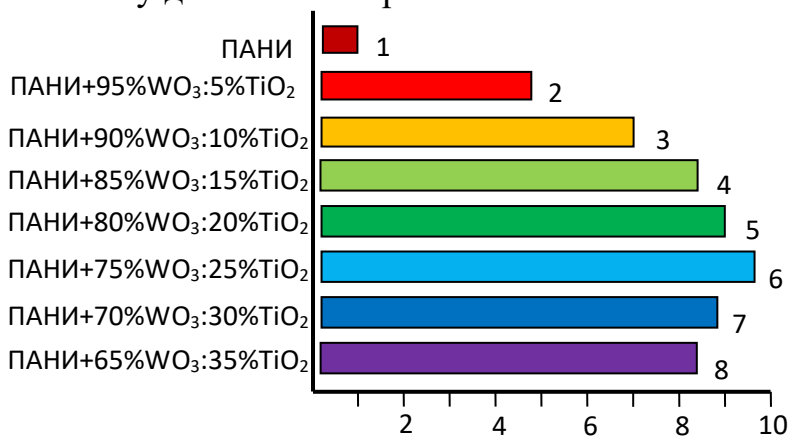


Рис. 5. Зависимость коэффициента чувствительности сенсора по NH_3 от состава ГЧМ при комнатной температуре.

Результаты определения времени готовности сенсоров NH_3 на основе полианилина и оксидов

металлов (W и Ti) с различным содержанием оксида титана представлены в табл. 3.

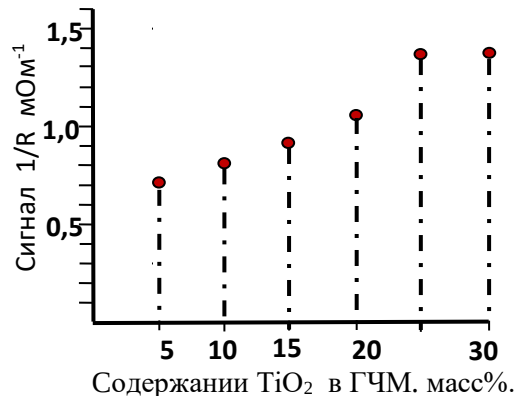
Таблица 3

Результаты определения времени готовности сенсоров аммиака

Время от начала работы сенсора (τ), сек	Состав ГЧМ			
	ПАНИ/(WO_3 +5% TiO_2)	ПАНИ/(WO_3 +10% TiO_2)	ПАНИ/(WO_3 +20% TiO_2)	ПАНИ/(WO_3 +25% TiO_2)
	Проводимость газочувствительного слоя, $1/R \text{ мОм}^{-1}$			
10	0,6510	0,7753	0,959	1,2995
15	0,6863	0,8173	1,0113	1,3700
20	0,7075	0,8420	1,0430	1,4125
25	0,7070	0,8425	1,0425	1,4125
30	0,7075	0,8425	1,0425	1,4125

Как видно из приведенных данных в изученных композитах в начале эксперимента (до 15 сек. от начала включения сенсора) наблюдается рост

проводимости газочувствительного слоя сенсора. Начиная с 20 сек. от начала эксперимента наблюдается стабилизация проводимости ГЧМ. Таким образом время готовности разработанных сенсоров к работе занимает 20 сек. от начала эксперимента. При этом значение сигнала сенсор зависит от состава ГЧМ.



При содержании TiO_2 в диапазоне от 5 до 25 % чем больше содержание TiO_2 , тем больше сигнала сенсора по NH_3 . Сигнал достигает своего максимума при соотношении $\text{WO}_3 + \text{TiO}_2 = 75:25$ (масс. %). Дальнейшее увеличение содержания TiO_2 в составе плёнке не приводит к изменению чувствительности сенсора по NH_3 (рис.6.).

Рис. 6. Зависимость электропроводности плёнки от содержания TiO_2 в составе ГЧМ

Результаты определения динамических характеристик сенсора NH_3 что у разработанных сенсоров время начала реагирования ($t_{0,1}$)– 3-5 с, постоянное время ($t_{0,65}$) не более 10-12 с, а время установления показаний ($t_{0,9}$)– достигает 20-22 с и полное время измерения (t_n) 39-43 с. В экспериментах изучались зависимость динамических параметров ПАНИ/(75 WO_3 +25 TiO_2) от концентрации NH_3 в смеси результаты которых приведены на рис.7.

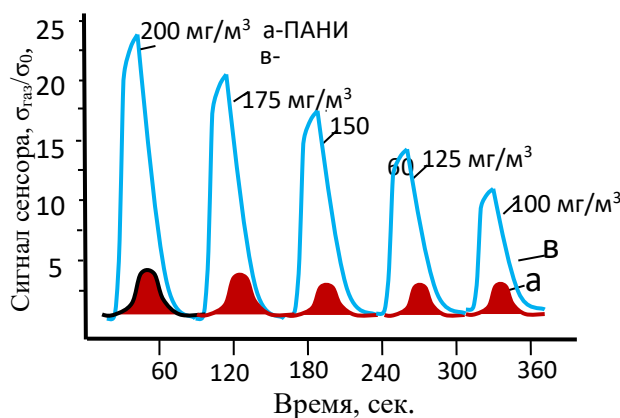
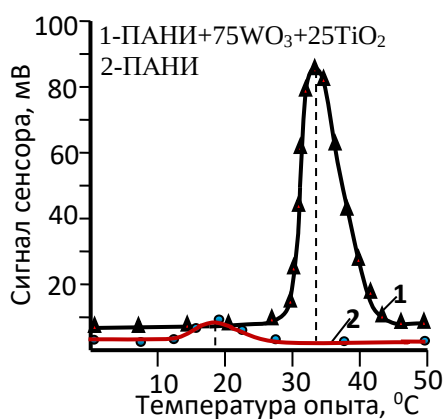


