

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ  
(повне найменування вищого навчального закладу)

ФАКУЛЬТЕТ ОПЕРАТИВНО-РЯТУВАЛЬНИХ СИЛ  
(повне найменування інституту, назва факультету (відділення))

КАФЕДРА СПЕЦІАЛЬНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ  
(повна назва кафедри (предметної, циклової комісії))

## **Пояснювальна записка**

до кваліфікаційної роботи  
за другим (магістерським) рівнем вищої освіти

на тему: «Розробка напівпровідникового газового сенсора на основі ZnO»

Виконав: здобувач вищої освіти 2 курсу за  
другим (магістерським) рівнем вищої освіти,  
Групи ЗМХТ-22  
галузі знань (освітньо-професійної програми)  
16 «Хімічна інженерія та біоінженерія»,  
(«Радіаційний та хімічний захист»)

Наталя МІНСЬКА

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Керівника Євген СЛЕПУЖНИКОВ

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

Рецензент Роман ШЕВЧЕНКО

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

# НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

Факультет (підрозділ) оперативно-рятувальних сил  
Кафедра спеціальної хімії та хімічної технології  
Галузь знань 16 «Хімічна інженерія та біоінженерія»  
Спеціальність 161 «Хімічні технології та інженерія»  
(назва)  
Освітньо-професійна програма «Радіаційний та хімічний захист»  
(назва)  
Рівень вищої освіти другий (магістерський)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Начальник кафедри

Євген СЛЕПУЖНИКОВ

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ року

## ЗАВДАННЯ

### НА ПІДГОТОВКУ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Мінської Наталі Вікторівни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Розробка напівпровідникового газового сенсора на основі ZnO»

керівник роботи Слепужников Євген Дмитрович, к.т.н., доцент,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом НУЦЗ України від «28» лютого 2024 року №39

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи 14 травня 2024 року

3. Кваліфікаційна робота виконується на матеріалах: газовий сенсор на основі оксиду ZnO отриманий методом магнетронного напилення на постійному струмі, газовий сенсор на основі оксиду ZnO отриманий хімічним методом «SILAR», цільовий газ – аміак.

4. Зміст кваліфікаційної роботи (перелік питань, які потрібно розробити): проаналізувати сенсори різного типу, їх основні робочі характеристики, сенсори на основі напівпровідникових матеріалів, а також сучасні розробки газових сенсорів на основі оксиду цинку. Розглянути газові сенсори, які використовують в органах і підрозділах ДСНС під час локалізації та ліквідації аварій на хімічно-небезпечних підприємствах. Навести методику одержання експериментальних зразків газового сенсору на основі оксиду цинку методом магнетронного напилення та хімічним методом «SILAR», а також методи дослідження його робочих характеристик. Дослідити робочі характеристики газового сенсора на основі ZnO за стандартних умов, виготовленого методом магнетронного напилення на постійному струмі та методом «SILAR». Розглянуто небезпечні та шкідливі фактори виробничого середовища та правила безпеки при роботі з небезпечними хімічними речовинами.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень/слайдів): Мультимедійна слайди у кількості –12 шт.

6. Консультанти за розділами кваліфікаційної роботи:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
4	Гапон Ю.К. доцент кафедри СХХТ	14.03.2024	

7. Дата видачі завдання 28.02.2024 р.

**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва заходів кваліфікаційної роботи	Строк виконання заходів роботи	Відмітка про виконання
1	Отримання завдання	28.02.2024	
2	Складання плану кваліфікаційної роботи	13.03.2024	
3	Збір інформації та аналітичний огляд літератури	20.03.2024	
4	Методика одержання та дослідження зразків	27.03.2024	
5	Результати дослідження газових сенсорів на основі ZnO	04.04.2024	
6	Підготовка розділу з охорони праці	25.04.2024	
7	Подання роботи на рецензування	30.04.2024	
8	Подання роботи на передзахист	13.05.2024	
9	Подання роботи на захист	16.05.2024	

**Завдання одержав  
здобувач вищої освіти**

\_\_\_\_\_  
( підпис )

Наталя МІНСЬКА  
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

**Завдання надав  
керівник роботи**

\_\_\_\_\_  
( підпис )

Євген СЛЕПУЖНІКОВ  
(Власне ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## РЕФЕРАТ

Звіт про КР : 60 с., 30 рис., 1 табл., 41 джерел, - додатки.

**Ключові слова:** аміак, газовий сенсор, магнетронне розпилення, метод «SILAR», оксид цинку, стандартна температура, цільовий газ.

**Об'єкт досліджень:** робочі характеристики газового сенсору на основі оксиду цинку під впливом цільового газу – аміак.

**Мета роботи:** розробка газового сенсору на основі напівпровідникового оксиду металу ZnO.

**Стислий зміст роботи та висновки:** Проаналізовано сенсори різного типу, їх основних робочих характеристик, сенсори на основі напівпровідникових матеріалів, а також сучасні розробки газових сенсорів на основі оксиду цинку.

Проаналізовані газоаналізатори, які використовують в органах і підрозділах ДСНС під час локалізації та ліквідації аварій на хімічно-небезпечних підприємствах.

Наведена методика одержання експериментальних зразків газового сенсору на основі оксиду цинку методом магнетронного напилення та хімічним методом

Досліджені робочі характеристики газового сенсора на основі ZnO за стандартних умов, виготовленого методом магнетронного розпилення на постійному струмі та методом «SILAR». Встановлено, що газовий сенсор демонструє чутливість до цільового газу аміаку та має деградаційну стійкість.

Розглянуто небезпечні та шкідливі фактори виробничого середовища та правила безпеки при роботі з небезпечними хімічними речовинами.

**Область використання:** визначення наявності хімічно-небезпечної речовини у повітрі.

## ABSTRACT

QW report: 60 pages, 30 figures, 1 tables, 41 sources, - appendices.

**Keywords:** ammonia, gas sensor, magnetron sputtering, "SILAR" method, zinc oxide, standard temperature, target gas.

**Object of research:** operating characteristics of a gas sensor based on zinc oxide under the influence of the target gas – ammonia.

**The purpose of the study:** development of a gas sensor based on the semiconducting metal oxide ZnO.

**Summary of the work and conclusions:** Sensors of various types, their main operating characteristics, sensors based on semiconductor materials, as well as modern developments of gas sensors based on zinc oxide are analyzed.

Analyzed gas analyzers that are used in the bodies and units of the State Emergency Service during the localization and liquidation of accidents at chemically hazardous enterprises.

The method of obtaining experimental samples of a gas sensor based on zinc oxide by the method of magnetron sputtering and the chemical method "SILAR", as well as the methods of researching its working characteristics, are given.

The operating characteristics of a gas sensor based on ZnO under standard conditions, manufactured by the direct current magnetron sputtering method and the "SILAR" method, were investigated. It was found that the gas sensor exhibits sensitivity to the target gas ammonia and is resistant to degradation.

Dangerous and harmful factors of the production environment and safety rules when working with dangerous chemicals are considered.

**Scope of application:** determination of the presence of a chemically dangerous substance in the air.

## ЗМІСТ

ВСТУП	8
Розділ 1. ГАЗОВІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ХІМІЧНО-НЕБЕЗПЕЧНИХ ТА ВИБУХО-НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН	9
1.1. Типи сенсорів для виявлення хімічно-небезпечних та вибухо-небезпечних речовин	9
1.2. Основні характеристики газових сенсорів	12
1.3. Газові сенсори на основі напівпровідникових матеріалів	15
1.4. Газоаналізатори, які використовують підрозділи РХБЗ ДСНС України	24
Розділ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ГАЗОВОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ZnO	31
2.1. Отримання наноструктурованого оксиду цинку методом магнетронного розпилення на постійному струмі	31
2.2. Отримання наноструктурованого оксиду цинку хімічним методом «SILAR»	34
2.3. Дослідження основних характеристик газового сенсору на основі ZnO	37
2.4. Дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору на основі ZnO	38
Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ГАЗОВОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ZnO	40
3.1. Результати дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору на основі ZnO	40
3.2. Результати дослідження робочих параметрів газового сенсору на основі ZnO отриманого хімічним методом «SILAR»	43
Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ	45

					<b>НУЦЗУ.2.22-30- СХ та ХТ РПЗ-3</b>		
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата			
Розроб.		Мінська Н.В.			Літ.	Лист	Листів
Перев.		Слепужніков Є.Д.				6	61
Н. Контр.		Скородумова О.Б.			Розробка напівпровідникового газового сенсора на основі ZnO		
Затвердив		Слепужніков Є.Д.					

4. 1. Небезпечні та шкідливі фактори виробничого середовища при роботі з небезпечними хімічними речовинами	45
4. 2. Гігієнічна оцінка умов та характеру праці	48
4. 3. Дії у разі виникнення хімічної небезпеки, пов'язаної з викидом аміаку	51
ВИСНОВКИ	57
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	58

## ВСТУП

В умовах постійного зростання загроз для населення та навколишнього середовища особливо в наслідок воєних дій загострилась проблема забезпечення стійкості функціонування різних об'єктів. Особливе місце займають об'єкти критичної інфраструктури, до яких можна віднести майже всі об'єкти технічної та екологічної сфери. Зруйновані нафтобази, підприємства, заводи, випалені ліси, набої, які розриваються, горіння техніки, мастила, дизелю і бензину створюють серйозну проблему для виживання живих істот. До окремої категорії небезпек можна віднести витoki вибухонебезпечних і легкозаймистих газів. Отже, пристрої для моніторингу стану газового середовища в реальному часі є, вкрай, важливими, для своєчасного запобігання надзвичайним ситуаціям, захисту населення та навколишнього середовища. Все більше галузей господарської діяльності потребують використання ефективних, надійних, низькоенергоспоживаючих, високочутливих і компактних газоаналізаторів. Для вирішення цієї актуальної задачі перспективними представляються газоаналізатори на основі оксидів металів завдяки високій чутливості до багатьох цільових газів в поєднанні з простими способами виготовлення, їх невисокою вартістю та компактними розмірами. Особливий інтерес викликають напівпровідникові оксиди  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , та перовскіти ( $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) з різними морфологіями. Реакційна здатність газоаналізатору зазвичай залежить від розміру наноструктур. Для отримання різної морфології структур використовують такі методи: хімічне осадження з парової фази, радіочастотне напилення, гідротермальне, електроспінінгове, золь-гель метод, метод шаблонного синтезу, молекулярно-променеу епітаксію та хімічне осадження з парової фази. При використанні зазначених методів отримують такі наноструктури як тонкі плівки, нанопластики, наносфери, нанодроти, нанострижні, нанотрубки, наноквіти, нановолокна, нано голки та нанострічки. Газові сенсори на основі наноструктур  $\text{ZnO}$  є одними з найбільш прийнятних кандидатів, де потрібне виявлення вибухових і токсичних газів у реальному часі.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		8



# Розділ 1. ГАЗОВІ СЕНСОРИ ДЛЯ ВИЯВЛЕННЯ ХІМІЧНО-НЕБЕЗПЕЧНИХ ТА ВИБУХО-НЕБЕЗПЕЧНИХ РЕЧОВИН

## 1. 1. Типи сенсорів для виявлення хімічно-небезпечних та вибухо-небезпечних речовин

Сенсор – це первинний вимірювальний перетворювач величини, що вимірюється й контролюється, у вихідний сигнал для дистанційної передачі та використання в системах керування.

Сенсор є елементом технічних систем, призначених для вимірювання, сигналізацій, регулювання, управління приладами та процесами.

Розробка сенсорів є міждисциплінарним завданням і потребує участі широкого кола спеціалістів таких як хіміки, фізики, біологи, інженери та екологи. Окрім вимог, що висуваються до сучасних високочутливих сенсорів зокрема таких як дешевизна, легкість експлуатації, висока стабільність, селективність, швидкодія висока точність аналізу, останнім часом додається вимога мінітюризації сенсорів що пов'язана з бурхливим розвитком нанотехнологій. Різноманіття сенсорів обумовлено необхідністю їх використання в різних галузях науки техніки промислового виробництва і побуту. Нині галузь застосування сенсорів є широкою, це медицина, екологія, безпека промисловості, воєнно-промисловий комплекс, побутова техніка та інше.

За видом вихідних величин сенсори поділяються на активні (генератори) і пасивні (параметричні). За характером вихідного сигналу класифікують дискретні сенсори, аналогові сенсори, цифрові і імпульсні. За середовищем передачі сигналів розрізняють провідні та бездротові сенсори. За кількістю вихідних величин існують одновимірні і багатовимірні сенсори. За різною технологією виготовляють елементні й інтегральні сенсори.

Класифікація сенсорів за вимірювальним параметром і приклади відповідних датчиків наведені в таблиці 1.1

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ док.м.	Підпис	Дата		9

## Класифікація сенсорів за вимірювальним параметром

№з/п	Сенсори за вимірювальним параметром	Різновид сесорів
1	Сенсори тиску	Абсолютного тиску Надлишкового тиску Тиску-розрідження Градiєнту тиску Гiдростатичного тиску
2	Сенсори температури	Термопара Термометр опору Пiрометр
3	Сенсори концентрації	Кондуктометри
4	Сенсори витрати	Механічні лічильники витрати Перепадоміри Ультразвукові витратомври Електомагнітні витратоміри Вихрові витратоміри
5	Сенсори переміщення	Датчики переміщення
6	Сенсори вібрації	Пізоелектричні датчики вібрації Вихрострумові датчики вібрації
7	Сенсори рівня	Поплавкові, Ємнісні, Радарні, Ультразвукові датчики рівня
8	Сенсори подожження	Контактні, Безконтактні, Датчики положення

Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата
------	------	----------	--------	------

За принципом дії розрізняють оптичні сенсори (фотосенсори), тензометричні сенсори або так звані тензоперетворювачі, п'єзоелектричні сенсори, магнітоелектричні сенсори, ємнісні сенсори, потенцеометричні і індуктивні сенсори.

Основні типи сенсорів відповідно до природи процесів, що покладені в основи принципу дії сенсорів, а саме механізму взаємодії. В основному їх можна поділити на три типи фізичні, хімічні та біологічні сенсори.

Такий поділ є умовним оскільки в більшості випадків декілька процесів можуть відбуватися одночасно зокрема як фізичні так і хімічні процеси. Важливим для широкого застосування на практиці є ультразвукові сенсори, інфрачервоні датчики, п'єзоелектричні сенсори, магнітоелектричні датчики, біосенсори хімічні та газові сенсори.

Газові сенсори – це пристрої, що регулюють реагують на присутність різних газів у певному середовищі. Газові сенсори застосовуються для детектування й кількісного моніторингу в присутності активних донорно-акцепторних газів. Для визначення газів зараз використовується ряд газових сенсорів, серед яких можна виділити наступні: каталітичні, теплопровідні, електрохімічні, резистивні, механічні, оптичні, акустичні та інші. Принцип дії кожного з них базується на певних процесах, що покладені в основу формування їхньої чутливості.

