

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.К.02.05
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

**ЭШҚОБИЛОВА МАВЖУДА ЭРГАШБОЕВНА
МЕТАННИНГ МОНИТОРИНГИ УЧУН КИМЁВИЙ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Самарқанд – 2019

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Contents of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Эшқобилова Мавжуда Эргашбоевна

Метаннинг мониторинги учун кимёвий сенсорлар
яратиш..... 3

Эшқобилова Мавжуда Эргашбоевна

Разработка химических сенсоров для мониторинга метана..... 22

Eshkobilova Mavjuda Ergashevna.

Development of chemical sensors for methane monitoring..... 42

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ
List of published works..... 45

**САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ
ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ PhD.28.02.2018.К.02.05
РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

САМАРҚАНД ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

ЭШҚОБИЛОВА МАВЖУДА ЭРГАШБОЕВНА

**МЕТАННИНГ МОНИТОРИНГИ УЧУН КИМЁВИЙ СЕНСОРЛАР
ЯРАТИШ**

02.00.02 – Аналитик кимё

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

Самарқанд – 2019

**Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар
Маҳкамаси ҳузуридаги олий аттестация комиссиясида В2019.PhD К-186 рақам билан
рўйхатга олинган.**

Диссертацияси Самарқанд Давлат университетидеда бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада www.samdu.uz манзилига ҳамда “ZIYONET” ахборот-таълим порталида WWW.ZIYONET.UZ манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Насимов Абдулло Муродович
техника фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Яхшиева Зухра Зиятовна
кимё фанлари доктори, доцент

Раҳматов Худоёр Бобониёзович
кимё фанлари номзоди

Етакчи ташкилот:

Ўзбекистон Миллий университети

Диссертация ҳимояси Самарқанд давлат университети ҳузуридаги PhD.28.02.2018.К.02.05 рақамли Илмий кенгашнинг «__» _____ 2019 йил соат ____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15 уй, физика-кимё биноси, 3-қават, 305-хона Тел.: (+99866)239-11-40, факс: (+99866) 239-11-40; E-mail: devonxona@samdu.uz).

Диссертация билан Самарқанд давлат университетининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (__ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 140104, Самарқанд ш., Университет хиёбони, 15- уй. Ахборот-ресурс маркази. Тел.: (+99866) 239-11-51.

Диссертация автореферати 2019 йил «__» _____ да тарқатилди.
(2019 йил «__» _____ даги __ рақамли реестр баённомаси).

Р.Нормахматов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси ўринбосари,
т.ф.д., профессор

Х.Т.Тробов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.н., доцент

С.Д.Аранбаев

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш ҳузуридаги илмий
семинар раиси ўринбосари,
к.ф.д., доцент

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунёда турар жой ва ишлаб чиқариш корхоналари биноларида кузатиладиган энг хавфли бахтсиз ҳодисалардан бири метаннинг портлашидир. Одатда метаннинг энг паст портовчан концентрацияси (ППК) 5% ни, энг юқори портловчан концентрацияси (ЮПК) 16% ни ташкил этади. Шу мақсадда ишлаб чиқариш ва турар жой биноларини портлаш ва ёнғин хавфсизлигини таъминловчи кимёвий сенсорлар ва сигнализаторлар яратиш муҳим аҳамият касб этади.

Жаҳонда табиий газнинг сизиб чиқиши ва тўпланишини ишончли ва тезкор назоратини таъминловчи арзон кимёвий сенсорлар яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Саноати ривожланган мамлакатларда газ сенсорларини ишлаб чиқариш соҳасидаги илмий тадқиқотларнинг таҳлили шуни кўрсатадики, термокаталитик ва яримўтказгичли сенсорлардан фойдаланиш портлаш хавфининг олдини олишда энг ишончли ҳисобланади. Транспорт, энергетика, нефть ва газ саноати сингари соҳаларини ривожланиши билан глобал миқёсда саноат ва турар-жой объектларининг портлаш хавфсизлигини таъминлашга бўлган талаблар тобора кучайиб бормоқда. Шу сабабли ёпиқ экологик тизимларнинг атмосфера ҳавоси таркибини ишончли назорат қилувчи тезкор, сезгир ва селектив сенсорларни ишлаб чиқишга йўналтирилган тадқиқотларни бажариш муҳим назарий ва амалий аҳамият эгадир.

Республикамизда газ қазиб олиш ва унинг истеъмол қилиш ҳажмининг ошиши билан саноат ва турар-жой объектларининг атмосфера ҳавосига метаннинг сизиб чиқиши ва тўпланишини аниқловчи экспресс усуллар, ишончли сенсорлар ва сигнализаторларни ишлаб чиқиш бўйича муайян илмий натижаларга эришилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича ҳаракатлар стратегиясида¹ «маҳаллий хом ашёни чуқур қайта ишлашга асосланган юқори қўшимча қийматли маҳсулот ва технологияларнинг янги турларини ишлаб чиқариш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда маҳаллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш» вазифалари белгилаб берилган. Бу борада, ишлаб чиқариш корхоналари, транспорт ва турар-жой объектларининг, ёнғин хавфсизлигини таъминлаш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегияси тўғрисида»ги ПФ-4947-сон Фармони, 2018 йил 25 октябрдаги «Ўзбекистон Республикаси кимё саноатини жадал ривожлантириш чоратадбирлари тўғрисида» ги ПҚ-3983-сон ва 2018 йил 17 январдаги «Мамлакат иқтисодиёти тармоқларининг талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминланиш чора-тадбирлари тўғрисида»ги ПҚ-

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

3479-сон Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъерий - ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланиши устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқотлар Республика фан ва технологиялари ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялари» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёнинг барча ривожланган мамлакатларида заҳарли, енгил алангаланувчан ва портловчан газларнинг мониторинги учун усуллар ва сенсорлар ишлаб чиқишга қаратилган тизимли тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бунда асосий эътибор ёпиқ экологик тизимлардаги газ аралашмаларининг портлаш хавфини ишончли назорат қилишни таъминлайдиган экспресс ва сезгир сенсорларни яратишга қаратилган. Хусусан, хорижий тадқиқотчилар Sheikh A., Prabir K., Persaud K., Dodd G., Routkevitch D., Mardilovich P., Govyadinov A., Chang J.F., Stamataki M., Calestani D., Zha M., Mosca R., Corcoran P., Shurmer H.V., Gardner J.W. ва бошқаларнинг тадқиқотларида газлар аралашмасининг таркибини назорат қилиш учун методлар ва сенсорларни ишлаб чиқишга алоҳида эътибор қаратилган.

МДХ мамлакатларининг олимларидан Щербань А.Н, Фурман Н.И., Карпов Е.Ф, Голинко В.И, Рязанов А.В., Молодечкин М.В., Сисоев В.В, Лашков А.В. ва Доброхотов В.В лар томонидан атроф-муҳит объектларининг назорати учун методлар ва сенсорларни яратиш, шу жумладан, ёнувчан газлар ва буғларнинг термокаталитик сенсорларини яратиш бўйича фундаменталь тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ўзбекистон олимлари, шу жумладан Т.К. Хамракулов, Н.С. Закиров, Р.Х. Джиянбаева, А.М. Геворгян, А.М. Насимов, З.А.Сманова ва бошқалар экологик объектларни мониторинг қилиш усуллари ва сенсорларини ишлаб чиқиш муаммоларини ҳал қилишга катта ҳисса қўшганлар.

Янги технологияларни жорий этиш ва аналитик назоратни ривожлантириш билан биргаликда моддаларни аниқлаш услубларининг сезувчанлиги ва селективлигига нисбатан қўйилаётган талаблар ҳам ортиб бормоқда. Бугунги кунда метанни газ аралашмалари таркибидан аниқлашнинг янги, илғор ва замонавий термокаталитик ва яримўтказгичли усуллари ва сенсорларини ишлаб чиқиш саноат корхоналари, транспорт ва турар жой коммунал хўжалиги объектларининг ёнғин хавфсизлигини таъминлаш имконини беради.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Самарқанд давлат университети илмий-тадқиқот режасининг ИДТ-12-07 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газ сезгир органик наноматериаллар синтезининг физик-кимёвий асослари ва технологиясини яратиш» мавзусидаги амалий (2012-2014 й:) ва ОТ-Ф7-84 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газ сезгир материаллар синтези назарий

асосларини тадқиқ этиш” мавзусидаги фундаменталь (2016-2020 й.) лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади метан газини сезгир ва селектив кимёвий сенсорларини ишлаб чиқиш ва улар асосида табиий газни юқори самарали сигнализаторлари ва газ анализаторларини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари: ёнувчан моддаларнинг оксидланиш қонунларини ва метаннинг селектив терموкаталитик sensori учун катализатор таркибини аниқлаш;

ёпиқ экологик тизимлар атмосфера ҳавоси таркибидан табиий газнинг портловчан концентрациясини терموкаталитик усулда аниқлашнинг барқарор, селектив ва юқори сезгирлигини таъминловчи мақбул шароитларни танлаш;

саноат ва маиший объектларнинг атмосфера ҳавоси таркибидан метаннинг сизиб чиқиши ва тўпланишини аниқлашга мўлжалланган сезгир ва экспресс усуллар ҳамда ишончли сигнализаторларни яратиш;

газга сезгир нанокөмпозит материалларнинг золь-гель усулида синтез қилиш ва улар асосида метаннинг микроконцентрацияларини аниқловчи яримўтказгичли сенсор яратиш;

яримўтказгичли ва терموкаталитик сенсор ёрдамида ҳаво ва газ аралашмалари таркибидан табиий газни аниқлаш учун икки каналли газ анализатор яратиш;

метан анализаторининг метрологик ва аналитик тавсифларини аниқлаш; ишлаб чиқилган сенсорларни лаборатория шароитларида синовлардан ўтказиш ва реал шароитларда қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида каталитик фаол металл оксидлари, табиий газ, пропан-бутан аралашмаси, ёниш жараёнларининг чиқинди газлари, метан ва стандарт газ аралашмалари олинди.

Тадқиқотнинг предмети. Турли ёнувчан моддаларнинг оксидланиш жараёни қонуниятлари, газга сезгир наноматериалларнинг золь-гель синтези қонуниятлари ва метанни аниқловчи селектив терموкаталитик ҳамда яримўтказгичли сенсорларининг аналитик кўрсаткичлари ҳисобланади.

Тадқиқотнинг усуллари. Тадқиқот жараёнида газ хроматографияси, ИҚ спектроскопияси, дифференциал термик анализ, потенциометрия, фотоколориметрия, кондуктометрия ва вискозиметрия каби усуллардан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор метанни термокаталитик сенсорининг ишчи ва таққослаш элементлари учун селектив катализаторларнинг таркиби ва компонентлари нисбати ($0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) аниқланган;

илк бор ZnO ва CoO асосида, CH_4 ни аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар учун газ сезгир материал (ГСМ) золь-гель усулида синтез қилинган;

SiO₂/ZnO+CoO таркибли ГСМ дан фойдаланиш натижасида яримўтказгичли сенсорнинг табиий газга нисбатан сезувчанлиги ва селективлиги оширилганлиги аниқланган;

термокаталитик ва яримўтказгичли сенсорлардан фойдаланиб, метанни концентрациянинг кенг диапазонида аниқловчи икки каналли анализатор яратилган ;

SiO₂/ZnO+CoO асосида яратилган CH₄ ни аниқловчи яримўтказгичли сенсорларнинг метрологик, эксплуатацион ва бошқа параметрларига турли омилларнинг таъсири аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

саноат ва турар жой иншоотлари атмосфера ҳавоси таркибидан табиий газнинг портловчан концентрациясини назорат қилувчи термокаталитик сенсорнинг сезгир элементларини катализаторлари таркиби ва конструкцияси ишлаб чиқилган;

золь-гель синтез жараёнининг оптимал температура, вақт режими ва бошланғич компонентлар таркиби ҳамда CH₄ ни аниқловчи яримўтказгичли сенсор учун юқори сезгир ГСМ олиш имкониятлари аниқланган;

ишлаб чиқилган сенсорлар метанни аниқловчи сигнализатор ва иккита каналли анализатор таркибида фойдаланиш услуги яратилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги кондуктометрия, потенциометрия, газ хроматографияси, фотоколориметрия, микроскопик ва дифференциал анализ усуллари каби замонавий физик-кимёвий усуллар билан ишланган. Хулосалар математик статистика усуллари билан қайта ишланган экспериментал натижалар асосида қилинган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти метаннинг термокаталитик сенсори учун селектив катализаторлар ва оптимал шароитларни топишдан; золь-гель жараёни ёрдамида Zn оксиди асосида селектив газга сезгир нанокөмитларини шакллантириш ва унинг асосида метан ва табиий газнинг селектив яримўтказгичли сенсорларини яратилиши билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти саноат ва турар жой бинолари атмосфера ҳавоси таркибидан метанни аниқлашнинг минимал чегарасининг пасайиши ва аниқлаш жараёнининг экспресслигини оширишга, ишлаб чиқилган сенсорлар сигнализатор ва анализаторлар таркибида, атроф-муҳит объектларининг мониторингида ва кўплаб соҳаларни хавфсиз фаолиятини таъминлаш сингари муҳим социал, экологик ва иқтисодий муаммоларни ҳал этишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий этилиши. Атмосфера ҳавосининг таркибидан метанни мониторинг қилиш учун кимёвий сенсорларни ишлаб чиқиш бўйича олинган илмий натижалар асосида: яримўтказгичли сенсорлар ва уларнинг асосида ишлаб чиқарилган автоматик газ анализатори «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2019 йил 29 апрелдаги 605/ГК-19-04-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган

сенсорлар ёпиқ экологик тизимлар (саноат ва маиший бинолари) атмосфера ҳавоси таркибидан метанни концентрациянинг кенг диапазонида аниқлашнинг тезкорлиги ва аниқлигини ошириш имконини берган; метаннинг сизиб чиқиши ва тўпланишининг назорати учун қўлланиладиган терموкаталитик сенсор ва сигнализатор «Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖда амалиётга жорий этилган («Муборак газни қайта ишлаш заводи» МЧЖнинг 2019 йил 22 майдаги 682/ГК-19-05-сон маълумотномаси). Натижада ишлаб чиқилган сенсор метаннинг сизиб чиқиши ва тўпланишини кузатиш учун фойдаланиладиган сигнализатор таркибида ишлаб чиқариш шароитида ёнғин ва портлаш ҳолатларининг олдини олиш имконини берган. **Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Мазкур тадқиқот натижалари 11 та, жумладан, 3 та халқаро ва 8 та Республика илмий-амалий анжуманларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация, мавзуси бўйича жами 18 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа докторлик (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларида 5 та мақола, шу жумладан 3 та мақола республика ва 2 та мақола хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулосалар, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 116 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурийлиги асосланган, мақсад ва вазифалари, тадқиқот объектлари ва предметлари берилган, тадқиқотнинг Республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр қилинган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **“Метанни газ аралашмалари таркибидан аниқлаш усуллари ва асбоблари”** деб номланган биринчи боби адабиётлар шарҳига бағишланган бўлиб, унда газ аралашмалари таркибидан метанни аниқлашнинг замонавий оптик, электрохимий, терموкаталитик ва яримўтказгичли усуллари ва воситалари бўйича тадқиқотлар таҳлил қилинган ва тизимга солинган. Бунда метан ва табиий газнинг мониторинги учун қўлланиладиган терموкаталитик ва яримўтказгичли усулларга алоҳида эътибор қаратилган. Адабиётлардаги маълумотларнинг таҳлили ушбу ишнинг тадқиқот объекти, вазифалари ва мақсадини танлашга имкон яратган.