Рис. 7. Зависимость динамических характеристик сенсора на основе ПАНИ (а) и ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) (б) от содержания аммиака в газовой смеси. Время отклика ПАНИ/(75 WO_3 +25 TiO_2) имеет прямо пропорциональную зависимость от концентрации NH_3 в смеси (рис.7).

При концентрациях аммиака до 200 мг/м^3 полное время одного анализа (отклик+восстановление) сенсора на основе ПАНИ/(75 WO_3 +25 TiO_2) не более 80 сек. Приведенные данные показывают возможность экспрессного определения аммиака разработанными сенсорами.

Зависимость поверхностной проводимости или чувствительности сенсоров от температуры имеет немонотонный характер. При температурах с 5,0 до 50,0 $^{\circ}\text{C}$ отклики сенсоров имеют одинаковую выпуклую вверх форму и максимальный отклик в зависимости от состава смеси WO_3 и TiO_2 колеблется в диапазоне от 25 до 40 $^{\circ}\text{C}$. Оптимальная температура сенсоров на основе полианилина и WO_3 , TiO_2 в зависимости от соотношения оксидов в ГЧМ изменится в диапазоне температур от 25,0 до 40,0 $^{\circ}\text{C}$. Значительные отличия в чувствительности и оптимальном значении рабочей температуры

наблюдаются при использовании в качестве плёнок ПАНИ и ПАНИ(75%WO₃+25%TiO₂) (рис.8).



Чувствительность сенсора с плёнкой ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) на 21,5 раза больше, сенсора с плёнкой чистого ПАНИ (рис.8). В то время температура обеспечивающая максимальный сигнал сенсоров на основе ПАНИ и ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) соответственно равна 18 и 35 °C. Результаты изучения зависимости сигнала от концентрации NH₃ в смеси приведены в табл. 4.

Рис.8. Зависимость чувствительности сенсора от температуры опыта

Таблица 4

Зависимость аналитического сигнала сенсора ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) от концентрации NH₃ в смеси (P=0,95, n=5)

№ п/п	Содержание NH ₃ в смеси, мг/м ³	Сигнал сенсора, мВ		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$S_r \cdot 10^2$
1	1,5	2,4±0,1	0,08	2,35
2	6,0	8,3±0,1	0,08	0,97
3	180	11,6±0,1	0,08	0,69
4	36,0	22,0±0,3	0,24	1,10
5	54,0	28,6±0,4	0,32	1,12
6	72,0	35,5±0,4	0,32	0,91
7	75,0	37,8±0,3	0,24	0,64

Как следует из приведенных данных в изученном интервале (1,5-75,0 мг/м³) увеличение концентрации аммиака приводит к пропорциональному росту сигнала сенсора на основе ПАНИ(75%WO₃+25%TiO₂). Зависимость отклика полупроводникового сенсора NH₃ от его концентрации в ПГС имеет прямолинейный характер (рис.9.). На рис. 9 для сравнения также приведена зависимость сигнала сенсора от концентрации NH₃ для сенсора с плёнкой на основе чистого ПАНИ. Как следует из рисунка допирование ПАНИ с WO₃ и TiO₂ при их оптимальном соотношении приводит к резкому увеличению отклика сенсора.

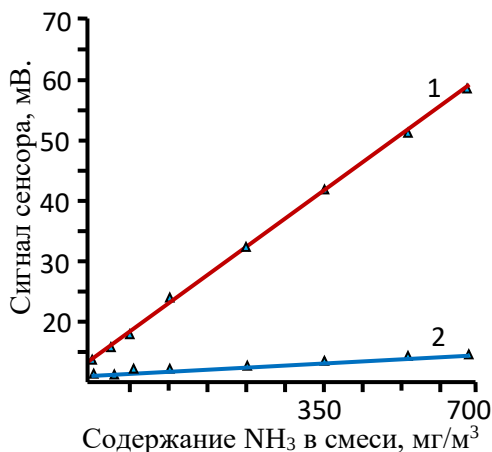


Рис. 9. Зависимость отклика ГЧМ на основе ПАНИ/(75%WO₃:25%TiO₂) (1) и ПАНИ (2) от содержания NH₃ в диапазоне 1-700 мг/м³.

Таким образом предложен способ повышения чувствительности сенсора NH₃, основанный на использовании ГЧМ на основе ПАНИ/(75WO₃:25TiO₂). Установлено, что в диапазоне концентраций NH₃ 0-1000 м.д. (1-695 мг/м³) зависимость сигнала от количества NH₃ имеет прямолинейный характер.

