

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
Направление подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность»
Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Определение количества и размера наночастиц в водных средах методом хроноамперометрии

УДК 628.193:620.22-057.15:543.554.8

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Е31	Вилесов Максим Вадимович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Екатерина Владимировна	К.Х.Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Шулинина Юлия Игоревна	—		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романцов Игорь Иванович	К.Т.Н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ЭБЖ ИНК ТПУ	Романенко Сергей Владимирович	Д.Х.Н.		

Томск – 2017 г.

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ПРОГРАММЕ

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
Общекультурные компетенции	
P1	Способность понимать и анализировать социальные и экономические проблемы и процессы, применять базовые методы гуманитарных, социальных и экономических наук в различных видах профессиональной и социальной деятельности.
P2	Демонстрировать понимание сущности и значения информационных технологий в развитии современного общества и для ведения практической инновационной инженерной деятельности в области техносферной безопасности
P3	Способность эффективно работать самостоятельно, в качестве члена и руководителя интернационального коллектива при решении междисциплинарных инженерных задач с осознанием необходимости интеллектуального, культурного, нравственного, физического и профессионального саморазвития и самосовершенствования
P4	Осуществлять коммуникации в профессиональной среде и в обществе в целом, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности, в том числе на иностранном языке.
Профессиональные компетенции	
P5	Способность применять основные законы естественнонаучных дисциплин, методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования с целью выбора и оптимизации устройств, систем и методов защиты человека и природной среды от опасностей.
P6	Уметь выбирать, применять, оптимизировать и обслуживать современные системы обеспечения техносферной безопасности на предприятиях и в организациях – потенциальных работодателях, в том числе при реализации инновационных междисциплинарных проектов
P7	Уметь организовать деятельность по обеспечению техносферной безопасности на предприятиях и в организациях – потенциальных работодателя, в том числе при реализации инновационных междисциплинарных проектов
P8	Уметь оценивать механизм, характер и риск воздействия техносферных опасностей на человека и природную среду
P9	Применять методы и средства мониторинга техносферных опасностей с составлением прогноза возможного развития ситуации

Министерство образования и науки Российской Федерации
 Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
 высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
 ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**



Институт неразрушающего контроля
 Направление подготовки (специальность) 20.03.01 «Техносферная безопасность»
 Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

УТВЕРЖДАЮ:
 Зав. кафедрой
 _____ С.В. Романенко
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

**ЗАДАНИЕ
 на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврская работа
(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
1Е31	Вилесову Максиму Вадимовичу

Тема работы:

Определение количества и размера наночастиц в водных средах методом хроноамперометрии	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе (наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).	Потенциостат. Режим работы периодический (работает только во время проведения эксперимента). Подключается в промышленную сеть переменного тока 50Гц. Во время работы потенциостата трэлектродная ячейка должна быть заземлена.
--	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов (аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).	Проведение аналитического обзора по литературным источникам с целью изучения основных принципов применения метода хроноамперометрии для определения размера и количества наночастиц. Разработка конструкции потенциостата. Разработка конструкции и изготовление электродов и электрохимической ячейки. Проведение экспериментов с целью получения хроноамперограмм. Апробация разработанного прибора.
Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)	Таблицы, рисунки
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы (с указанием разделов)	
Раздел	Консультант
Социальная ответственность	Романцов Игорь Иванович
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Шулинина Юлия Игоревна
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Екатерина Владимировна	к.х.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Е31	Вилесов Максим Вадимович		

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт неразрушающего контроля
Направление подготовки (специальность) 20.03.01 «Техносферная безопасность»
Уровень образования бакалавриат
Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности
Период выполнения (осенний / весенний семестр 2016/2017 учебного года)

Форма представления работы:

бакалаврская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	
--	--

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
1.10.2016 г.	Анализ литературных источников с целью изучение основных принципов применение метода хроноамперометрии для определения количества и размера наночастиц	10
1.12.2016 г.	Разработка конструкции потенциостата.	10
1.02.2017 г.	Изготовление электродов и электрохимической ячейки.	10
1.03.2017 г.	Изучение мешающих факторов, оказывающих влияние на работу потенциостата, таких как тепловой шум и электромагнитные помехи.	10
1.04.2017 г.	Анализ и оформление полученных результатов в ходе исследований и экспериментов.	10
1.05.2017 г.	Разработка разделов «Социальная ответственность» и «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	10
30.05.2017 г.	Оформление и представление ВКР	40

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Ларионова Екатерина Владимировна	к.х.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ЭБЖ ИНК ТПУ	Романенко Сергей Владимирович	д.х.н.		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Студенту:			
Группа	ФИО		
1Е31	Вилесову Максиму Вадимовичу		
Институт	ИНК	Кафедра	ЭБЖ
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	20.03.01 Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Оклад руководителя - 26300 руб. Оклад инженера - 17000 руб.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	Премияльный коэффициент руководителя 30%; Премияльный коэффициент студента 30%; Доплаты и надбавки руководителя 30%; Доплаты и надбавки студента 30%; Дополнительной заработной платы 12%; Накладные расходы 16%; Районный коэффициент 30%.
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	Коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды 30 %

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	-Анализ конкурентных технических решений - SWOT-анализ
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Формирование плана и графика разработки: - определение структуры работ; - определение трудоемкости работ; - разработка графика Ганта. Формирование бюджета затрат на научное исследование: - материальные затраты; - Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ - заработная плата (основная и дополнительная); - отчисления во внебюджетные фонды; - накладные расходы.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	- Определение эффективности исследования

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценочная карта конкурентных технических решений
2. Матрица SWOT-анализа
3. График Ганта

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Шулинина Ю.И.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1Е31	Вилесов Максим Вадимович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
1E31	Вилесову Максиму Вадимовичу

Институт	ИНК	Кафедра	ЭБЖ
Уровень образования	Бакалавр	Направление/специальность	20.03.01/Техносферная безопасность

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	<i>Объект исследования: потенциостат. Область применения: определение свойств наночастиц электрохимическим методом. Рабочим местом является рабочее место лаборанта в лаборатории №256 8 корпуса НИ ТПУ.</i>
--	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов возникающих при разработке и эксплуатации проектируемого решения -предлагаемые средства защиты. 1.2. Анализ выявленных опасных факторов возникающих при разработке и эксплуатации прибора	<i>Анализ выявленных вредных факторов:</i> -отклонение показателей микроклимата; -недостаточная освещенность; -Опасные и вредные факторы, возникающие при разработке и эксплуатации проектируемого решения; -Химические опасные и вредные производственные факторы. <i>Анализ выявленных опасных факторов:</i> -электрический ток; -пожар;
2. Экологическая безопасность	<i>Воздействие ртути и ее соединений в окружающую среду, правила утилизации, требования к охране окружающей среды.</i>
3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях: -перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения;	<i>Рассмотреть возможные чрезвычайные ситуации при разработке и эксплуатации потенциостата:</i> – пожар, вследствие короткого замыкания.
4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: -специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; -организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	<i>Изучить нормативно-правовые акты, направленные на обеспечение безопасности при работе в лаборатории, а также при разработке и эксплуатации потенциостата.</i>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Романцов Игорь Иванович	Кандидат технических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
1E31	Вилесов Максим Вадимович		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 76 страниц, 21 рисунок, 18 таблиц, 24 источника.

Ключевые слова: ПОТЕНЦИОСТАТ, ХРОНОАМПЕРОМЕТРИЯ, НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА, ТРЭХЭЛЕКТРОДНАЯ ЯЧЕЙКА, ХРОНОАМПЕРОГРАММА.

Объектом исследования является потенциостат низкого шума, используемый для определения характеристик наночастиц.

Цель работы – разработка конструкции потенциостата для определения количества и размера наночастиц в водной среде, а также апробация разработанного прибора.

В ходе выполнения работы была произведена разработка конструкции потенциостата низкого шума, а также фемтоамперметра.

Для определения характеристик наночастиц был применен электрохимический метод – хроноамперометрия, как альтернатива оптическим методам.

После изготовления конструкции производились эксперименты, результатами которых являлись хроноамперограммы. По данным хроноамперограмм проводилась оптимизация и доработка прибора, замена его компонентов с целью получения более точных и корректных данных. Достижение требуемых характеристик потенциостата главным образом достигалось путем полного экранирования всех доступных элементов, а также использованию заземления, что повышало помехоустойчивость прибора.

Конечным этапом разработки было проведение апробации прибора с целью определения его пригодности для изучения водных растворов с наночастицами.

Полученные характеристики наночастиц позволят разработать критерии по оценке возникающих рисков для человека.

Список сокращений

ДРС – динамическое рассеивание света;

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп;

АЦП – аналого-цифровой преобразователь;

РСЭ – ртутно-сульфатный электрод;

ХСЭ – хлорид-серебряный электрод;

ОУ – операционный усилитель.

Оглавление

Введение.....	12
1 Хроноамперометрия	14
1.1 Хронометоды.....	14
1.1.1 Хроноамперометрия со скачкообразным изменением потенциала	14
1.1.2 Хроноамперометрия, основанная на скачкообразном изменении потенциала от заданного уровня	15
1.1.3 Циклическая хроноамперометрия.....	16
1.2 Уравнение Коттрелла	17
1.3 Применение метода хроноамперометрии для определения размера и количества наночастиц	18
1.4 Приборное оснащение	21
1.4.1 Рабочий электрод	21
1.4.2 Электрод сравнения	22
1.4.3 Вспомогательный электрод	22
1.4.4 Потенциостат.....	23
2 Экспериментальная часть.....	24
2.1 Приготовление раствора наночастиц.....	24
2.2 Изготовление электродов.....	24
2.2.1 Изготовление электрода сравнения	24
2.2.2 Поверка ртутно-сульфатного электрода.....	26
2.2.3 Изготовления рабочего микроэлектрода	29
2.3 Конструкция потенциостата	30
2.4 Схема фемтоамперметра	32
3 Апробация прибора.....	35
3.1 Построение градуировочного графика по хроноамперограммам раствора гексацианоферрата калия	35
3.2 Получение хроноамперограмм раствора цитрата натрия при заданном коэффициенте усиления	39
4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	43
4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	43
4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	43

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений.....	44
4.2 SWOT-анализ.....	47
4.3 Планирование научно-исследовательских работ	48
4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования.....	48
4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ	49
4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования.....	50
4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)	54
4.3.4.1 Расчет материальных затрат НТИ.....	54
4.3.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	55
4.3.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы	56
4.3.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы	58
4.3.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды.....	59
4.3.4.6 Накладные расходы	60
4.3.4.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта.....	60
4.3.5 Определение эффективности исследования	61
5. Социальная ответственность	62
5.1 Производственная безопасность	63
5.1.1 Опасные и вредные факторы, возникающие при разработке и эксплуатации проектируемого решения.....	63
5.1.1.1 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека.....	63
5.1.1.2 Недостаточная освещенность рабочей зоны.....	65
5.1.1.3 Отклонение показателей микроклимата.....	66
5.1.1.4 Химические опасные и вредные производственные факторы.....	67
5.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения.....	68
5.2.1. Электробезопасность.....	68
5.2.2 Пожарная безопасность.....	70
5.3 Экологическая безопасность	71
5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях	73
5.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.	73
Заключение	74
Список литературы	75

Введение

В настоящее время постоянно увеличивающаяся доля использования наноматериалов в производственной и бытовой сфере приводит к возникновению серьезных рисков для человека. Поэтому требует срочного решения возможность получения характеристик наночастиц для разработки критериев по оценке возникающих рисков. Представленный в данной работе прибор – потенциостат, основан на использовании электрохимического метода, и обладает низкими пределами обнаружения наночастиц при этом, имея достаточно низкую стоимость по сравнению с другими приборами.