Диссертациянинг **“Метанни (табиий газни) селектив аниқловчи терموкаталитик сенсор яратиш ва унинг метрологик тавсифини**

“ўрганиш” деб номланган иккинчи бобида H_2 , CO , CH_4 ва табиий газнинг ҳаводаги стандарт аралашмаларини тайёрлаш ва уларни аттестациялаш натижалари такдим этилган. Ишда ишлатиладиган газ-ҳаво аралашмалари СЭВ 4981-86 (Б 19 гуруҳи) стандартига мувофиқ манометрик усул билан тайёрланган. Бу индивидуал газ компонентларини баллонга босқичма-босқич ўтказишдан иборат. Газ аралашмаси таркибидаги алоҳида компонентнинг миқдорини (X_i) аниқлашда қуйидаги формуладан фойдаланилган:

$$X_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \cdot 100 = \frac{P_i}{P} \cdot 100 \quad (1)$$

Бунда P_i - i -компонентнинг парциаль босими; P -аралашманинг умумий босими. Аралашмадаги метаннинг миқдорини қўшимча аниқлаш газ хроматографияси усули ёрдамида амалга оширилди.

Илмий адабиётларда ва амалиётда анъанавий кенг қўлланиладиган термодинамик сенсорлар (ТКС) газлар аралашмаси таркибидан айрим компонентларини аниқлашнинг селективлигини таъминлай олмайди деб ҳисобланади. Шу сабабли ТКСнинг селективлигини таъминлаш муаммоси долзарбдир. ТКСнинг селективлигини таъминлаш усули газ аралашмасининг айрим компонентларига нисбатан активликлари турлича бўлган катализатор сақлаган ишчи ва таққослаш сезгир элементларидан фойдаланишга асосланган бўлганлиги учун селективликни таъминлашдаги асосий муаммо ишчи ва таққослаш элементлари учун селектив катализатор танлашдан иборат.

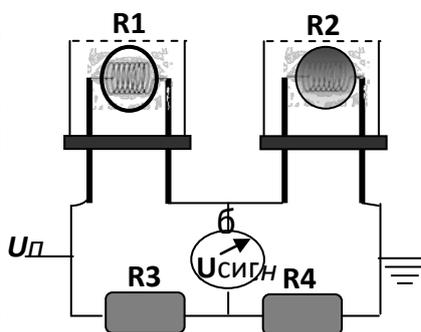
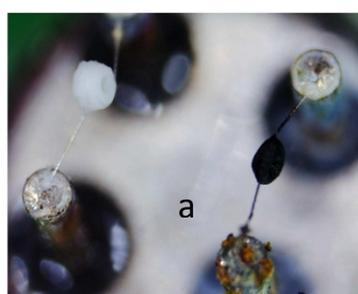
Тажрибалар давомида CH_4 ни (табиий газни) аниқловчи сезгир ва селектив ТКС яратиш учун турли катализаторлар иштирокида H_2 , CO ва CH_4 нинг оксидланиш қонуниятлари ўрганилди. Ёнувчан компонентнинг оксидланиш жараёнини назорат қилиш газ-ҳаво аралашмаси таркибини катализатор қаватигача ва катализатор қаватидан кейин газохроматографик усулда назорат қилиш орқали амалга оширилди. Ҳароратнинг $100-350\text{ }^\circ\text{C}$ оралиғида ўтказилган тажрибаларда Ga , In , Ag , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu ва Zn сингари металл оксидларининг каталитик хусусиятлари ўрганилди. Катализаторлар иштирокида H_2 , CO ва CH_4 нинг оксидланиши термодинамик нуқтаи-назардан энг қулай йўналиш бўлган қуйидаги реакцияларга мос равишда CO_2 ва H_2O буғларининг ҳосил бўлиши ҳамда иссиқлик ажралиши билан боради:



Бу реакциялар катта иссиқлик эффектига эга ва деярли қайтмас. Тажриба натижаларига кўра, CH_4 ва табиий газнинг оксидланиш жараёнида Ag_2O ва In_2O_3 энг фаол катализаторлар эканлиги аниқланди. Ag_2O ва In_2O_3 иштирокида $200\text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратда табиий газнинг конверсияси 86 ва 98% ни ташкил қилади. Тажрибаларда бир компонентли анализаторларга нисбатан ккки компонентли оксид аралашмаларининг активлиги ва селективлиги юқори

бўлиши аниқланган. Бинар аралашмалар иштирокида ёнувчи бирикмаларнинг оксидланиш қонуниятларини ўрганиш, ишчи ва таққослаш термосезгир элементлари катализатори сифатида $0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$ дан фойдаланиб ишлаб чиқилган термокаталитик сенсор ёрдамида метанни водород ва ис гази иштирокида селектив аниқлаш имконини тасдиқлайди.

ТКС нинг ишлаш принципи катализатор юзасида CH_4 нинг алангасиз ёниши жараёнида ажралиб чиқадиган иссиқлик миқдорини ўлчашга асосланган. ТКС CH_4 , иккита газ сезгир элементлар ва иккита доимий резистордан иборат. 1-расмда ишлаб чиқилган CH_4 ни аниқловчи ТКС нинг газ сезгир элементларининг сурати (а) ва сезгир элементларнинг уланиш схемаси (б) келтирилган.



1-расм. CH_4 ни аниқловчи ТКС нинг сезгир элементларини суръати (а) ва сезгир элементларининг уланиш схемаси (б)

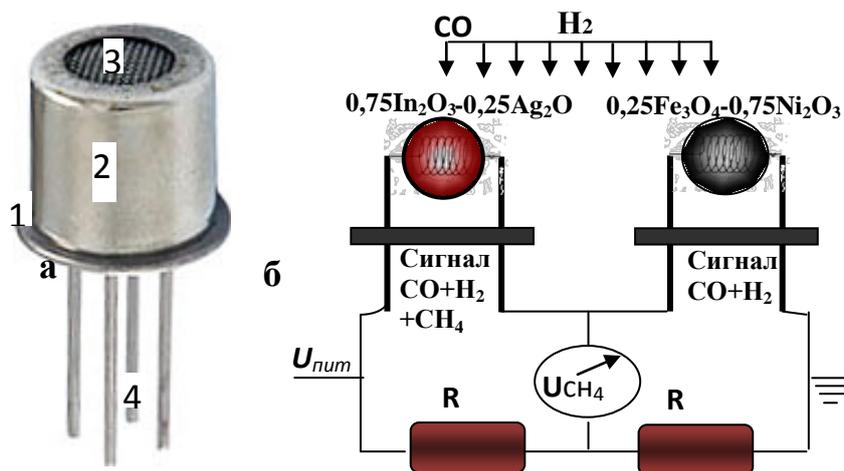
Ишчи термосезгир элемент катализатори юзасида CH_4 молекулалари кислород билан таъсирлашганда у (3) тенгламага мувофиқ оксидланади. Бунда ажралиб чиққан иссиқлик таъсирида Pt симининг (спиралининг) қаршилиги (R_{Pt}) ўзгаради. Бу ўзгариш кўйидаги тенглама ёрдамида аниқланади:

$$R_{\text{Pt}} = R_{\text{Pt}} (1 + \alpha \Delta T) \quad (5)$$

бунда R_{Pt} -спиралнинг 25°C даги қаршилиги; α -платина симининг температура коэффиценти, ΔT -спирал ҳароратининг ўзгариши. Кинетик соҳада CH_4 нинг оксидланиш жараёни тезлиги (W , мол/с) аралашмадаги метаннинг ва кислороднинг концентрациялари (C_{CH_4} ва C_{O_2}) кўпайтмаси сифатида ифодаланади.

$$W = kF_3 f(C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{O}_2}) \quad (6)$$

бунда k -тезлик константаси, с^{-1} ; F_3 - фаол сирт, м^2 . CH_4 нинг оксидланиши бир вақтнинг ўзида катализатор юзасига O_2 ва CH_4 нинг адсорбцияланиши билан амалга ошади. Бу реакциянинг тезлигига CH_4 ва O_2 нинг концентрацияси таъсир кўрсатади. CH_4 нинг концентрацияси 9% дан юқори бўлса реакция тезлигини аниқловчи компонент ҳаво кислороди бўлади. Ишлаб чиқилган катализаторлар ($0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) дан фойдаланиб, CO ва H_2 иштирокида CH_4 ни селектив аниқловчи ТКС ишлаб чиқилди (2-расм). Ушбу сенсордаги ишчи сезгир элементининг (катализатор: $0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$) сигнали аралашмадаги ёнувчи газларнинг (H_2 , CO , CH_4) умумий миқдорига мос, таққослаш сезгир элементнинг сигнали эса фақат CO ва H_2 аралашмасининг концентрациясига мос келади.



2-расм. Селектив термокаталитик сенсорнинг расми (а) ва улашиш схемаси (б) (1-корпус, 2-химоя қобиғи, 3-ғовак титан тўри, 4-металл оёқлар)

Натижада биринчи ва иккинчи сезгир элементларнинг сигналлари фарқи аралашмадаги CH_4 концентрациясига мос бўлади. Ишлаб чиқилган сенсорларнинг синов режаси сенсорга бериладиган оптимал кучланиш қийматини танлаш, сенсорнинг сигналини концентрацияга боғлиқлигини, динамик ва бошқа параметрларини аниқлаш ҳамда унинг селективлиги ва барқарорлигини текшириш билан боғлиқ махсус тажрибаларни ўз ичига олган. CH_4 ни аниқлашдаги энг юқори сигнал қиймати 2,6 В да кузатилади.

Сенсорнинг CH_4 ва табиий газни аниқлашдаги сигнал қийматларини солиштириш бир хил шароитларда табиий газ учун ТКС нинг энг юқори сигналини таъминловчи кучланиш қиймати 2,8-3,0 В га тенг бўлиб, метанни максимал қийматига мос келувчи кучланиш қийматига (2,6 В) нисбатан юқори бўлиши аниқланди. Ишлаб чиқилган сенсор сигнал қийматининг бошланиш вақти ($t_{0,1}$) 3-4 с, доимий вақти ($t_{0,63}$) 9 с дан ошмайди, сенсор сигналнинг 90 % га мос келувчи вақти ($t_{0,9}$) 13 с ва максимал қийматга эришиш вақти ($t_{п}$) 17-18 с га мос келиши кузатилди. Бу ишлаб чиқилган сенсорларнинг табиий газни экспресс анализида қўллаш имкониятларини яна бир бор тасдиқлайди. Сенсор сигналнинг ўрганилаётган концентрация диапазонида метаннинг концентрациясига боғлиқлиги (ҳажми бўйича 0,1 дан 5,0 фоизгача) тўғри чизикли тавсифга эга (1-жадвал).

1-жадвал.

ТКС сигналнинг CH_4 концентрацияси C_{CH_4} га боғлиқлиги ($n=5, P=0,95$)

C_{CH_4} хаж.%	Сенсор сигнали, мВ		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr10^2$
0,1	6,2±0,1	0,08	1,3
1,0	63,0±0,3	0,24	0,4
2,0	127,0±0,9	0,72	0,6
3,0	186,1±1,7	1,37	0,7
4,0	256,4±3,2	2,58	1,0
5,0	323,3±2,8	2,25	0,7

Тажрибалар ишлаб чиқилган сенсор сигналнинг концентрацияга боғлиқлиги метан ва табиий газ учун бир хил кўринишга эга эканлигини кўрсатди. Бу ТКС ни концен-трацияни 0-5,0 хаж. % оралиғида табиий газни турар-жой ва ишлаб чиқариш кор-хоналарнинг ёпиқ хоналаридан ҳамда транспорт воситалари салонидан аниқлаш учун ишлатиш имконини беради.

Тажрибаларда икки хил сенсорлардан фойдаланилди. Булардан бири иккала ишчи ва таққослаш газ сезгир элементларида (ТСЭ) ҳам катализатор сақлаган сенсор (ТКС-1), иккинчиси эса фақат ишчи сезгир элементида ИСЭ катализатор сақлаган сенсор (ТКС-2).

2-жадвал.

Ишчи ва таққослаш элементида катализатор сақлаган (ТКС-1) ва фақат ишчи сезгир элементида катализатор сақлаган ТКС-2 сенсорларнинг селективлигини текшириш натижалари (n=5, P=0,95)

Компонентнинг аралашмадаги миқдори, ҳаж.%	Сенсор сигнали, мВ			
	ТКС-1 катализатори: 0,75In ₂ O ₃ -0,25Ag ₂ O 0,25Fe ₃ O ₄ -0,75 Ni ₂ O ₃ .		ТКС-2 катализатори: 0,75In ₂ O ₃ -0,25 Ag ₂ O	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr · 10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr · 10 ²
1,0 H ₂	2,6±0,1	3,1	103,9±0,6	0,6
1,0 CO	0,6±0,1	1,3	29,1±0,2	0,6
1,0 CH ₄	95,6±0,3	0,3	97,0±0,7	0,2
1,0CH ₄ +1,0 H ₂	97,1±0,4	0,3	195,3±0,4	0,9
1,0CH ₄ +1,0 CO	96,9±0,3	0,2	115,4±1,3	1,1
1,0CH ₄ +H ₂ +CO	98,1±0,7	0,6	227,9±3,1	0,6

2-жадвалдан кўринганидек ТКС-1 тадқиқ қилинган концентрация диапазонида H₂ ва CO ни деярли сезмайди. ТКС-1ни CH₄ га сигнали H₂ га нисбатан сигналидан 36,8 мартага ва CO га нисбатан сигналидан 159,3 мартага катта. ТКС-1 дан фарқли ТКС-2 H₂ ва CO га нисбатан сезгир. Ушбу сенсор 1% лик H₂, CO ва CH₄ га мос равишда 103,9 мВ, 29,1 мВ ва 97,0 мВ га тенг сигнал қийматига эга.