Разработанный сенсор обеспечивает определение NH_3 при комнатной температуре. В ходе дальнейших экспериментов было изучено влияние соотношения оксидов WO_3 и TiO_2 при различных температурах на отклик сенсора. Результаты этих опытов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Влияние соотношения оксидов W и Ti при на отклик сенсора различных температурах (n=5, P=0,95)

№ п/п	Состав ГЧМ	Содержание NH_3 в смеси, мг/м^3	Сигнал сенсора, мВ		
			$x \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	ПАНИ/(80% WO_3 +20% TiO_2)	100	$7,3 \pm 0,1$	0,08	1,1
		200	$13,9 \pm 0,2$	0,16	1,16
		300	$21,2 \pm 0,4$	0,32	1,52
2	ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2)	100	$12,0 \pm 0,3$	0,24	2,01
		200	$24,9 \pm 0,5$	0,40	1,61
		300	$36,8 \pm 0,4$	0,32	0,87
3	ПАНИ/(70% WO_3 +30% TiO_2)	100	$8,9 \pm 0,2$	0,16	1,81
		200	$16,3 \pm 0,3$	0,24	1,48
		300	$26,2 \pm 0,5$	0,40	1,53

Селективность сенсора NH_3 определяли в присутствии H_2S , H_2 , CO , CH_4 , SO_2 и CO_2 при 30 °С с применением стандартных газовых смесей, число параллельных измерений для каждой стандартной газовой смеси равно 5.

Гистограмма селективности нанокompозитного сенсора ПАНИ/(WO_3 + TiO_2) в отношении газов H_2S , H_2 , CO , CH_4 , SO_2 и CO_2 при фиксированной концентрации 100 мг/м^3 каждого газа показана на рис.10.

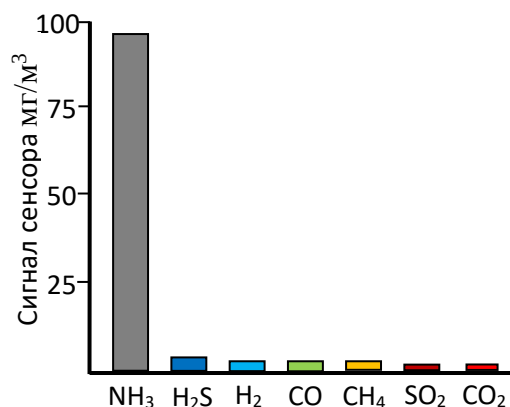


Рис.10. Результаты определения селективности сенсора на основе ПАНИ/(WO_3 + TiO_2).

Как следует из полученных данных наличие в анализируемой смеси аммиака H_2S , H_2 , CO , CH_4 , SO_2 и CO_2 при концентрации 100 мг/м^3 не влияет на значение выходного сигнала сенсора NH_3 .

Превосходная селективность сенсора ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) по NH_3 может быть связана с каталитическим действием оксидов вольфрама и титана и более низкой энергией связи Н-Н в молекуле аммиака по сравнению с остальными газами.

Дополнительная погрешность определения NH_3 за счет неизмеряемых компонентов не превышает 1,0 %. Селективность сенсора также была проверены на наличие паров органических веществ и воды. В изученном диапазоне концентрации никаких существенных изменений в отклике сенсора не наблюдалось.

Таким образом, разработан сенсор, обеспечивающий селективность определения NH_3 в многокомпонентных газоздушных смесях, в которых одновременно с NH_3 содержатся неорганические газы, органические растворители и пары воды. Во всех случаях значение относительного стандартного отклонения (S_r) за счет неизмеряемых компонентов не превышает 0,03. В работе воспроизводимость ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) была измерена повторным пятикратным вводом в камеру испытания газоздушной смеси с содержанием NH_3 100 мг/м³. Полученные при этом результаты представлены на рис. 11.

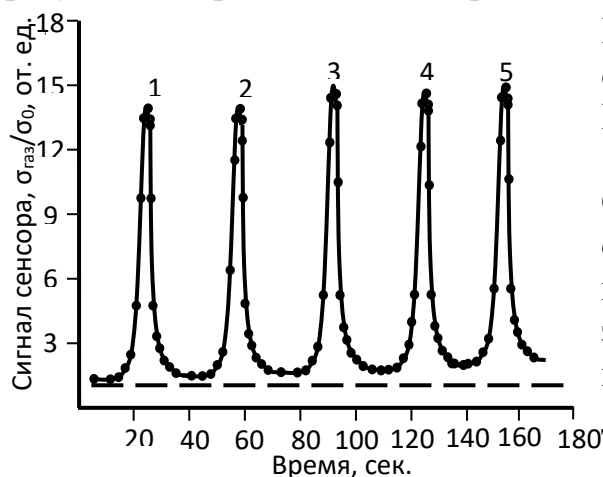


Рис. 11. Тест на воспроизводимость сигнала сенсора ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2).

Среднее значение сигнала 24 часового опыта равно 109,95 мВ. Наблюдается небольшой колебание сигнала в начале эксперимента (в течение 4 часов от начала опыта) лишь в очень небольшом диапазоне.