Представленная разработка может использоваться как в медицинской сфере с целью определения состояния организма на клеточном уровне, так и в научно-исследовательской сфере, где ведется активное изучение свойств наночастиц, их кинетики и реакций в наномасштабе. Важной задачей в сфере охраны окружающей среды является возможность обнаружения и измерения количественных параметров наночастиц для проведения успешного мониторинга. Полученные данные позволят провести нормирование воздействия наночастиц.

Цель работы – разработка конструкции потенциостата для определения количества и размера наночастиц в водной среде, а также апробация разработанного прибора.

В ходе выполнения данной работы необходимо было решить следующие задачи:

- Изучить основные принципы применения метода хроноамперометрии для определения количества и размера наночастиц.
- Разработать конструкцию потенциостата.
- Изготовить электроды и электрохимическую ячейку.
- Провести апробацию разработанного прибора.

Выполнение данных задач позволит успешно применять разработанный потенциостат для определения характеристик наночастиц в водной среде методом хроноамперометрии.

1 Хроноамперометрия

Хроноамперометрия относится к числу электрохимических методов, в которых измеряют силу тока, протекающего через индикаторный электрод, как функцию времени, в то время как возбуждающий сигнал, обычно напряжение или является постоянной величиной, или представляет собой некоторую функцию времени. Если термин хроноамперометрия используется без специальных значений уточнений, это означает, что на неподвижном электроде в перемешиваемом растворе определяется зависимость изменения тока во времени. Массоперенос к такому электроду осуществляется только путем диффузии, и получаемая в результате кривая отражает уменьшение силы тока во времени по экспоненциальному закону [1].

1.1 Хронометоды

1.1.1 Хроноамперометрия со скачкообразным изменением потенциала

Хроноамперометрия со скачкообразным изменением потенциала, когда потенциал электрода попеременно изменяют от потенциала разомкнутой цепи до некоторого конечного потенциала, не имеет никаких преимуществ перед хроноамперометрией, основанной на скачкообразной изменении потенциала от некоторого определенного уровня. Однако первому методу свойственен ряд недостатков в связи с тем, что потенциал электрода при разомкнутой цепи не может быть ни стабильным, ни пригодным для изучения исследуемого процесса [1].

1.1.2 Хроноамперометрия, основанная на скачкообразном изменении потенциала от заданного уровня

В этом варианте хроноамперометрии потенциал индикаторного электрода скачкообразно изменяется от одного заданного уровня до другого, а наблюдаемый при этом ток фиксируется как функция от времени. Возбуждающий сигнал (скачкообразное изменение потенциала) и форма наблюдаемого сигнала для простого одностадийного значения обратимого процесса приведены на рис.1. Обычно такие измерения проводят с неподвижным электродом в неперемешиваемом растворе [1].

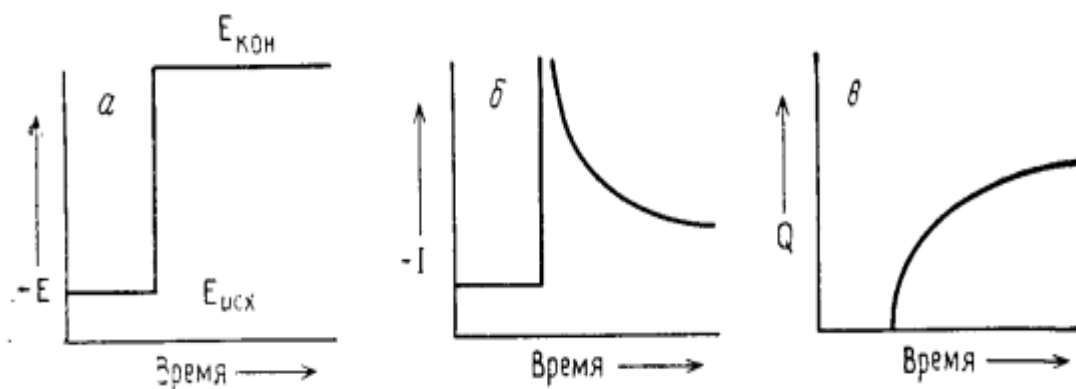


Рисунок 1 – Хроноамперометрия и хронокулонометрия:

а – накладываемый скачок потенциала; б – получаемая хроноамперометрическая кривая; в – получаемая хронокулонометрическая кривая

В хроноамперометрии, основанной на скачкообразного изменении потенциала от заданного уровня независимыми переменными или контролируемыми параметрами являются два потенциала: начальный потенциал электрода $E_{нач}$ и конечный потенциал электрода $E_{кон}$. Другие независимые переменные связаны с такими свойствами раствора, как его концентрация и рН. К зависимым переменным, или измеряемым параметрам, относятся форма кривой, ее амплитуда и зависимость ее кривизны от значения $E_{кон}$. На полученной кривой сначала наблюдается резкое уменьшение

начального тока по экспоненциальному закону. А наиболее полезным участком является тот участок, который следует за этапом быстрого уменьшения силы тока.

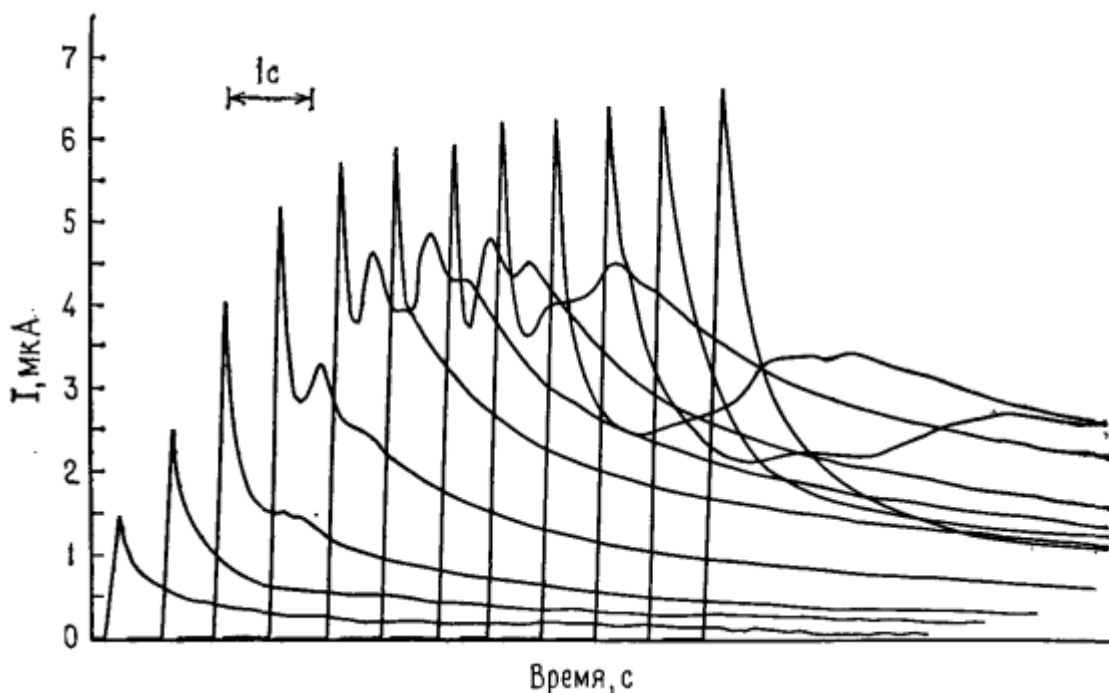


Рисунок 2 – Хроноамперометрия, основанная на скачкообразном изменении потенциала от заданного уровня. Кривые восстановления $Tl(I)/Tl(hg)$ в растворе $CA(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при различных скачках потенциала

1.1.3 Циклическая хроноамперометрия

В методе циклической хроноамперометрии сначала происходит скачкообразное изменение потенциала в направлении, при котором наблюдается, например, восстановление. Затем, в некоторый момент времени t после скачкообразного изменения потенциала электрода в обратную сторону, начинается обратная реакция (например, окисление). Конечный потенциал второго скачка обычно, но не обязательно равен исходному потенциалу. Форма налагаемого сигнала и получаемая хроноамперометрическая кривая показаны на рис.3. Измерения начинаются с момента первого скачкообразного изменения потенциала и проводят в течение некоторого интервала времени, достаточно

большого, чтобы можно было исследовать и прямые, и обратные электрохимические процессы [1].

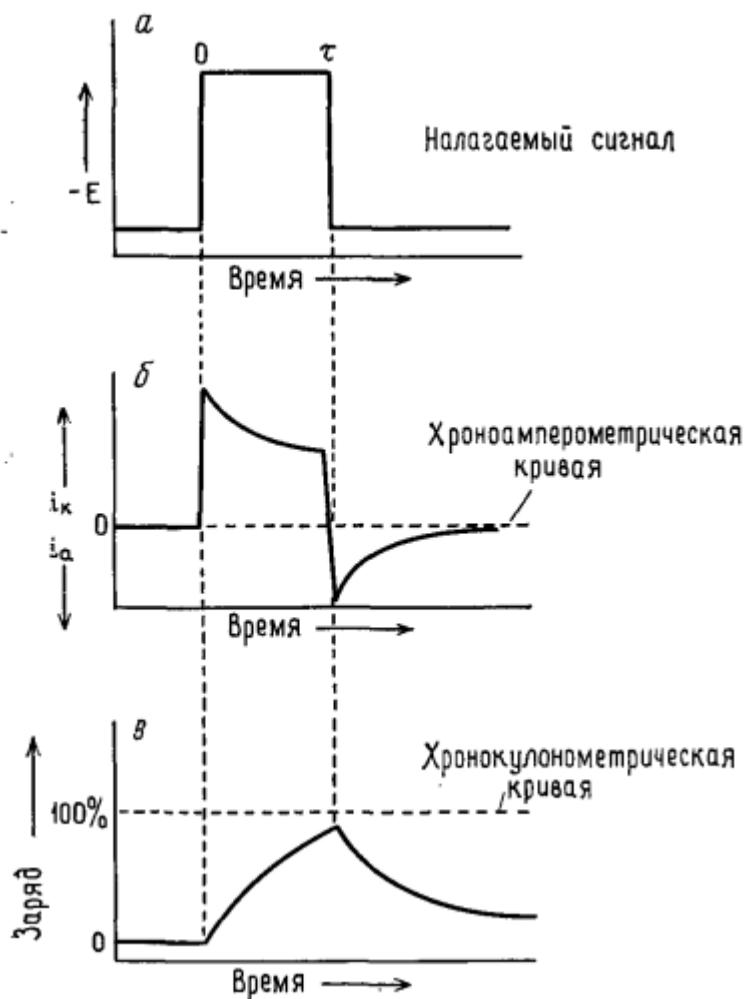


Рисунок 3 – Интегрирование хроноамперометрических данных

Основное преимущество этого метода заключается в следующем: он достаточно чувствителен к адсорбции веществ, образовавшихся на начальном этапе, и к химическим реакциям с участием окисленной или восстановленной формы вещества.

1.2 Уравнение Коттрелла

В хроноамперометрии измеряют ток I на электроде как функцию времени, выраженную уравнением:

$$I = nFAj,$$

где n – число электронов участвующих в электродной реакции, F – постоянная Фарадея, A – площадь электрода, j – поток определяемый по 1-му закону Фика.

$$j = D \frac{\partial c}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{D}{2\sqrt{D\pi t}} \frac{\partial c}{\partial \Gamma} \Big|_{\Gamma=0},$$

где $\Gamma = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$.

Отсюда следует, что

$$I = \frac{nFa\sqrt{Dc}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (1)$$

известное, как уравнение Коттрелла – основное уравнение хроноамперометрии, где D – коэффициент диффузии, c – концентрация исследуемого вещества, t – время измерения [2].

Оно показывает, что ток, возникающий от наложения потенциала, падает до нуля по зависимости, обратно пропорциональной квадратному корню от времени.