Демак, ТКС-1 амалда ТКС-2 дан фарқли равишда юқори селективликни намоён қилади ва бу сенсор H₂ ва CO иштирокида табиий газни аниқлаш жараёнининг селективлигини таъминлайди. Сенсорнинг табиий газни бошқа бирикмалар иштирокида аниқлаш хатоси 2,0% дан ошмайди.

Сенсор сигналининг барқарорлигини вақт давомида ўзгариши нормал шароитларда 1000 соатлик тажриба давомида табиий газнинг-1,0 % лик ҳаводаги аралашмасидан фойдаланиб ўрганилди. Олинган натижалар ўрганилган диапазонда сенсор сигналининг барқарор сақланишини кўрсатди. Концентрациянинг 0-5,0 ҳаж.% қийматларида сенсорнинг ўлчаш диапазони ва аниқлаш хатосини тешириш натижалари 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

ТКС-CH₄ ни 0-5,0 ҳаж. % диапазонида CH₄ ни аниқлашнинг хато қийматини текшириш натижаси

Аралашмадаги C _{CH₄} , ҳаж.%	Топилган CH ₄ , ҳаж.%	Асосий мутлақ хато.(Δ)	Асос. келтирилган хато.(γ)
0,51	0,52	0,01	0,2
2,55	2,51	0,04	0,8
4,74	4,81	0,07	1,4

Ўрганилган диапазонда сигнални концентрацияга боғлиқлиги тўғри чизиқли тавсифга эга, концентрацияни 0-5,0% оралиғида аниқлашнинг асосий келтирилган хато қиймати 1,4 % дан ортмайди.

4-жадвал.

ТКС ни -10 +40 °С диапазолидаги юзага келувчи қўшимча хато ($\gamma_{\text{қўш}}$) қиймати

Температура, °С	$\gamma_{\text{қўш}}$			$\gamma_{\text{қўш}}$ по ГОСТ 13320-81
	0,5%	2,5%	5,0%	
-10	0,4	3,0	2,0	5,0
0	0,2	2,0	2,0	5,0
+10	0,7	1,0	0,7	5,0
+20	0,6	0,3	2,0	5,0
+30	0,5	0,3	0,4	5,0
+40	0,2	0,3	0,7	5,0

Температуранинг ўзгаришидан юзага келувчи хато 2% га тенг ва у ГОСТ 13320-81 тамонидан белгиланган асосий хато қийматидан кичик. Температуранинг (-10-+40°С), босимни (600-800 мм. сим. уст) ва намликни (40-95%) ўзгаришидан юзага келувчи қўшимча хато қиймати 3,5 % га тенг. Ўтказилган тадқиқотлар ТКС давлат стандарти томонидан шу турдаги асбобларга қўйиладиган барча талабларга тўлиқ жавоб беришини кўрсатди.

5-жадвал.

Сенсорни қиёсий баҳолаш натижаси

	Сенсорнинг сигнали, мВ	
	Сенсор-1	Сенсор-2
	97,0	73,0
$C_{\text{CO}} 1\% + \text{хаво}$	0,6	55,7,
$C_{\text{H}_2} 1\% + \text{хаво}$	2,1	66,6
Селективлик коэффициенти		
СО бўйича	46,2	1,3
H ₂ бўйича	161,7	1,1

5-жадвалда ишда ишлаб чиқилган (Сенсор 1) ва мавжуд бўлган (Сенсор-2) сенсорларнинг сезувчанлик ва селективлигини қиёсий ўрганиш натижалари келтирилган. Жадвалдан ишлаб чиқарилган сенсорнинг сезгирлиги ва селективлиги ўзининг мавжуд аналогининг кўрсаткичидан кескин фарқ қилишини кўради.

Тажирибалар давомида СамДУда 1990-2019 йиллар оралиғида яратилган ТКС ларнинг қиёсий тавсифи ўрганилди. 6-жадвалда келтирилган натижалар золь-гель технологиясидан фойдаланган ҳолда тайёрланган $0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$ таркибли катализатор асосида ишлаб чиқарилган ТКС-1 олдиндан ишлаб чиқилган аналогларидан (ТКС-2 ва ТКС-3) сезгирлиги ва экспресслиги юқори бўлган ҳолда аниқлаш хатоси кичик эканлигини кўради.

Шундай қилиб, селектив ва юқори сезгир метанни аниқловчи сенсор учун катализатор ($0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) танланди. Танланган катализаторлар ёрдамида табиий газ учун селектив ТКС ишлаб чиқилди. Сенсорнинг сигнал қийматига турли параметрларнинг таъсири ўрганилди ва сенсорнинг максимал сигнал қийматини таъминловчи оптимал шароитлар аниқланди.

6-жадвал

СамДУ газлар таҳлили лабораториясида 1990-2019 йилларда ишлаб чиқилган сенсорларнинг қиёсий тавсифи.

Кўрсаткичлар	ТКС-1.	ТКС-2.	ТКС-3.
ИСЭ ва ТСЭ ларнинг катализаторлари таркиби	$0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ ва $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$	$\text{Pt-CoO-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ва $\text{Pt-NiO/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4+1\%$ и Pt ва $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MoO}_3$
Катализатор олиш усули	Золь-гель техно-гия	Чўктириш	Чўктириш
Сенсорнинг конц-цияси	Икки камерали	бир камерали	Икки камерали
CH_4 газ сезгирлиги, мВ%	97,0	29,0	44,0
Экспресслиги, $T_{0,9}$ с.	13	12	19
Асосий хатоси, %	1,6	1,5	1,6
Кучланиш қиймати, мВ	2,6	3,2	3,7

Диссертациянинг “Метанни (табиий газни) аниқловчи сигнализаторни ишлаб чиқиш ва унинг кўрсаткичларини ўрганиш” номли учинчи бобида, ёпиқ экологик системалар атмосфера ҳавоси таркибидан метанни (табиий газни) аниқловчи сигнализатор ишлаб чиқилган ва унинг метрологик параметрлари ўрганилган (3-расм).

3-расм. Термокаталитик сигнализаторнинг ташқи кўриниши.



Ушбу селектив ТКС асосида ишлаб чиқилган сигнализатор ёпиқ экологик системаларда табиий газни сизиб чиқиши ва тўпланишини назорат қилиш жараёнининг ишончли мониторингини таъминлайди. Сигнализатор ёпиқ хоналар атмосфера ҳавоси таркибидан CH_4 ни узлуксиз назорат қилиш ва концентрация белгиланган чегара қийматидан ортганида сигнал беришга мўлжалланган.

Сигнализатор электромагнит клапанни бошқарувчи сигналга эга ва инфор- мацион тизим таркибида ишатиш мумкин. Сигнализатор қуйидаги функция- ларни бажаради:

- ҳаводаги метаннинг миқдорини автоматик узлуксиз назорат қилиш;
- ҳаводаги метаннинг миқдори белгиланган чегарадан ошиб кетганда ёруғлик ва товушли сигнал бериш;
- электромагнит клапанни бошқариш.

Ишлаб чиқилган сигнализатор қурилмаси ёпиқ экологик тизимларда (уй, ошхона, гараж, ертўла, автомобиль салони турли қувватли қозонхоналар ва

газнинг тўпланишини доимий мониторинг қилиш ҳамда табиий ва суюлтирилган газнинг тўпланишидан юзага келувчи ёнғин ва портлаш хавфини йўқотиш учун мўлжалланган.

Белгиланган чегарасида концентрацияни сигнализатор сигналига таъсирини ўрганиш натижалари 7-жадвалда келтирилган.

7-жадвал.

Сигнализатор сигналини 0-5,0 % оралиғида аралашмадаги CН_4 нинг концентрациясига боғлиқлиги $n=5$, $P=0,95$)

Сигнализатор ишга тушиши керак бўлган C_{CH_4} чегараси, %.	Сигнализатор амалда ишлаб бошлаган концентрация, $(\bar{x} \pm \Delta x)$, % об.	Аниқлаш хатоси, %	
		асосий абсолют	Асосий келтирилган
0,50	0,53	0,03	0,6
1,00	0,95	0,05	1,0
2,00	2,08	0,08	1,6
2,50	2,45	0,05	1,0

Жадвалдан сигнализатор сигналини метаннинг концентрациясига мос ўзгариши тўғри чиқиқли характерга эга эканлигини кўрамыз. Ўрганилган диапазонда аниқлашнинг асосий келтирилган хато қиймати 1,6% га тенг.

Диссертациянинг **“Метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсор яратиш ва унинг метрологик кўрсаткичларини аниқлаш”** мавзусидаги тўртинчи бобида табиий газ ва метанни аниқловчи яримўтказгичли сенсорлар (ЯЎС) учун газ сезгир плёнкаларнинг золь-гель синтези қонуниятлари ўрганилган. Золь-гель технологиясида ишлатиладиган энг кенг тарқалган прекурсорлардан бири алкокси бирикмалардир. Биз ишимизда прекурсор сифатида тетрээтоксисилан (ТЭОС) дан фойдаландик. ТЭОС нинг гидролизини охиригача боради десак, бу реакцияни қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу реакциянинг мувозанат константаси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^4}{[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (8)$$

ТЭОС нинг гидролизланиши давомида, мувозанат ўнг томонга силжийди. Мувозанатни чапга силжитиш ва гидролиз реакция тезлигини секинлаштириш учун одатда ТЭОС нинг гидролизи этанол иштирокида амалга оширилади. Шу сабабли органик эритувчи сифатида алифатик спиртларни ишлатдик.

Газга сезгир бўлган плёнкаларни золь-гель синтези технологиясини оптималлаштиришда дастлабки компонентларнинг ўзаро нисбати қуйидаги оралиқларда ўзгартирилди: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{ROH} : \text{HX} = (1-4) : (1-40) : (1-45) : (0,01-0,3)$, бунда ROH спирт, HX – хлорид кислота.

Ўтказилган тажрибалар натижасида жараённи олиб боришдаги бошланғич компонентларнинг қуйидаги оптимал нисбатлари аниқланди: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{HCl} = 1 : 20 : 30 : 0,05$, бу нисбат газ сезгир плёнка ҳосил қилувчи

эритманинг юқори (450 соат) барқарорлигини таъминлайди. Силикат матричасига металл оксидларни киритиш ёнувчан газларнинг кимёвий сенсорлари учун юқори сезгир ва селектив нанокөмпозитларни олиш имконини беради. Тажрибалар давомида, ТЭОС асосидаги золда структурани шаклланиш жараёни ZnO асосидаги допант иштирокида атрофлича кўриб чиқилди. Модификацияловчи металл оксиди манбаи сифатида ZnCl₂ тузидан фойдаланилди. ТЭОС:H₂O:C₂H₅OH:HCl нинг 1:20:30:0,05 нисбатдаги аралашмасига ZnO ни SiO₂/ZnO нисбатда кўшилиши эритманинг қовушқоқлигининг ортиши ва унинг барқарорлигини пасайишига олиб келади. SiO₂ ва ZnO ни 1,0:0,1 дан 1,0:2,0 гача нисбатларида, эритмадаги допант миқдори қанча кўп бўлса, уни ишлатиш муддати шунчалик қисқарди.

Тажриба натижалари метанни аниқловчи газ сенсори учун газ сезгир материал сифатида рух ва кобальт оксиддан тайёрланган қатламдан фойдаланиш мақсадга мувофиқлигини кўрсатди. Ишлаб чиқилган сенсор ярим ўтказгичли газ сезгир материал билан қопланган платина симидан тайёрланган спиралдан иборат. Ярим ўтказгичли сенсорнинг ишлаш принципи анализ қилинадиган газ муҳитининг таркиби ўзгарганда, яримўтказгич намунасининг сезгир қатламини электрофизик хусусиятларининг ўзгаришига асосланган. Жараённинг моҳияти аниқланаётган газнинг газсезгир қавати сиртида адсорбцияланган кислород билан ўзаро таъсирига асосланган. Ушбу реакция натижада реакция маҳсулотлари плёнка сиртини нейтрал бирикма шаклида тарк этади, жараёнда ажралган электронни плёнкага қайтиши натижасида эса унинг ўтказувчанлиги ортади. Масалан:



Шундай қилиб, ярим ўтказгичли қатламнинг атмосферадаги табиий газ (CH₄) таъсирида юзага келувчи ўтказувчанлигидаги фарқи газнинг концентрацияси ҳақида маълумот беради. Концентрация таъсирида қаршиликнинг ўзгариши қайтарувчи газлар учун экспотенциаль тавсифга эга ва қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$R = KC^{-\alpha} \quad (10)$$

бунда C - анализ қилинадиган аралашмада аниқланадиган газнинг миқдори; K ва α - константа. Сенсорнинг сезгирлиги ўлчовсиз катталиқ бўлиб, сезгирлик коэффиценти S билан ифодаланади ва қуйидаги формула билан аниқланади:

$$S = R_{\text{хаво}}/R_{\text{газ}} = \sigma_{\text{гас}}/\sigma_{\text{хаво}} \quad (11)$$

бунда $\sigma_{\text{газ}}$, $R_{\text{газ}}$ - маълум концентрацияли газ таъсирида ўзгарувчи электр ўтказувчанлик ва қаршилик, $\sigma_{\text{хаво}}$, $R_{\text{хаво}}$ газсиз муҳитдаги электр ўтказувчанлик ва қаршилик. Тажрибаларда Zn ва Co оксидлари асосида тайёрланган сенсорнинг метрологик тавсифи ўрганилди. SiO₂/ZnO+ 10%CoO таркибли сенсор сигналининг 200-500⁰С оралиғида ҳароратга боғлиқлигини ўрганиш натижаларининг энг оптимал температура қиймати 375⁰С га тенгигини кўрсатди.

Тажрибаларда, ГСМ сиртида 375⁰С ҳарорат қиздирувчи қатламга бериладиган 2,1 В кучланиш таъсирида ҳосил қилинди. Шу сабабли барча

кейинги тажрибалар кучланишнинг 2,1 га тенг қийматида олиб борилди. $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%\text{CoO}$ асосидаги сенсорнинг сигнал қийматини максимал кўрсаткичига эришиш учун талаб этиладиган вақт 15 секундни ташкил қилади. Концентрациянинг 50-1000 $\text{мг}/\text{м}^3$ оралиғида сигнални метан концентрациясига боғлиқлиги тўғри чизиқли тавсифга эга. Сенсорнинг барқарорлигини ўрганиш учун тажрибалар метаннинг 0,01 ва 0,2 ҳаж % лик аралашмаларида олиб борилди. 2000 соатлик узлуксиз тажриба натижалари 8-жадвалда келтирилган бўлиб, ундан ЯЎС- CH_4 сигналининг белгиланган вақт давомида барқарор сақланишини кўрамыз.