Таблица 6

Стабильность сигнала сенсора с газочувствительным материалом ПАНИ/ (75 WO_3 +25 TiO_2) в течение 24 часового опыта (C_{NH_3} = 250 мг/м³, n =5, P =0,95)

№ п/п	Продолжительность опыта, час	Сигнал сенсора, мВ			Ошибка определения	
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$S_r \cdot 10^2$	Абсолютная, мВ	Приведенная, %
1	0,5	112,4±2	1,6	1,5	2,45	0,98
2	2,0	111,4±1	0,8	0,7	1,45	0,58
3	4,0	110,5±3	2,4	2,2	0,55	0,22
4	8,0	109,8±3	2,4	2,2	0,15	0,06
5	10,0	108,8±3	2,4	2,2	1,15	0,46
6	12,0	110,2±1	0,8	0,7	0,25	0,10
7	18,0	109,0±2	1,6	1,5	0,95	0,38
8	20,0	108,9±2	1,6	1,5	1,05	0,42
9	24,0	109,0±3	2,4	2,2	0,95	0,38

Среднее значение сигнала 24 часового опыта равно 109,95 мВ. Наблюдается небольшое колебание сигнала в начале эксперимента (в течение 4 часов от начала опыта) лишь в очень небольшом диапазоне. Максимальные значения абсолютной и приведенной ошибки определения 24 часового опыта соответственно равны 2,45 мВ и 0,98 %. Результаты двух месячного исследования стабильность сенсора ПАНИ/(75% WO_3 +25% TiO_2) при комнатной температуре показаны на рис. 12.

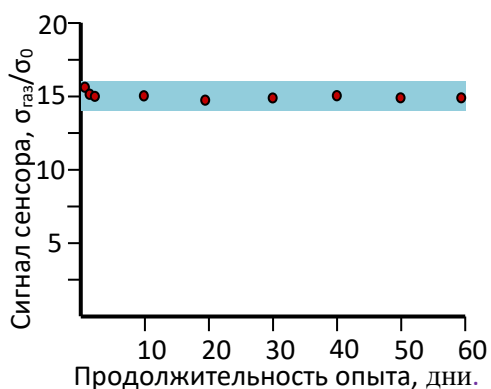


Рис. 12. Стабильность сенсора ПАНИ/(75% WO₃+25% TiO₂) при двух месячном эксперименте (темп. =30 °С, C_{NH3}= 300 мг/м³).

Значение $\sigma_{\text{газ}}/\sigma_0$ сенсора в период двух месячного эксперимента сохраняется стабильным. Изменение значения сигнала в течение регламентированного интервала времени оценивалось максимальным расхождением сигнала сенсора:

$$\Delta t_q = (U_{\text{мак}} - U_{\text{мин}}) * 100/U_{\text{шк}} \quad (3),$$

где Δt_q - предел допускаемого изменения сигнала за регламентированный интервал времени; $U_{\text{мак}}$ и $U_{\text{мин}}$ - максимальные расхождения сигнала; $U_{\text{шк}}$ - шкала прибора (КСП-4 от 0 до 100 мВ). Результаты расчетов показывают, что значение Δt_q за регламентированный интервал времени равно 3,6 %. (табл. 7).

Таблица 7

Результаты расчета вариации сигнала сенсора ПАНИ/(WO₃+TiO₂)

Сенсор	$U_{\text{мак}}$, мВ	$U_{\text{мин}}$, мВ	Δt_g	по ГОСТу
C _{CH4} =250 мг/м ³	112,4	108,8	3,6	5,0

Таким образом, проведенные эксперименты свидетельствуют о превосходной воспроизводимости сигнала разработанного сенсора. Это означает, что данного сенсор можно использовать для повторных обнаружений концентрации NH₃ при комнатной температуре.

Изменение расхода газовой смеси в исследуемом интервале (5 -50 л/ч) не оказывает существенного влияния на выходной сигнал сенсора, который также не зависит от расположения в пространстве и углов наклона, что позволяет отнести разработанные сенсоры (согласно ГОСТ- 13320-82) к типу независимых. Таким образом разработан селективный сенсор на основе ПАНИ+(75%WO₃+25%TiO₂), который обеспечивает экспрессное определение аммиака в широком интервале концентрации (включая ПДК и ниже) при комнатной температуре.

В четвертом главе работы созданы и исследованы метрологические характеристики полупроводникового сенсора триэтиламина. Среди различных летучих органических веществ триэтиламин (ТЭА) является одним из основных токсичных загрязнителей в воздухе, который также оказывает вредное воздействие на организм человека и окружающую среду. Поэтому важно обнаружение токсичного ТЭА, и в идеале должна быть разработана недорогая, надежная, высокочувствительная газовая сенсорная система, работающая при комнатной температуре.

Важным шагом к созданию надежного сенсора триэтиламина является выбор подходящего рецепторного материала. В результате проведенных экспериментов было установлено, что наиболее оптимальным для сенсора триэтиламина являются ГЧМ из ПАНИ и оксидов металлов W, Sn. Данные

состав ГЧМ обеспечивает наиболее высокий отклик и экспрессность определения ТЭА. С целью подбора оптимального соотношения оксидов W и Sn в ГЧМ сенсора ТЭА было изучено влияние соотношения $WO_3:SnO_2$ на метрологические параметры сенсора. Эксперименты проводили при комнатной температуре и соотношениях $WO_3:SnO_2$ от 95:5 до 70:30. Результаты экспериментов приведены в табл. 8.