1.3 Применение метода хроноамперометрии для определения размера и количества наночастиц

Для обнаружения наночастиц с наименьшим радиусом эксперимент проводится в системе с потенциостатом низкого шума, используют цитрат с наночастицами серебра. Для этого раствор цитрата натрия был использован, как фоновый электролит, чтобы минимизировать агрегацию частиц серебра. Предварительно рассеянные наночастицы серебра добавляются, чтобы получить определенную концентрацию в растворе. Хроноамперограммы на несколько секунд при определенном потенциале; положительного потенциала достаточно, чтобы позволить завершиться окислению попавших наночастиц серебра [3].

На начальной стадии хроноамперограммы запускаются в чистом растворе цитрата без наночастиц серебра. Для этой системы не наблюдаются скачки наночастиц в течении хроноамперограммы. При добавлении наночастиц в раствор начинают наблюдаться скачки заряда, окислительные скачки

наблюдаются благодаря внесению наночастиц серебра в раствор и их последующему окислению. Наблюдаемые скачки включаются в анализ, если высота пиков, как минимум три раза ниже среднеквадратичного шума. Интегрирование площади каждого всплеска дает значение заряда, переданного частицей и получается такое распределение зарядов, как на рисунке 4 [3].

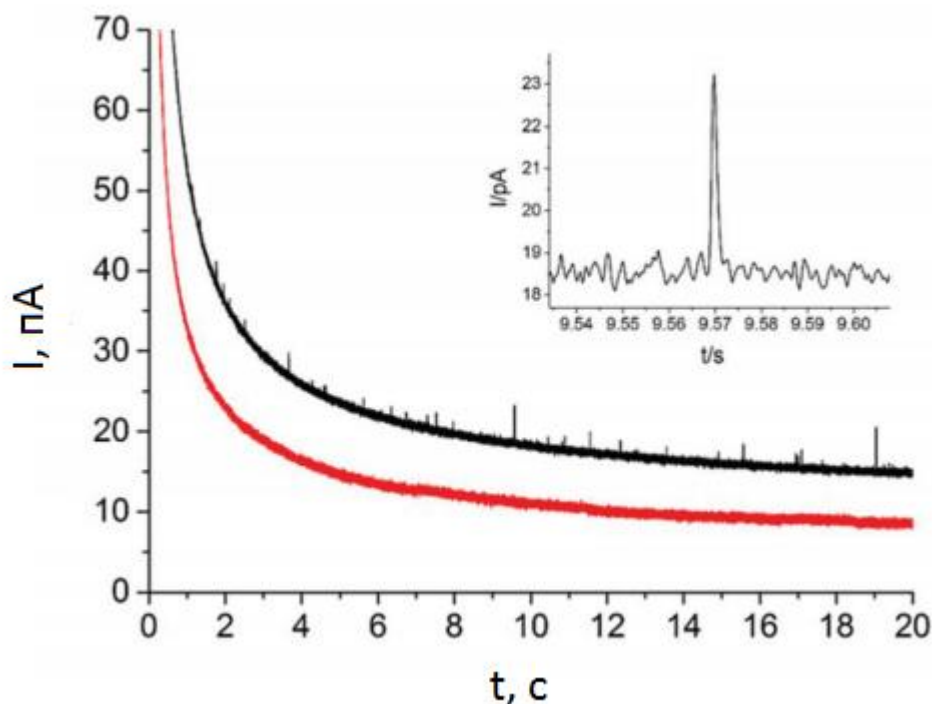


Рисунок 4 – Хроноамперограммы снятые на микроэлектроде при концентрации 0,2М цитрата натрия: красная линия показывает кривую, снятую при отсутствии наночастиц, черная демонстрирует Фарадеевские скачки в присутствии 38 пМ наночастиц серебра

Наименьший измеренный заряд равняется 1,22 фКл соответствующий окислению 7620 атомов серебра. Заряд переданный на каждый всплеск может быть пересчитан в число молей серебра, применяя закон Фарадея. Также может быть рассчитан радиус наночастиц, если предположить, что они имеют сферическую форму. Гистограмма распределения радиусов наночастиц получена и представлена на рисунке 5 [3].

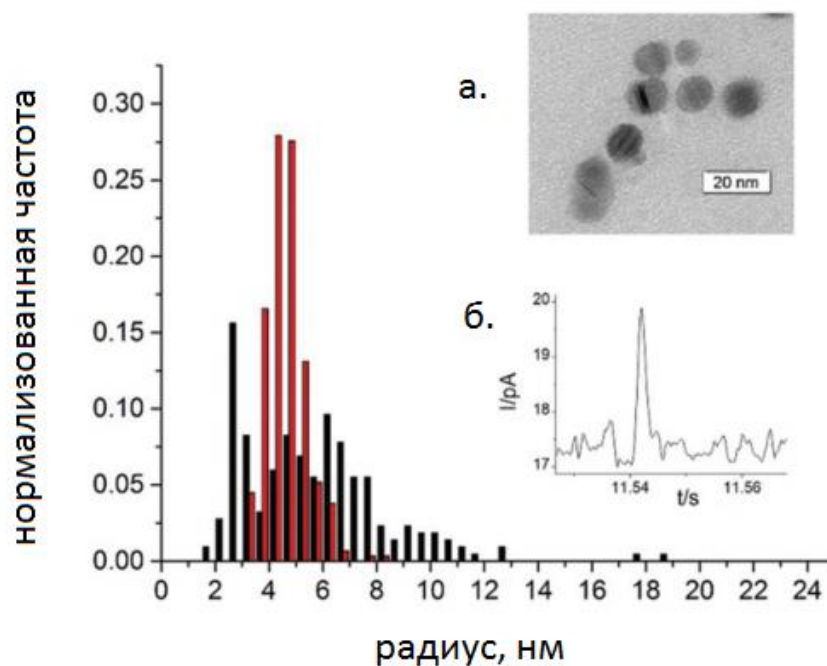


Рисунок 5 – Гистограмма распределения радиусов наночастиц методом хроноамперометрии (красный цвет) и ПЭМ анализом (черный): а – пример изображения с электронного микроскопа, б – пример скачков тока в хроноамперограмме

Средний радиус наночастиц серебра определен и равняется 4,7 нм со стандартным отклонением 0,8 нм. Дополнительное определение размеров наночастиц было выполнено с использованием динамического рассеивания света (ДРС) и просвечивающего электронного микроскопа. (ПЭМ). ДРС анализ показал распределение размеров наночастиц в той же области, что и данные с хроноамперограмм. Более того ДРС позволяет измерять гидродинамический радиус наночастиц, и тогда значения для радиуса наночастиц будут больше чем те, которые получены с помощью ПЭМ анализа или электрохимических экспериментов. Дальнейший ПЭМ анализ подтверждает данные хроноамперометрического метода, давая радиус $5,7 \pm 2,7$ нм с хорошим соответствием с данным методом. Стандартное отклонение ПЭМ анализа оказалось больше, чем в экспериментах, основанных на хроноамперометрическом методе. Это явление можно отнести к асимметрии наночастиц. Если частица даже слегка сжата у полюсов, тогда воспринимаемый

размер, как и радиус, будут зависеть от того под каким углом была она рассмотрена при измерениях методом ПЭМ. Наоборот, в хроноамперометрии измеряемый параметр — это заряд. Так как заряд связан с числом атомов наночастиц, то зависит от общего объема наночастиц и не зависит от формы. Следовательно, сферические и сплюснутые наночастицы с одинаковым общим объемом дадут один и тот же результат, что приводит к меньшему стандартному отклонению. Тем не менее видно, что хроноамперометрический метод близко совпадает с результатами и обеспечивает точный метод определения размеров наночастиц в растворе. Действительно, наночастицы серебра с радиусом менее 3,1 нм (7000-8000 электронов) были обнаружены, охарактеризованы и измерены этим методом [3].

1.4 Приборное оснащение

1.4.1 Рабочий электрод

Рабочий электрод — это электрод, на котором протекают изучаемые процессы. Основным критерий — доступный диапазон рабочих потенциалов, который должен удовлетворять задачам исследования. Обычно в области положительных потенциалов используются электроды из платины, золота и углерода (графит, стеклоуглерод). Поверхность этих материалов частично окисляется в водных растворах в указанном диапазоне потенциалов. На поверхности золота и платины образуются тонкие слои оксидов, а на углеродных материалах — различные функциональные группы, например - C=O и - OH.

В экспериментах по изучению свойств наночастиц используется микроэлектрод из углеволокна, так как он показывает наименьшую шумовую реакцию по сравнению с коммерчески доступными стеклянными электродами. Стеклянные электроды показывает больший емкостной ток, так как емкость

пропорциональна электроактивной поверхности. Наоборот микроэлектрод из стекловолокна имеет наименьшую электроактивную поверхность.

Также большое значение имеет то, каким образом была обработана поверхность углеволокна. Очень часто коммерческие углеволокна обрабатывают масляной суспензией, которая сообщает гидрофобные свойства поверхности волокна, поэтому важно обратить внимание, чтобы поверхность волокна была чистой [6].

1.4.2 Электрод сравнения

Выбор надлежащего электрода сравнения исключительно важен в вольтамперометрии, особенно тогда, когда необходимы точные данные о формальных потенциалах, исследуемых редокс пар. Традиционные электроды, основанные на Hg и Ag ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, Ag/AgCl) можно также использовать, однако их электролиты должны быть хорошо отделены от анализируемого раствора.

Если используется трехэлектродная система, то через электрод сравнения протекает очень малый ток (в диапазоне пА). Такой ток не может изменить активности веществ, который определяют потенциал электрода сравнения.

В данной работе используется ртутно-сульфатный электрод ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), так как он обладает достаточно стабильным потенциалом и отвечает всем требованиям системы потенциостата.

1.4.3 Вспомогательный электрод

Вспомогательный электрод используется только в системах с тремя электродами. В таких системах ток протекает между рабочим и вспомогательным электродами. В качестве вспомогательного электрода обычно используется платиновая фольга либо платиновая или титановая проволока.

Используются также и углеродные стержни. Рекомендуется, чтобы площадь поверхности вспомогательного электрода была существенно больше, чем площадь рабочего электрода. Если это условия выполняется, то вспомогательный электрод не будет влиять на результаты измерения из-за пассивации, дезактивации или блокировании его поверхности [4].

1.4.4 Потенциостат

Для измерения потенциала в электрохимической ячейке использовалась стандартная схема потенциометра (рисунок 6)

Потенциостат – это электронный прибор, автоматически контролирующий потенциал электрода и поддерживающий заранее заданную его величину. При этом необходим третий электрод в качестве электрода сравнения, находящегося в электролитической ячейке; разность потенциалов между электродом сравнения и рабочим электродом измеряется электронным вольтметром, каждый раз, когда возникает отклонение потенциала от заранее заданного нужного значения, потенциостат генерирует ток такого направления и величины, что отклонение потенциала от заданного очень быстро компенсируется.

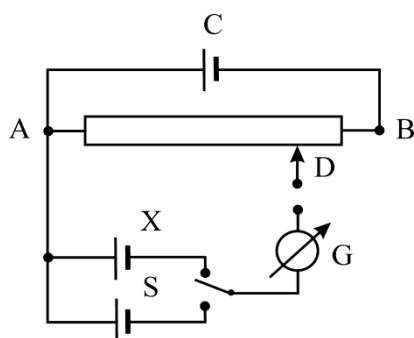


Рисунок 6 – Схема потенциостата

2 Экспериментальная часть

2.1 Приготовление раствора наночастиц

В этой процедуре наночастицы серебра были получены классическим методом Ли-Мейзеля в количестве 100 мл. 1,7 мл 1% водного раствора AgNO_3 добавляли к 100 мл воды в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и смешивателем. Доводили до кипения с помощью колбонагревателя в течение 15 мин. Далее к реакционному раствору добавляли 2 мл 1% раствора цитрата. Реакционный раствор нагревали в колбе с обратным холодильником, интенсивно перемешивая в течение 1 ч и затем охлаждали до комнатной температуры [5].