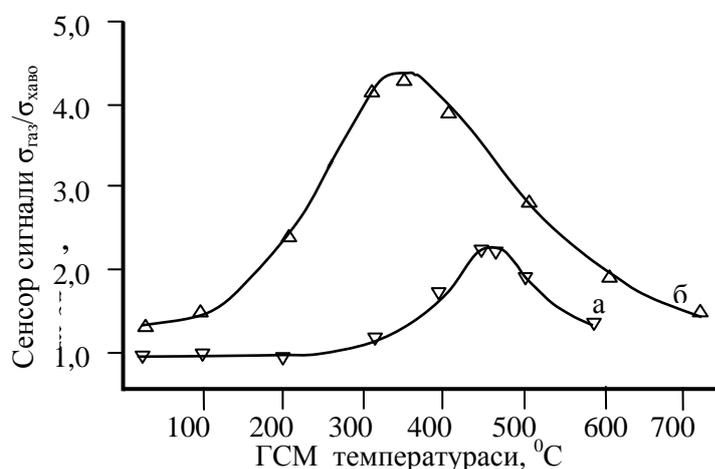
CH_4 назорат қилиш талаб этиладиган объектларда унга қўшимча равишда H_2 ва CO ҳам мавжуд. Тажрибалар давомида метанни аниқлаш учун ишлаб чиқилган сенсорларнинг селективлиги CH_4 билан бирга ички ёнув двигателлари, ва турли конструкцияли печларнинг ёниш жараёни чиқинди газларининг асосий компоненти бўлган H_2 ва CO иштирокида аниқланди.

8- жадвал

Сенсор сигналининг барқарорлигини ўрганиш натижалари (n=5, P=0,95)

№ т/н	вақт, соат	CH_4 нинг аралашмадаги миқдори, 0,01%			CH_4 нинг аралашмадаги миқдори, 0,2 %		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$\text{Sr} \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$\text{Sr} \cdot 10^2$
1	1	1,480±0,012	0,010	0,7	5,538±0,045	0,036	0,7
2	24	1,525±0,023	0,018	1,2	5,635±0,065	0,032	0,7
4	220	1,490±0,010	0,008	0,5	5,529±0,029	0,023	0,4
7	550	1,479±0,020	0,016	1,1	5,544±0,038	0,031	0,6
11	1000	1,478±0,021	0,017	1,1	5,641±0,055	0,044	0,8
13	1400	1,480±0,023	0,018	1,2	5,530±0,037	0,030	0,5
16	2000	1,491±0,015	0,012	0,8	5,525±0,032	0,026	0,5

H_2 ва CO иштирокида CH_4 ни аниқлашнинг селективлигини таъминлашда, $\text{SiO}_2\text{-ZnO}+\text{CoO}$ таркибли плёнканинг селективлигига легирловчи қўшимча миқдори ва температуранинг таъсири ўрганилди. Турли таркибли газ сезгир материалларнинг сигнални температурага боғлиқлиги 4-расмда келтирилган.

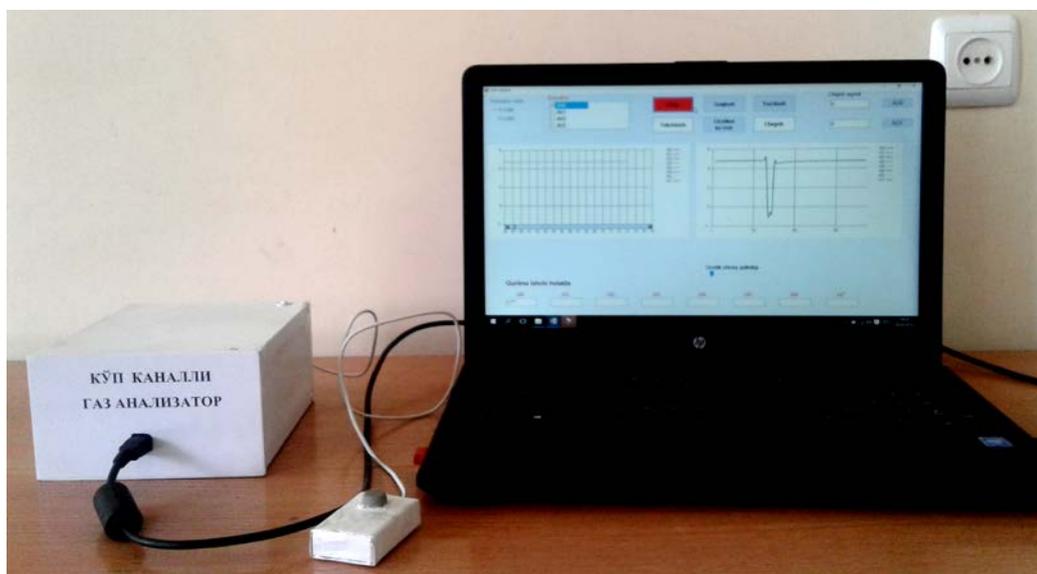


4-Расм. Турли таркибли газ сезгир материалларнинг сигнални температурага боғлиқлиги. 1- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+1\%\text{CoO}$; 2- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%\text{CoO}$. (CH_4 ни аралашмадаги миқдори 250 $\text{мг}/\text{м}^3$) $C_{\text{CH}_4}=250\text{мг}/\text{м}^3$ учун сигнални энг катта қиймати 10% CoO га мос келади.

ЯЎС-CH₄ метанга нисбатан юқори сезувчанлигини таъминловчи оптимал ҳарорат SiO₂/ZnO +1% CoO таркибли ГСМ учун 450 °С (4-расм, а), SiO₂/ZnO + 10% CoO учун эса 350 °С (4- расм, б) га тўғри келади. Ўтказилган тадқиқот натижаларига кўра, ишлаб чиқилган ЯЎС-CH₄ метрологик ва эксплуатацион тавсифи бўйича метанни узлуксиз автоматик мониторингида қўлланилиши мумкин.

Диссертациянинг “**Метаннинг мониторинги учун термokatалитик ва яримўтказгичли сенсорларга асосланган икки каналли газанализатори (ТЯГ-CH₄)**” деб номланган 5-бобида ТКС ва ЯЎС асосида метаннинг концентрациясини ўлчаш учун мўлжалланган икки каналли автоматик газ анализатори ТЯГ-CH₄ ишлаб чиқилган.

Анализаторнинг ўлчов диапазони: ЯЎС қўлланилган 1-канал учун 0-1000 мг/ м³ ва ТКС қўлланилган 2-канал учун 0-5,0% га тенг. ТЯГ-CH₄ газ анализатори (5-расм) бирламчи сенсорлар, сигнал кучайтиргичи, АЦП ва компьютердан иборат.



5-расм. Метанни аниқловчи икки каналли газ анализатор

Газ анализаторни тайёрлашда фойдаланилган селектив сенсорлар ушбу ишда таклиф этилган методикага мувофиқ ишлаб чиқилган.

Газ анализатор метаннинг ҳаводаги аралашмаларидан фойдаланилиб лаборатория ва реал шароитларда синовдан ўтказилди. Газ анализаторнинг текширилган нуқталаридаги асосий мутлақ хато қиймати қуйидаги формула ёрдамида аниқланди:

$$\Delta = A_m - A_0 \quad (12)$$

Бунда A_m -метаннинг асбоб ёрдамида аниқланган миқдори; A_0 унинг аралашмадаги ҳақиқий қиймати. Асосий келтирилган хато қиймати газ анализаторининг кўрсаткичи билан ҳақиқий қийматлари фарқини асбобнинг ўлчаш диапазони ($C_k - C_n$) нисбати билан аниқланди:

$$\gamma = A_1 - A_0 / C_k - C_n \quad (13)$$

Метанни концентрациясининг 0-1000мг/м³ ва 0-0,5% диапазонида ТЯГ-СН₄ сигналининг концентрацияга боғлиқлигини ўрганиш натижалари 9-жадвалда келтирилган.

9-жадвал

Газоанализатор ТЯГ-СН₄ сигналининг концентрацияга боғлиқлигини ўрганиш натижалари (n=5, P=0,95)

Аралашмадаги СН ₄ миқдори, мг/м ³	СН ₄ нинг аниқланган миқдори, мг/м ³			Аралашмадаги СН ₄ миқдори, ҳаж. %.	СН ₄ нинг аниқланган миқдори, ҳаж. %		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr·10 ²		$(\bar{x} \pm \Delta x)$	S	Sr·10 ²
10	11±0,3	0,24	2,2	0,10	0,97±0,02	0,02	1,7
50	48±0,9	0,72	1,5	0,50	0,45±0,06	0,05	1,1
500	510±2,0	1,61	0,3	2,50	2,56±0,16	0,13	2,5
980	973±4,8	3,86	0,4	4,90	4,95±0,21	0,17	2,4

ГОСТ 13320-81 га биноан, умумий кўшимча хатоликнинг рухсат этилган максимал қиймати рухсат этилган асосий хато чегарасининг икки баробаридан ошмаслиги керак. Барча ҳолатларда ҳарорат, намлик ва босимнинг ўзгариши натижасида юзага келувчи газ анализаторининг умумий кўшимча қиймати ±1,5 % ни ташкил этади.

Ишлаб чиқилган газ анализаторининг аниқлигини баҳолаш учун турли хил тайёр аралашмаларнинг параллел анализдан иборат бўлган тадқиқотлар ўтказилди. Ушбу тақиқот натижалари 10-жадвалда келтирилган.

10-жадвал

Ишлаб чиқилган газ анализаторларнинг қиёсий таққослаш натижалари (n= 5; P = 0,95).

Аралашмадаги СН ₄ .	Метаннинг аниқланган миқдори, % об. (мг/м ³)					
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	Sr*10 ²
ҳаж. %	1-канал ТКС			Термокондуктометрик анализатор		
0,45	0,47±0,03	1,05	2,2	0,40±0,03	0,88	1,9
2,84	2,86±0,04	1,93	0,8	2,76±0,13	2,65	1,0
4,95	4,98±0,12	3,38	0,5	4,88±0,12	3,38	0,5
мг/м ³	2-канал ЯҲС			Хроматограф «Кристалл-500»		
50	47±1,3	1,05	2,2	47±1,1	0,88	1,9
250	256±2,4	1,93	0,8	257±3,3	2,65	1,0
500	512±3,3	2,65	0,5	489±4,3	3,46	0,7
1000	991±5,2	4,18	0,4	995±5,5	4,42	0,4

Жадвалдан термокаталитик ва яримўтказгичли сенсорлар асосида ишлаб чиқилган газ анализатор термокондуктометрик ва газохроматографик анализаторларга нисбатан газ муҳитидан СН₄ нинг аниқланишини юқори аниқлик ва такрорланувчанлигини таъминлашини кўради.

Шундай қилиб, ўтказилган тадқиқотлар натижасида метаннинг (табиий газнинг) юқори эффектив анализатори ишлаб чиқилди. Анализаторнинг

ўрганилган диапазондаги аниқланган хато қиймати ва аналитик сигналнинг ўзгаришлари ушбу параметрлар учун ГОСТ 13320-81 томонидан рухсат этилган чегарасидан ошмайди.

ХУЛОСАЛАР

Олинган натижалар асосида қуйидаги хулосалар қилинган:

1. Ёнувчан моддалар (H_2 , CO ва CH_4) ни металл оксидлари иштирокида оксидланиш қонуниятларини ўрганиш давомида олинган натижалар асосида метанни терموкаталитик сенсори сезгир элементлари учун энг мақбул катализаторлар таркиби ($0,75In_2O_3-0,25Ag_2O$ ва $0,25Fe_3O_4-0,75Ni_2O_3$) тавсия этилади.

2. Газ аралашмалари компонентларига нисбатан турлича фаолликка эга бўлган катализаторлар асосида тайёрланган сезгир элементлардан фойдаланиш натижасида метанни ис гази ва водород иштирокида аниқлаш жараёнининг селективлиги таъминланади.

3. ТКС ни метаннинг аниқлаш жараёнидаги имкониятлари унинг сезгирлиги, селективлиги, аниқлашнинг хатоси, сингари кўрсаткичларини тегишли давлат стандартларига тўлиқ жавоб бериши ҳамда юқори аниқлик ва тезкорликни таъминлаши билан изоҳланади.

4. Атмосфера ҳавоси таркибидан табиий ва суюлтирилган газни мониторинги учун терموкаталитик услуб ва сигнализатор ишлаб чиқилди. Сигнализаторнинг аниқланган аналитик, метрологик ва эксплуатацион кўрсаткичлари мавжуд аналогларидан устунлиги аниқланди ва ёпиқ экологик системалар ҳавосидан табиий газни аниқлашда фойдаланишга тавсия этилади.

5. ZnO ва CoO асосида юпқа газ сезгир наноконпозицион плёнкалар ҳосил қилувчи компонентларнинг таркиби, оптимал нисбатлари ва тайёрлаш технологияси таклиф этилган. Газ сезгир қатлам, асосида CH_4 нинг юқори сезгир ва селектив яримўтказгичли сенсорлари (ЯЎС- CH_4) тайёрланди. Тайёрланган сенсорларни сигнализаторлар ва газанализаторлар таркибида ишлатилиши уларнинг табиий газни узлуксиз автоматик равишда аниқлашдаги юқори сезгирлиги, селективлиги ва сигналининг барқарорлиги билан изоҳланади.

6. Термокаталитик ва яримўтказгичли сенсорлар асосида концентрациянинг кенг оралиғида метанни (табиий газни) микро- ва макроконцентрацияларини аниқлаш усули ва икки каналли газ анализатори (ТЯГ- CH_4) ишлаб чиқилди. Турли параметрларнинг кенг диапазонида анализаторнинг аналитик ва метрологик кўрсаткичлари тегишли давлат стандартлари талабларига жавоб бериши аниқланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ PhD.28.02.2018.K.02.05 ПО ПРИСВОЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ САМАРКАНДСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

САМАРКАНДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ЭШКОБИЛОВА МАВЖУДА ЭРГАШБОВНА

**РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ
МОНИТОРИНГА МЕТАНА**

02.00.02 - Аналитическая химия

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

Самарканд – 2019

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2019.PHD К-186

Диссертация выполнена в Самаркандском государственном университете.