Таблица 8

Зависимость отклика сенсора ТЭА от соотношения WO_3 и SnO_2 в газочувствительном материале. $n = 5$, $P = 0,95$

№ п/п	Состав газочувствительного материала сенсора	Отклик сенсора, мВ		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1.	ПАНИ	$6 \pm 0,1$	0,08	1,34
2.	ПАНИ/(5% WO_3 :5% SnO_2)	$27 \pm 0,2$	0,16	0,60
3.	ПАНИ/(90% WO_3 :10% SnO_2)	$41 \pm 0,3$	0,24	0,59
4.	ПАНИ/(85% WO_3 :15% SnO_2)	$54 \pm 0,6$	0,48	0,89
6.	ПАНИ/(80% WO_3 :20% SnO_2)	$67 \pm 0,4$	0,32	0,48
5.	ПАНИ/(75% WO_3 :25% SnO_2)	$64 \pm 0,9$	0,72	1,19
7.	ПАНИ/(70% WO_3 :30% SnO_2)	$62 \pm 0,6$	0,48	0,78

Из которой видно, что наноккомпозиты ПАНИ/(WO_3+SnO_2) в зависимости от соотношения $WO_3:SnO_2$ демонстрируют различные чувствительности к ТЭА. Значение отклика для ТЭА увеличивается с ростом содержания SnO_2 в ГЧМ от 5 до 20 % и достигает своего максимума (67 мВ при содержании ТЭА в смеси 200 мг/м³) при содержании SnO_2 в ГЧМ 20 %. Дальнейший рост содержания SnO_2 в составе ГЧМ сенсора (до 30 %) приводит к уменьшению отклика сенсора к ТЭА при комнатной температуре. Таким образом, оптимальным для сенсора ТЭА является состав ГЧМ ПАНИ/(80% WO_3 +20% SnO_2). В связи с этим в дальнейших экспериментах в качестве ГЧМ сенсора триэтиламина использован данный состав пленки. Используя подобранный состав был изготовлен полупроводниковый сенсор ТЭА в смеси газов чувствительным элементом служит ПАНИ/(80% WO_3 +20% SnO_2). Величина сигнала и селективность полупроводникового сенсора зависят от температуры. В опытах по подбору оптимального значения температуры использовали парогазовую смесь (ПГС) с содержанием ТЭА 100 мг/м³, полученные при этом результаты представлены на рис. 13.

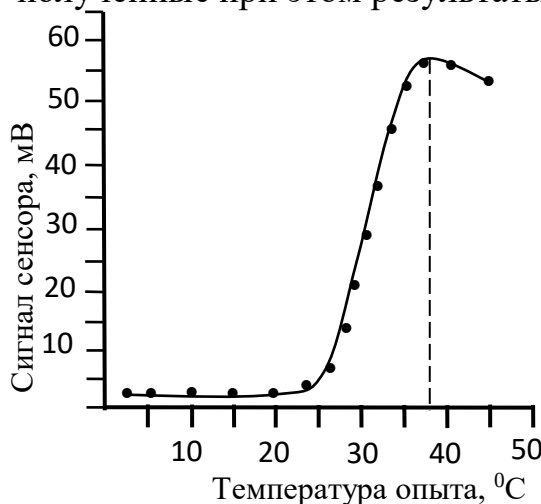


Рис.13. Зависимость сигнала полупроводникового сенсора от температуры газовой среды

Как следует из приведенных данных, наиболее высокие сигналы разработанных сенсоров ТЭА наблюдаются при 37-38 °C. Поэтому все последующие опыты по определению ТЭА проводили с использованием ГЧМ ПАНИ/(80% WO_3 +20% SnO_2) при температуре 37-38 °C.

В дальнейших экспериментах было изучено влияние соотношения WO_3 и SnO_2 на отклик сигнала сенсора.

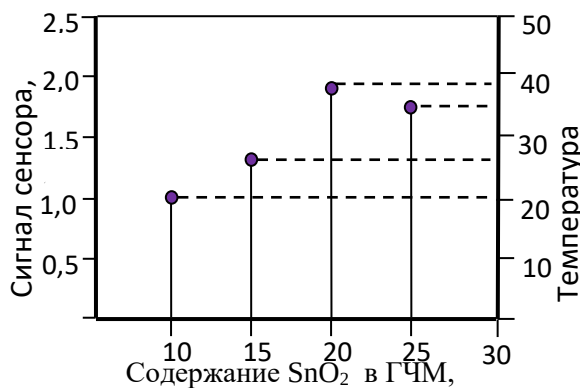


Рис. 14. Зависимость сигнала сенсора от содержания SnO_2 в газочувствительном материалы.

Как видно из рисунка каждый исследованный состав ГЧМ имеет свою оптимальную температуру обеспечивающую максимальный отклик сенсора. При этом наиболее высокий сигнал соответствует соотношению $WO_3:SnO_2$ равным 4:1.

Результаты определения динамических характеристик сенсора ТЭА приведены в табл. 9.