У каталітичних сенсорах вимірюється кількість тепла, що виділяється при проходженні каталітичної реакції окиснення газу, що аналізується.

Основою роботи сенсорів із теплопровідності є різна швидкість втрати тепла нагрітим чутливим елементом у середовищі різних газів, які мають різні теплопровідності.

Електрохімічні сенсори реагують на газ зміною електрохімічних властивостей, а саме величин електричного струму або потенціалу електродів унаслідок перебігу перебігу окисно-відновних реакцій за участю газу що аналізується. На електродах електрохімічних комірок при адсорбції газів на металах зокрема водню та металічному паладії відбувається зміна об'єму металу, що і вимірюється механічними сенсорами. Акустичні сенсори детектують зміну

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		11

частоти акустичних хвиль, яка виникає при адсорбції різних газів на поверхні. За допомогою оптичних сенсорів вимірюють зміну в оптичних властивостях матеріалу, що зумовлюють взаємодію чутливого шару з газом.

Широкого застосування набули також п'єзокварцеві тобто п'єзоелектричні або акустоелектричні із шаруватими структурами іонопровідні, оптичні та ємнісні газові сенсори. Основною дією п'єзокварцових сенсорів є зміна частоти коливань п'єзоелектричного звукопроводу елемента при адсорбції аналізованого газу. Дія оптичних сенсорів заснована на тому, що при подачі газу на чутливий шар такого сенсору змінюється величина світлопропускання, ця зміна реєструється вбудованим спектроскопом, іноді в таких сенсорах реєструють зміну інтенсивності флуоресценції. Принцип дії ємнісних газових сенсорів оснований на визначенні зміни електричної ємності чутливого шару сенсора між двома електродами у присутності певного газу.

Для кожного типу наведених сенсорів існують свої переваги і недоліки, які відображаються на їх характеристиках, зокрема каталітичні сенсори часто мають погану швидкість та схильні до отруєння матеріалу сенсора. Теплопровідні є нестійкими до газів окисників  $O_2$ , електрохімічні сенсори мають високу вартість і нетривалий термін роботи, механічні сенсори мають незадовільні динамічні характеристики, на оптичні сенсор негативно впливає зовнішнє світло, акустичні сенсори дуже чутливі до вологості.

Порівняння існуючих сенсорів проводять шляхом зіставлення сукупних їх основних характеристик.

## **1. 2. Основні характеристики газових сенсорів**

Основними характеристиками при функціонуванні сенсора є чутливість сенсора, поріг чутливості, швидкодія сенсора, а саме час відгуку і час релаксації сенсора, деградаційна стійкість сенсора, селективність, робоча температура і номінальна статична характеристика перетворення.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		12

Чутливість сенсора (S) – це відношення зміни величини вихідного сигналу наприклад електричного опору для резистивних сенсорів до зміни концентрації аналізуємо газу.

Чутливість адсорбційна напівпровідникового сенсора – це його здатність змінювати свою електричну провідність тобто електричний опір у присутності цільового газу.

При порівнянні сенсорів вимірювання чутливості яких проходить в однакових умовах тобто за умови сталості концентрації газу цільового газу за міру чутливості часто використовують відношення величини електричного опору сенсора у повітрі до величини його електричного опору у присутності газу, що аналізується:

$$S = \frac{R_0}{R_r} 100\%, \quad (1.1)$$

де  $R_0$  – опір газового сенсору у повітрі,  $R_r$  – опір газового сенсору в атмосфері цільового газу.

Поріг чутливості газового сенсору – це мінімальна концентрація аналізованого газу на яку є сенсорний відгук.

Швидкодія сенсора характеризується часом відгуку сенсора та часом релаксації.

Швидкодія сенсора визначається часом за яким вихідний сигнал сенсора набуває постійного значення при незмінній концентрації аналізованого газу.

Час відгуку сенсору ( $\tau_b$ ) – це проміжок часу за який величина вихідного сигналу сенсора досягає значення 90% від його сталого значення при зміні довкілля з повітря на аналізований газ. На практиці часто використовують ці величини, які відповідають часу набуття 90% і 70% значення від постійної величини сигналу сенсора.

Час релаксації сенсора ( $\tau_p$ ) – це час, за який відбувається повернення сигналу сенсор до 10% від початкової величини його сигналу при заміні газу що аналізується на повітря селективність - це здатність сенсора реагувати виключно

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		13

на присутність певного аналізованого газу і не відчувати присутність інших газів у суміші. Часто саме селективність визначає споживацькі якості сенсора.

Деградаційна стійкість – це властивість сенсора зберігати сталим його основні параметри при довготривалій експлуатації. Лише деградаційно стійкі сенсори можуть бути використані у приладах і гарантувати точність вимірювання.

Робоча температура – це температура чутливого шару, яка створюється нагрівачем сенсора під час вимірювання.

Номінальна статична характеристика перетворення – це залежність між значенням величини сигналів сенсора на вході та виході засобу вимірювання у статичному режимі, що приписується засобу вимірювання і виражена у вигляді формули графіка чи таблиці.

Спроба покращення однієї сенсорної характеристики доволі часто може призводити до погіршення інших, наприклад, зниження робочої температури сенсора призводить до погіршення часу його швидкодії та релаксації, а збільшення робочої температури зменшує термін експлуатації та відповідно його деградаційну стійкість.

Для використання в газоаналітичних приладах різного призначення перспективними є резистивні сенсори. В основу роботи резистивних сенсорів покладено здатність змінювати їх електричний опір у присутності аналізованого газу

До резистивного типу сенсорів належать сенсори на основі металічних резисторів та адсорбційно-напівпровідникових систем. Чутливий шар таких сенсорів, зазвичай, виготовляють із напівпровідникових оксидів.

Резистивні сенсори збалансовано поєднують у собі високі показники всіх сенсорних характеристик хоча й не позбавлені недоліків.

Основними факторами які є вирішальними для забезпечення властивостей хімічних зокрема резистивних сенсорів є функція рецептора інформації та її передачі. Рецепторна функція сенсору залежить від окисно-відновних і кислотних властивостей поверхні, від домішок специфічних промоторів реакцій, адсорбції кисню й води тощо. Функція передачі інформації визначається насамперед

висотою бар'єру Шоттки і залежить від рухомості носіїв заряду, розміру зерен чутливого матеріалу, хімічних домішок.

З огляду на те, що при аналізі деяких повітряно-газових сумішей зокрема повітря з промислових зон, а також при виявленні витоків газів із магістралі і ємності різного призначення існує висока ймовірність наявності в них домішок таких як  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , які легко отруюють поверхню металічних резисторів.

Більш доцільним для визначення широкого кола газоаналітів вважається використання адсорбційно-напівпровідникових сенсорів на основі оксидних металів. Сенсор змінює властивості під впливом навколишнього середовища. Принцип дії адсорбційно напівпровідникового газового сенсора базується на зміні його електричного опору при проходженні газоповітряної суміші через поверхню сенсора. Зміна електричного опору в таких сенсорах відбувається за рахунок зміни кількості хемосорбованого на поверхні кисню внаслідок взаємодії цього кисню з аналізованими газами. Чим більшою є ця зміна у присутності аналізованого газу тим більш чутливим вважається сенсор.

### 1. 3. Газові сенсорні на основі напівпровідникових матеріалів

Адсорбційно-напівпровідникові сенсорні мають переваги серед інших, а саме, спосіб їх отримання придатний до широкаомасштабного виробництва, мають маленьку вагу і велику приймальну поверхню. Газочутливий шар таких сенсорів виготовляють із напівпровідникових оксидів. Особливий інтерес викликають напівпровідникові оксиди  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , та перовскіти ( $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) з різними морфологіями [1].

Газові сенсорні на основі наноструктур  $\text{ZnO}$  все більше привертають увагу, що зумовлено різноманіттям способів отримання чутливих шарів, низькою вартістю, та задовільними параметрами сенсора, де потрібне виявлення вибухових, легкозаймистих і токсичних газів у реальному часі.

Оксид цинку – це неорганічна сполука з формулою  $\text{ZnO}$ . Являє собою білий порошок, нерозчинний у воді. Оксид цинку кристалізується у двох основних формах: гексагональному вюрциті та кубічній цинковій обманці. При нормальному

тиску й температурі навколишнього середовища ZnO кристалізується у структурі вюрциту. Найчастіше ZnO має характер провідності n-типу, навіть за відсутності додаткового легування.

Зазвичай причиною виникнення провідності n-типу є нестехіометрія, або натуральне легування кисневими вакансіями. Контрольоване легування n-типу легко досягається шляхом заміщення цинку елементами III групи, такими як Al, Ga, In або шляхом заміни кисню елементами VII групи – хлором або йодом.

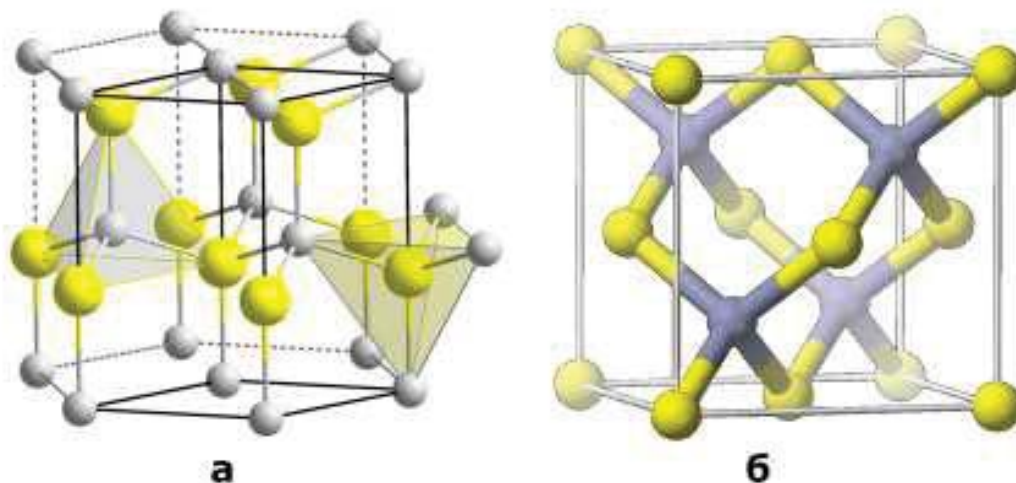


Рис. 1.1 – Структурні модифікації ZnO: гексагональний вюрцит (а) та кубічний сфалерит (б)

Завдяки широкій забороненій зоні (3,37 eВ) [4], великій енергії зв'язку ексітону (60 meВ), недорогим екологічно чистим компонентам, нетоксичності [5] використовується для виявлення газів низької концентрації, таких як етанол, бензол, оксид азоту, рідкий нафтовий газ та інші види. Оскільки ZnO є хіміорезистивним сенсором, зміна його опору сильно залежить від присутності хемосорбованих іонів кисню. Крім того, молекули кисню адсорбуються на поверхні ZnO в присутності атмосферного повітря. Таким чином, їх утворення відбувається за рахунок вилучення електронів із зони провідності ZnO, що збільшує опір ZnO. Коли відновні газы взаємодіють з хемосорбованими іонами кисню на поверхні ZnO, відбувається зменшення опору, оскільки іони кисню



віддають вільні електрони до зони провідності ZnO. На основі експериментальних досліджень у [2] також запропоновано механізм газової чутливості, показаний на рис. 1.2.

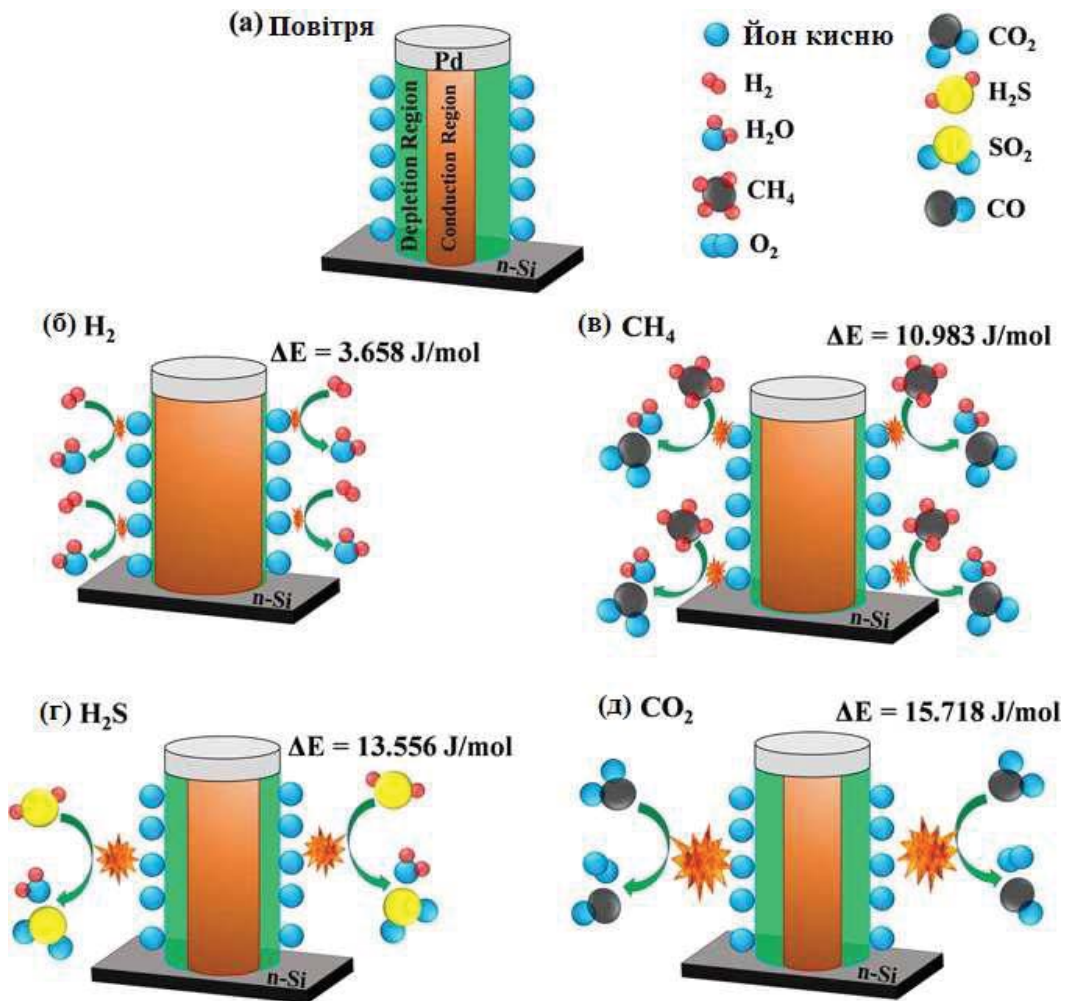


Рис. 1. 2 – Механізм чутливості газового сенсора; відносна зміна в області збіднення ZnO у присутності (а) повітря, (б) H<sub>2</sub>, (в) CH<sub>4</sub>, (г) H<sub>2</sub>S та (д) CO<sub>2</sub> газів [2]

На рис 1.2 показана зміна області збіднення ZnO у присутності (а) повітря, (б) H<sub>2</sub>, (в) CH<sub>4</sub>, (г) H<sub>2</sub>S та (д) CO<sub>2</sub>. Коли у камеру датчика потрапляє цільовий газ, молекули цільового газу вступають у реакцію з адсорбованими іонами кисню. В результаті видалення хемосорбованих іонів кисню з поверхні нанострижнів ZnO, захоплений електрон переміщується назад в область провідності і зменшує ширину області збіднення нанострижнів ZnO значною мірою [3], як показано на рис. 1.5 б-д. Для напівпровідникових матеріалів n-типу молекули газу CO<sub>2</sub> також реагують з

адсорбованими іонами кисню та повертають надлишкові електрони у матеріал.