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:

Насимов Абдулло Муродович
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Яхшиева Зухра Зиятовна
доктор химических наук, доцент

Рахматов Худоёр Бобониёзович
кандидат химических наук

Ведущая организация:

Национальный университет Узбекистана

Защита диссертации состоится «___» _____ 2019 года в ___ часов на заседании Научного совета PhD.28.02.2018.К.02.05 при Самаркандском государственном университете (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, физико-химический корпус, 3 этаж, 305 комната. 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 № ____. С диссертацией можно ознакомиться в ИРЦ (адрес: 140104, г. Самарканд, Бульвар “Университет”, 15, ИРЦ. Тел.: (+99866) 239-11-51.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2019 года.
(реестр протокола рассылки № ___ от «___» _____ 2019 г)

Р.Нормухаматов

Зам.председатель научного совета по присуждению учёных степеней, д.т.н.,
профессор

Х.Т.Гробов

Ученый секретарь научного совета по присуждению учёных степеней, к.х.н.,
доцент

С.Д.Аранбаев

Зам.председатель научного семинара при
Научном совете по присуждению
учёных степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации.

На сегодняшний день одним из наиболее опасных видов аварий на бытовых и промышленных объектах являются взрывы метана. Нижним концентрационным пределом взрывчатости метана (НПВ) обычно принято считать 5%, а верхним пределом взрывчатости (ВПВ) - 16%. Поэтому создания химических сенсоров и сигнализаторов обеспечивающей взрыво- и пожаробезопасности бытовых и промышленных объектов имеет важное значение.

В мире особое внимание уделяется созданию экспрессных и недорогих химических сенсоров для надежного и однозначного контроля утечек и скоплений природного газа. Анализ развития газовых сенсоров в промышленно развитых странах показал, что для предотвращения взрывоопасности наиболее надежным является использование термokatалитических и полупроводниковых сенсоров. С развитием транспорта, энергетики и нефте-газовой промышленности в глобальных масштабах ужесточаются требования к обеспечению взрывобезопасности производственных и бытовых объектов. Данное обстоятельство обуславливает актуальность проведения теоретических и практических исследований, направленных на разработку экспрессных, чувствительных и селективных сенсоров, обеспечивающих надежный контроль взрывоопасности газовых смесей замкнутых экологических систем.

С ростом добычи и использования газа в Республике достигнуто определенные научные результаты при разработке экспрессных методов и надежных сенсоров и сигнализаторов предназначенного для обнаружения утечек и скоплений метана в атмосферном воздухе промышленных и бытовых объектов. В стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан¹ намечены важные задачи: «производство продукции с высокой добавленной стоимостью на основе глубокой переработки местного сырья, разработка новых видов продукции и технологий на этой основе, обеспечить конкурентоспособность отечественных товаров на внутреннем и внешнем рынках». При этом важную роль играет обеспечение пожаро и взрывобезопасности промышленных предприятий, транспорта и объектов ЖКХ.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по стабильному обеспечению отраслей экономики страны востребованными видами продукции и сырья» и ПП-3983 от 25 октября 2018 года «О мерах по ускоренному развитию химической промышленности Республики Узбекистан», а также другими нормативно - правовыми документами, принятыми в данной сфере.

¹Указ Президента Республики Узбекистан УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

Связь исследования с основными приоритетными направлениями развития науки и технологии республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики VII «Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Во всех развитых странах мира проводятся систематические исследования, направленные на разработку методов и сенсоров контроля токсичных пожаро- и взрывоопасных газов. Особое внимание уделено созданию экспрессных и чувствительных сенсоров, обеспечивающих надежный контроль взрывоопасности газовых смесей замкнутых экологических систем. В частности, зарубежные исследователи Sheikh A., Prabir K., Persaud K., Dodd G., Routkevitch D., Mardilovich P., Govyadinov A., Chang J.F., Stamataki M., Calestani D., Zha M., Mosca R., Corcoran P., Shurmer H.V., Gardner J.W. и многие другие занимались разработкой методов и сенсоров контроля состава смеси газов. Такими учеными стран СНГ, как Щербань А.Н., Фурман Н.И., Карпов Е.Ф., Голинько В.И., Рязанов А.В., Молодечкин М.О., Сысоев В.В., Зюрюкин Ю.А., Лашков А.В., Доброхотов В.В. проводились фундаментальные исследования, посвященные созданию методов и сенсоров контроля объектов окружающей среды, в том числе термokatалитических сенсоров горючих газов и паров.

Ученые Узбекистана, в том числе Т.К. Хамракулов, Н.С. Закиров, Р.Х. Джиянбаева, А.М. Геворгян, А.М. Насимов, З.А. Сманова и другие, внесли большой вклад своими исследованиями в решение проблемы разработки методов и сенсоров контроля объектов окружающей среды.

С внедрением новых технологий и развитием аналитического контроля повышаются требования к чувствительности и селективности методов определения веществ. Перспективным современным направлением развития сенсоров для анализа концентрации горючих взрывоопасных и токсичных газов является использование полупроводниковых и термokatалитических сенсоров. Учитывая вышеизложенное, разработка новых высокоэффективных термokatалитических и полупроводниковых сенсоров определения метана обеспечивают пожара взрывобезопасности в промышленных и бытовых объектах и автотранспорте.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов, выполняемых в Самаркандском госуниверситете по теме ИДТ-12-07 «Разработка физико-химических основ и технологии синтеза гибридных органо-неорганических газочувствительных наноматериалов для химических сенсоров нового поколения» (2012-2014 гг.) и ОТ-Ф7-84 «Кимёвий сенсорларнинг янги авлоди учун газ сезгир материаллар синтези назарий асосларини тадқиқ этиш» (2016-2020 й.).

Целью исследования является разработка чувствительных, селективных химических сенсоров метана и создания на их основе высокоэффективных сигнализаторов и газоанализаторов природного газа.

Задачи исследования: изучение закономерности окисления горючих веществ и разработка состава катализатора селективного терокаталитического сенсора метана;

подбор оптимальных условий, обеспечивающих стабильность, селективность и высокую чувствительность термокаталитического определения взрывоопасных концентраций природного газа в атмосферном воздухе замкнутых экологических систем;

создание чувствительных и экспрессных методов и надежных сигнализаторов предназначенных для обнаружения утечек и скоплений метана в атмосферном воздухе промышленных и бытовых объектов;

изучение закономерности золь-гель синтеза газочувствительных нанокompозитных материалов и создание на их основе чувствительного полупроводникового сенсора метана;

с применением полупроводникового и термокаталитического сенсора создание двухканального газоанализатора метана для непрерывного определения природного газа в воздухе и технологических газах;

определение метрологических и аналитических характеристик анализатора метана;

проведение лабораторных испытаний и применение в производственных условиях разработанных сенсоров.

Объектами исследования являются каталитически активные оксиды металлов, природный газ, пропано - бутановая смесь, отходящие газы топочных установок, метан и стандартные газовые смеси.

Предметом исследования является химизм процессов окисления горючих веществ, закономерности золь-гель синтеза газочувствительных наноматериалов и аналитические параметры селективных термокаталитических и полупроводниковых сенсоров метана.

Методы исследования. Газовая хроматография, ИК спектроскопия, дифференциальный термический анализ, потенциометрия, фотоколориметрия, кондуктометрия, вискозиметрия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые подобран состав и соотношение катализаторов ($0,75\text{In}_2\text{O}_3$ - $0,25\text{Ag}_2\text{O}$ и $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) рабочего и сравнительного элемента термокаталитического сенсора метана;

впервые методом золь-гель технологии на основе ZnO и CoO проведен целенаправленный синтез газочувствительного материала (ГЧМ) для полупроводникового сенсора CH_4 .

с использованием ГЧМ на основе $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+\text{CoO}$ установлено понижение температурного порога чувствительности и увеличение избирательности полупроводниковых сенсоров по природному газу;

разработан двухканальный анализатор, основанный на использовании термокаталитического и полупроводникового сенсора, обеспечивающего определение метана в широком диапазоне его концентраций;

-выявлено влияние различных факторов на метрологические, эксплуатационные и другие параметры полупроводниковых сенсоров CH_4 на основе $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+\text{CoO}$.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

разработан состав катализатора чувствительных элементов и конструкция термокаталитического сенсора, обеспечивающий селективный контроль взрывоопасной концентрации природного газа из состава атмосферного воздуха объектов производственных и жилищно - коммунальных хозяйств;

установлен оптимальный температурно-временной режим, состав исходных компонентов золь-гель синтеза и возможности получения высокочувствительных ГЧМ для селективного полупроводникового сенсора CH_4 ;

разработанные селективные сенсоры предложены для использования в составе сигнализатора и двухканального анализатора метана.

Достоверность полученных результатов доказана такими современными физико-химическими методами, как кондуктометрия, потенциометрия, газовая хроматография, фотоколориметрия, микроскопические и дифференциальные термические методы анализа. Выводы сделаны на основе экспериментальных результатов, обработанных методами математической статистики.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в нахождении селективных катализаторов и оптимальных условий для термокаталитических сенсоров метана; формирование селективных газочувствительных наноконструкций на основе оксида Zn с помощью золь-гель процесса и создание селективных полупроводниковых сенсоров метана и природного газа на их основе.

Практическая значимость работы заключается в повышении экспрессности и снижении предела обнаружения метана из состава атмосферного воздуха производственных и бытовых помещений. Созданные сенсоры в составе сигнализаторов и автоматических анализаторов найдут широкое применение при решении важных социальных, экологических и экономических проблем контроля объектов окружающей среды, безопасного функционирования ряда взрывоопасных производств.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов научного исследования по разработке химических сенсоров мониторинга метана из состава атмосферного воздуха:

полупроводниковые сенсоры и, разработанный на их основе, автоматический газоанализатор внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» №605/GK-19-04 от 29 апреля 2019 года). В результате за счет использования высокоселективного и чувствительного сенсора и отсутствия необходимости отбора и предварительной подготовки пробы достигается высокая экспрессность и точность контроля.

Разработанный термокаталитические сенсоры и сигнализатор контроля утечки и накопления метана внедрены в практику аналитической лаборатории ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» (справка ООО «Мубарекский газоперерабатывающий завод» 682/GK-19-05 от 22 мая 2019 года). Разработанный сенсоры в составе сигнализатора контроля утечки и накопления метана, позволили предотвращать пожаро- и взрывоопасные ситуации в производственных условиях. При этом разработанный термокаталитический сигнализатор характеризуется высокой экспрессностью и селективностью.

Апробация результатов исследования. Результаты настоящего исследования доложены и обсуждены на 11 научно-практических конференциях, в том числе 3–международных и 8-республиканских.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ; из них 4 в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией республики к опубликованию основных результатов диссертаций (PhD), в том числе 3 статей в республиканских и 1 статья в международном изданиях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 116 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задача исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагается научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе **«Методы и приборы для определения метана из состава газоздушных смесей»** проанализированы и систематизированы исследования в области современных оптических, электрохимических, термокондуктометрических, термокаталитических и полупроводниковых методов и приборов определения горючих газов. Особое внимание уделено термокаталитическим и полупроводниковым методам и сенсорам контроля метана и природного газа. Анализ литературных данных позволил обосновать цели, задачи и выбор объектов исследования настоящей работы.

Во второй главе диссертации **«Разработка и исследование метрологических характеристик селективного термокаталитического сенсора метана (природного газа)»** приведены результаты приготовления и аттестации стандартных газовых смесей H_2 , CO , CH_4 и природного газа с воздухом. Используемые в работе газо-воздушные смеси были приготовлены манометрическим методом.

метрическим методом, согласно стандарта СЭВ 4981-86 (группа В 19). Он заключается в постепенной дозировке в баллон отдельных компонентов газа. Содержание компонента в газовой смеси (X_i) в процентах вычисляют по формуле:

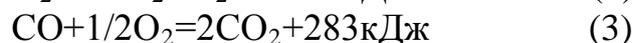
$$X_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \cdot 100 = \frac{P_i}{P} \cdot 100 \quad (1)$$

где P_i - парциальное давление 1-го компонента; P - общее давление смеси. Дополнительное более точное определение содержания метана в смеси, осуществлялось газохроматографическим методом.

В научной литературе и практике традиционно считалось, что широко используемые термохимические сенсоры (ТКС) не обеспечивают селективность определения отдельных компонентов смеси газов. Поэтому, проблема обеспечения селективности ТКС является актуальной. Одним из возможных приемов обеспечения селективности ТКС является использование чувствительных элементов (ЧЭ), содержащих катализаторы, обладающие различной активностью к компонентам газовой смеси. В связи с этим, главной задачей при разработке селективного ТКС CH_4 является подбор каталитических систем ЧЭ.

С целью разработки чувствительного и селективного ТКС для определения CH_4 (метанового, природного) газа изучались закономерности окисления H_2 , CO и CH_4 на различных катализаторах. Контроль за степенью окисления горючего компонента осуществлялся снятием хроматограммы смеси до и после прохождения газа через слой катализатора.

В ходе экспериментов в интервале температур 100-350 °С изучались каталитические характеристики ряда индивидуальных и бинарных оксидов металлов: Ga, In, Ag, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu и Zn. В присутствии катализаторов окисление H_2 , CO и CH_4 происходит, в основном, с точки зрения термодинамики по наиболее выгодному направлению с образованием углекислого газа и водяного пара:



Эти реакции сопровождается большим тепловым эффектом и практически необратим. Из результатов проведенных экспериментов следует, что к числу наиболее активных катализаторов окисления CH_4 и природного газа относятся Ag_2O и In_2O_3 . При температуре 200 °С в присутствии Ag_2O и In_2O_3 превращение природного газа составляет 86 и 98 %. Дальнейшее исследование селективности смеси бинарных оксидов свидетельствует о возможности использования 0,75 In_2O_3 -0,25 Ag_2O и 0,25 Fe_3O_4 -0,75 Ni_2O_3 в качестве катализатора измерительного и сравнительного ЧЭ селективного ТКС для определения CH_4 (природного газа) в присутствии H_2 и CO , которые часто встречаются с природным газом в атмосферном воздухе шахт, технологических

газах, выхлопных газах автотранспорта и др. Принцип работы ТКС заключается в беспламенном сжигании CH_4 на поверхности катализатора и измерении количества выделившегося при этом тепла. ТКС CH_4 , состоит из двух ЧЭ и двух постоянных резисторов. Фотография (а) и схема включения (б) чувствительных элементов разработанного ТКС CH_4 приведена на рис. 1.