Таблица 9

Динамические характеристики полупроводникового сенсора триэтиламина

№ п/п	Концентрации триэтиламина, ppm	Динамические характеристики сенсора*	Время, с.				
			ТКС-1	ТКС-2	ТКС-3	ТКС-4	ТКС-5
1	50,0	$t_{0,1}$	6	7	7	6	6
2	50,0	$t_{0,65}$	24	26	23	26	24
3	50,0	$t_{0,9}$	92	88	90	94	90
4	50,0	t_{Π}	189	192	187	190	186

* $t_{0,1}$ - время начала реагирования, с; $t_{0,65}$ – постоянное время, с; $t_{0,9}$ - время установления показаний, с; t_{Π} - полное суммарное время измерения, с.

Как видно из данных, у разработанных сенсоров для 50 мг/м^3 ТЭА соответственно: время начала реагирования ($t_{0,1}$)- 6-7 с, постоянное время ($t_{0,65}$) не более 23-26 с, а время установления показаний ($t_{0,9}$)- достигает до 88-94, сполное время измерения (t_{Π}) 189-192 с. Приведенные данные показывают возможность экспрессного определения ТЭА разработанными сенсорами.

Градуировочные характеристики сенсора ТЭА изучали в широком интервале его концентрации пропуская через разработанный сенсор паргазовой смеси ТЭА в воздухе.

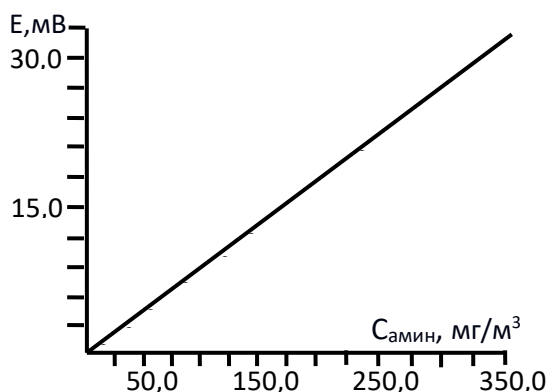


Рис. 15. Зависимость сигнала сенсора от количества ТЭА в смеси.

Как следует из рис.15 приведенных данных, в широком интервале концентрации зависимость сигнала сенсора от содержания ТЭА в ПГС имеет прямолинейный характер проверка

стабильности входных сигналов сенсора ТЭА контролировалась при непрерывной работе в течение 720 час. Опыты по изучению стабильности работы сенсора ТЭА проводились при нормальных условиях 740 ± 20 мм рт. ст. В экспериментах использовали ПГС с содержанием ТЭА 75 мг/м^3 и $150 \text{ об.}\%$.

Таблица 10

Результаты определения стабильности сигнала полупроводникового сенсора ГЧМ ПАНИ/(80% WO₃ + 20% SnO₂) (n=5, P=0,95)

№ п/п	Время, час	Сигнал сенсора, мВ					
		Самин=75,0 мг/м ³			Самин=150,0 мг/м ³		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr·10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr·10 ²
1	1	9,1±0,1	0,080	0,41	11,6±1,8	1,447	1,25
2	96	9,0±0,3	0,241	1,21	11,8±0,8	0,643	0,56
3	360	9,1±0,4	0,322	1,68	11,5±0,6	0,482	0,43
4	600	9,3±0,3	0,241	1,25	11,8±1,1	1,611	1,328
5	720	9,2±0,3	0,241	1,22	11,7±1,6	1,286	1,12

Из данных табл. 10. следует, что выходной сигнал сенсора ТЭА в течение регламентированного интервала времени сохраняется стабильно.

Таблица 11

Результаты определения максимального расхождения сенсора ТЭА

Сенсор	U _{max} , мВ	U _{min} , мВ	Δt _g	Допуск. по ГОСТу
C _{Амин} =75 ppm	9,3	9,0	0,3	5,0
C _{Амин} =150 ppm	11,9	11,5	0,4	5,0

Изменение значения выходного сигнала (Δt_g) за регламентированный интервал времени равно 0,4 (таблица 11.).

Разработанный сенсор позволяет селективно определять триэтиламина в атмосферном воздухе и технологических газах в присутствии СО, Н₂, СН₄, СО₂, NH₃, ацетона, бензола, бензина, этанола. При этом приведенная погрешность сенсоров не превышает 4,5 %. Испытания по воздействию давления проводились в интервале 600-900 мм.рт.ст. При этом установлено, что в изученном диапазоне изменение давления газовой среды практически не оказывает влияния на значение выходного сигнала сенсора. Значение дополнительной погрешности в изученном диапазоне давления не превышает 1,0 и намного меньше, основной погрешности определения.

Для оценки точности разработанных сенсоров были проведены исследования, заключающиеся в параллельном проведении анализов различных готовых смесей, содержащих разные концентрации ТЭА. Полученные при этом данные приведены в табл. 12.