В роботі [6] показано, що на реакцію датчика газу на основі ZnO значно впливають робоча температура та концентрація газу. Авторами робіт [7] досліджено вплив робочої температури на подолання енергетичного бар'єру активації для посилення окислювально-відновної реакції, що ще більше покращує реакцію чутливості.

Безперечно, на сьогоднішній день ZnO є перспективним кандидатом для виявлення різних неорганічних та органічних газів; він забезпечує хорошу чутливість та селективність, а також високу площу поверхні для відмінного відгуку газового сенсора та великої кількості адсорбційних центрів. Наприклад, пориста морфологія ZnO збільшує площу його поверхні, що, поряд з високою рухливістю електронів, відмінними електричними властивостями та адсорбційними майданчиками, забезпечує відмінний відгук газового сенсора.

Тим не менш, необхідні подальші дослідження для покращення селективності та чутливості для виявлення різних газів. У цьому сенсі слід приділити більше уваги підвищенню стійкості до вологості та роботі за нижчих температур. Отже для оптимізації сенсорних властивостей ZnO було реалізовано кілька стратегій. До них відносяться різні методи синтезу, легування, модифікація поверхні, покриття, УФ-активація, функціоналізація, включення вуглецевих наноматеріалів, використання нанокомпозитів, подальша обробка та високоенергетичні методи опромінення. Модифікація поверхні наноструктурованих оксидів металів вважається одним з найважливіших підходів, який може поліпшити ефективність чутливого шару. За останні кілька десятиліть численні дослідження підтвердили той факт, що декорування сенсорних матеріалів наночастинками благородних металів, таких як золото (Au), паладій (Pd) та платина (Pt) покращують характеристики сенсорів, включаючи нижчу робочу температуру, кращий відгук, більш короткий час відгуку/відновлення, кращу селективність та стабільність. Зареєстрований відгук та підвищення селективності при використанні Au були приписані ефектам хімічної сенсibiliзації та електронної сенсibiliзації Au на мезопористому ZnO. При електронній сенсibiliзації, між Au та ZnO утворюється

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ док.ум.	Підпис	Дата		18

бар'єр потенціалу переходу. Відмінності у рівнях Фермі між ZnO та Au призводять до збіднення носіїв заряду на межі розділу Au/ZnO через ефект пінінгу. Це призводить до перенесення електрона з смуги провідності ZnO в наночастинки Au, що призводить до збільшення опору. Крім того, в результаті хімічна сенсibiliзація наноструктурного Au сприяє поліпшенню сенсорних властивостей. Наночастинки Au можуть каталізувати дисоціацію молекулярного кисню реакції з молекулами ацетону або етанолу.

Допування – це процес, у якому відбувається заміна атомів металу в кристалічній решітці оксиду металу, і з допомогою невеликого додавання (зазвичай лише на рівні відсотків атомів) чужорідних атомів змінюються деякі властивості. Добре відомо, що допування у процесі синтезу та осадження впливає на ті властивості, які важливі для застосування в газових сенсорах. Наприклад, допований ZnO має розширені межі виявлення та ефективність порівняно з чистим ZnO. Крім того, покращуються такі параметри як селективність, чутливість, час відгуку та стабільність газових сенсорів. На сьогоднішній день були розроблені та виготовлені різні датчики з використанням допованого ZnO для покращення умов роботи за низьких температур, збереження високої чутливості при низьких концентраціях, хорошої селективності та швидкого часу відгуку/відновлення, а також хорошої повторюваності та стабільності результатів.

В останні роки були розглянуті та вивчені різні перехідні метали для допування частинок ZnO та покращення їх чутливості до газу CO. Сенсорні властивості структур ZnO значно покращуються, коли вони доповані перехідними металами, порівняно з чистим ZnO, що має обмежену чутливість до хімічно стабільних газів. Перехідні метали, такі як Cu, Mn, Ni, Pt та Fe, були використані як допанти для сенсорів CO, NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ацетону за допомогою різних способів синтезу (наприклад, гідротермального, золь-гель). Наприклад, наноструктурні сенсори ZnO, доповані Cu, були отримані хімічним синтезом з використанням паралельної реакційної станції з концентрацією Cu 1 ат. %. Сенсор ZnO, допований Cu, продемонстрував покращені властивості виявлення газу CO порівняно з недопованим матеріалом. Слід наголосити, що порошки ZnO показали

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		19

продемонстрували зміну морфології в результаті допування. Більш того, сенсор ZnO, легований Cu, показав збільшення чутливості (60%) порівняно з сенсором ZnO без легування (33%) за 100 ppm газу CO. Іншою цікавою особливістю була оптимальна робоча температура, а саме: 95°C для сенсорів ZnO, допованих Cu, та 115°C для сенсора ZnO без допування. Зниження робочої температури було пов'язане з тепловою енергією, тобто доповані рецептори вимагають менше теплової енергії для збудження електронів зони провідності. У цьому контексті висока чутливість сенсора, допованого Cu була також пояснена тим, що ділянки Cu покращують адсорбцію та реакцію CO з киснем

Останнім часом дослідники вивчають ще один підхід – використання Fe як легуючого елемента. У цьому контексті Кумар та ін. виготовили газовий сенсор, використовуючи тонкі плівки ZnO, леговані Fe, на склі, що були нанесені методом спін-коатингу. Цей пристрій продемонстрував значно кращу чутливість виявлення газу CO, відмінний газовий відгук та кращу стабільність порівняно з недопованим ZnO. Це дослідження підтвердило лінійну залежність між відгуком датчика та робочою температурою. Однак у разі газового сенсора з чистого ZnO відгук сенсора збільшувався до 400 °C; потім чутливість знижувалася. Навпаки, для газового сенсора ZnO, легованого Fe, чутливість збільшилася до 500 °C, а потім знизилася. Оптимальна робоча температура становила 150 °C. Крім того, час відгуку та відновлення при 150 °C у тонких плівок Fe-допованого ZnO були коротшими, ніж у тонких плівок недопованого ZnO.

Залежність чутливості газових датчиків на основі ZnO від робочої температури зазвичай вимагає достатньої теплової або світлової енергії, щоб подолати енергетичний бар'єр активації для посилення окислювально-відновної реакції. Тому науковці шукають певні компромісні умови щодо покращення реакції чутливості таких газових датчиків. Крім того, морфологія поверхні наноструктур ZnO змінюється при високій робочій температурі. Авторами роботи [8] було встановлено, що реакція датчика знижується через зменшення хемосорбованих іонів кисню на поверхні при підвищенні робочої температури. Таким чином, потреба у покращенні реакції чутливості, швидкому відгуку,

					ЛУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		20

довготривалій стабільності, селективності та відтворюваності при низькій робочій температурі започаткувала пошук оптимальних умов та методів синтезу плівок ZnO. Зокрема, для синтезу різних морфологій і розмірів наноструктур ZnO одновимірних, таких як нанодроти, нанострижні, нановолокна, наноголки, нанострічки та нанотрубки використовують хімічне осадження з парової фази (CVD). Хімічне осадження з парової фази засноване на перенесенні парів і осадженні на підкладку. Ключові параметри для осадження наноструктур ZnO таким методом зазвичай залежать від положення підкладки, температури росту, часу осадження, швидкості потоку газу та тиску [9]. Автори роботи [10] виростили двомірні мікроструктури ZnO, до яких відносяться нанолисти та нанопласти, на підкладці з ІТО/боросилікатного скла за допомогою термічного CVD з використанням кисню. Науковці стверджували, що перехід від одновимірних до двовимірних мікроструктур відбувся завдяки збільшенню перенасиченої пари. Іншим методом синтезу наноструктур ZnO є гідротермальний шлях, коли зростання наноструктур ZnO відбувається в автоклаві при нижчій температурі порівняно з іншими методами синтезу. Однак вирощування наноструктур ZnO вимагає більше часу, ніж інші методи. В роботі [11] представлені тривимірні наноструктури ZnO у формі квітки, вирощені гідротермальним процесом з використанням гексагідрату нітрату цинку, гексаметилентетраміну (НМТА) і гідроксиду натрію (NaOH) в автоклаві при 145 °C протягом 3–7 годин. Осадження наноструктур ZnO також можна виконати за допомогою молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ). У цьому процесі молекулярний потік Zn розпилюється на підкладку в присутності реактивного кисню. Весь процес осадження здійснюється в камері надвисокого вакууму. Однак спосіб потребує великих витрат на обладнання та технічне обслуговування, а швидкість росту повільна.

Золь-гель метод представляє великий інтерес через простоту технічної реалізації, низькі температури, можливості організації масового виробництва та великої гнучкості в виборі як вихідних компонентів, так і способів проведення синтезу [12]. Варіювання природи прекурсорів, модифікуючих речовин та умов дозволяє синтезувати дисперсні форми ZnO з різною морфологією та розмірами.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		21

Золь-гель метод включає гідроліз або алкохоліз прекурсора, розчиненого в розчинниках. Утворення золю відбувається за рахунок гідролізу або алкохолізу, а процес повторної конденсації та старіння відповідає за утворення гелю. Згодом матеріали проходять сушку, спікання та інші процеси відповідно до вимог наноструктур [13]. Зазвичай матеріалами-попередниками є солі металів або неорганічні солі. Авторами роботи [14] були отримані тонкі плівки оксиду цинку (ZnO) золь-гель методом з подальшим відпалом при температурах (300, 400 і 500 °C). Авторами встановлено, що температура відпалу мала 84,53 % впливу на розмір кристалів отриманих плівок. Описаний в роботі [15] новий газоіонізаційний датчик на основі вуглецевих нанотрубок демонструє високу точність, повторюваність і стабільність. Нанодропи  $WxOy$  дуже чутливі до рівня аміаку нижче ppm і ppb при кімнатній температурі, що пояснюється малим діаметром, великою площею поверхні та нестехіометричною кристалічною структурою [16, 17]. В роботі [18] виявлено високу чутливість та селективність, плівок  $MoO_3$  до цільового газу  $NH_3$ . Однак виявлено, що опір повільно зростає з часом. Ці зміни можуть бути зумовлені процесами дифузії. В основному, як газочутливий матеріал, оксиди металів поділяються на напівпровідникові оксиди металів n-типу та p-типу.

Автори роботи [19], розробили газовий сенсор на основі діода Шотткі, отриманий в результаті контакту між нанострижнями ZnO та наночастинками Au, призначений для виявлення газоподібного аміаку при кімнатній температурі з споживаною потужністю 625 мкВт. За рахунок такого контакту досягли збільшення чутливості на  $NH_3$  (40 ppm) в 6 разів порівняно з іншими газами. Діод Шотткі забезпечив кращу селективність, але мав тривалий час відгуку/відновлення (28 хв/78 хв), що ставить під сумнів його реальне застосуванням. В роботі [20] автори створили високоселективний газового сенсора  $NH_3$  на основі нанокompозитів олово-діоксид титану/відновлений графен/вуглецева нанотрубка ( $Sn-TiO_2rGO/CNT$ ). Нанокompозитний газовий датчик  $Sn-TiO_2rGO/CNT$  продемонстрував надвисоку селективність до  $NH_3$  (250 ppm) проти толуолу, диметилформаміду, ацетону, етанолу, метанолу, ізопропанолу, формальдегіду,

					НУЦЗУ.2.22-30.CX та ХТ.РПЗ.3	Лист
						22
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		

водню, вуглекислого газу, ацетилену при кімнатній температурі. Час відгуку/відновлення (96 с/66 с) при концентрації (250 ppm) NH<sub>3</sub>. Однак концентрація 250 ppm NH<sub>3</sub> може призвести до летального випадку. Робочі параметри запропонованої приладової структури при концентраціях цільового газу в десять разів менших невідомі. Авторами роботи [21] було розроблено дешевий твердотільний газовий сенсор на основі паперової електроніки для вибіркового виявлення газу NH<sub>3</sub> із здатністю виявлення вище 1 ppm. У сенсорі використовується галогенід перовскіту CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> як активний матеріал сенсора, вирощений на папері. Цей паперовий сенсор працює при кімнатній температурі. Струм через паперовий датчик збільшується на один порядок при впливі лише 10 ppm NH<sub>3</sub> газу. Час відгуку/відновлення ~135 с/112 с і оцінюваною роздільною здатністю ~10 ppm. Однак запропонований газовий сенсор має низьку деградаційну стійкість. Кілька інших датчиків газу NH<sub>3</sub> кімнатної температури були розроблені з використанням нанокompозитів. В роботі [22] газовий сенсор NH<sub>3</sub> отриманий на основі нанокompозит політіюфен/оксид молібдену. В роботі [23] газовий сенсор NH<sub>3</sub> отримано при використанні органічного прошарку PEDOT:PSS. Гнучкий газовий сенсор NH<sub>3</sub> запропоновано авторами статті [24]. Однак всі вони мають низьку деградаційну стійкість.

Таким чином необхідно проведення подальших досліджень для розробки газових сенсорів NH<sub>3</sub>, які мають високу чутливість, швидкодію, деградаційну стійкість та невисоку вартість. ZnO, напівпровідник n-типу з прямою забороненою зоною при кімнатній температурі, має високу рухливість електронів та чутливість до багатьох газів [25]. Крім того, ZnO має молекули кисню, адсорбовані на його поверхні, які можуть утворювати іонізовані форми здатні захоплювати електрони з провідної зони оксиду, створюючи виснажений шар на поверхні оксиду [26, 27]. Ці властивості спонукають до використання ZnO у розробці газових сенсорів чутливих до низьких концентрацій NH<sub>3</sub>. Ще однією перевагою щодо дослідження газових сенсорів на основі ZnO є те що існують різні способи отримання чутливого шару, а відповідно і різні морфології. Відомі такі морфології ZnO як 0D (квантові точки – КТ), 1D (нанострижні, нанострічки, нанотрубки, нановолокна та

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		23

нанодроїти), 2D (нанолисти та наноплівки) та 3D (наноквіти, пористі сфери та порожнисті сфери) наноматеріали. Як морфологія так і структура чутливого шару газового сенсору на основі ZnO, впливають на його вихідні робочі параметри.