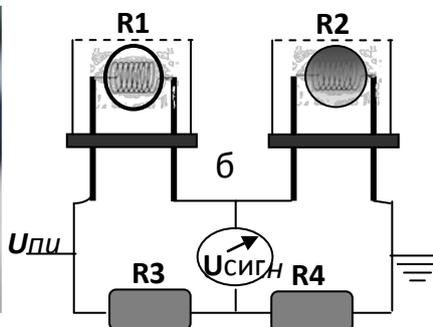
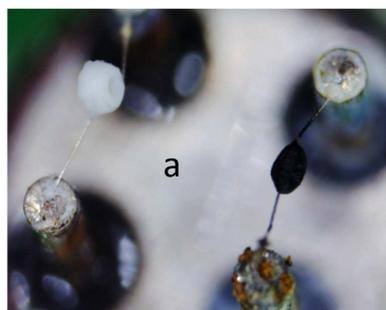


Рис.1. Фотография (а) и схема включения (б) чувствительных элементов термокаталитического сенсора метана (слева–сравнительный ЧЭ, справа–измерительный ЧЭ).

При воздействии молекул CH_4 на поверхности катализатора измерительного элемента происходит его окисление в соответствии с уравнением (3). При выделении тепла, происходит изменение сопротивления R спирали, величина которого определяется по формуле:

$$R = R_0(1 + \alpha \Delta T) \quad (5)$$

где R_0 – сопротивление спирали при $T = 25^\circ\text{C}$; α – температурный коэффициент сопротивления платиновой проволоки, ΔT – изменение температуры спирали. Скорость реакции окисления CH_4 (W , моль/с) в кинетической области обычно представляют как функцию объемно-молярных концентраций CH_4 (C_{CH_4}) и O_2 (C_{O_2}).

$$W = kF_3 f(C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}) \quad (6)$$

где k - константа скорости, с^{-1} ; F_3 - активная поверхность, м^2 . Окисление CH_4 при этом сопровождается одновременной адсорбцией O_2 и CH_4 поверхностью катализатора, а на скорость реакции влияет концентрация CH_4 и O_2 . Следует также отметить, что при концентрации CH_4 свыше 9% лимитирующим компонентом в смеси, определяющим скорость реакции, становится окислитель – O_2 воздуха. Используя разработанные катализаторы ($0,75\text{In}_2\text{O}_3 - 0,25\text{Ag}_2\text{O}$ и $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4 - 0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$), нами был изготовлен ТКС, обеспечивающий селективное определение CH_4 в присутствии CO и H_2 (рис. 2).

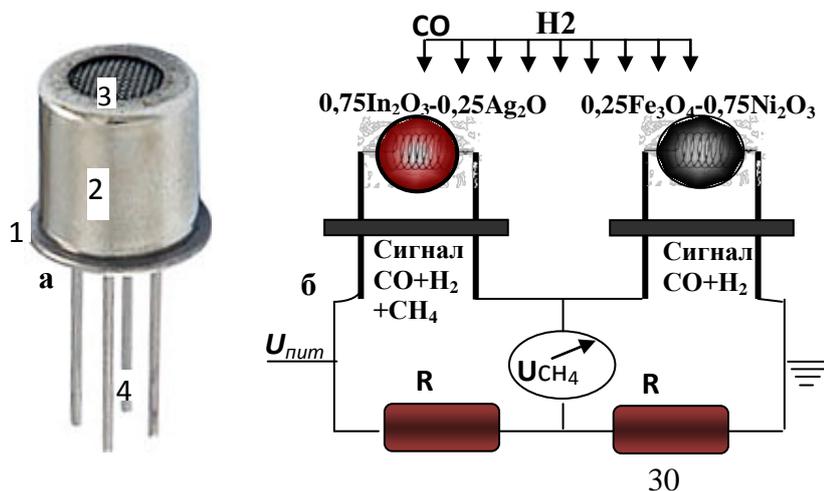


Рис.2. Фотография (а) и схема (б) селективного термокаталитического сенсора метана (1-корпус, 2-защитный колпачок, 3-пористая титановая сетка, 4-металлические стойки)

Выходной сигнал измерительного чувствительного элемента (ИЧЭ) сенсора (катализатор: $0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$) пропорционален суммарной концентрации горючих газов (H_2 , CO , CH_4), выходной сигнал сравнительного чувствительного элемента (СЧЭ) пропорционален концентрации смеси CO и H_2 без селективного определяемого компонента (CH_4), а разность сигналов первого и второго элементов пропорциональна концентрации CH_4 .

Испытания разработанных сенсоров включали в себя специальные эксперименты, связанные с подбором оптимального значения напряжения питания, установлением динамических, градуировочных и других характеристик сенсора, а также с выявлением степени его селективности и стабильности.

Наиболее высокий сигнал сенсора по CH_4 наблюдается при напряжении питания 2,6 В. Сравнение значения сигналов сенсора по CH_4 и по природному газу показали, что питание обеспечивающее наиболее высокий сигнал ТКС в идентичных условия для природного газа (2,8-3,0 В) выше, чем для метана (2,6 В).

У разработанного сенсора время начала реагирования ($t_{0,1}$) 3-4 с, постоянное времени ($t_{0,63}$) не более 9 с, время установления показаний ($t_{0,9}$) 13 с и полное время выхода аналитического сигнала (t_p) сенсора в пределах 17-18 с, что еще раз подтверждает возможность применения разработанных сенсоров для экспрессного контроля содержания природного газа. Зависимость сигнала сенсора от концентрации метана в изученном диапазоне концентраций (от 0,1 до 5,0 % об.) имеет прямолинейный характер (таблице 1).

Таблица 1.

Зависимость сигнала ТКС от C_{CH_4} в газовой смеси

C_{CH_4} , %об	Сигнал сенсора, мВ		
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
0,1	6,2±0,1	0,08	1,3
1,0	63,0±0,3	0,24	0,4
2,0	127,0±0,9	0,72	0,6
3,0	186,1±1,7	1,37	0,7
4,0	256,4±3,2	2,58	1,0
5,0	323,3±2,8	2,25	0,7

Результаты эксперимента свидетельствуют об идентичности характера зависимости сигнала разработанного ТКС от концентрации CH_4 и природного газа. Это подтверждает возможность использования разработанного ТКС для контроля взрывоопасных концентраций (в интервале 0-5,0 % об) природного газа в атмосферном воздухе бытовых и промышленных помещений и в салоне транспортных средств.

В экспериментах использовались два вида сенсора. ТКС-1 – сенсор, содержащий катализатор на измерительном и компенсационном элементе и

ТКС-2 – сенсор, содержащий катализатор только на измерительном элементе (табл.2)

Таблица 2.

Результаты изучения селективности сенсоров с катализатором (ТКС-1) и без катализатора компенсационного элемента (ТКС-2). (n=5, P=0,95)

Содержание компонента в смеси, % об.	Сигнал сенсора, мВ			
	ТКС -1 катализатор ИЧЭ: 0,75In ₂ O ₃ -0,25Ag ₂ O; КЧЭ: 0,25Fe ₃ O ₄ -0,75Ni ₂ O ₃		ТКС-2 катализатор ИЧЭ: 0,75In ₂ O ₃ -0,25Ag ₂ O;	
	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr · 10 ²	$\bar{x} \pm \Delta x$	Sr · 10 ²
1,0 H ₂	2,6±0,1	3,1	103,9±0,6	0,6
1,0 CO	0,6±0,1	1,3	29,1±0,2	0,6
1,0 CH ₄	95,6±0,3	0,3	97,0±0,7	0,2
1,0CH ₄ +1,0 H ₂	97,1±0,4	0,3	195,3±0,4	0,9
1,0CH ₄ +1,0 CO	96,9±0,3	0,2	115,4±1,3	1,1
1,0CH ₄ +1,0H ₂ +1,0CO	98,1±0,7	0,6	227,9±3,1	0,6

Как следует из результатов (табл.2.) ТКС-1 практически не чувствует H₂ и CO в изученном диапазоне концентраций. Сигнал сенсора по CH₄ при одинаковых условиях (1 %-ных смесях H₂, CO и CH₄) на 36,8 раза больше, чем сигнал по H₂ и 159,3 раза больше, чем сигнал CO.

В отличие от ТКС-1 сенсор без катализатора компенсационного чувствительного элемента (ТКС-2) является чувствительным к H₂ и CO. Сигнал данного сенсора 1% ному H₂, CO и CH₄ соответственно равно 103,9 мВ, 29,1 мВ и 97,0 мВ. Следовательно, ТКС-1 в отличие от ТКС-2 характеризуется высокой селективностью.

Погрешность определения сенсоров за счет не измеряемых компонентов не превышает 2,0%. Проверка стабильности работы сенсора CH₄ во времени проводилась в течение 1000 часовой работы при концентрации природного газа -1,00 % об в воздухе. Как показали опыты, сигнал сенсора в течение регламентированного интервала времени сохраняется стабильно. Результаты проверки диапазона измерений и основной погрешности сенсора с пределами измерений 0-5,0 % об. представлены в таблице 3.

Таблица 3.

Результаты определения погрешности ТКС-CH₄ (диапазон 0-5,00% об.)

C _{CH₄} в смеси, % об.	Найд. CH ₄ , % об.	Осн. абс. погр.(Δ)	Осн. прив. погр.(γ)
0,51	0,52	0,01	0,2
2,55	2,51	0,04	0,8
4,74	4,81	0,07	1,4

В изученном интервале зависимость сигнала от концентрации имеет прямо пропорциональный характер и основная приведенная погрешность

сенсора с диапазоном 0-5,0 % об., составила соответственно 0,2 - 1,4 % (табл. 3). Дополнительная погрешность сенсора, обусловленная изменением температуры не превышает 2% (табл.4).

Таблица 4.

Дополнительной погрешности ($\gamma_{\text{доп}}$) ТКС в интервале температура от -10 до +40 °С (n=5, P=0,95),

Температура, °С	$\gamma_{\text{доп}}$ при C_{CH_4} :			$\gamma_{\text{доп}}$ по ГОСТу*
	0,5%	2,5%	5,0%	
-10	0,4	3,0	2,0	5,0
0	0,2	2,0	2,0	5,0
+10	0,7	1,0	0,7	5,0
+20	0,6	0,3	2,0	5,0
+30	0,5	0,3	0,4	5,0
+40	0,2	0,3	0,7	5,0

* ГОСТу13320-81

Суммарная дополнительная погрешность ТКС-CH₄ за счёт изменения температуры (-10 - +40 °С), давления (600-800 мм рт. ст.) и влажности (40-95%) составляла ±3,5 %. Проведенные исследования показали, что разработанный нами термокаталитический сенсор метана ТКС - CH₄ по метрологическим и некоторым другим характеристикам вполне удовлетворяет требованиям ГОСТа для данного класса приборов.

Результаты сравнительных исследований предложенное нами (сенсор-1) и ранее известных-серийно-выпускаемых (сенсор-2) сенсоров приведены в таблице 5.

Таблица 5

Результаты сравнительных оценок, разработанных сенсоров.

Содержание в смеси	Сигнал сенсора, мВ	
	Сенсор-1	Сенсор-2
C_{CH_4} 1%+возд	97,0	73,0
C_{CO} 1%+возд.	0,6	55,7
C_{H_2} 1%+возд.	2,1	66,6
Коэффициент селективности:		
по CO	46,2	1,3
по H ₂	161,7	1,1

Как следует из приведенных данных, предлагаемый ТКС по селективности намного превосходит серийно выпускаемого сенсора. В ходе экспериментов также было изучено сравнительные характеристики разработанных селективных термокаталитических сенсоров за период 1990-2019 гг в лаборатории газового анализа СамГУ. Результаты экспериментов приведены в таблице 6. Как следует из приведенных данных, разработанный ТКС-1, изготовленный с использованием золь-гель технологии на основе катализатора: 75%In₂O₃+ 25%AgO и 25%Fe₃O₄+75% Ni₂O₃ более чувствителен, чем ранее разработанные аналоги (ТКС-2 и Т%КС-3). Таким образом подобран

катализатор ($0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ и $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) для селективного и высокочувствительного сенсора метана.

Таблица 6

Сравнение основных параметров селективных термокаталитических сенсоров метана разработанных в лаборатории газового анализа СамГУ за период 1990-2019 гг.

Параметр	ТКС-1.	ТКС-2.	ТКС-3.
Состав катализатора ИЧЭ и СЧЭ	$75\%\text{In}_2\text{O}_3+25\%\text{Ag}_2\text{O}$ и $25\%\text{Fe}_3\text{O}_4+75\%\text{Ni}_2\text{O}_3$	$\text{Pt-CoO-MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Pt-NiO/Al}_2\text{O}_3$	$\text{Co}_3\text{O}_4+1\%$ и Pt и $\text{Co}_3\text{O}_4+\text{MoO}_3$
Способ получения катализатора	Золь-гель технология	Осаждения	Осаждения
Конструкция сенсора	Двухкамерная	Однокамерная	Двух камерная
Чувствительность по CH_4 , мВ/%	97,0	29,0	44,0
Экспресс-тест, $t_{0,9}$ с. не более	13	12	19
Основная погрешность, %	1,6	1,5	1,6
Напряжение питания, мВ	2,6	3,2	3,7

С использованием подобранных катализаторов разработаны селективные ТКС природного газа. В широком интервале параметров изучено влияние различных параметров и установлены оптимальные условия, обеспечивающие наиболее высокий сигнал ТКС.

В третьей главе «**Разработка и изучение параметров бытового сигнализатора метана (природного газа)**» изучены метрологические параметры разработанного сигнализатора газа (рис. 4), который благодаря применению селективного ТКС обеспечивает высокую надежность контроля утечки и накопления природного газа в замкнутых экологических системах.



Рис.-3. Внешний вид термокаталитического сигнализатора. Стационарный бытовой сигнализатор предназначен для непрерывного автоматического контроля содержания CH_4 и природного газа в воздухе закрытых промышленных и коммунально-бытовых помещений и выдачи сигнализации о превышении установленных значений объемной доли горючих газов. Зависимости сигнала сигнализатора от концентрации при заданных значениях последнего приведены в таблице 7.

Сигнализатор обеспечивает выполнение следующих функций: – автоматический непрерывный контроль содержания метана в воздухе; – выдачу световой и звуковой сигнализации при превышении порогового уровня метана в воздухе; -управляет электромагнитным клапаном.

Таблица 7

Зависимость сигнала сигнализатора от C_{CH_4} в смеси (диапазон измерения 0-5,0 % об. $n=5$, $P=0,95$)

Заданное значение концентрации CH_4 в при боре, %об	Концентрация, при которой Срабатывает сигнализатор, $(\bar{x} \pm \Delta x)$, % об.	Основной погрешности сигнализации	
		Абсолютной,	приведенной
0,50	0,53	0,03	0,6
1,00	0,95	0,05	1,0
2,00	2,08	0,08	1,6
2,50	2,45	0,05	1,0

Суммарная дополнительная погрешность сигнализатора в диапазоне изменения температур 0-50 °С, давления 600-760 атм и влажности воздуха 40-95 % составляла $\pm 2,1$ %. Проведенные исследования показали, что разработанный нами термокаталитический сигнализатор метана вполне удовлетворяет требованиям ГОСТа для данного класса приборов. Сигнализатор имеет управляющий сигнал для подключения электромагнитного клапана и может работать в составе информационной сети.