Таблица 12

**Результаты сравнительных оценок, полученных при определении ТЭА
различными методами (n = 5, P = 0,95)**

Введено ТЭА, мг/м ³	Найдено триэтиламин а, мг/м ³					
	Разработанным сенсором		Фотакolorиметричес- ким методом (КФК)		Потенциометричес- ким методом (рН метр)	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	$Sr \cdot 10^2$
5,0	5,1±2	0,05	5,0±6	1,48	5,3±4	1,12
50,0	49,5±3	0,09	49,8±5	0,56	49,2±6	1,25
100,0	101,1±11	0,70	101,4±19	0,63	101,8±21	0,63
150,0	151,0±14	0,75	152,0±14	0,63	151,6±24	0,84
200,0	199,0±15	0,61	198,0±18	0,84	198,4±15	1,42
250,0	249,2±21	0,68	249,0±28	1,19	248,6±23	1,48

Как следует из приведенных данных, разработанный полупроводниковый сенсор ТЭА по сравнению с известными потенциометрическим и фотакolorиметрическим обеспечивает более высокую правильность, а также воспроизводимость определения ТЭА в газовых средах. Таким образом, в результате проведенных опытов разработан селективный полупроводниковый сенсор, обеспечивающий экспрессное определение ТЭА. Разработанные сенсоры ТЭА по точности и воспроизводимости несколько не уступают известным зарубежным аналогам, сохраняя при этом возможность определения в широком интервале концентрации в воздухе и технологических газах при комнатной температуре и вполне удовлетворяют требованиям ГОСТа, для данного класса приборов.

ВЫВОДЫ

1. Для получения газочувствительных полимерных материалов состава ПАНИ/(WO₃+TiO₂) и ПАНИ/(WO₃+SnO₂), селективный по аммиаку и тетраэтиламину рекомендован синтез на основе окисления анилина персульфатом аммония в присутствии оксидов металлов (WO₃, TiO₂, SnO₂) в кислой среде.

2. На основе разработанных газочувствительных плёнок созданы полупроводниковые сенсоры, определяющие низкие концентрации аммиака в атмосферном воздухе и технологических газах при комнатной температуре.

3. Чувствительность разработанного селективного ГЧМ ПАНИ/(75%WO₃+25%TiO₂) в 21,5 раза выше ГЧМ на основе ПАНИ и обеспечивает обнаружение аммиака при комнатной температуре в пределах допустимого (ПДК).

4. Разработан образцы газочувствительных плёнок, содержащей ПАНИ/(80WO₃+20SnO₂), высокочувствительные и селективные к ТЭА. Было

обнаружено, что эта пленка обеспечивает высокую воспроизводимость, специфичность и стабильность при обнаружении ТЭА.

5. Разработанные сенсоры внедрены в ОАО «Мубаракский ГПЗ» (справка ОАО «Мубаракский ГПЗ» от 23.07.2022 г. 843/ГК-07 и от 23.07.2022 г.844/ГК-07). В результате обеспечена высокая чувствительность и скорость обнаружения NH_3 и ТЭА, а температура обнаружения снижается на 250°C по сравнению с обычными сенсорами на основе оксидов металлов.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
PhD.03/30.12.2019.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

**SAMARKAND STATE UNIVERSITY NAMED AFTER
SHAROF RASHIDOV**

KUCHKAROV OTABEK ARTIKOVICH

**DEVELOPMENT OF SENSORS BASED ON POLYANILINE AND METAL
OXIDES FOR THE DETERMINATION OF AMMONIA AND AMINES AT
ROOM TEMPERATURE**

02.00.02 - Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT
OF DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD) IN CHEMICAL SCIENCES**

Samarkand-2023

The theme of dissertation for doctor of philosophy (PhD) was registered in the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number B2022.4.PhD/K553.

The dissertation research has been carried out at Samarkand State University named after Sharof Rashidov.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online website of the Scientific Council (www.samdu.uz) and on the website of «ZiyoNet» information-education portal (www.ziyo.net).

Scientific supervisor:

Abdurakhmanov Ilkhom Ergashboevich
doctor of chemical sciences, docent

Official opponents:

Sultonov Marat Mirzaevich
doctor of chemical sciences, docent

Kutlimuratova Nigora Khakimovna
doctor of chemical sciences, docent

Leading organization:

Institute of General and Inorganic Chemistry at the AS in the RUz

The defense of the dissertation will take place on “31” 03 2023 at “14” o'clock at the meeting of the Scientific Council PhD.03/30.12.2019.K.02.05 at Samarkand State University named after Sh. Rashidov (address: 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, Ph: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40. e-mail: devonxona@samdu.uz)

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Samarkand State University named after Sh. Rashidov. № 28 (Address; 140104, Samarkand city, University Blvd., 15, IRC, Ph.: (99866) 239-11-51. E-mail: m_nasrullaeva@mail.ru)

The abstract of the dissertation has been distributed on “15” 03 2023 y.
Protocol at the register № 18 dated “14” 03 2023 y.



A.M.Nasimov
Chairman of the Scientific Council awarding scientific degrees, doctor of technical sciences, professor.

Sh.M.Sayitkulov
Scientific secretary of the Scientific Council awarding scientific degrees, candidate of chemical sciences, docent

E.Abdurakhmanov
Chairman of the Scientific Seminar under the Scientific Council awarding scientific degrees, Doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

Purpose of the research. Development of selective sensors based on polyaniline and metal oxides (W, Sn, Ti) for the determination of ammonia and amines at room temperature.