#### **1.4. Газоаналізатори, які використовують підрозділи РХБЗ ДСНС України**

Підрозділи РХБЗ Аварійно-рятувальних загонів спеціального призначення та Загонів технічної служби ГУ ДСНС України в областях та м. Києві є спеціалізованими формуваннями для виконання окремих завдань стосовно радіаційного, хімічного та біологічного захисту населення і територій згідно з їх можливостями відповідно до організаційної структури та оснащення.

Зони відповідальності формувань РХБЗ підрозділів центрального підпорядкування та територіальних органів ДСНС України, а також порядок їх залучення до виконання завдань за призначенням, визначаються згідно з наказом ДСНС України від 14.08.2013 № 522 «Про порядок залучення, завдання та зони відповідальності органів і підрозділів системи ДСНС України» [28].

До першочергових заходів реагування на надзвичайні ситуації або події пов'язані з виливом (викидом) небезпечних хімічних та радіоактивних речовин відносяться наступні етапи:

- I. Оцінка обстановки (розвідка);
- II. Зонування місця аварії (події);
- III. Евакуація потерпілих;
- IV. Локалізація аварії та ліквідація наслідків

Інформація про загрозу або виникнення надзвичайної ситуації (далі – НС) та інших небезпечних подій надходить до оперативно-чергової (диспетчерської) служби підрозділів ОРС ЦЗ від оперативно-чергової служби ДСНС, оперативно-координаційного центру територіального органу ДСНС, оперативночергових служб органів влади, підприємств, установ, організацій, а також населення.

Додаткову (уточнену) інформацію про НС оперативний черговий (черговий диспетчер, радіотелефоніст) повинен негайно передати наявними каналами зв'язку



відповідальній особі, яка очолює підрозділ, залучений до проведення аварійно-рятувальних та інші невідкладних робіт, у тому числі й під час пересування до місця виникнення НС.

У разі відсутності початкової інформації про небезпечну речовину, її тип та властивості, ідентифікація небезпечної речовини проводиться з наявних джерел або з використанням наявних приладів розвідки. На оснащенні оперативно-рятувальних підрозділів є такі прилади хімічної розвідки та контролю.

Військовий комплект хімічної розвідки ORM-17 – призначений для ведення хімічної розвідки, виявлення небезпечних хімічних та бойових отруйних речовин у повітрі, ґрунті, воді та твердій поверхні, перевірки наявності хімічного забруднення після деконтамінації, представлений на Рис. 1. 4.



Рис. 1. 4 – Загальний вигляд військового комплекту хімічної розвідки: 1 – сумка; 2 – з'єднувальна трубка; 3 – ручний насос; 4 – зігріваючий пакет для індикаторних трубок; 5 – індикаторний папір для виявлення бойових отруйних речовин; 6 – пристрій для відкривання індикаторних трубок та ампул; 7 (10) – індикаторна стрічка для виявлення бойових отруйних речовин нервово-паралітичної дії; 8 – тканина для протирання; 9 – запасні частини для насоса; 11 – індикаторні трубки

Переносний багатокомпонентний газосигналізатор ДОЗОР-С-М-5 – призначений для автоматичного вимірювання концентрацій компонентів газової суміші у повітрі приміщень і на відкритих просторах (рис.1.5). Одночасно вимірює до 5 газів або шкідливих речовин.

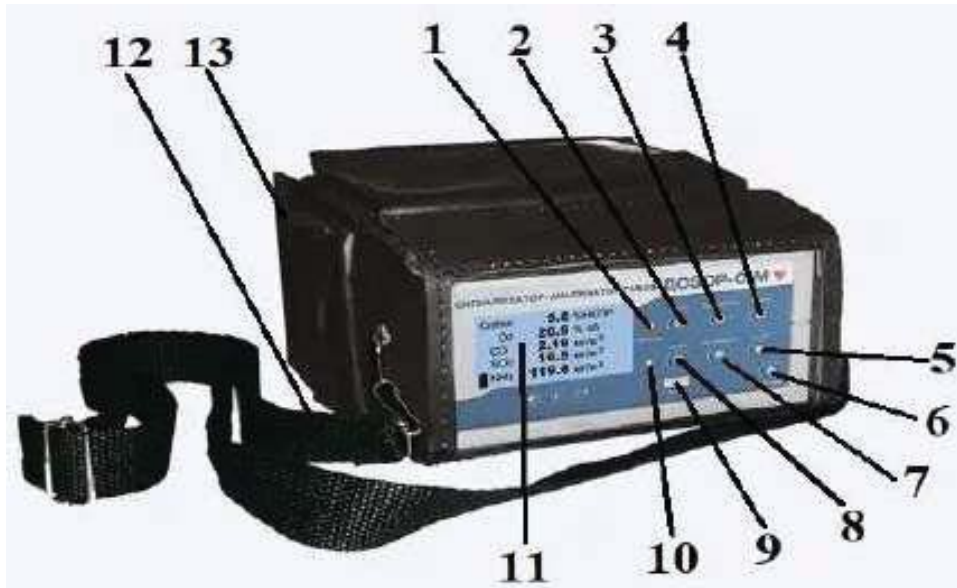


Рис. 1.5 – Загальний вигляд приладу ДОЗОР-С-М-5: 1 – сигнальний світлодіод; 2, 9 – кнопки налаштування «Вгору», «Вниз»; 3 – кнопка вмикання/вимикання підсвічування; 4 – кнопка «Вибір»; 5 – кнопка вмикання/вимикання вбудованого мікронасоса; 6 – кнопка вмикання/вимикання живлення; 7 – багатофункціональна кнопка «Регламент»; 8 – інфрачервоний порт; 10 – звуковий сигнальний пристрій; 11 – цифровий дисплей; 12 – антистатичний шкіряний чохол; 13 – ремінь

Портативний газовимірювальний прилад Dräger X-am 5000 – призначений для безперервного контролю концентрації кількох газів у навколишньому повітрі на робочому місці та вибухонебезпечних зонах (незалежне вимірювання концентрації до 5 газів). Зовнішній вигляд приладу представлений на рис 1. 6.



Рис. 1.6 – Загальний вигляд приладу Dräger X-am 5000: 1 – отвір надходження газу; 2 – сигнальний світлодіод; 3 – звуковий сигнальний пристрій; 4 – індикація виміряного значення; 5 – спеціальні символи; 6 – кнопка [ОК]; 7 – кнопка [+]; 8 – дисплей; 9 – індикація вимірюваного газу

Портативний газовимірювальний прилад Dräger X-am 8000 – призначений для безперервного контролю концентрації кількох газів у навколишньому повітрі на робочому місці та вибухонебезпечних зонах (незалежно вимірювання концентрації від 1 до 7 газів) (рис. 1. 7).

Хімічний детектор ChemPro 100i – являє собою портативний детектор газів і парів, який здатний виявити і класифікувати бойові отруйні речовини і токсичні промислові сполуки в польових умовах (рис 1.8).



Рис. 1.7 – Загальний вигляд приладу Dräger X-am 8000: 1 – отвір надходження газу; 2 – звуковий сигнальний пристрій; 3 – кольоровий дисплей; 4 – індикація виміряного значення; 5 – рядок навігації; 6 – багатофункційні кнопки «меню»; 7 – кнопка [OK]; 8 – індикація вимірюваного газу; 9 – випускний отвір насоса; 10 – впускний отвір насоса; 11 – сигнальний світлодіод



Рис. 1. 8 – Загальний вигляд приладу ChemPro 100i: 1 – індикатор світловий; 2 – кришка; 3 – дисплей; 4 – затискач для кріплення до поясного ремня; 5 –

Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата

аккумулятор; 6 – права кнопка «меню»; 7 – зажим батареї акумуляторів; 8 – роз’єм для інтерфейсу і зарядного пристрою RS232; 9 – кнопка «меню»; 10 – звуковий сигнал тривоги; 11 – ліва кнопка «меню»

Універсальний газоаналізатор MultiRAE Pro – це прилад комплексного виявлення загроз, що поєднує в собі можливості виявлення гамма-випромінювання, летких органічних сполук, отруйних, горючих газів і кисню (рис. 1. 9).



Рис. 1. 9 – Загальний вигляд приладу MultiRAE Pro: 1 – зовнішній фільтр; 2 – впуск газу; 3 – світлодіоди; 4 – кнопка «Mode» (Режим); 5 – кнопка «N» (Hi); 6 – зумер сигналу тривоги; 7 – кнопка «Y» (Так); 8 – дисплей

Детектор хімічних речовин LCD-3.3 – представляє собою ручний портативний попереджуваний прилад, який ідентифікує у повітряному середовищі бойові отруйні речовини, токсичні гази промислових хімікатів, сигналізує про загрозу небезпечного газу та парів шляхом визначення та виведенням на екран типу та класу НХР (рис. 1.10.).



Рис. 1.10 – Загальний вигляд приладу LCD-3.3

Прилад має як звукову так і візуальну сигналізацію є чіткий легкочитаємий рідкокристалічний дисплей. Інтерфейс приладу забезпечений чотирма мовами англійською, німецькою, французькою, іспанською. Прилад має три режими ідентифікації. Перший режим стандарт це стандартний режим при цьому детектор LCD виявляє бойові отруйні речовини і токсичні промислові хімічні речовини. Детектор кожні 5 секунд відбирає зразки повітря і перевіряє їх на наявність газів і парів. Наступний режим CVA – це режим бойових отруйних речовин зокрема нервово-паралітичної, шкірно-наривної, загальноотруйної та задушливої дії. Це режим обстеження, який використовують на виявлення НХР у важкодоступних місцях.

## Розділ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ГАЗОВОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ZnO

### 2.1. Отримання наноструктурованого оксиду цинку методом магнетронного розпилення на постійному струмі

Отримання досліджуваних зразків газового сенсору на основі ZnO здійснювалося методом магнетронного розпилення на постійному струмі. Для одержання чутливого шару газового сенсора використовували вакуумну установку ВУП-5М (рис. 2. 1) з оригінальним матеріалозберігаючим магнітроном (рис. 2. 2).



Рис. 2. 1 – Вид вакуумної установки ВУП-5М для отримання досліджуваних зразків газового сенсору на основі ZnO методом магнетронного розпилення на постійному струмі

Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата



Рис. 2. 2 – Матеріалозберігаючий магнітрон для вакуумної установки ВУП-5М

Для формування цинкової мішені (чистотою 99,99 %) використовували спеціальний прес (Рис. 2. 3). Для визначення товщини плівок використовували гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі 633 нм.



Рис. 2. 3 – Прес для формування цинкової мішені



Довжина розрядного проміжку, що є відстанню між магнітроном і підкладкою, становила 70 мм. Потужності магнітрону складала  $0,2 \text{ Вт/см}^2$ . В якості інертного газу використовували аргон високої чистоти, в якості активного газу – кисень. Вихідний тиск у вакуумній камері становив  $3 \times 10^{-5}$  мм.рт.ст, робочий тиск аргоно-повітряної суміші в процесі розпилення –  $(2,1-2,6) \times 10^{-2}$  мм.рт.ст. Температура підкладки становила  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Швидкість осадження складала  $12 \text{ \AA/с}$ . Отримані плівки мали товщину 2 мкм. Схематичне зображення процесу отримання досліджуваних зразків газового сенсору представлено на Рис. 2. 4.

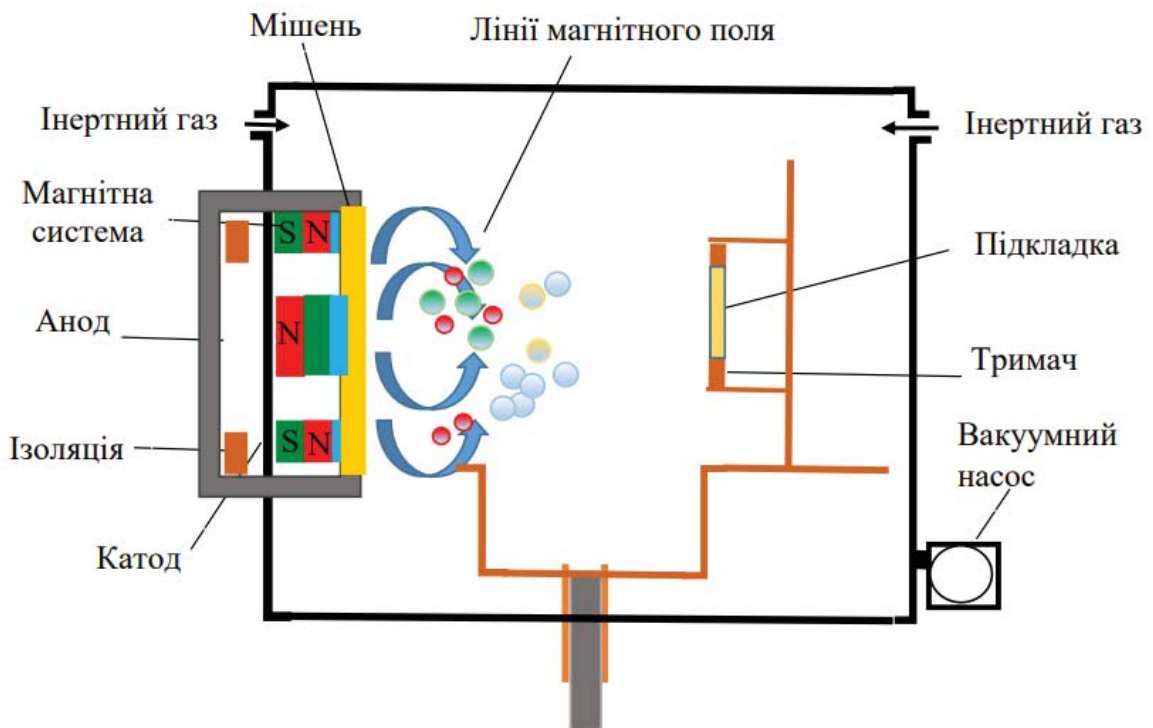


Рис. 2. 4 – Схематичне зображення процесу отримання досліджуваних зразків газового сенсору на основі ZnO методом магнетронного розпилення на постійному струмі

Для виготовлення газового сенсору на отримані зразки були нанесені контакти, які створювали вакуумним осадженням плівок Al товщиною 300 нм при тиску залишкового газу  $10^{-4}$  Па крізь спеціальну маску. З'єднання алюмінієвих контактів з дротами зовнішнього кола здійснювалось шляхом використання

електропровідного клею на основі срібла «Контактол». На рис. 2. 5 представлена схема отриманої приладової структури газового сенсору.