Разработанный сигнализатор предназначен для непрерывного автоматического контроля скоплений газа в замкнутых экологических системах: жилых домах, кухнях, гаражах, подвальных помещениях, салонах автомобилей, помещениях котельных различной мощности и обеспечения пожаро-взрывобезопасности при использовании природного и сжиженного газа..

В четвертой главе «**Разработка и изучение, метрологические характеристики полупроводникового сенсора метана**» Изучены закономерности золь-гель синтеза газочувствительных пленок для полупроводниковых сенсоров природного газа и метана. Одним из наиболее распространенных прекурсоров, особенно часто применяемых в золь-гель технологии, является алкоксисоединения. Нами в работе в качестве прекурсора использован тетроэтоксисилан (ТЭСО). В предельном случае, если предположить, что реакция гидролиза ТЭОС идет до конца, ее можно выразить следующим образом:



Константа равновесия этой реакции вычисляется по следующей формуле:

$$K = \frac{[H_4SiO_4] \cdot [C_2H_5OH]^4}{[(C_2H_5O)_4Si] \cdot [H_2O]^4} \quad (8)$$

По мере протекания гидролиза ТЭОС равновесие сильно смещается вправо. Для сдвига равновесия влево и замедления скорости реакции гидролиза ТЭОС обычно осуществляются в присутствии этанола. В связи с этим, в качестве органического растворителя использовали алифатические спирты. При оптимизации технологии золь-гель синтеза газочувствительных пленок мольные соотношения исходных компонентов варьировались в следующих интервалах: $Si(OC_2H_5)_4:H_2O: ROH:NH = (1-4):(1-40):(1-45):(0,01-0,3)$, где ROH – спирт, NH – кислота. В результате экспериментов

установлено оптимальное соотношение: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl}=1:20:30:0,05$, которое обеспечивает высокую устойчивость (450 час) пленкообразующего раствора.

Введение к силикатную матрицу оксидов металлов позволяет получать высокочувствительные и селективные газочувствительные нанокompозиты для химических сенсоров горючих газов. В ходе экспериментов подробно рассмотрены процессы структурообразования в золях на основе ТЭОС в присутствии допанта на основе ZnO. В качестве источника модифицирующего оксида металла были использованы хлорид цинка (ZnCl_2). Добавки ZnO к раствору ТЭОС: $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HCl} = 1:20:30:0,05$ (при соотношении $\text{SiO}_2/\text{ZnO} = 2$) приводят к увеличению его вязкости и уменьшению срока стабильности. В диапазоне соотношений $\text{SiO}_2:\text{ZnO}$ от 1,0:0,1 до 1,0:2,0 (в молях), чем больше количество допанта в растворе, тем меньше срок его использования.

В результате проведенных экспериментов установлено, что в качестве газочувствительного полупроводникового слоя для детектирования метана целесообразно использование оксида цинка и кобальта. Разработанные полупроводниковые сенсоры метана представляют собой спираль, изготовленную из остеклованного платинового микропровода, покрытую полупроводниковым газочувствительным материалом на основе оксидов цинка и кобальта. Принцип действия разработанных полупроводниковых сенсоров метана основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя полупроводникового образца при изменении состава анализируемой газовой среды. При всем многообразии возможных вариантов сущностью обратимого процесса детектирования является взаимодействие газа-реагента с кислородом, адсорбированным на поверхности. В результате наблюдается обратный переход электрона в зону проводимости при уходе с поверхности продуктов реакции в нейтральном виде. Например:



Таким образом, различие проводимостей полупроводникового резистивного слоя в отсутствии и при наличии газа реагента (CH_4) в окружающей атмосфере несет информацию о концентрации детектируемого газа.

Соответствующая зависимость для восстанавливающих газов носит экспоненциальный характер и описывается уравнением:

$$R = KC^{-\alpha} \quad (10)$$

где C - содержание определяемого газа в анализируемой смеси, а K и α - константы. Часто чувствительность сенсора выражается безразмерным коэффициентом чувствительности (откликом сенсора) S и определяется по формуле:

$$S = R_{\text{возд}}/R_{\text{газ}} = \sigma_{\text{газ}}/\sigma_{\text{возд}} \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{газ}}$, $R_{\text{газ}}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки при воздействии газа заданной концентрации; $\sigma_{\text{возд}}$, $R_{\text{возд}}$ - электрическая проводимость и сопротивление пленки в воздухе при отсутствии газа (соответствует величине проводимости пленки при нулевой концентрации газа).

В ходе экспериментов были исследованы метрологические характеристики сенсоров метана с чувствительными элементами, выполненными на основе оксидов цинка и кобальта. Целью проведения экспериментов было определение температурной зависимости чувствительности, времени отклика и времени восстановления образца, чувствительности к детектируемому газу..

В результате экспериментальных исследований зависимости сигнала сенсора на основе $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%\text{CoO}$ в диапазоне температур 200 - 500 °С установлено, что оптимальная рабочая температура ППС- CH_4 обеспечивающая наиболее высокий сигнал по метану соответствует 375 °С. Специальными опытами установлено, что температура 375 °С на поверхности ГЧМ обеспечивается напряжением питания нагревателя 2,1 В. Минимальное время отклика сенсора на основе $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%\text{CoO}$ составляет 15с, время восстановления показания данного сенсора 23 с, что подтверждает возможность экспрессного определения метана с использованием ГЧМ на основе оксидов цинка и кобальта. В диапазоне концентраций метана от 50 до 1000 мг/м³ зависимость сигнала от концентрации метана в смеси имеет прямолинейный характер. Опыты проводились при нормальных условиях 740±20 мм.рт.ст. В экспериментах по изучению стабильности работы сенсора использовали ППС с содержанием метана 0,01 и 0,2 %об. Результаты 2000-часового эксперимента представлены в таблице 8.

Таблица 8.

Результаты определения стабильности сигнала при непрерывной работе ППС- CH_4 (n=5, P=0,95)

№ п/п	Время, час	Содерж-ие CH_4 в смеси, 0,01%			Содерж-ие CH_4 в смеси, 0,2 %		
		$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
1	1	1,480±0,012	0,010	0,7	5,538±0,045	0,036	0,7
2	24	1,525±0,023	0,018	1,2	5,635±0,065	0,032	0,7
4	220	1,490±0,010	0,008	0,5	5,529±0,029	0,023	0,4
7	550	1,479±0,020	0,016	1,1	5,544±0,038	0,031	0,6
11	1000	1,478±0,021	0,017	1,1	5,641±0,055	0,044	0,8
13	1400	1,480±0,023	0,018	1,2	5,530±0,037	0,030	0,5
16	2000	1,491±0,015	0,012	0,8	5,525±0,032	0,026	0,5

Из результатов экспериментов (табл.8) следует, что выходной сигнал ППС- CH_4 в течение регламентированного времени остаётся стабильно постоянным.

В объектах, где требуется контроль содержания метана помимо CH_4 , содержится также водород и оксид углерода. В ходе опытов селективность работы разработанных сенсоров по метану определялась в присутствии H_2 и CO , которые являются наряду с метаном основными компонентами выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания, газообразных выбросов отопительных систем, промышленных и производственных предприятий, а также атмосферного воздуха шахт, рудников, газозаправочных станций и др. объектов.

С целью обеспечения селективности определения метана в присутствии водорода и оксида углерода исследовано влияние температуры и легирования газочувствительного слоя на основе $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ оксидом кобальта на сенсорные свойства и электропроводность полупроводниковых пленок $\text{SiO}_2\text{-ZnO+CoO}$. В первую очередь для выявления такой возможности необходимы исследования перекрестной чувствительности. Из возможных газовых примесей перекрестную чувствительность изучали для CH_4 , H_2 и CO .

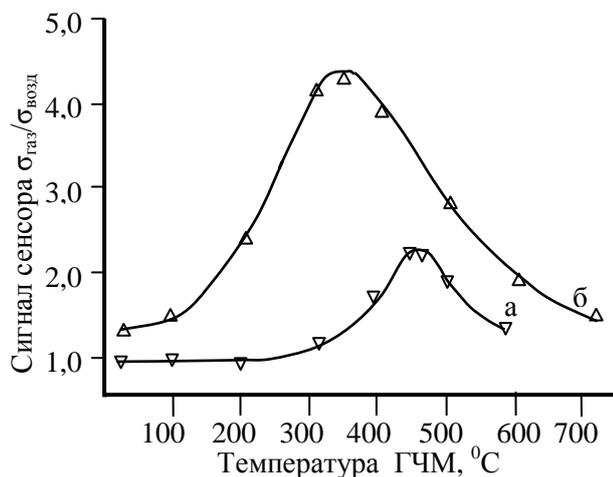


Рис.4. Температурные зависимости сигнала полупроводникового сенсора от состава газочувствительного материала: 1- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+1\%$ CoO; 2- $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%$ CoO. (Содержание CH_4 в смеси $250\text{мг}/\text{м}^3$)

Температура, обеспечивающая максимальные значения сигнала, зависит от содержания CoO в ГЧМ. Наиболее высокий сигнал при $C_{\text{CH}_4}=250\text{мг}/\text{м}^3$ на-

Было установлено, что оптимальная температура ППС- CH_4 , обеспечивающая его высокую чувствительность по метану, соответствует 350°C для $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+10\%\text{CoO}$, 450°C для $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+1\%\text{CoO}$ (рис. 4).

На основе проведенного исследования можно заключить, что разработанный ППС- CH_4 обладает лучшими метрологическими и эксплуатационными характеристиками и вполне пригоден для непрерывного автоматического контроля содержания метана.

В пятой главе «Газоанализатор для мониторинга метана на основе термokatалитических и полупроводниковых сенсоров (ТПГ- CH_4)» на основе разработанных ТКС и ППС был изготовлен двухканальный автоматический газоанализатор «ТПГ- CH_4 », предназначенный для измерения концентрации метана в газовых пробах.

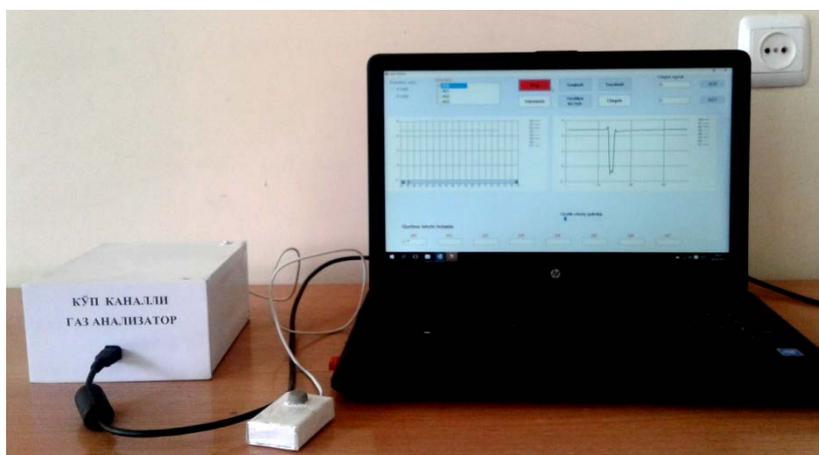


Рис. 5. Внешний вид двухканального газоанализатора метана

Диапазон измерений: 1-канал (ППС) 0-1000 мг/м³; 2-канал (ТКС) 0-5,0 % об. Газоанализатор «ТТГ-СН₄» (рис.5) состоит из первичного преобразователя, усилителя сигнала (вторичного преобразователя), аналогово-цифрового преобразователя и персонального компьютера.

Селективные сенсоры, используемые в исследовании, были изготовлены согласно методики, предложенной нами в данной работе.

Газоанализаторы подвергались испытаниям в лабораторных условиях и эксплуатационных режимах работ в диапазоне концентрации метана в воздухе 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об. Основная абсолютная погрешность газоанализатора в точках проверки определялась по формуле:

$$\Delta = A_i - A_0 \quad (12)$$

где A_i - показания прибора; A_0 - истинная концентрация компонента в смеси. Основная погрешность определялась разностью между показаниями газоанализатора и истинными значениями концентрации, отнесенные к диапазону ($C_k - C_n$) измерения:

$$\gamma = A_i - A_0 / C_k - C_n \quad (13)$$

Зависимость сигнала ПТГ-СН₄ с пределами измерений 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об от концентрации метана представлены в таблицах 9.

Таблица 9

Зависимость сигнала газоанализатора ПТГ-СН₄ с полупроводниковым (мг/м³) и термокаталитическим (%об.) сенсором от концентрации метана в диапазоне СН₄ 0-1000 мг/м³ и 0-5,00% об.

C_{CH_4} в смеси, мг/м ³	Найдено СН ₄ мг/м ³ ($\bar{x} \pm \Delta x$)	S	Sr*10 ²	C_{CH_4} в смеси, %об.	Найдено СН ₄ %об. ($\bar{x} \pm \Delta x$)	S	Sr*10 ²
10	11±0,3	0,24	2,2	0,10	0,97±0,02	0,02	1,7
50	48±0,9	0,72	1,5	0,50	0,45±0,06	0,05	1,1
500	510±2,0	1,61	0,3	2,50	2,56±0,16	0,13	2,5
980	973±4,8	3,86	0,4	4,90	4,95±0,21	0,17	2,4

Как следует из приведенных данных, в изученных интервалах зависимость аналитического сигнала газоанализатора от концентрации оксида углерода имеет прямо пропорциональный характер. Основная абсолютная погрешность газоанализаторов с диапазоном 0-1000 мг/м³ и 0-5,0 % об., рассчитанная на основании данных, представленных в таблицы 9, составила 10,0 мг/м³ и 0,06 % соответственно.

Согласно ГОСТу 13320-81 предельно допустимое значение суммарной дополнительной погрешности не должно превышать удвоенное значение предела допустимой основной погрешности. Суммарная дополнительная погрешность газоанализатора за счет изменения температуры, влажности и давления газовой среды во всех случаях составляла ±1,5%. Для оценки точности разработанных газоанализаторов были проведены исследования, заключающиеся в параллельном проведении анализов различных готовых смесей. Результаты которых приведены в таблице 10. Как следует из них, пред-

лагаемый газоанализатор с полупроводниковым и термокаталитическим сенсором по сравнению с известными термокондуктометрическим и газохроматографическим установками обеспечивает более высокую правильность, а также воспроизводимость определения CH_4 в газовых средах.