2.2 Изготовление электродов

2.2.1 Изготовление электрода сравнения

В настоящее время разработаны электроды различных конструкций. Наиболее широкое применение имеют ртутный капаящий электрод и ртутно-сульфатный электрод.

В нашем случае мы использовали РСЭ, как электрод сравнения т.к. данный тип электрода отличается достаточно точным и стабильным потенциалом, что является основным критерием при выборе электрода сравнения.

Упрощенная схема электрода приведена на рисунке 8. Корпус электрода изготовлен с использованием силиконовых трубок, соединенных с пластиковой заготовкой, а также сменного наконечника ручного дозатора путем накручивания этих трубок на специальные соединения. Использование такой конструкции позволяет достаточно легко обслуживать электрод, т.к. для этого

требуется полная его разборка. Корпус электрода соединен с высокоомным соединительным проводом, на конце которого находится медная проволочка.

Для начала сняв верхний колпачок в электрод закапывается несколько капель ртути, так, чтобы проволочка соединительного провода была обязательно полностью погружена в ртуть, это является самым важным условием в успешной работоспособности данного электрода. Сделать это можно, используя мерную пипетку, не забыв в конце обязательно продуть ее т.к. капли ртути из-за высокой плотности очень часто остаются в корпусе пипетки, не пройдя через отверстие носика. Затем в электрод требуется засыпать сульфат ртути, достаточно будет 100 мг. Делать это следует крайне осторожно, т.к. ртуть и ее соединения являются чрезвычайно токсичными.

Следующим этапом заливается 20% раствор серной кислоты H_2SO_4 . Для этого лучше использовать медицинский шприц, который позволяет точно дозировать количество добавляемой кислоты, не допуская пролива ее вне электрода. Приготовление кислоты и ее заливку, следует проводить также крайне осторожно, соблюдая технику безопасности. Постепенно заливая кислоту необходимо убедиться в отсутствии пузырьков воздуха в электроде, время от времени постукивая корпус электрода, чтобы выгнать образовавшиеся пузырьки. Заполнив кислотой электрод выше уровня наконечника плотно закрываем верхнюю крышку и еще раз проверяем отсутствие нежелательных пузырьков, а также чтобы вся ртуть находилось внизу электрода в месте контакта с соединительным проводом.

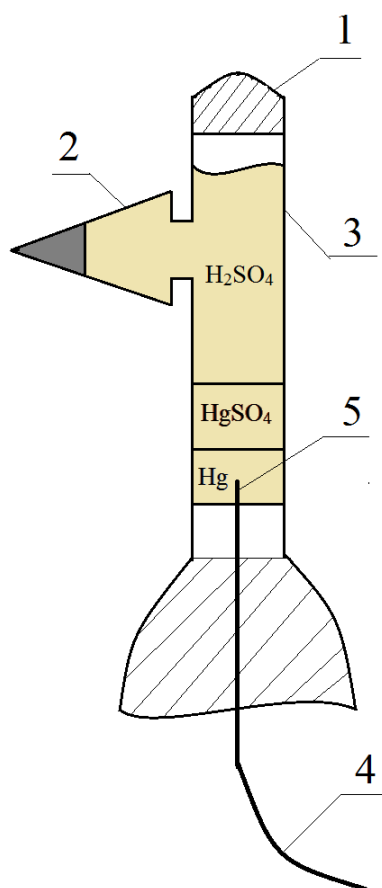


Рисунок 7 – Упрощенная схема ртутно-сульфатного электрода:

1 – колпачок, 2 – наконечник ручного дозатора, 3 – пластиковый корпус электрода, 4 – высокоомный соединительный кабель, 5 – медная проволочка

2.2.2 Поверка ртутно-сульфатного электрода

Поверка электрода проводилась на основе измерения разности потенциалов сравнительного (ХСЭ) и поверяемого (РСЭ) электродов и сверки полученных данных со стандартными значениями. Упрощенная схема поверки представлена на рисунке 8.

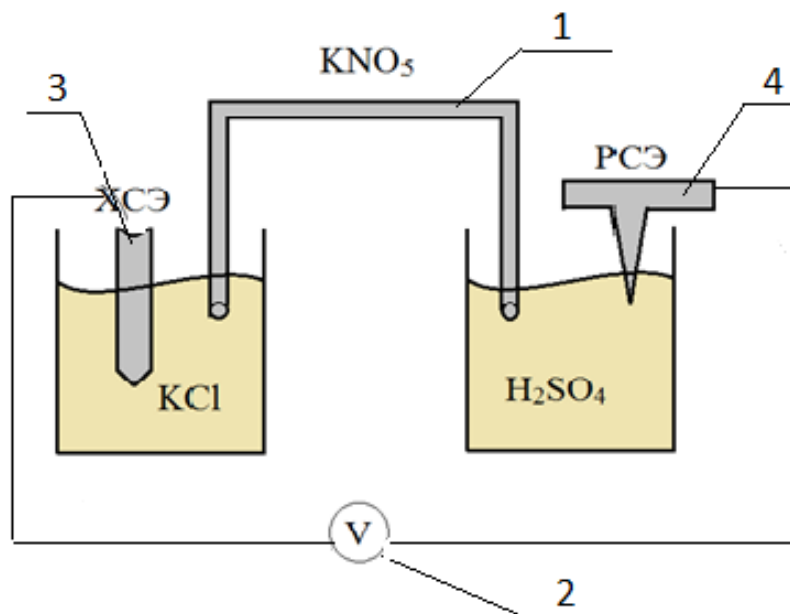


Рисунок 8 – Схема поверки ртутно-сульфатного электрода:

1 – солевой мостик с KNO_3 , 2 – источник напряжения, 3 – электрод сравнения, 4 – поверяемый электрод

При проведении поверки были применены такие средства, как:

- Учебный лабораторный комплекс «Химия»
- Хлорид серебряный электрод, в качестве электрода сравнения
- Ртутно-сульфатный электрод, в качестве поверяемого электрода
- Солевой мостик, содержащий раствор KNO_3
- Вода дистиллированная
- Посуда мерная лабораторная стеклянная
- Буферный раствор хлорида калия
- Буферный раствор серной кислоты

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$
- относительная влажность воздуха не более 80%
- атмосферное давление от 86 до 106,7 кПа
- напряжение питающей сети $(220 \pm 4,4) \text{ В}$

- частота ($50 \pm 0,5$) Гц
- Поверхности электродов, мостика и мерной посуды должны быть промыты дистиллированной водой

Проведение поверки

Первым этапом был проведен внешний осмотр электродов, чтобы убедиться, что на них отсутствуют повреждения. Затем в два мерных стаканчика были залиты буферные растворы хлорида калия и серной кислоты. В раствор хлорида калия был установлен ХСЭ и подключен к отрицательному источнику потенциала. РСЭ был помещен в раствор серной кислоты и подключен к положительному источнику соответственно. Между стаканчиками был установлен солевой мостик. Должна получиться установка, показанная на рис. 3. Следующим шагом включаем лабораторный комплекс и устанавливаем необходимые настройки, убедившись, что все исполнительные устройства комплекса выключены. Переходим в режим мониторинга текущей работы и в течении 10 минут снимаем показания электродов, наблюдая чтобы не было скачков потенциала, т.к. это главный критерий стабильности электрода.

Используя справочные значения вычисляем разность потенциалов электродов:

$$\Delta E = E_{\text{РСЭ}} - E_{\text{ХСЭ}},$$

где $E_{\text{РСЭ}}$ – стандартный потенциал РСЭ, равный 0,6151 В; $E_{\text{ХСЭ}}$ – стандартный потенциал ХСЭ, равный 0,2223 В.

Согласно справочным значениям, электродный потенциал системы равен 0,3928 В. Полученные же данные показали среднее значение потенциала равное 0,3890 В. Погрешность составляет 3 мВ и не превышает максимально допустимую абсолютную погрешность $|\Delta E| \leq 3$ мВ, установленную ГОСТ Р 8.702-2010., и может использовать в потенциостате [6].

Результаты поверки показали пригодность изготовленного ртутно-сульфатного электрода, как электрода сравнения, т.к. он обладает достаточно точным и стабильным потенциалом.

2.2.3 Изготовления рабочего микроэлектрода

В качестве рабочего электрода была выбрана конструкция с использованием углеволокна в качестве рабочей поверхности электрода. Такой выбор обусловлен диаметром волокна (всего 7 мкм), а также низкой электроактивностью поверхности.

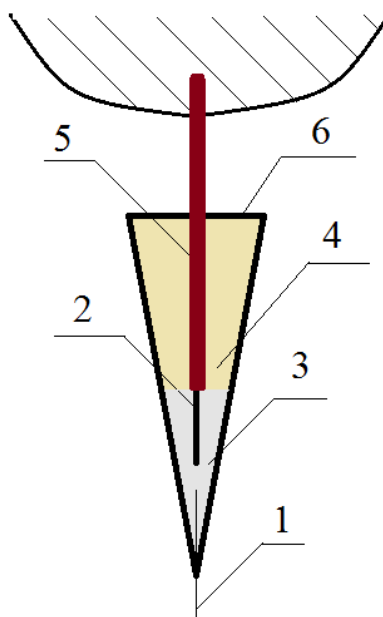


Рисунок 9 – Упрощенная схема рабочего микроэлектрода:

1 – углеволокно, 2 – медная жила соединительного провода, 3 – ртуть, залитая в полимер, 4 – парафин, 5 – соединительный высокоомный провод, 6 – сменный наконечник от ручного дозатора

Углеволокно было запечатано в сменный наконечник ручного дозатора, используя свойства усадки при нагревании. Первым этапом мы помещаем отделенное волокно в отверстие наконечника, оставив на конце небольшой кончик. Затем используя термофен запечатываем кончик заготовки.

Следующим действием заливаем ртуть внутрь заготовки и помещаем туда

соединительный провод, так чтобы обеспечить контакт между медной жилой (проволочкой) и углеволокном. Чтобы закрепить провод внутри заготовки мы использовали парафин. Разогреваем парафин и заливаем внутрь полимера. Остается лишь подождать пока парафин застынет и электрод можно считать готовым.

2.3 Конструкция потенциостата

Для проведения электрохимических экспериментов требуется потенциостат. Потенциостат – это электронный прибор, автоматически контролирующий потенциал электрода и поддерживающий заранее заданную его величину [7].

Количественное изучение кинетики электродного процесса проводят при использовании трех электродов, как показано на схеме (рисунок 10).

- Рабочий электрод обеспечивает изучаемую границу раздела фаз
- Электрод сравнения, в нашем случае ртутно-сульфатный, позволяет установить измерение электродного потенциала рабочего электрода.
- Третий электрод, вспомогательный, через который протекает ток к рабочему электроду.