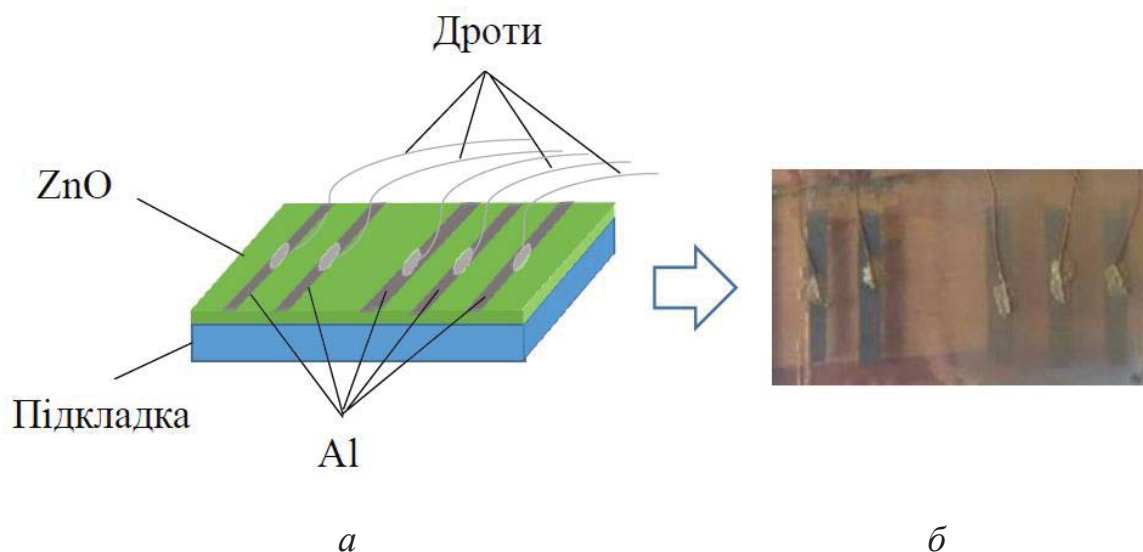


Рис. 2.5 – Досліджуваний газовий сенсор на основі ZnO: *а* – схематичне зображення приладової структури; *б* – фотографія приладової структури

Відстань між двома сусідніми алюмінієвими смужками становить 3 мм, довжина контакту  $L$  дорівнює 15 мм.

## 2.2. Отримання наноструктурованого оксиду цинку хімічним методом «SILAR»

Для виготовлення наноструктурованих плівкових шарів використано гнучкі плівки полііміду (PI) товщиною 25 мкм. Перед нанесенням покриттів підкладки кип'ятили в дистильованій воді протягом 15 хвилин, знежирювали в розчині миючого засобу, а потім промивали проточною дистильованою водою. Для видалення з поверхні підкладок слідів поверхнево-активної речовини використовували два альтернативні підходи. Поліімідні підкладки поміщали на 10 хв у насичений розчин дихромату калію у концентрованій сірчаній кислоті (хромпик) при 20 °С, а потім ретельно промивали в дистильованій воді і сушили в потоці гарячого повітря.

На поверхні підготовлених такими способами підкладок наносили зародкові шари ZnO гідрохімічним методом занурення у розчин, що містив комплекс цинку ( $Zn(NH_3)_4^{2+}$ ), який був приготований шляхом розчинення 0,05 М ZnO у 1-2.5 М водному розчині  $NH_4OH$ . Підкладки занурювали у цей розчин на 30 с, після чого сушили в потоці гарячого повітря. Цей процес повторювали 5-10 разів для отримання зародкових шарів ZnO, які рівномірно покривали поверхню підкладок. Схематично процес виготовлення зародкових шарів ZnO показано на рисунку 2. 6 (а) на прикладі використання підкладок PI. Кольори зразків на Рис. 2. 6 не відповідають реальним, зразки зображені яскравими для кращої наочності.

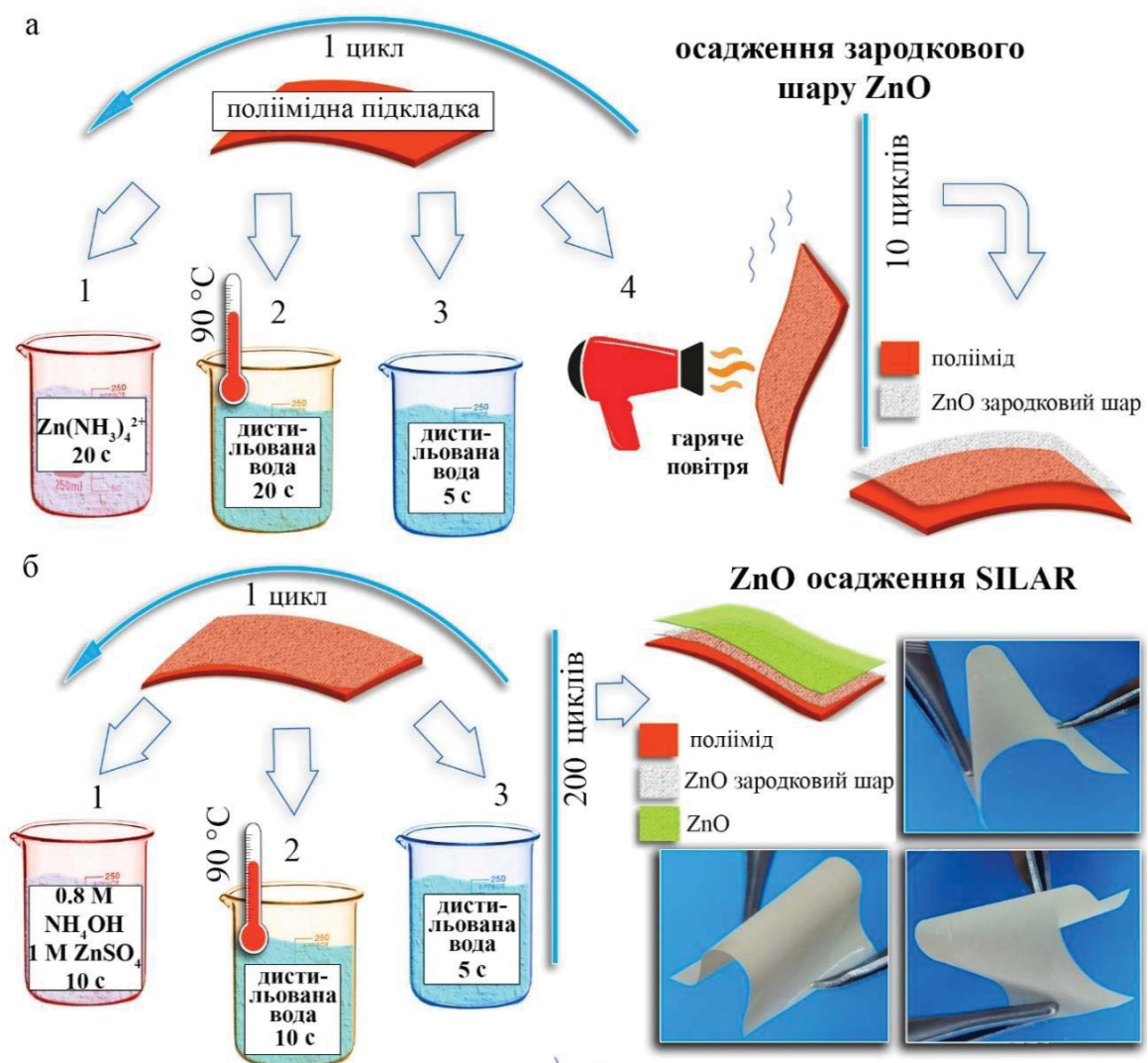


Рис. 2. 6 –Схематичне зображення процесу виготовлення газового сенсору на основі ZnO методом «SILAR»

Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата

Для підвищення електропровідності та надання водовідштовхувальних властивостей тонким наноструктурованим плівкам ZnO на гнучких підкладках PI із зародковими шарами ZnO в них створювали вакансії кисню  $V_O$ , які є мілкими донорними дефектними станами [29], для чого використовували відпали у вакуумі при остаточному тиску  $10^{-4}$  Па, температурах 200 °С або 300 °С протягом 1–3 год.

Зовнішній вигляд отриманих зразків газового сенсору на основі ZnO отриманого хімічним методом «SILAR» представлені на рис. 2. 7.

На рис. 2.8 представлені експериментальні зразки газового сенсору на основі ZnO отриманого методом «SILAR» з нанесеними контактами.



Рис. 2.7 – Фотографії плівки ZnO на підкладці PI, яку отримано за допомогою методу SILAR



Рис. 2.8 – Фотографії плівки ZnO на підкладці PI, яку отримано за допомогою методу SILAR

### 2.3. Дослідження основних характеристик газового сенсору на основі ZnO

Дослідження основних характеристик газового сенсору на основі ZnO проводили за допомогою установки, блок-схема якої представлена на рис. 2.9.

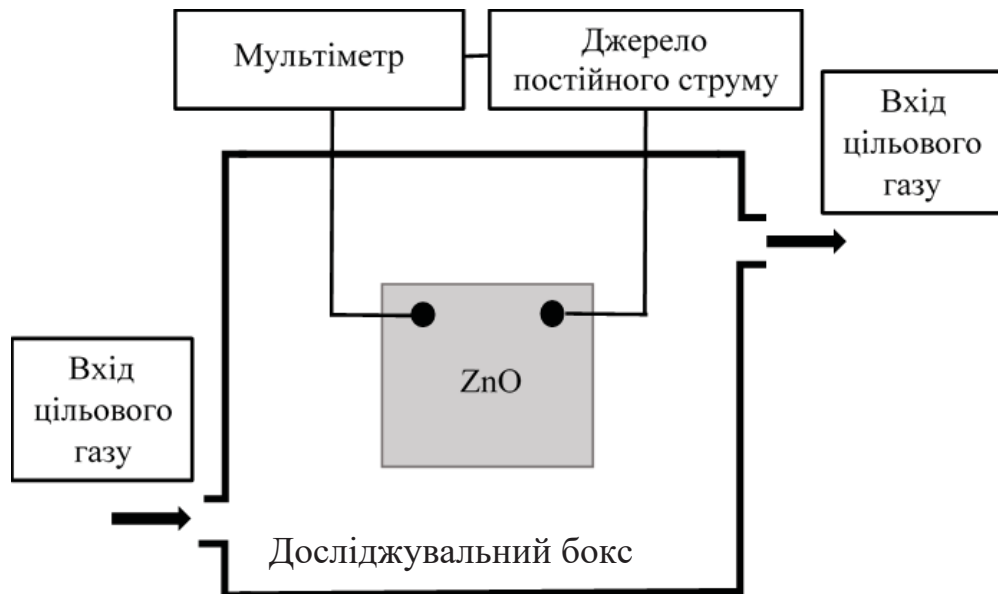


Рис. 2.9 – Блок-схема установки для дослідження чутливості газового сенсору

Загальний вигляд лабораторної установки для Дослідження основних характеристик газового сенсору на основі ZnO представлена на рис. 2.10.



Рис. 2.10 – Загальний вигляд лабораторної установки для дослідження основних характеристик газового сенсору на основі ZnO

Вимірювальна установка складалась з джерела постійної напруги, цифрового мультиметра та контролера. Досліджуваний зразок газового сенсору на основі ZnO розміщували в досліджуваний бокс об'ємом 0,55 м<sup>3</sup>.

Показник струму, що протікав через газовий сенсор вимірювався за допомогою мультиметра. В якості цільового газу подавався аміак (NH<sub>3</sub>). Вибір цільового газу зумовлений розширенням спектра його застосування в різних галузях, в хімічній, легкій, харчовій, автомобільній. Наповнення скляного боксу досліджуваним газом здійснювалось повітряним насосом. Концентрація цільового газу складала – 450 ppm.

Опір газового сенсору на основі ZnO отриманого методом магнітронного розпилення на постійному струмі та хімічним методом «SILAR» визначався при температурі 25 °С. Опір безперервно контролювався, в той час як певний рівень концентрації цільового газу (ppm) подавався в скляний бокс. Після досягнення стаціонарної відповіді було відзначено зміну опору зразка відносно початкового значення. Значення чутливості (S) розраховували як:

$$S = \frac{R_0}{R_r} 100\%,$$

де  $R_0$  – опір газового сенсору у повітрі,  $R_r$  – опір газового сенсору в атмосфері цільового газу.

Час відгуку та відновлення були розраховані за графіком залежності часу від опору, який визначається як час, потрібний для досягнення 90 % і 10 % зміни опору від початкового значення відповідно.

#### **2. 4. Дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору на основі ZnO**

Для дослідження вольт-амперних характеристик (ВАХ) газового сенсору було використано метод амперметра-вольтметра за допомогою установки, схема якої наведена на рис. 2. 11.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		38

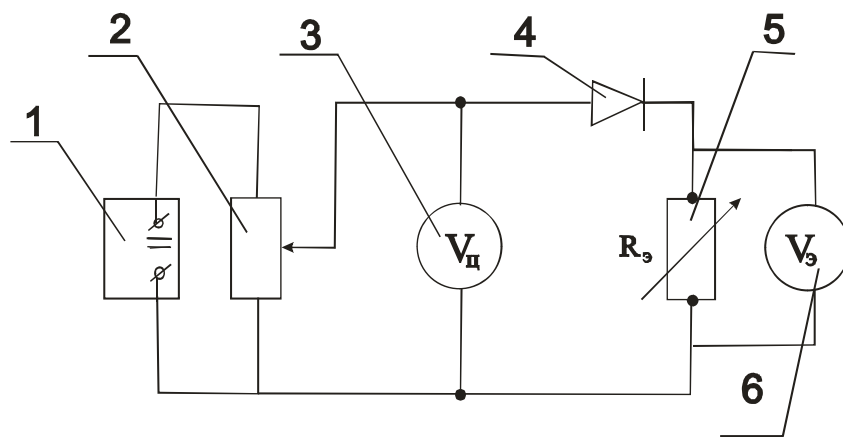


Рис. 2.11 – Схема установки для вимірювання вольт-амперних характеристик в статичному режимі: 1 – джерело стабілізованої напруги ТЕС-5050; 2 – резистивний дільник напруги; 3 – вольтметр У7-37; 4 – досліджуваний газовий сенсор; 5 – магазин еталонних опорів Р-33; 6 – вольтметр У7-38

Стабілізоване джерело напруги ТЕС-5050 забезпечує на клеммах вимірювального ланцюга задане падіння напруги  $V_L$ , контрольоване цифровим вольтметром У7-37. Значення прямого  $I_{пр}$  та зворотної  $I_{зв}$  струмів зразка визначаються за допомогою вимірювання падіння напруги  $V_e$  на еталонному опорі  $R_e$  цифровим вольтметром У7-38, після чого струм розраховується за формулою:

$$I = V_e / R_e. \quad (2.1)$$

Падіння напруги на зразку  $V$  розраховується за такою формулою:

$$V = V_L - V_e. \quad (2.2)$$

Дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору необхідне для визначення омичності контактів приладової структури.

### Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ГАЗОВОГО СЕНСОРУ НА ОСНОВІ ZnO

#### 3. 1. Результати дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору на основі ZnO

Результати дослідження вольт-амперних характеристик газового сенсору на основі ZnO представлені на рис. 3. 1.

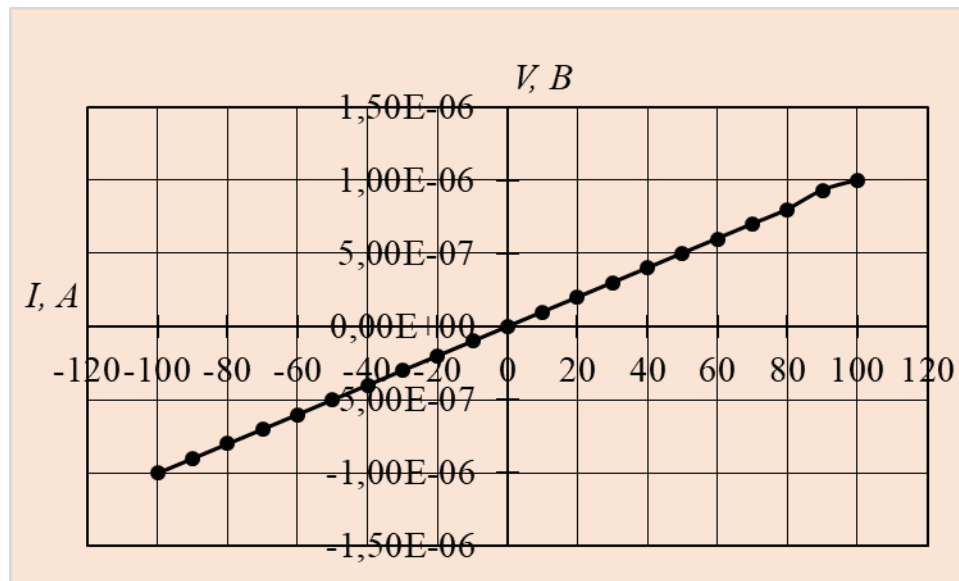


Рис. 3.1 – Вольт-амперна характеристика газового сенсору на основі ZnO

Як видно з рис. 3. 1. вольт-амперна характеристика газового сенсору на основі ZnO має лінійний характер тобто підтверджена омичність контактів.

#### 3.2. Результати дослідження робочих параметрів газового сенсору на основі ZnO отриманого методом магнітронного розпилення на постійному струмі під впливом $NH_3$

Результати дослідження чутливості часу реакції та часу релаксації газового сенсору на основі ZnO під впливом цільового газу  $NH_3$  з концентрацією 450 ppm представлені на рис. 3.2.



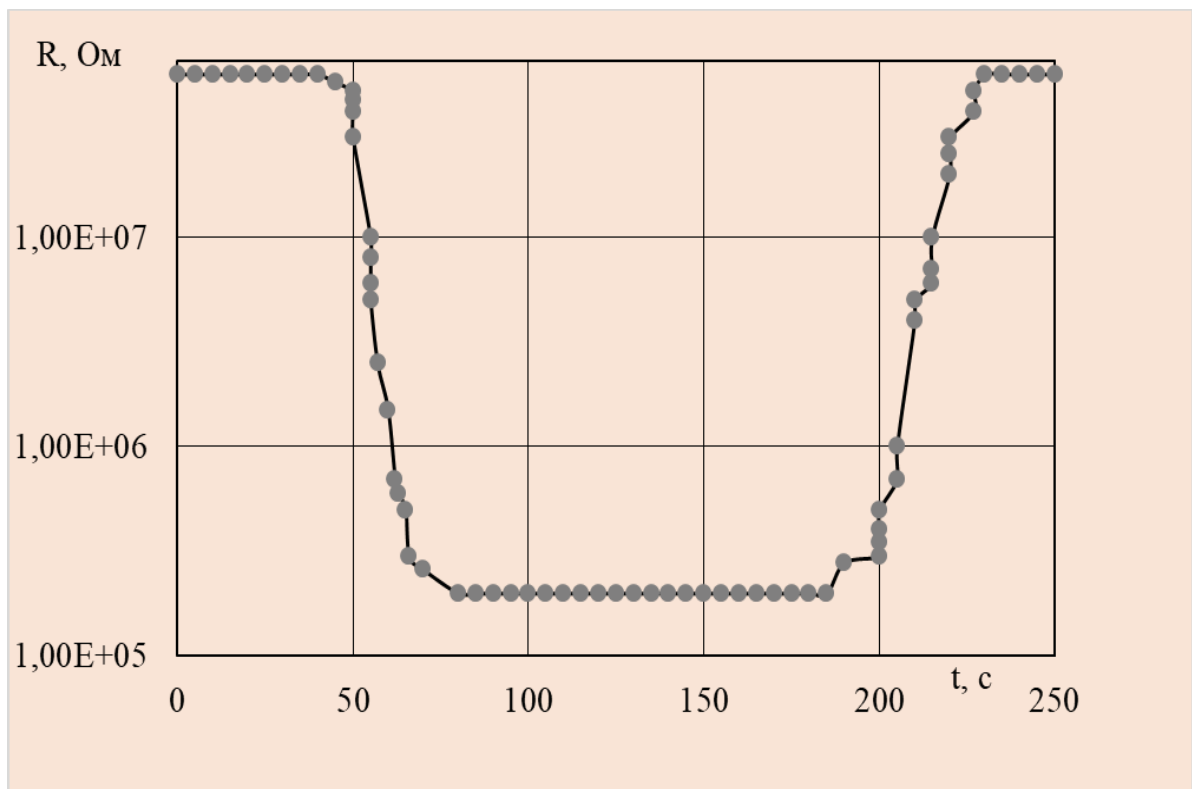


Рис. 3. 2 – Зміна опору газового сенсору на основі ZnO під впливом цільового газу NH<sub>3</sub> з концентрацією 450 ppm

Дослідження зміни опору чутливого шару газового сенсору під впливом цільового газу NH<sub>3</sub> з концентрацією 450 ppm за стандартних температур показало високу чутливість на рівні 229 відн. од. Газовий сенсор продемонстрував швидкий час реакції та відновлення 20 і 26 с відповідно. Одним з важливих робочих параметрів газового сенсору є селективність. Висока чутливість до цільового газу але низька селективність обмежують можливості самостійного використання газового сенсору, що характерно для газових сенсорів на основі оксидів металів. Таким чином дослідження селективності газового сенсору перевіряли в присутності парів різних газів, а саме метанолу, етанолу, ацетону. Результати дослідження показали, що реакція на аміак є вибірковою в порівнянні з реакцією на інші газу (рис. 3. 3).

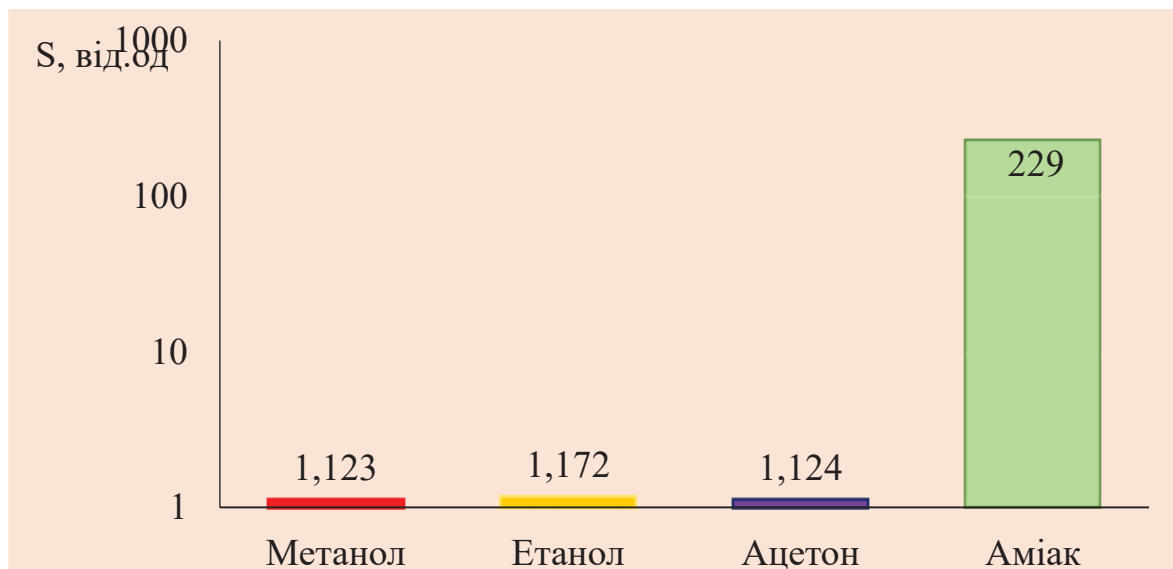


Рис. 3. 3 – Селективність газового сенсору на основі ZnO під впливом газів з концентрацією 450 ppm

Таке значення реакції на аміак у порівнянні з іншими газами пов'язано з посиленням каталітичного ефекту на поверхні ZnO. Це, у свою чергу, збільшує концентрацію негативно заряджених іонів кисню на поверхні газового сенсору. Після введення відновного газу, такого як пари аміаку, пари реагують з адсорбованим киснем на поверхні, що призводить до вивільнення захоплених електронів на поверхню.

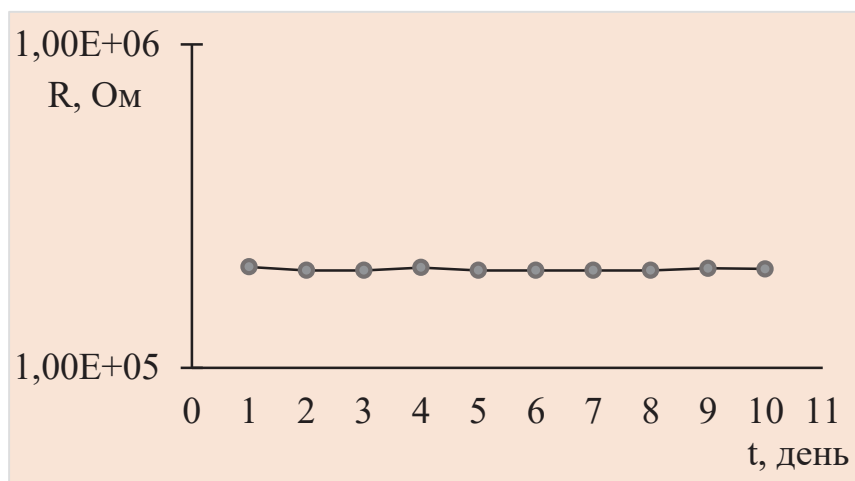


Рис. 3. 4 – Деградаційна стійкість газового сенсору на основі ZnO

На рис. 3. 4 наведені результати дослідження деградаційної стійкості газового сенсору протягом 10 днів.

Деградаційна стійкість визначалась шляхом повторного впливу цільового газу  $\text{NH}_3$  з концентрацією 450 ppm протягом 10 днів.

Аналіз деградаційної стійкості газового сенсору під впливом цільового газу показав стабільність роботи приладової структури при повторному впливі протягом 10 днів.

На відміну від результатів отриманих в роботах [30, 31], газовий сенсор аміаку демонструє високу ефективність детектування цільового газу за стандартних умов (робоча температура  $25^\circ\text{C}$ ) і низькій концентрації на рівні 25 ppm. В роботі [30] газовий сенсор на основі ZnO демонструє чутливість до цільового газу етанолу лише при нагріванні підкладки до температури вище  $200^\circ\text{C}$ , що негативно впливає на його деградаційну стійкість. В роботі [31] газовий сенсор на основі ZnO демонструє чутливість до цільового газу лише при його концентрації на рівні 150 ppm. Основне обмеження даного дослідження полягає в тому, що отримані результати можуть бути використанні лише при детектування відновних газів. Розробка газових сенсорів на основі ZnO, які мають високу ефективність детектування окисних відновних газів низької концентрації при стандартній температурі, потребує подальших технологічних рішень.

### **3. 2. Результати дослідження робочих параметрів газового сенсору на основі ZnO отриманого хімічним методом «SILAR»**

Результати дослідження чутливості часу реакції та часу релаксації газового сенсору на основі ZnO під впливом цільового газу  $\text{NH}_3$  з концентрацією 450 ppm представлені на рис. 3. 5.