The objects of research are exhaust gases and atmospheric air of industrial and domestic facilities, and standard gas mixtures.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, the optimal conditions for the synthesis of gas-sensitive materials for semiconductor sensors for ammonia and TEA based on metal oxides (W, Sn, and Ti) and polyaniline were determined;

it was found that the sensitivity of a semiconductor sensor, which selectively determines ammonia at room temperature, increases under the influence of tungsten and titanium oxides;

It has been proven that the use of the organo-inorganic gas-sensitive material PANI/(80%WO₃+20%SnO₂) provides high sensitivity and selectivity of TEA detection at room temperature;

The influence of various factors on the metrological and operational parameters of semiconductor sensors detecting ammonia and TEA at room temperature was determined.

Implementation of the research results. Based on the obtained scientific results on the creation of sensors that detect ammonia and amines at room temperature based on polyaniline and metal oxides:

the developed semiconductor sensor for the determination of ammonia was introduced into the practice of the analytical laboratory of Mubarek Gas Processing Plant LLC (certificate of Mubarek Gas Processing Plant LLC No. 844 / GK-07 dated July 23, 2022). As a result, due to the use of an electrically conductive polyaniline polymer, high rapidity, sensitivity, and selectivity of analysis are achieved and it was possible to reduce the temperature of ammonia determination by 250 °C compared to traditional metal oxide sensors.

The developed semiconductor sensors for the determination of triethylamine have been introduced into the practice of the analytical laboratory of Mubarek Gas Processing Plant LLC (certificate of Mubarek Gas Processing Plant LLC 843 / GK-07 dated July 23, 2022). As a result, high sensitivity (at the level of 0.5 MPC), reproducibility and rapidity (no more than 25 sec) of triethylamine determination at room temperature (25-30 °C) were achieved.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction, four chapters, a conclusion, a list of references and applications. The volume of the dissertation is 113 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Кучкоров О., Абдурахманов И.Э. Сенсор для низкотемпературного мониторинга аммиака. // ЎЗМУ хабарлари. Тошкент-2022. №3/2. –С. 402-406.
2. Абдурахманов И.Э, Кучкоров О. Xona haroratida ammiak monitoringi uchun gaz sezgir sensor materialini ishlab chiqish // Журнал химии товаров и народной медицины. Andijon – 2022. – Т. 1. – №. 4.– С. 52-69.
3. Abdurakhmanov I.E., Kuchkarov O.A., Abdurakhmanov E. Gas sensitivity speed of ammonia semiconductor sensors based on metal–oxide films $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2+\text{Fe}_2\text{O}_3$ // Rasayan Journal of chemistry.India–2020. – V. 13. №. 3. –P. 1486-1490. doi.org/10.31788/RJC.2020. 1335718. (Scopus Q2).
4. Кучкаров О.А., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э., Абдурахманов Б. Золь-гель синтез газочувствительных материалов для сенсора аммиака. // СамДУ Илмий ахборотномаси. Sol-Gel 2020 ISSN 2091-5446. 2021. – С. 55-57.

II бўлим (II часть; II part)

5. Абдурахманов И.Э., Кучкаров О.А. Органо-ноорганик нанокомпозитлар асосида аммиакни аниқловчи кимёвий сенсорлар яратиш. // Республиканская научно-техническая конференция, «Новые композиционные материалы: получение и применение в различных отраслях промышленности». –Ташкент, – 2022. –С. 200-201
6. Кучкаров О.А., Абдурахманов И.Э. Сенсор триэтиламина для контроля качества пищевых продуктов и медицинскую диагностику. //Товарлар кимёси ҳамда халқ таъбири муаммолари ва истиқболлари мавзусидаги IX Халқаро илмий-амалий конференция материаллари. – Андижон, –2022. –Б. 295-297.
7. Абдурахманов И.Э., Кучкаров О.А., Абдурахманов Э. “Некоторые аспекты разработки полупроводниковых сенсоров аммиака” // XVIII Международные научные чтения Сборник статей Международной научно-практической конференции. – Москва, – 2019. –С. 6-9.
8. Кучкаров О.А., Абдурахманов И.Э., Абдурахманов Э. Стабильность полупроводникового сенсора аммиака. // Современная наука: актуальные проблемы и пути их решения (modern science: current problems and ways to solve them) Научно-издательский центр «Мир науки». Таджикистан-2019. –С. 8-11.
9. Абдурахманов И.Э., Кучкаров О.А., Хамраева Д.А., Насимов А.М. Катализатор для полупроводникового сенсора аммиака, // Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари илмий-амалий конференция материаллари. Тошкент. – 2020. –Б. 335.

Avtoreferat Sharof Rashidov nomidagi Samarqand davlat universitetining
“Ilmiy axborotnoma” jurnali tahririyatida tahrirdan o‘tkazildi (26.01.2023-yil).

Bosmaxona litsenziyasi:



4268

2023-yil 11-martda bosishga ruxsat etildi:
Ofset bosma qog‘ozi. Qog‘oz bichimi 60x84_{1/16}.
“Times” garniturası. Raqamli bosma usulda bosildi.
Hisob-nashriyot t.: 2,8. Shartli b.t. 2,2.
Adadi 100 nusxa. Buyurtma №11/03.

SamDCHTI tahrir-nashriyot bo‘limida chop etildi.
Manzil: Samarqand sh., Bo‘stonsaroy ko‘chasi, 93.