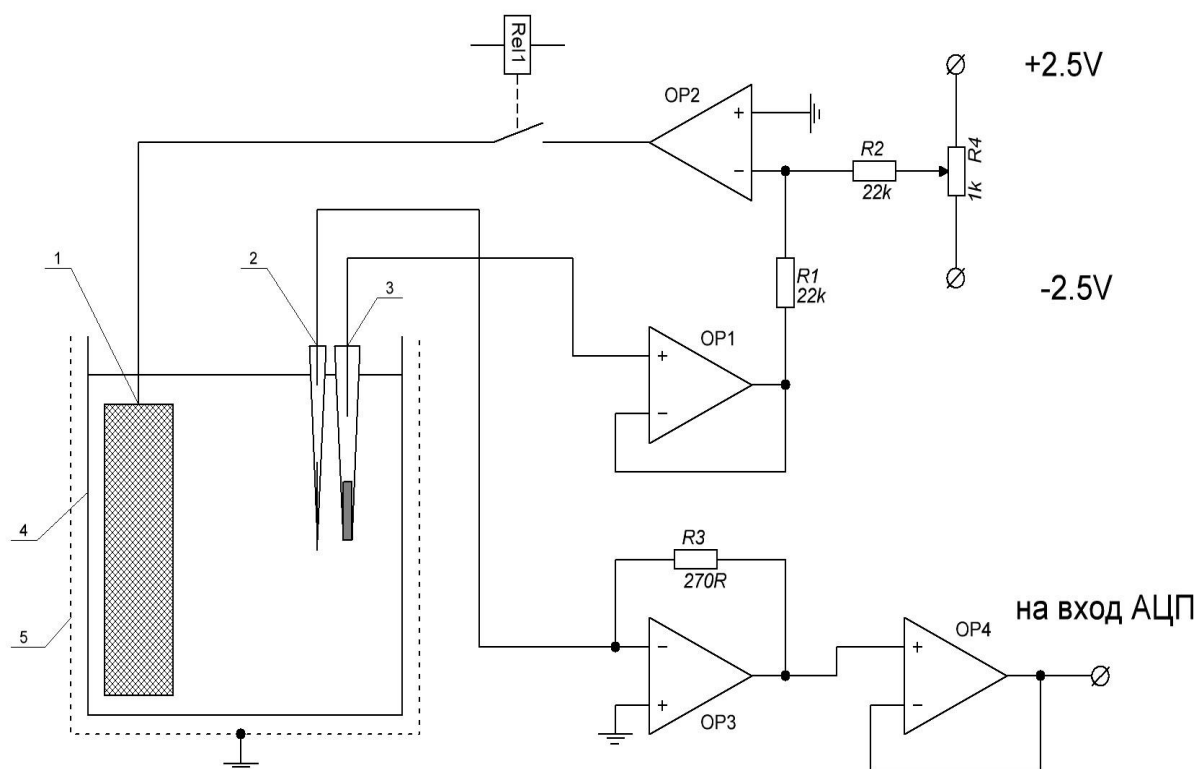


Рисунок 10 – Трехэлектродная схема потенциостата:

1 – вспомогательный электрод, 2 – рабочий электрод, 3 – электрод сравнения, 4 – ячейка, 5 – экран ячейки

При замыкании ключа Rel1 на вспомогательный электрод подается заданный потенциал равный значению, установленному с помощью переменного резистора R4. Под действием электрического тока на рабочем электроде начинают происходить электрохимические процессы. Электрод сравнения нужен, чтобы исключить из регистрируемого потенциала падение напряжения на объеме электролита и на вспомогательном электроде [8]. В этой схеме прибор измеряет ток между вспомогательным электродом и электродом сравнения. При этом исследуются только свойства и процессы, имеющие место на рабочем электроде. Электрод сравнения должен быть подведен к рабочему электроду как можно ближе. Это необходимо для того, чтобы уменьшить так называемые омические потери. В общем (электрохимическом) случае измеряемый или задаваемый потенциал не может быть более 2,5 вольт. Регистрируемый ток рабочий электрод проходит через два операционных

усилителя ОРЗ и ОР4, что способствует усилению сигнала. Через резистор R3 можно задавать коэффициент усиления. Аналого-цифровой преобразователь (АЦП) преобразует измеренный ток в цифровое значение, которое после обработки на ПК может быть представлено в виде хроноамперограмм.

2.4 Схема фемтоамперметра

Фемтоамперметр представляет собой прибор для измерения малых токов, который обеспечивает измерение силы тока с разрешением от фемтоамперов (10^{-15} А). Использование такого амперметра обусловлено очень малыми регистрируемыми токами при проведении экспериментов с наночастицами, которые обычно составляет единицы пикоампер (10^{-12} А).

На рисунке 11 представлена схема фемтоамперметра. На ней представлен преобразователь ток–напряжение, инструментальный усилитель, аналого–цифровой преобразователь, микроконтроллер.

Преобразователь ток–напряжение служит для преобразования импульсов тока в импульсы напряжения. Так как на электроде регистрируются токи очень малой величины (мкА и меньше) становится необходимым использование инвертирующего усилителя, на вход которого будет поступать регистрируемый ток, а на выходе будет напряжение равное $U_{\text{вых}} = -I_{\text{изм}} \cdot R_3$ [9]. Усиления сигнала происходит через операционный усилитель LMC 6001, который способен работать с величина входного тока от 25 фА, а также обладает низкими показателями шума порядка 22 нВ/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [10]. Далее сигнал уже усиливается по напряжению ОУ AD8606, который также обладает низким шумом 8 нВ/ $\sqrt{\text{Гц}}$ [11], что является очень важным аспектом в конструкции фемтоамперметра.

Инструментальный усилитель основан на принципе работы дифференциального усилителя. Основным его достоинством является регулировка коэффициента усиления с помощью одного резистора, что дает

возможность быстро изменять коэффициент усиления в зависимости от потребности.

Кроме того, инструментальный усилитель можно использовать с цифровыми системами. Что позволяет его комбинировать с микроконтроллером, используя SPI интерфейс.

Также преимуществом инструментального усилителя является его высокое входное сопротивление. Инструментальный усилитель имеет очень хороший коэффициент ослабления синфазного сигнала, то есть хорошо подавляет общий сигнал, усиливая только разницу между входными сигналами [12]. В конструкции представленного инструментального усилителя используется ОУ AD8606, а также резисторы сопротивлением 31 кОм и 55 кОм.

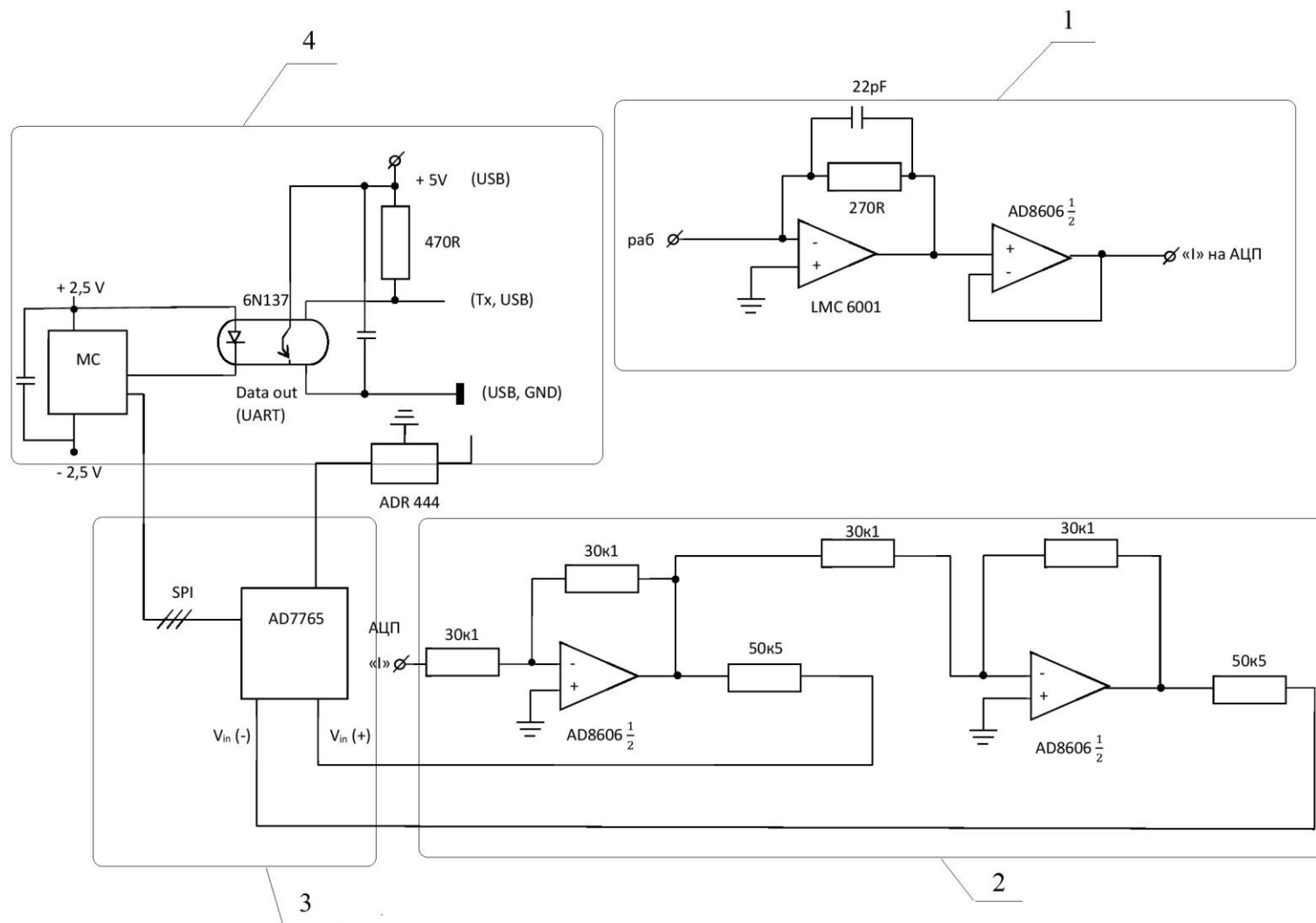


Рисунок 11 – Схема Фемтоамперметра: 1 – преобразователь ток–напряжение, 2 – инструментальный усилитель, 3 – аналого–цифровой преобразователь, 4 – микроконтроллер

Сигнал с инструментального усилителя поступает на аналого-цифровой преобразователь (АЦП). ОН преобразует напряжение (аналоговый сигнал) в код, над которым микропроцессор и программное обеспечение выполняют определенные действия. [13] В фемтоамперметре используется модель AD7765 с частотой преобразования 156 kSPS (отсчетов в секунду) и разрядностью 24 bit [14].

Как было замечено ранее сигнал через интерфейс SPI поступает на микроконтроллер STM32F103C8, что обеспечивает высокоскоростное сопряжение между ним и АЦП. Микроконтроллер представляет собой специальную микросхему, сочетая в себе функции процессора и периферийных устройств. Основными задачами микроконтроллера является обработка и передача полученных данных через USB на компьютер.

3 Апробация прибора

3.1 Построение градуировочного графика по хроноамперограммам раствора гексацианоферрата калия

Эксперимент был проведен с использованием системы фемтоамперметра подсоединенного к трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом являлся платиновый электрод, электродом сравнения – хлорид серебряный, вспомогательным – электрод из нержавеющей стали.

Задача эксперимента заключалась в получении кривых окисления и восстановления двухводного гексацианоферрата калия $K_4[Fe(CN)_6] \times 2H_2O$ при различных его концентрациях и построение зависимости силы тока от концентрации исследуемого раствора.

Хроноамперограммы были сняты при потенциалах +0,6 В и -0,1 В. Раствор содержал от 0,01 М до 0,08 М $K_4[Fe(CN)_6] \times 2H_2O$, а также постоянную концентрацию хлорида калия KCl равную 0,1 М.