На рис. 3. 6 наведені результати дослідження деградаційної стійкості газового сенсору отриманого хімічним методом «SILAR» протягом 10 днів.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		43

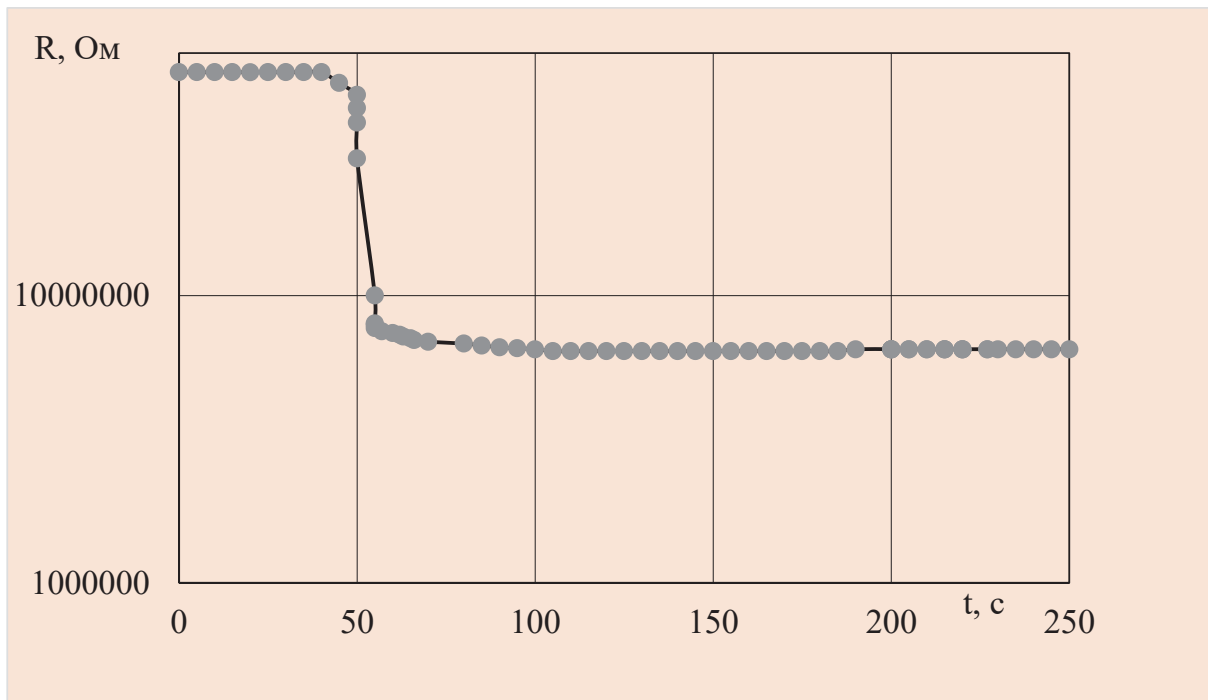


Рис. 3. 5 – Зміна опору газового сенсору на основі ZnO отриманого хімічним методом «SILAR» під впливом цільового газу NH<sub>3</sub> з концентрацією 450 ppm

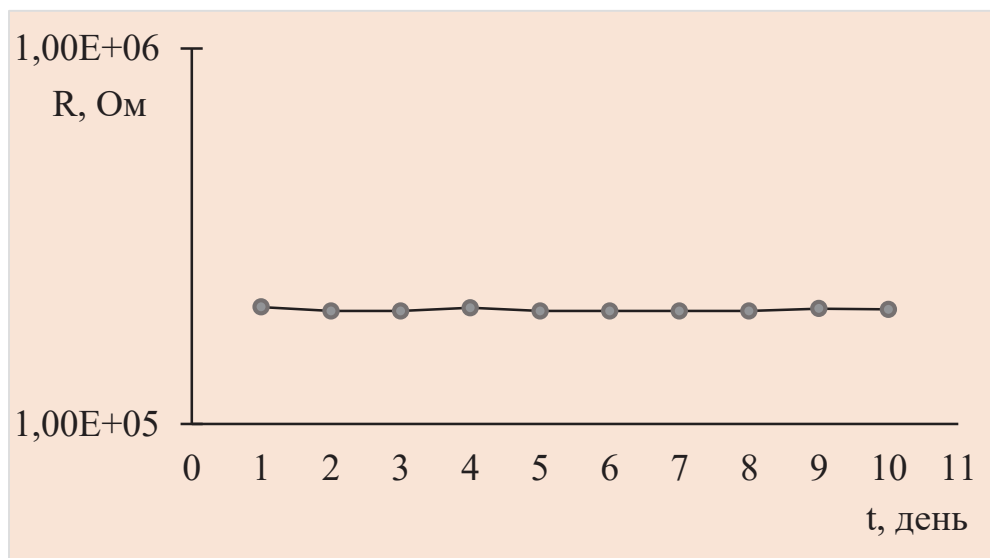


Рис. 3. 6 – Деградаційна стійкість газового сенсору на основі ZnO отриманого хімічним методом «SILAR»

Дослідження зміни опору чутливого шару газового сенсору під впливом цільового газу NH<sub>3</sub> з концентрацією 450 ppm за стандартних температур показало чутливість на рівні 54 відн. од. Газовий сенсор продемонстрував швидкий час реакції 27, але час відновлення склав 17 год.

## Розділ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ

### 4.1. Небезпечні та шкідливі фактори виробничого середовища при роботі з небезпечними хімічними речовинами

Протягом роботи на працівника можуть впливають різні чинники, серед яких, зокрема, шкідливі виробничі фактори та небезпечні виробничі фактори.

Шкідливі виробничі фактори – це фактори середовища і трудового процесу, що можуть спричинити професійну патологію, тимчасове або стійке зниження працездатності, підвищити частоту захворювань, призвести до порушення здоров'я потомства. Водночас небезпечний виробничий фактор – це виробничий фактор, дія якого на працівника при певних умовах призводить до травми або раптового різкого погіршення здоров'я [32].

Відповідно до законодавства й колективного договору роботодавець має довести працівнику під підпис інформацію:

1. про наявність на робочому місці небезпечних і шкідливих виробничих факторів;
2. можливі наслідки їх впливу на здоров'я;
3. право на пільги й компенсації за роботу в таких умовах.

Відповідно до [33] Роботодавець зобов'язаний забезпечити безпечні та нешкідливі умови праці. Створити у кожному структурному підрозділі і на кожному робочому місці умови праці, які відповідають вимогам нормативно-правових актів, а також забезпечити дотримання законодавства щодо прав працівників у сфері охорони праці допоможе дієва система управління охороною праці.

Функціонування СУОП на всіх підприємствах незалежно від кількості працівників, а також у фізичних осіб, які використовують найману працю, передбачене [34].

Роботодавець має забезпечити функціонування СУОП. Зокрема, серед іншого він організовує аудит охорони праці, лабораторні дослідження умов праці, оцінку технічного стану виробничого обладнання й устаткування, атестацій

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		45

робочих місць на відповідність нормативно-правовим актам з охорони праці в порядку і строки, визначені законодавством, та за їх підсумками вживає заходів, щоб усунути небезпечні й шкідливі для здоров'я виробничі чинники.

Також роботодавець повинен власним коштом організувати попередній (під час прийняття на роботу) і періодичні (протягом трудової діяльності) медичні огляди працівників, зайнятих на важких роботах, роботах із шкідливими чи небезпечними умовами праці або таких, де є потреба у професійному доборі, а також щорічний обов'язковий медогляд осіб віком до 21 року [33, 34].

До хімічних небезпечних і шкідливих виробничих факторів належать органічні та неорганічні речовини та їхні сполуки.

Фізичні небезпечні та шкідливі виробничі фактори:

- незадовільний мікроклімат (температура, вологість, вентиляція повітря, інфрачервоне або ультрафіолетове випромінювання) в приміщенні;
- барометричний тиск;
- постійні електричні поля і випромінювання;
- небезпечне іонізуюче випромінювання;
- високий рівень промислових шумів та вібрацій (місцева або загальна);
- недостатнє природне або технічне освітлення в робочих приміщеннях.

Біологічні фактори – це мікроби, грибки, продукти мікробіологічного синтезу (кормові дріжджі, антибіотики, гормони, засоби захисту рослин) тощо.

До психофізіологічних факторів належать:

- емоційна напруга (обумовлена, наприклад, надмірним навантаженням на центральну нервову систему, органи чуттів);
- динамічні й статичні перевантаження;
- вимушене положення тіла при виконанні різноманітних виробничих операцій;
- надмірний і тривалий тиск різних предметів на кінцівки та інші частини тіла, перевантаження окремих систем організму;
- недостатня рухова активність;

- надмірно швидкий темп роботи.

Для визначення шкідливих речовин й несприятливих виробничих факторів використовують Перелік шкідливих та небезпечних факторів виробничого середовища і трудового процесу, при роботі з якими обов'язкові попередній (періодичні) медичний огляд працівників відповідно до [35].

Вплив несприятливих виробничих факторів призводить до розвитку професійних хвороб у робітників на тих виробництвах, де не дотримуються санітарно-гігієнічних нормативів і раціонального режиму праці, допускають порушення в експлуатації вентиляції, застосовують обладнання та меблі, які не відповідають анатомо-фізіологічним особливостям працівників, порушують технологічні регламенти, де багато ручної праці, недостатній контроль за умовами праці з боку адміністрації, органів санітарного нагляду та наявні інші порушення.

#### **4.2. Гігієнічна оцінка умов та характеру праці**

Будь-який небезпечний чи шкідливий виробничий фактор фізичної, хімічної, біологічної природи, присутній у середовищі життєдіяльності людини, підлягає гігієнічній регламентації.

Гігієнічну оцінку умов та характеру праці на робочих місцях здійснюють відповідно до Державних санітарних норм та правил «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу», затверджених наказом Міністерства охорони здоров'я України від 08 квітня 2014 року № 248 (далі – Гігієнічна класифікація) [36].

Гігієнічна класифікація праці розподіляє умови праці на 4 класи:

- оптимальні;
- допустимі;
- шкідливі;
- небезпечні.

Шкідливі умови праці характеризуються такими рівнями шкідливих виробничих чинників, які перевищують гігієнічні нормативи та здатні

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		47

несприятливо впливати на організм працівника та/або його нащадків. За рівнем перевищення гігієнічних нормативів і вираженості можливих змін в організмі працівників ці умови праці поділяють на 4 ступені:

1 ступінь (3.1) — виробничі чинники спричиняють функціональні зміни, що виходять за межі фізіологічних коливань та збільшують ризик погіршення здоров'я;

2 ступінь (3.2) — виробничі чинники здатні спричинити стійкі функціональні порушення, здебільшого призводять до зростання виробничо обумовленої захворюваності й появи окремих випадків професійних захворювань, що виникають після тривалої експозиції;

3 ступінь (3.3) — виробничі чинники, крім зростання хронічної захворюваності — виробничо обумовленої та захворюваності з тимчасовою втратою працездатності, призводять до розвитку професійних захворювань;

4 ступінь (3.4) — виробничі чинники здатні призводити до значного зростання хронічної патології і рівнів захворюваності з тимчасовою втратою працездатності, а також до розвитку тяжких форм професійних захворювань.

Є категорія працівників, умови праці яких відносять до певного класу шкідливих умов праці без проведення досліджень. Зокрема, за Гігієнічною класифікацією праці до таких належать:

- працівники, які виконують роботи в спеціалізованих медичних, інфекційних, туберкульозних, ветеринарних установах та підрозділах, спеціалізованих господарствах для тварин, які оцінюють як небезпечні умови (4 клас), якщо працівники проводять роботи зі збудниками або мають контакт із хворими особливо небезпечних хвороб;
- працівники підприємств м'ясної та шкіряної промисловості, робітники, зайняті ремонтом та обслуговуванням каналізаційних систем (2 ступінь 3 класу);
- працівники, які мають контакт зі збудниками інших інфекційних хвороб, а також працівники патоморфологічних відділень,



прозекторських, моргів (3 ступінь 3 класу).

Кількісні та якісні характеристики небезпечних виробничих факторів визначають під час атестації робочих місць за умовами праці. Порядок проведення атестації робочих місць за умовами праці затверджений постановою КМУ від 01.08.1992 № 442.

Основна мета атестації – врегулювати відносини між роботодавцем і працівниками щодо реалізації їхніх прав на здорові та безпечні умови праці, пільги й компенсації за роботу в несприятливих умовах.

Атестація також дає змогу своєчасно виявити шкідливі й небезпечні виробничі чинники, визначити пріоритетні напрями модернізації обладнання і технологічних процесів, розробити та впровадити цілеспрямовані санітарно-гігієнічні й медико-профілактичні заходи відповідно до специфіки умов праці на конкретних підприємствах.

Правові підстави для атестації:

Списки виробництв, робіт, професій, посад і показників, зайнятість в яких дає право на пенсію за віком на пільгових умовах, затверджені постановою КМУ від 24.06.2016 № 461 [37];

Списки виробництв, робіт, цехів, професій і посад, зайнятість працівників у яких дає право на щорічні додаткові відпустки за роботу із шкідливими і важкими умовами праці та за особливий характер праці, затверджені постановою КМУ від 17.11.1997 № 1290 [38];

Перелік виробництв, цехів, професій і посад із шкідливими умовами праці, робота в яких дає право на скорочену тривалість робочого тижня, затверджений постановою КМУ від 21.02.2001 № 163 [39].

За результатами атестації працівникам, зайнятим у шкідливих і важких умовах праці, держава надає пільги та компенсації. Зокрема, вони мають право на:

- безплатне забезпечення лікувально-профілактичним харчуванням, молоком або рівноцінними харчовими продуктами, газованою солоною водою;
- оплачувані перерви санітарно-оздоровчого призначення;

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		49

- скорочену тривалість робочого часу;
- додаткову оплачувану відпустку;
- пільгову пенсію;
- оплату праці в підвищеному розмірі тощо.

Розмір пільг і компенсацій залежить від часу зайнятості працівника під впливом шкідливих факторів виробничого середовища та трудового процесу.

Керівник підприємства, який порушив строки та порядок проведення атестації, несе адміністративну відповідальність штраф у розмірі від 30 до 100 неоподатковуваних мінімумів доходів громадян.

#### **4.3. Дії у разі виникнення хімічної небезпеки, пов'язаної з викидом аміаку**

Аміак – це безбарвний газ із різким задушливим запахом, легший за повітря, добре розчинний у воді, вибухонебезпечний, токсичний.

Небезпека аміаку для людини: небезпечний при вдиханні, потраплянні на шкіру та слизові оболонки. Викликає сильний кашель, задишку, різь в очах, слезотечу, нежить, почервоніння та свербіж шкіри, серцебиття, порушення частоти пульсу, головний біль, запаморочення, біль у шлунку, блювання, підвищену пітливість. У разі впливу високих концентрацій виникає збудження центральної нервової системи та судоми. Смерть може настати від набряку гортані та легень.

Правила поведінки у разі викиду аміаку:

- швидко вийти з району впливу хімічно небезпечної речовини перпендикулярно напрямку вітру;
- використовувати для захисту укриття, підвали, нижні поверхи будинків;
- провести герметизацію приміщення: щільно закрити вікна, двері, вентиляційні отвори; заклеїти щілини у вікнах і дверях плівкою, скотчем, тканиною, змоченою в лимонній кислоті або слабкому розчині оцту чи води;
- у квартирі (будинку) пройти до ванної кімнати та включити душ на дрібне розпилення (вода поглинає аміак із повітря), вентиляцію не включати

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ док.м.	Підпис	Дата		50

(витягує чисте повітря та затыгує забруднене);

- використовувати протигази всіх типів, респіратори з відповідним фільтром, за їх відсутності – ватно-марлеві пов'язки, змочені водою або 5% розчином оцтової або лимонної кислоти;

- одягнутися так, щоб максимально закрити шкіру та очі (плащ, гумові чоботи, рукавички, захисні окуляри тощо);

- швидко зібрати необхідні речі та підготуватися до евакуації;

- не вживати їжу та воду, які перебували у зоні хімічного ураження;

- слідкувати за офіційними повідомленнями у засобах масової інформації

та дотримуватися подальших вказівок від місцевої влади.

За перших ознак ураження аміаком:

- постраждалого необхідно негайно вивести на свіже повітря;

- дати випити теплого молока з харчовою содою;

- одягнути ватно-марлеву пов'язку, змочену водою, краще 5% розчином оцтової або лимонної кислоти;

- змити водою хімічне забруднення з відкритих ділянок тіла та слизових оболонок, при потраплянні в очі - промити водою або протерти вазеліновою чи оливковою олією, при ураженні шкіри – обмити водою, зробити примочки з 5% розчином оцтової або лимонної кислоти;

- змінити верхній одяг;

- транспортувати лише у лежачому положенні;

- уникати будь-яких фізичних навантажень;

- забезпечити тепло та спокій, питний режим;

- терміново звернутися до медичного закладу за кваліфікованою допомогою.