Таблица 10

Результаты сравнительных оценок, полученных при определении содержания метана разработанным газоанализатором ($n=5$ $P=0,95$).

Сод. CH_4 в смеси	Найдено метан, % об. ($\text{мг}/\text{м}^3$)					
	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$	$\bar{x} \pm \Delta x$	S	$Sr \cdot 10^2$
% об.	1-канал с ТКС			Термокондуктометрический (ТП-1120)		
0,45	0,47±0,03	1,05	2,2	0,40±0,03	0,88	1,9
2,84	2,86±0,04	1,93	0,8	2,76±0,13	2,65	1,0
4,95	4,98±0,12	3,38	0,5	4,88±0,12	3,38	0,5
$\text{мг}/\text{м}^3$	2-канал с ППС			Хроматограф «Кристалл-500»		
50	47±1,3	1,05	2,2	47±1,1	0,88	1,9
250	256±2,4	1,93	0,8	257±3,3	2,65	1,0
500	512±3,3	2,65	0,5	489±4,3	3,46	0,7
1000	991±5,2	4,18	0,4	995±5,5	4,42	0,4

Таким образом, в результате проведенного исследования разработан высокоэффективный газоанализатор метана (природного аза) Найденные значения погрешностей и вариации аналитического сигнала не превышают допустимые пределы исследованных параметров, установленных согласно ГОСТу 13320-81.

ВЫВОДЫ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие

1. На основании результатов исследования закономерностей окисления горючих веществ (H_2 , CO и CH_4) в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов предложен оптимальный состав катализаторов ($0,75\text{In}_2\text{O}_3$ - $0,25\text{Ag}_2\text{O}$ и $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) чувствительных элементов термокаталитического сенсора метана

2. С использованием чувствительных элементов, изготовленных на основе катализаторов, обладающих различной активностью к отдельным компонентам газовой смеси, обеспечена селективность определения метана в присутствии оксида углерода и водорода.

3. Аналитические возможности ТКС при определении метана обуславливаются его чувствительностью, селективностью, экспересностью и другими метрологическими характеристиками, отвечающими требованиям существующих ГОСТов.

4. Разработан термokatалитический метод и сигнализатор уровня содержания метана в воздухе замкнутых экологических систем и других газовых смесях. Показано, что разработанный сигнализатор по аналитическим, метрологическим и эксплуатационным параметрам конкурирует с известными аналогами, а по отдельным – превосходит их.

5. Оптимизированы состав, соотношение компонентов, технология изготовления нанокomпозитных газочувствительных плёнок на основе смесей ZnO и CoO. С использованием разработанного газочувствительного материала изготовлен высокочувствительный, селективный полупроводниковый сенсор метана (ППС-CH₄). Целесообразность применения разработанных сенсоров в конструкционных измерительных схемах сигнализаторов и газанализаторов обуславливаются их технико-эксплуатационными параметрами.

6. С использованием термokatалитических и полупроводниковых сенсоров разработан двухканальный газоанализатор (ТЯГ-CH₄) для определения микро- и макроконцентрации метана (природного газа). ТЯГ-CH₄ позволяет определять метан в широких интервалах концентраций и обладает лучшими метрологическими характеристиками и эксплуатационными параметрами, отвечающим требованиям соответствующих ГОСТ ов.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDS SCIENTIFIC DEGREES
PhD.28.02.2018.K.02.05 AT SAMARKAND STATE UNIVERSITY**

SAMARKAND STATE UNIVERSITY

ESHKOBILOVA MAVJUDA ERGASHEVNA

**THE DEVELOPMENT OF CHEMICAL SENSORS FOR MONITORING
METHANE**

02.00.02 - Analytical chemistry

**DISSERTATION ABSTRACT OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHEMICAL SCIENCES**

Samarkand – 2019

The dissertation subject of doctor of philosophy (PhD) is registered at the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number B2019.PHD K-186

Dissertation was carried out at Samarkand State University.

The abstract of dissertation is posted in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) on the scientific council website www.tkti.uz and Information-educational portal «ZiyoNet» www.ziynet.uz.

Scientific supervisor: **Nasimov Abdulla Muradovich,**
doctor of technical sciences, professor

Official opponents: **Yakhshieva Zuhra Ziyatovna**
doctor of chemical sciences, docent

Rakhmatov Hudoyor Boboniyozovich
candidatt of chemical sciences

Leading organization **National University of Uzbekistan**

The defense will take place on “_____” _____ 2019 at «_____» o clock at the meeting of the Scientific Council PhD.28.02.2018.K.02.05 at Samarkand State University. Address:140104,Samarkand city, University Blvd.,15,Department of Chemistry, 3rd floor, room 305. Tel: (99866) 239-11-40, fax; (99866) 239-11-40,e-mail: devonxona@samdu.uz

The dissertation can bereviewed at the Information Resource Centre of the Samarkand State University under №__ Address:140104, Samarkand city,University Blvd.,15. IRC, Ph.: (+99866) 239-11-51.

Abstract of dissertation send out on «_____» _____ 2019 y.
(mailing report № _____ on «_____» _____ 2019 y).

R.Normahamatov
Deputy chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
doctor of technical sciences

Kh.Trobov
Scientific secretary of the scientific council
awarding scientific degrees,
candidate of chemical sciences, dotsent

S.Aranbaev
Deputy chairman of scientific seminar at scientific
council on awarding of scientific degrees,
doctor of chemical sciences, dotsent

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is the development of sensitive, selective thermo catalytic sensors (TCS) of methane (natural gas) using nanomaterial obtained with the use of zol-gel process and the creation on their basis of high-performance detectors and gas analyzers of natural gas.

Objects of research are catalytic active metal oxides, natural gas, flue gases of combustion plants, methane and standard gas mixtures.

The scientific novelty of the research is as follows:

for the first time, the composition and ratio of catalysts ($0,75\text{In}_2\text{O}_3-0,25\text{Ag}_2\text{O}$ and $0,25\text{Fe}_3\text{O}_4-0,75\text{Ni}_2\text{O}_3$) of the working and comparative element of the methane thermo-catalytic sensor were selected;

first time the method of zol-gel technology based on ZnO and CoO conducted targeted synthesis of gas sensitive material (GSM) for semiconductor sensor CH_4 .

with the use of $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+\text{CoO}$ based GSM, the temperature threshold of sensitivity reduced and the selectivity of semiconductor sensors in natural gas is increased;

a combined analyzer based on the use of a thermo catalytic and semiconductor sensor has been developed, which provides the determination of methane in a wide range of its concentrations;

the influence of various factors on the metrological, operational and other parameters of semiconductor sensors CH_4 based on $\text{SiO}_2/\text{ZnO}+\text{CoO}$

The implementation of research results. By results of scientific research on development of chemical sensors for monitoring methane from the atmospheric air:

The implementation of research results. Results of scientific research on development of chemical sensors for monitoring methane from the atmospheric air:

Semi-conductor sensors and automatic gas analyzers based on them are put into operation in the analytical laboratory of «Mubarak Gas Processing Plant» Limited Liability Company (605/GK-19-04 issued on April 29, 2019 by LLC «Mubarak Gas Processing Plant»). As a result, developed sensors have increased the efficiency of detection of methane from the atmospheric air of closed ecological systems (industrial and residential buildings) in a wide range of concentration;

A thermo catalyst sensor and signalize used to control methane leakage and accumulation was introduced into the operation of the analytical laboratory of Mubarak Gas Processing Plant LLC (Mubarak Gas Processing Plant LLC, on May 22, 2019/682/K-19-05). As a result, the improved sensing methane has been use prevent fire and explosion in the production environment, which is used to monitor the accumulation and accumulation of methane.

The structure and volume of the thesis. The structure of the dissertation consists of an introduction, five chapters, conclusion, the list of references and appendices. The volume of the thesis is 116 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Эшқобилова М.Э., Насимов А.М. Газоанализатор (ТПГ-СН4) для мониторинга метана на основе термокаталитических и полупроводниковых сенсоров.// *Universum: химия и биология: научный журнал.* – № 6(60). М., Изд.«МЦНО», - 2019. – С.17-20 (02.00.00.,№2).
- 2.Eshqobilova M.E., Begimqulov J.N., Nasimov A.M.//Metanni aniqlovchi termokatalitik sensorning ayrim metrologik tavsiflari//*Ilmiy axborotnoma. SamDU.* -2018. -№ 1.-- Б.136-140 (02.00.00; № 9).
- 3.Эшқобилова М.Э., Абдурахманов И.Э., Насимов А.М. Некоторые метрологические характеристики полупроводникового сенсора метана//*Научный вестник СамГУ.* -2019. -№ 1. –С. 142-146 (02.00.00; № 9).
- 4.Эшқобилова М.Э., Абдурахманов И.Э., Насимов А.М. Синтез газочувствительных нанокomпозиционных пленок для термокаталитических и полупроводниковых сенсоров метана// *Научный вестник СамГУ.* -2019. -№ 3. –С. 14-18 (02.00.00; № 9).
- 5.Эшқобиллов Ш.А., Эшқобилова М.Э. Абдурахманов Э. Катализатор для селективного термокаталитического сенсора природного газа //Журнал «Химическая промышленность» Россия. -2015. № 5. С.261-264

II бўлим (II часть; II part)

- 6.Эшқобиллов Ш.А., Эшқобилова М.Э., Абдурахманов Э.Определение природного газа в атмосферном воздухе и технологических газах // *Журнал «Экологические системы и приборы»* Россия. -2015. № 9. С.11-14.
- 7.Эшқобиллов Ш.А., Эшқобилова М.Э., Абдурахманов Э. Разработка катализатора для чувствительного сенсора природного газа.//*Международный научный журнал «Символ науки».* Россия. -2015. № 3. С.7-11.
8. Eshkobilova M.E., Nasimov A.M Study of the selectivity of thermocatalytic control of the content of methane in the presence of hydrogen and carbon monoxide //*Proceedings of the ICECRS “Generating knowladge through research”.* Indonesia. -2019. P.258-262
- 9.Эшқобилова М.Э., Сиддикова Х.Г., Насимов А.М. Исследование некоторых характеристик термокаталитического сенсора метана (природного газа)//*XLVIII Международные научные чтения (памяти С.О. Костовича): Сборник статей Международной научно-практической конференции.* Москва: Европейский фонд инновационного развития, -2019. С.11-14
- 10.Сиддикова Х.Г., Эшқобилова М.Э., Абдурахманов Э. Термокаталитический сенсор для селективного мониторинга природного газа.//*International scientific conference Globalscience and innovations 2019: Central asia.* Nur-Sultan, Kazakhstan, -2019. С.235-238

11. Абдурахманов Э., Эшқобилов Ш.А., Эшқобилова М.А., Турсунова Г.Х., Кабулов Б.Д. Автоматическое определение природного газа в атмосферном воздухе и технологических газах//Материалы республиканской научно-технической конференции «прогрессивные технологии получения композиционных материалов и изделий из них» Ташкент. -2015. С. 59-60.

12. Муродова З.Б., Эшқабилова М. Абдурахманов И.Э., Бегматов Р., Абдурахманов Э. Синтез нанокomпозиционных газочувствительных материалов на основе оксидов металлов и тетрoэтоксисилана с применением золь-гель технологии// Материалы Республиканской научно-технической конференции «Современной технологии получения и переработки композиционных и нанокomпозиционных материалов». Ташкент. -2017. С.193-194

13. Ёрмаматова Г.Р., Холмирзаев Ф.Ф., Хусенов Ф.Н., Эшқобилова М.Э., Бегимкулов Ж.Н. Метанни аниқловчи термокatalитик сенсорнинг сезгирлиги, селективлиги ва сигналининг барқарорлиги //Нефть ва газ комплексида бурғилад, қазиб олиш ва қайта ишлаш жараёнларининг замонавий технологиялари Республика илмий-техник анжумани материаллари тўплами. Қарши. -2018. Б.446-448.

14. Холмирзаев Ф.Ф., Эшқобилова М.Э., Уроқов Д.М., Абдурахманов Э. Влияние температуры на чувствительность полупроводникового сенсора метана.//Ўзбекистонда аналитик кимёнинг ривожланиш истикболлари. Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Тошкент. -2018. Б.78-81.

15. Абдурахманов И.Э., Кучкоров О.А., Бегимкулов Ж.Н., Эшқобилова М.Э., Юнусов Ф.У., Абдурахманов Э. Исследование процесса синтеза газочувствительных композиционных материалов.// Новые композиционные и нано-композиционные материалы: Структура, свойства и применение. Материалы Республиканской научно-технической конференции Ташкент - 2018. С.295-296

16. Сидикова Х., Эшқобилова М., Абдурахманов Э. Нефть ва табиий газни қайта ишлаш корхоналари атмосфера хавоси таркибини назорати учун сенсор ва сигнализатор // Турли физик-кимёвий усуллар ёрдамида нефть ва газни аралашмалардан тозалашнинг долзарб муаммолари. Республика илмий-амалий анжумани материаллари. Қарши -2019. Б. 141-143.

17. Эшқобилова М.Э. Абдурахманов И.Э., Сиддикова Х., Насимов А.М. Химический сенсор и сигнализатор для контроля загазованности замкнутых экологических систем.//2019 йил «Фаол инвестициялар ва ижтимоий ривожланиш йили»га бағишланган «Фан ва таълим-тарбиянинг долзарб масалалари» Мавзусидаги Республика илмий-назарий анжумани материаллари 5-бўлим. Нукус -2019. Б.35-37

18. Эшқобилова М.Э., Насимов А.М. Селективный сенсор для термокatalитического сигнализатора метана//Bioorganik kimyo fani muammolari IX Respublika yosh kimyogarlari konferensiyasi materiallari. Namangan. II Tom. -2019. Б. 80-82.

Автореферат Самарқанд давлат университети “СамДУ илмий тадқиқотлар ахборотномаси” журнали таҳририятида таҳрирдан ўтказилди (16.07.2019).

2008 yil 19-iyun 68-buyruq.

2019 yil 15-iyulda noshirlik bo‘limiga qabul qilindi.

2019 yil 16-iyulda original-maketdan bosishga ruxsat etildi.

Bichimi 60x84/ 1,16. «Times New Roman» garniturasida.

Ofset qog‘ozi. Shartli bosma tabog‘i 3,0.

Nashriyot hisob tabog‘i 2,0. Adadi 100 nusxa. 204-buyurtma.

SamDU bosmaxonasida chop etildi.

140104, Samarqand sh., Universitet xiyoboni, 15.