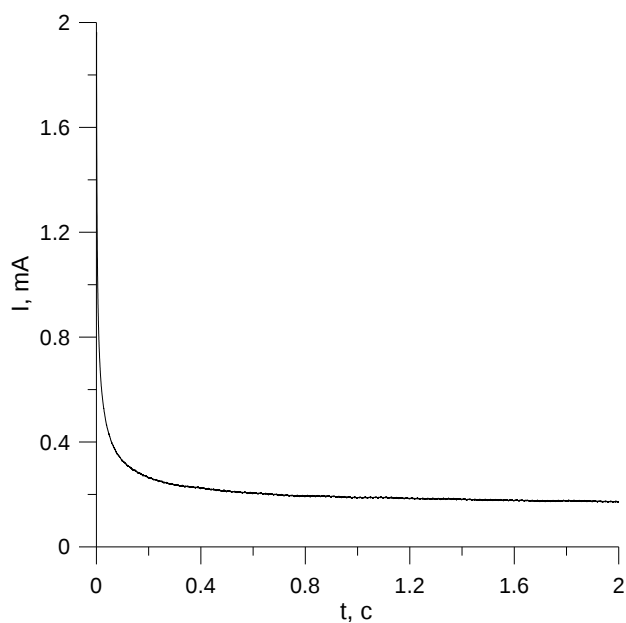


Рисунок 12 – Пример хроноамперограммы окисления 0,02М водного раствора гексацианоферрата калия при заданном потенциале +0,6 В

Как видно хроноамперограмма имеет вид согласно хронометоду, основанном на скачкообразном изменении потенциала. Характер кривой полностью соответствует уравнению Коттрелла (1), которое показывает, что ток должен падает по экспоненте обратно пропорционально квадратному корню от времени.

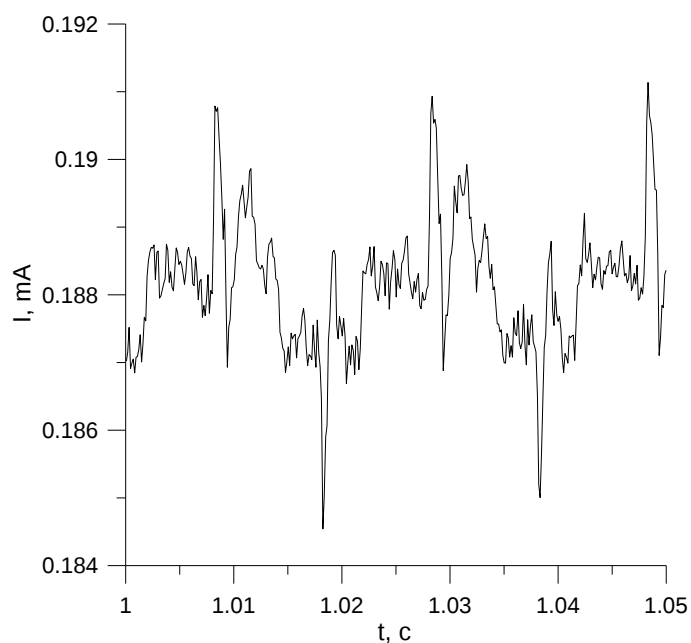


Рисунок 13 – Уровень шума при снятии хроноамперограмм окисления и восстановления гексацианоферрата калия

Уровень шума составил порядка 0,007 мА, что является допустимым показателем для данной системы. При таком уровне шума можно считать данные полученных хроноамперограмм корректными.

Поочередно сняв все необходимые концентрации был построен общий график для всех концентраций гексацианоферрата, для чего было выбрано начальное общее значение тока для всех хроноамперограмм, для сравнения характера изменения кривых в зависимости от концентрации.

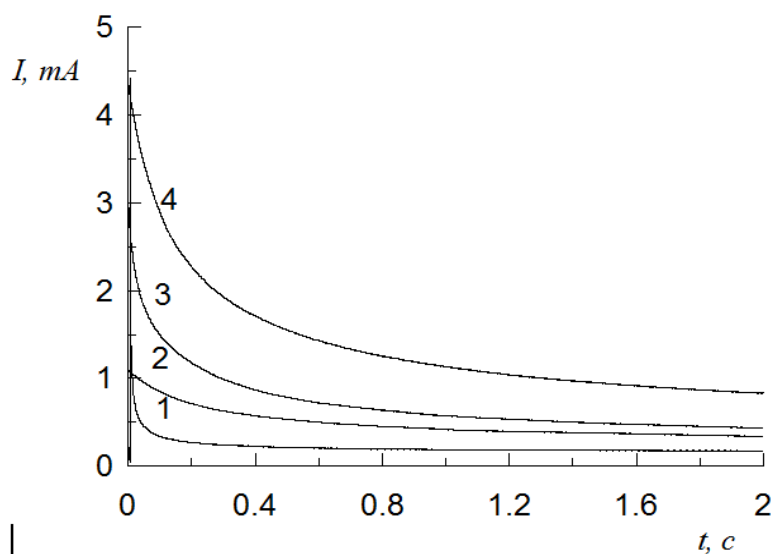


Рисунок 14 – Хроноамперограммы окисления 0,02 – 0,08М гексацианоферрата калия при потенциале +0,6 В

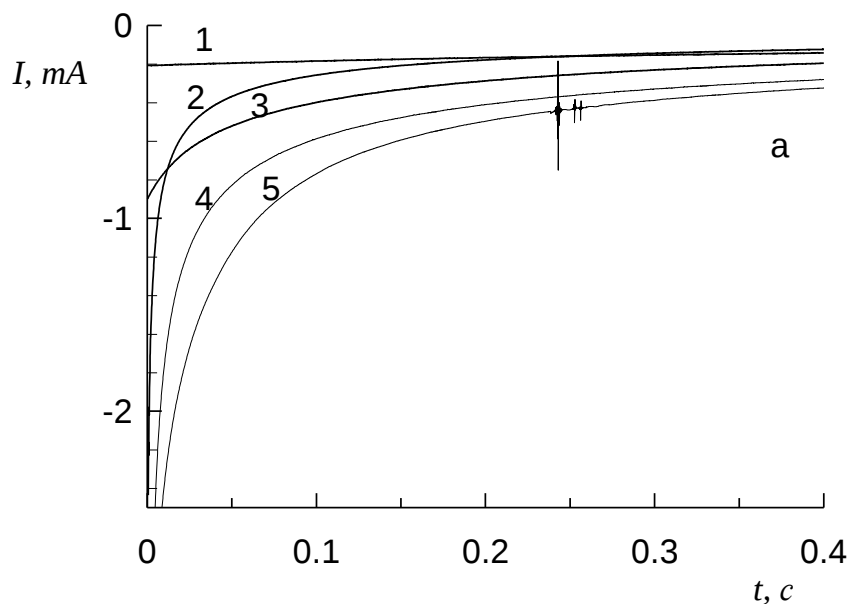


Рисунок 15 – Хроноамперограммы восстановления 0,01 – 0,08М гексацианоферрата калия при потенциале -0,1 В

Полученные хроноамперограммы показали корректную работу потенциостата, а также довольно низкий шум системы. Согласно этим данным была произведена градуировка и построены графики зависимости концентрации исследуемого раствора от силы тока при заданных потенциалах (рисунки 16,17).

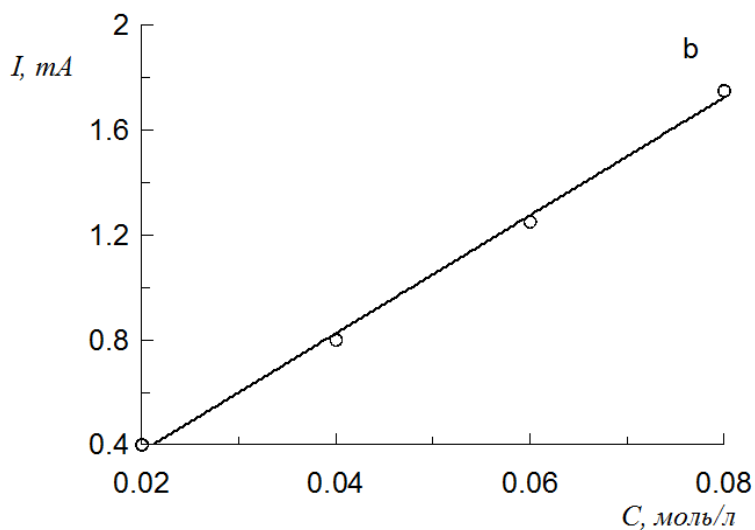


Рисунок 16 – Градуировочный график зависимости силы тока от концентрации гексацианоферрата при заданном потенциале $+0,6$ В

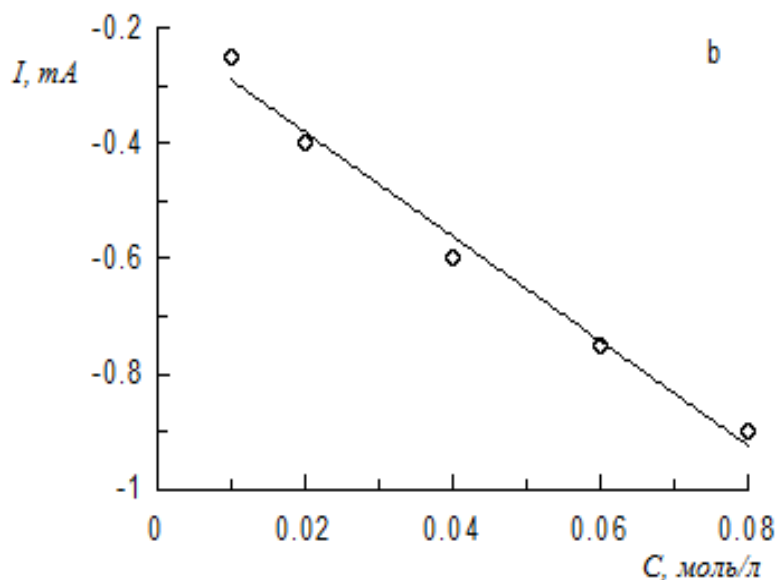


Рисунок 17 – Градуировочный график зависимости силы тока от концентрации гексацианоферрата при заданном потенциале $-0,1$ В

Линейность данных графиков подтвердила достоверность хроноамперограмм, полученных с помощью разработанного потенциостата, что свидетельствует о корректной работе самого потенциостата и возможности проведения на нем дальнейших экспериментов.

3.2 Получение хроноамперограмм раствора цитрата натрия при заданном коэффициенте усиления

В экспериментах с наночастицами цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ используется, как буферный раствор предотвращающий агрегацию наночастиц серебра или их слипание. Цитрат натрия предотвращает образование агрегатов и повышает агрегационную устойчивость наночастиц серебра.

Первый эксперимент был проведен с использованием системы фемтоамперметра подсоединенного к трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом являлся микроэлектрод с углеволоком, электродом сравнения – хлорид серебряный, вспомогательным – электрод из нержавеющей стали.

Хроноамперограмма была снята при потенциале +0,8В, и концентрации 0,02М водного раствора цитрата натрия. Коэффициент усиления задается путем установления сопротивления резистора R3 (рисунок 10).