Засоби захисту персоналу, який здійснює локалізацію та ліквідацію надзвичайної ситуації з витоком аміаку.

Виділяють такі рівні безпеки та відповідне захисне оснащення персоналу:

Рівень А. Використовується для захисту дихальних шляхів, шкіри, очей та

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		51

слизових оболонки. Комплект складається з повністю герметичного комбінезона, стійкого до дії хімічних речовин, який одягається поверх хімічно стійкого одягу, черевиків, рукавичок (2 пари), щільного капюшона, апарату для штучного дихання з кисневим балоном (рис. 4. 1) .



Рис. 4.1 – Рівень безпеки захисного оснащення персоналу (Рівень А)

Рівень В відрізняється від рівня А відсутністю герметизуючого комбінезону, що одягається поверх хімічно стійкого одягу (рис. 4.2).

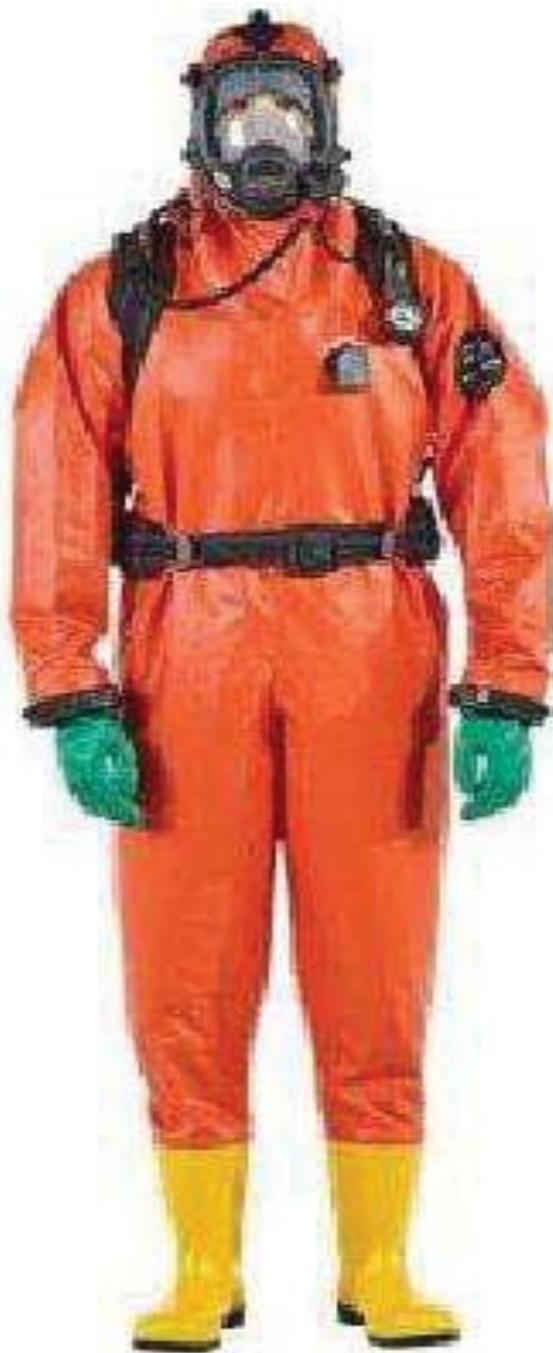


Рис. 4. 2 – Рівень безпеки захисного оснащення персоналу (Рівень В)

Рівень С використовується у випадку, коли хімічна речовина відома і розповсюджується повітряним шляхом, концентрація її незначна. Для захисту дихальних шляхів застосовується респіратор, який закриває все обличчя (рис. 4. 3).

Рівень D це звичайний робочий одяг.



Рис. 4. 3 – Рівень безпеки захисного оснащення персоналу (Рівень С)

Під час проведення рятувальних робіт і евакуації потерпілих при надзвичайних ситуаціях з викидом хімічно-небезпечних речовин, значна частина небезпечних отруйних частинок залишається як на шкірі і слизових оболонках так і на захисному одязі рятувальників, що викликає необхідність створення цілісної системи деконтамінації як постраждалих так і рятувальників, для запобігання усіх подальших негативних наслідків [40].

Деконтамінація передбачає проведення комплексу заходів, направлених на механічну очистку шкіри та слизових оболонок у контамінованих постраждалих і

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		54

проводиться незалежно від наявності у постраждалого симптомів, які характерні для клінічної картини дії ураження. Після проведення зонування місця події та визначення гарячої, теплої та холодної зон необхідно організувати пункт первинної деконтамінації для видалення або нейтралізації небезпечних речовин [41]. Деконтамінація може бути організована шляхом подачі води за допомогою ручних пожежних стволів або із використанням деконтамінаційних наметів.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		55

## ВИСНОВКИ

В ході виконання кваліфікаційної роботи:

Проаналізовано сенсори різного типу та їх робочі характеристики серед яких визначено основні, а саме чутливість газового сенсору, час відгуку на вплив цільового газу, час релаксації, деградаційна стійкість.

Проаналізовано сучасні газові сенсори на основі напівпровідникових матеріалів, серед яких виділено газові сенсори на основі оксиду цинку як перспективний напівпровідник для створення газових сенсорів широкого призначення.

Проаналізовані газоаналізатори, які використовують в органах і підрозділах ДСНС під час локалізації та ліквідації аварій на хімічно-небезпечних підприємствах та їх недоліки.

Наведена методика одержання експериментальних зразків газового сенсору на основі оксиду цинку методом магнетронного напилення та хімічним методом «SILAR», а також методи дослідження його робочих характеристик.

Досліджені робочі характеристики газового сенсора на основі ZnO за стандартних умов, виготовленого методом магнетронного розпилення на постійному струмі та методом «SILAR». Встановлено, що газові сенсор демонструє чутливість до цільового газу аміаку та має високу деградаційну стійкість.

Розглянуті небезпечні та шкідливі фактори виробничого середовища та правила безпеки при роботі з небезпечними хімічними речовинами.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		56



## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Zhang Y. et al. Preparation and gas sensing properties of hierarchical leaf-like SnO<sub>2</sub> materials //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2018. – Т. 255. – С. 2944-2951.
2. Kumar, M., Singh Bhati, V., Ranwa, S. et al. Pd/ZnO nanorods based sensor for highly selective detection of extremely low concentration hydrogen. Sci Rep 2017, 7, 236. doi: 10.1038/s41598-017-00362-x
3. Lupan, O., Chai, G. & Chow, L. Novel hydrogen gas sensor based on single ZnO nanorod. Micro. Engineering 2008, 85, 2220–2225.
4. Jia, X., Fan, H., Afzaal, M., Wu, X. & Brien, P. O. Solid state synthesis of tin doped ZnO at room temperature: characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties. J. Hazard. Mater. 193, 194–199 (2011)
5. Dar, G. N. et al. Ce-doped ZnO nanorods for the detection of hazardous chemical. Sens. Actuators B 173, 72–78 (2012)
6. Kumar, Mohit, et al. "Pd/ZnO nanorods based sensor for highly selective detection of extremely low concentration hydrogen." *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-9.
7. Ranwa, Sapana, et al. "Defect-free ZnO nanorods for low temperature hydrogen sensor applications." *Applied Physics Letters* 105.21 (2014): 213103.
8. Jing, Zhihong, and Jinhua Zhan. "Fabrication and gas-sensing properties of porous ZnO nanoplates." *Advanced Materials* 20.23 (2008): 4547-4551.
9. Yang, Chao, et al. "Low temperature CVD growth of ultrathin carbon films." *AIP Advances* 6.5 (2016): 055310
10. Tuayjaroen, Rungroj, and Tula Jutarosaga. "The influence of oxygen partial pressure on the shape transition of ZnO microstructure by thermal evaporation." *Thin Solid Films* 631 (2017): 213-218.
11. Umar, Ahmad, et al. "Hydrothermally grown ZnO nanoflowers for environmental remediation and clean energy applications." *Materials Research Bulletin* 47.9 (2012): 2407-2414.
12. Rajendra C. Pawar, Jin-Woong Lee, Vikas B. Patil, Caroline S. Lee Synthesis of multi-dimensional ZnO nanostructures in aqueous medium for the

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.ПІЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		57

application of gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 187, 2013, pp. 323-330

13. Znaidi, Lamia. Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. Materials Science and Engineering: B 174.1-3 (2010): 18-30.

14. Chavan, Akshay, et al. Parametric study of sol gel technique for fabricating ZnO thin films. Procedia Materials Science 10 (2015): 270-278.

15. J. Huang, J. Wang, C. Gu, K. Yu, F. Meng, J. Liu, A novel highly sensitive gas ionization sensor for ammonia detection, Sensors Actuators A Phys. 150 (2009) 218–223.

16. Y.M. Zhao, Y.Q. Zhu, Room temperature ammonia sensing properties of W18O49 nanowires, Sensors Actuators B Chem. 137 (2009) 27–31.

17. G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.I. Gouma, M. Dudley, Fabrication and characterization of polycrystalline WO<sub>3</sub> nanofibers and their application for ammonia sensing, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 23777–23782.

18. A. K. Prasad, P.I. Gouma, D.J. Kubinski, J.H. Visser, R.E. Soltis, P.J. Schmitz, Reactively sputtered MoO<sub>3</sub> films for ammonia sensing, Thin Solid Films. 436 (2003) 46–51.

19. Tu, Ying, et al. "Ammonia gas sensor response of a vertical zinc oxide nanorod-gold junction diode at room temperature." ACS sensors 5.11 (2020): 3568-3575.

20. Seekaew, Yotsarayuth, Weeraphat Pon-On, and Chatchawal Wongchoosuk. "Ultrahigh selective room-temperature ammonia gas sensor based on tin-titanium dioxide/reduced graphene/carbon nanotube nanocomposites by the solvothermal method." ACS omega 4.16 (2019): 16916-16924.

21. Maity, Avisek, A. K. Raychaudhuri, and Barnali Ghosh. High sensitivity NH<sub>3</sub> gas sensor with electrical readout made on paper with perovskite halide as sensor material. Scientific reports 9.1 (2019): 7777.

22. Husain, Ahmad. "Electrical conductivity based ammonia, methanol and acetone vapour sensing studies on newly synthesized polythiophene/molybdenum oxide nanocomposite." Journal of Science: Advanced Materials and Devices 6.4 (2021): 528-537.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.ПІЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		58

23. Seekaew, Yotsarayuth, et al. «Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT: PSS gas sensor for ammonia detection.» *Organic Electronics* 15.11 (2014): 2971-2981.
24. Kumar, Lalit, et al. "Flexible room temperature ammonia sensor based on polyaniline." *Sensors and Actuators B: Chemical* 240 (2017): 408-416.
25. S. Zhao, Y. Shen, X. Yan, P. Zhou, Y. Yin, R. Lu, C. Han, B. Cui, D. Wei. Complex-surfactant-assisted hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanorods for high-performance ethanol gas sensor *Sens. Actuators B Chem.*, 286 (2019), p. 501-511, Z.L. Wang Nanostructures of zinc oxide *Mater. Today*, 7 (2004), p. 26-33.
26. J. Xuan, G. Zhao, M. Sun, F. Jia, X. Wang, T. Zhou, G. Yin, B. Liu Low-temperature operating ZnO-based NO<sub>2</sub> sensors: a review *RSC Adv.*, 10 (2020), pp. 39786-39807.
27. Danchenko, Y., Andronov, V., Barabash, E., Obigenko, T., Rybka, E., Meleshchenko, R., Romin, A. (2017). Research of the intramolecular interactions and structure in epoxyamine composites with dispersed oxides. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 6/12 (90), 4–12.
28. Наказ ДСНС України «Про попередження та ліквідацію наслідків аварій з небезпечними хімічними, біологічними та радіоактивними речовинами» від 17.07.2014 № 398 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v0398388-14/conv#n3> (дата звернення 10.04.2024).
29. Wang J., Chen R., Xiang L, Komarneni S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. *Ceramics International*. 2018. V. 44 P. 7357-7377.
30. Minska N., Hvozd V., Shevchenko O., Slepuzhnikov Y., Murasov R., Khrystych V., Strelets V., Kryvonis S., Rotar V., Lypovyi V. Devising technological solutions for gas sensors based on zinc oxide for use at critical infrastructure facilities (2023) *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 4 (5(124)), pp. 34 – 40.
31. Miasoiedova A., Minska N., Shevchenko R., Azarenko O., Lukashenko V., Kyrychenko O., Zemlianskyi O., Trefilova L., Kamyshentsev G., Melezhyk R. Improving the manufacturing technology of sensing gas sensors based on zinc oxide by using the method of magnetron sputtering on direct current (2023) *Eastern-European Journal of*

Enterprise Technologies, 2 (5-122), pp. 31 – 37.

32. Методичні рекомендації для проведення атестації робочих місць за умовами праці, затверджені постановою Мінпраці від 01.09.1992 № 41. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/442-92-%D0%BF#Text> (дата звернення 27.04.2024).

33. Кодексу законів про працю України від 10.12.1971 № 322-VIII URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/322-08#Text> (дата звернення 27.04.2024).

34. Закон України «Про охорону праці» від 14.10.1992 № 2694-XII URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/2694-12#Text> (дата звернення 27.04.2024).

35. Порядку проведення медичних оглядів працівників певних категорій, затвердженого наказом МОЗ від 21.05.2007 № 246 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0846-07#Text> (дата звернення 27.04.2024).

36. «Гігієнічна класифікація праці за показниками шкідливості та небезпечності факторів виробничого середовища, важкості та напруженості трудового процесу», затверджених наказом Міністерства охорони здоров'я України від 08 квітня 2014 року № 248

37. Списки виробництв, робіт, професій, посад і показників, зайнятість в яких дає право на пенсію за віком на пільгових умовах, затверджені постановою КМУ від 24.06.2016 № 461.

38. Списки виробництв, робіт, цехів, професій і посад, зайнятість працівників у яких дає право на щорічні додаткові відпустки за роботу із шкідливими і важкими умовами праці та за особливий характер праці, затверджені постановою КМУ від 17.11.1997 № 1290.

39. Перелік виробництв, цехів, професій і посад із шкідливими умовами праці, робота в яких дає право на скорочену тривалість робочого тижня, затверджений постановою КМУ від 21.02.2001 № 163.

40. Довгановський М., Долбіков Г., Яковенко Т., Куц-Батюк Н., Батюк Р. Хімічна безпека, Довідник рятувальника – «ВАЇТЕ», Київ. - 135с.

41. Басараб В.З., Кошеленко В.В., Болібрux Б.В., Ковальчук В.М. // Організація аварійно-рятувальних робіт - Львів, Колвес, 2010 -194с.

					НУЦЗУ.2.22-30.СХ та ХТ.РПЗ.3	Лист
Изм.	Лист	№ докум.	Підпис	Дата		60