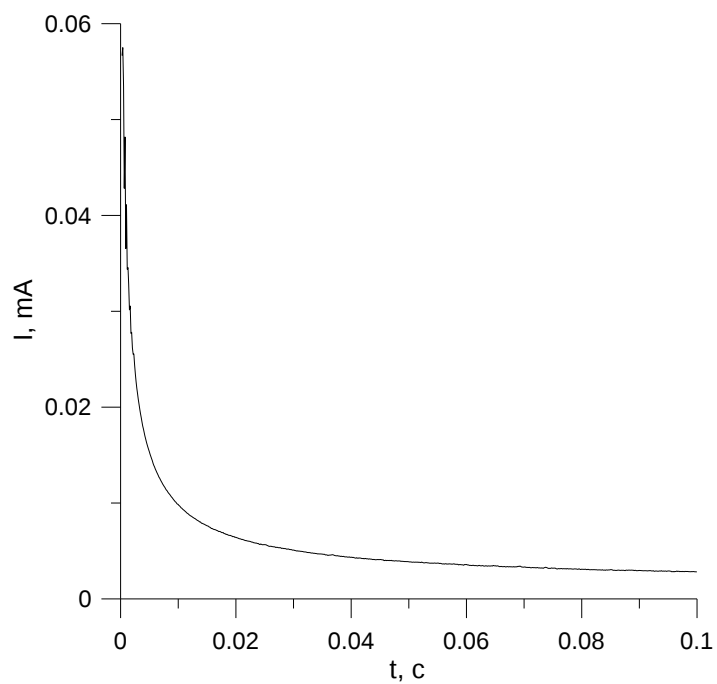


Рисунок 18 – Хроноамперограмма 0,02 М водного раствора цитрата натрия при потенциале +0,8 В и сопротивление 270 Ом

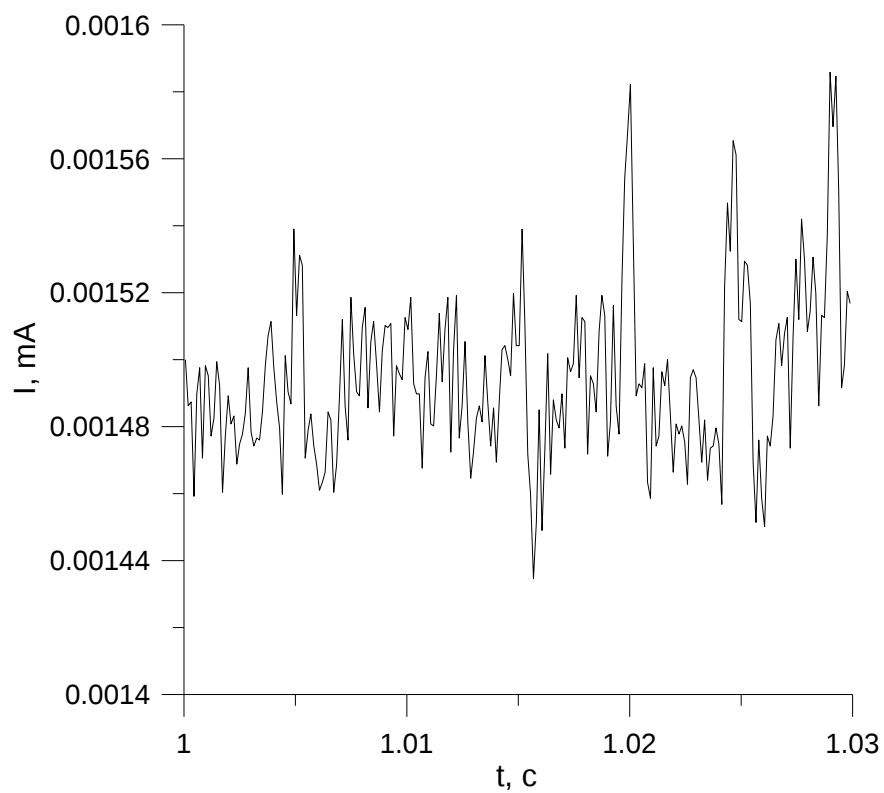


Рисунок 19 – Уровень шума потенциостата, при сопротивлении 270 Ом

Полученная хроноамперограмма была снята при сопротивлении 270 Ом и показала уровень шума около 0,00016 мА, что является неплохим показателем, но тем менее задача по снижению уровня шума до сих пор актуальна т.к. потенциостат при работе с раствором наночастиц будет снимать данные при коэффициенте усиления на несколько порядков выше текущего, что приведет к увеличению шума.

Второй эксперимент был проведен с использованием системы фемтоамперметра подсоединенного к трехэлектродной ячейке, где рабочим электродом являлся микроэлектрод с углеволоком, электродом сравнения – ртутно-сульфатный, вспомогательным – электрод из нержавеющей стали.

Хроноамперограмма была снята при потенциале +2,2 В, водный раствор содержал 0,02 М цитрата натрия.

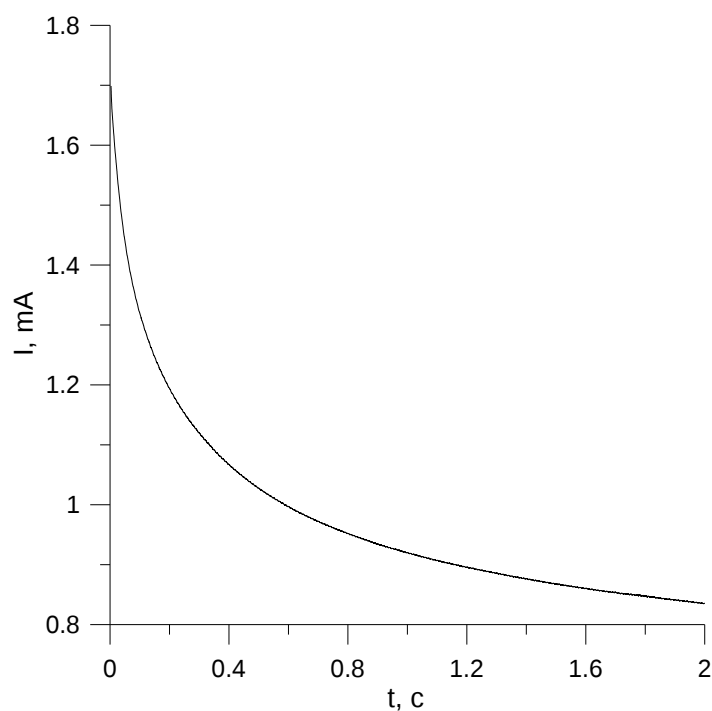


Рисунок 20 – Хроноамперограмма 0,02 М цитрата натрия при потенциале +2,2 В и сопротивлении 63 кОм

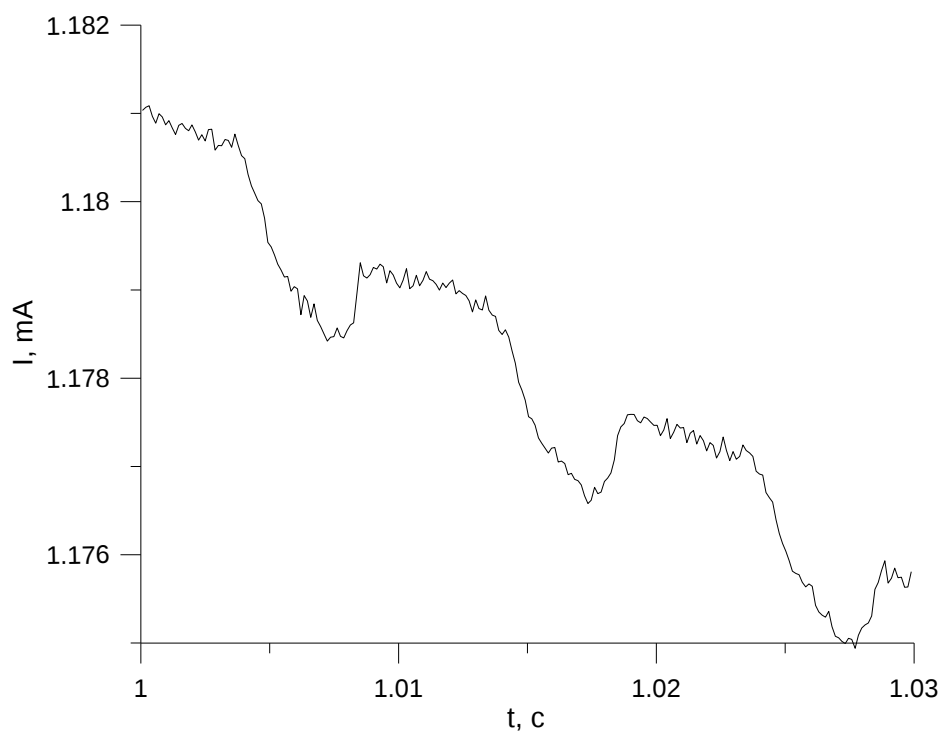


Рисунок 21 – Уровень шума потенциостата, при сопротивлении 63 кОм

Полученная хроноамперограмма была снята при сопротивлении 63 кОм и показала уровень шума около 0,002 мА, что выше на порядок, чем в предыдущем эксперименте из-за возросшего коэффициента усиления, поэтому задача по снижению шума является актуальной и приоритетной, так как в дальнейших экспериментах прибор будет измерять более малые токи .

4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1 Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

В настоящее время в сфере охраны окружающей среды и здоровья человека требует срочного решения возможность выявления и получения характеристик наночастиц с точки зрения их физических свойств и фундаментального понимания. Используя электрохимические и оптические методы, мы можем получить эти данные.

В медицинской сфере проводятся исследования образцов крови и слюны человека для количественного определения различных пептидов, аминокислот и т.д. с целью определения клеточного состояния организма. Помимо определения состояния человека, использование свойств нанообъектов позволяет конструировать и изменять биологические системы человека на молекулярном уровне.

В научно-исследовательской сфере ведется активное изучение свойств наночастиц, их кинетики или химических реакций в наномасштабе, так как эти свойства зачастую являются уникальными. Например, благодаря оптическим свойствам, сверхтонкие пленки применяют для производства солнечных батарей. Наноматериалы активно используются в микроэлектронике, металлургии, робототехнике и т.д.

Постоянная увеличивающаяся доля наноматериалов в производстве, требует контроля распространения наночастиц в окружающей среде. Для этой сферы наиболее важны методы определения концентрации наночастиц в различных средах для проведения успешного мониторинга. Опасные свойства

также мало изучены в настоящее время, необходимо проводить исследования, чтобы установить каким образом наночастиц воздействуют на живые организмы, что позволит в будущем по установленным критериям, определить допустимое воздействие наночастиц, что обеспечит их нормирование.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности представленного в данной работе прототипа потенциостата, а также применения электрохимического метода – хроноамперометрии для определения количества и размера наночастиц в водной среде.

Достижение цели обеспечивается решением задач:

- Проведение анализа конкурентных технических решений
- Проведение SWOT-анализа
- Планирования научно-исследовательских работ
- Формирование бюджета на научное исследование
- Определение эффективности исследования

4.1.2 Анализ конкурентных технических решений

Анализ конкурентных технических решений помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы успешнее противостоять своим соперникам. Важно реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок конкурентов.

На сегодняшний день существует три основных методы определения количества и размера наночастиц. Это метод лазерной корреляционной спектроскопии, который осуществляется с помощью спектрометра. Следующий метод является также оптическим, в котором используется просвечивающий электронный микроскоп. И последний – это электрохимический метод, основанный на использовании прототипа потенциостата.

Для каждого метода был отобран коммерчески доступный прибор и в таблице 1 приведена их сравнительная характеристика.

Таблица 1 – сравнительная характеристика приборов для определения свойств наночастиц

Наименование	Цена (руб)	Точность измерения (нм)	Вес (кг)	Потребляемая мощность (Вт)
Спектрометр Photocor Complex (А)	2.588.000	До 0,5	19	140
Прототип потенциостата (Б)	46.000	До 3,15	5	135
Просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-200 (В)	12.500.000	До 0,35	1700	Не менее $5,5 \cdot 10^3$

Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, пример которой приведен в таблице 2. Для этого необходимо отобрать не менее трех-четырех конкурентных товаров и разработок.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю экспертным путем по пятибалльной шкале, где 1 – неудовлетворительный показатель, 2 – слабый показатель, 3 – средний показатель, 4 – оптимальный показатель, 5 – сильный показатель.

Таблица 2 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		А	Б	В	К _А	К _Б	К _В
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Удобство в эксплуатации	0,1	5	4	1	0,5	0,4	0,1
2. Помехоустойчивость	0,1	5	2	5	0,5	0,2	0,5
3. Безопасность	0,1	5	5	2	0,5	0,5	0,2
4. Точность измерения	0,1	5	3	5	0,5	0,3	0,5
5. Удобство интерпретации данных	0,05	4	3	5	0,2	0,15	0,25
6. Энергоэкономичность	0,05	5	5	1	0,25	0,25	0,05
7. Уровень технологичности	0,1	4	4	3	0,4	0,4	0,3
8. Вес	0,1	5	5	1	0,5	0,5	0,1
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,1	2	3	1	0,2	0,3	0,1
2. Цена	0,1	1	5	1	0,1	0,5	0,1
3. Послепродажное обслуживание	0,1	3	5	1	0,3	0,5	0,1
Итого	1				3,85	4,0	2,3

Анализ конкурентных технических решений показал, что наиболее конкурентоспособной разработкой является представленный в работе прототип потенциостата, сочетающий невысокую цену и приемлемые технические характеристики. Следующим по конкурентоспособности идет спектрометр Photocor Complex, который обладает высокой точностью результата и удобен в эксплуатации, наименее конкурентоспособным оказался электронный микроскоп из-за слишком высокой цены и дорогостоящего обслуживания.

4.2 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта.

Таблица 3 – Матрица SWOT – анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Разрабатываемый прибор обладает наилучшими характеристика при наименьшей стоимости. С2. Относительная простота конструкции относительно конкурентов. С3. Более низкая стоимость прибора по сравнению с другими разработками.	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Несовершенство прототипа научной разработки Сл2. Сложность интерпретации полученных данных Сл3. Отсутствие у потенциальных потребителей обученного персонала, способного работать с установкой. Сл4. Большой срок поставок материалов и комплектующих, используемых при проведении научного исследования.
Возможности: В1. Отсутствие бюджетных продуктов на рынке в данной сфере В2. Совершенствование технических характеристик продукта В3. Повышение стоимости конкурентных зарубежных установок	Из-за невысокой цены разрабатываемый прибор не имеет конкурентов в своей ценовой категории.	Совершенствование прибора осложнено большим сроком поставки комплектующих.

Продолжение таблицы 3

Угрозы: У1. Отсутствие спроса на новые технологии производства У2. Высокая технологичность производства у конкурентов У3. Недостаточное финансирование научного исследования	Из-за недостаточного финансирования осложнено совершенствование технических характеристик, для повышения точности результатов и технологичности до уровня конкурентов.	Отсутствие достаточного спроса на новые технологии приводит к отсутствию обученного персонала у потенциальных покупателей, способного работать с прибором
--	--	---

В ходе проведенного SWOT-анализа, для проекта характерен баланс сильных и слабых сторон, а также возможностей и угроз. Чтобы улучшить конкурентоспособность продукта необходимо изменить форму вывода полученных данных, для более легкой их интерпретации, а также постоянно совершенствовать продукт и сделать его более простым в эксплуатации.

4.3 Планирование научно-исследовательских работ

4.3.1 Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе необходимо составить перечень этапов и работ в рамках проведения научного исследования, провести распределение исполнителей по видам работ.

Таблица 4 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	Составление и утверждение темы ВКР	Научный руководитель
	Составление плана ВКР	Научный руководитель

Продолжение таблицы 4

Теоретические исследования	Подбор и изучение литературы по теме ВКР	Студент
	Выбор метода исследования	Научный руководитель, студент
Экспериментальные исследования	Конструирование прототипа потенциостата	Научный руководитель, студент
	Проведение эксперимента с наночастицами	Студент
Обработка и оценка результатов эксперимента	Обработка результатов исследования	Студент
	Оценка полученных данных	Студент
Оформление ВКР	Согласование и проверка ВКР с руководителем	Научный руководитель, студент
	Оформление пояснительной записки	Студент

4.3.2 Определение трудоемкости выполнения работ

Для определения ожидаемого (среднего) значения трудоемкости $t_{ожі}$ используется следующая формула:

$$t_{ожі} = \frac{3t_{\min i} + 2t_{\max i}}{5}, \quad (2.1)$$

где $t_{ожі}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{\min i}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{\max i}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Исходя из ожидаемой трудоемкости работ, определяется продолжительность каждой работы в рабочих днях T_p , учитывающая

параллельность выполнения работ несколькими исполнителями. Такое вычисление необходимо для обоснованного расчета заработной платы, так как удельный вес зарплаты в общей сметной стоимости научных исследований составляет около 65 %.

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i}, \quad (2.2)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб. дн.;

$t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения одной работы, чел.-дн.

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

4.3.3 Разработка графика проведения научного исследования

При выполнении дипломных работ студенты в основном становятся участниками сравнительно небольших по объему научных тем. Поэтому наиболее удобным и наглядным является построение ленточного графика проведения научных работ в форме диаграммы Ганта.

Диаграмма Ганта – горизонтальный ленточный график, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться следующей формулой:

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (3.1)$$

где T_{ki} – продолжительность выполнения i -й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i -й работы в рабочих днях;

$k_{\text{кал}}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}}, \quad (3.2)$$

где $T_{\text{кал}}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

Рассчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki} необходимо округлить до целого числа.

Все рассчитанные значения необходимо свести в таблицу 5.

Таблица 5 – Временные показатели проведения научного исследования

Название Работы	Трудоёмкость работ						Длительность работ в рабочих днях T_{pi}		Длительность работ в календарных днях T_{ki}	
	t_{min} , чел-дни		t_{max} , чел-дни		$t_{ож\acute{o}$ и , чел-дни					
	Научный руководитель	Студент	Научный руководитель	Студент	Научный руководитель	Студент	Научный руководитель	Студент	Научный руководитель	Студент
Составление и утверждение темы ВКР	1	-	1	-	1	-	1	-	2	-
Составление плана ВКР	1	-	1	-	1	-	1	-	2	-
Подбор и изучение литературы по теме ВКР	-	7	-	10	-	8,8	-	9	-	14
Выбор метода исследования	1	2	2	3	1,4	2,4	1	2	2	3
Написание теоретической части ВКР	-	10	-	15	-	12	-	12	-	18
Конструирование прототипа потенциостата	7	15	9	18	7,8	16,2	4	9	6	14
Проведение эксперимента с наночастицами	2	2	3	3	2,4	2,4	2	2	3	3
Обработка результатов исследования	-	2	-	3	-	2,4	-	3	-	5
Оценка полученных данных	2	3	3	4	2,4	3,4	2	2	3	3
Согласование и проверка ВКР с руководителем	2	2	3	3	2,4	2,4	2	2	3	3
Оформление пояснительной записки	-	10	-	12	-	11	-	11	-	17

Таблица 6 – Календарный план-график выполнения ВКР

№ раб от	Вид работ	Исполнители	T_{ki} кал. Дн.	Продолжительность выполнения работ														
				январь			февраль			Март			апрель			май		
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	Составление и утверждение темы ВКР	Руководитель	2				▨											
2	Составление плана ВКР	Руководитель	2				▨											
3	Подбор и изучение литературы по теме ВКР	Студент	14				▨▨▨▨▨▨▨▨											
4	Выбор метода исследования	Руководитель,	2							▨								
		Студент	3							▨▨▨								
5	Написание теоретической части ВКР	Студент	18							▨▨▨▨▨▨▨▨								
6	Конструирование прототипа потенциостата	Студент,	14									▨▨▨▨▨▨▨▨						
		Руководитель	6									▨						
7	Проведение эксперимента с наночастицами	Студент,	3										▨▨					
		Руководитель	3										▨					
8	Обработка результатов исследования	Студент	5										▨▨					
9	Оценка полученных данных	Студент,	3											▨▨				
		Руководитель	3											▨				
10	Согласование и проверка готовой ВКР с руководителем	Студент,	3												▨▨			
		Руководитель	3												▨			
11	Оформление пояснительной записки	Студент	17													▨▨▨▨▨▨▨▨▨▨		

Студент - ▨▨▨▨▨▨▨▨ Научный руководитель – ▨▨▨▨▨▨▨▨

Построенный календарный план-график показывает, что наиболее продолжительными этапами работы являются: «Подбор и изучение литературы по теме ВКР» (14 дней), «написание теоретической части ВКР» (18 дней), «конструирование прототипа потенциостата» (14 дней) и «оформление пояснительной записки» (17 дней). В ходе проведения НИР руководитель темы участвует в работе в течении 21 календарного дня, студент – в течении 80 календарных дней.

Общая продолжительность работ в календарных днях составила 84 календарных дня.

4.3.4 Бюджет научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- накладные расходы.

4.3.4.1 Расчет материальных затрат НТИ

Данная статья включает стоимость всех материалов, используемых при разработке проекта.

Таблица 7 – материальные затраты

Наименование	Единица измерения	Количество	Цена за ед., руб.	Затраты на материалы, руб.
Ручка	шт.	2	80	160
Карандаш	шт.	2	20	40
Ластик	шт.	1	50	50
Линейка	шт.	2	70	140
Маркеры	шт.	2	100	200
Степлер	шт.	1	250	250
Скобы для степлера	шт.	2	45	90
Упаковка бумаги А4	шт.	1	250	250
Usb-флеш-накопитель	шт.	1	1200	1200
Итого				2380

4.3.4.2 Расчет затрат на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

В данную статью включают все затраты, связанные с приобретением специальных комплектующих для конструирования прототипа потенциостата и спецоборудования для проведения экспериментов.

Таблица 8 - Расчёт бюджета затрат на приобретение комплектующих для потенциостата и спецоборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во ед. оборудования	Цена ед. оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Операционный усилитель «А08606»	6	243	1458
2	Высокоскоростная оптопара «6N137»	1	40	40

Продолжение таблицы 8

3	Аналого-цифровой преобразователь «AD7765»	1	573	573
4	Аналого-цифровой преобразователь «ADR444»	1	192	192
5	Микроконтроллер «STM32F103C8T6»	1	410	410
6	Операционный усилитель «LMC600»	1	316	316
7	Мультиметр цифровой ТЕК «DT9208A»	1	950	950
8	ПК	1	40000	40000
Итого:				43939

4.3.4.3 Основная заработная плата исполнителей темы

В настоящую статью включается основная заработная плата студента и научного руководителя.

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НТИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$З_{зп} = З_{осн} + З_{доп}, \quad (4.1)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата;

$З_{доп}$ – дополнительная заработная плата (15 % от $З_{осн}$).

Основная заработная плата ($З_{осн}$) научного руководителя и студента рассчитывается по следующей формуле:

$$З_{осн} = З_{дн} \cdot T_p, \quad (4.2)$$

где $З_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 5);

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (4.3)$$

где $Z_{\text{м}}$ – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб. дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб. дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

$F_{\text{д}}$ – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн. (таблица 9).

Таблица 9 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Научный руководитель	Студент
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	104	104
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	48	48
- невыходы по болезни	10	5
Действительный годовой фонд рабочего времени	189	194

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{тс}} \cdot (1 + k_{\text{пр}} + k_{\text{д}}) \cdot k_{\text{р}}, \quad (4.4)$$

где $Z_{\text{тс}}$ – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{\text{пр}}$ – премиальный коэффициент, равный 0,3;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок, равный 0,3;

$k_{\text{р}}$ – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Месячный должностной оклад научного руководителя, руб.:

$$З_{\text{м}} = 26300 \cdot (1 + 0,3 + 0,3) \cdot 1,3 = 54704;$$

Месячный должностной оклад студента, руб.:

$$З_{\text{м}} = 17000 \cdot (1 + 0,3 + 0,3) \cdot 1,3 = 27200.$$

Среднедневная заработная плата научного руководителя, руб.:

$$З_{\text{дн}} = (54704 \cdot 10,4) / 189 = 3010,17;$$

Среднедневная заработная плата студента, руб.:

$$З_{\text{дн}} = (27200 \cdot 10,4) / 194 = 1458,15.$$

Основная заработная плата научного руководителя составила:

$$З_{\text{осн}} = 3010,17 \cdot 13 = 39132,21 \text{ руб.};$$

Основная заработная плата студента составила:

$$З_{\text{осн}} = 1458,15 \cdot 52 = 75823,80 \text{ руб.}$$

Полученные результаты заносим в таблицу 10.

Таблица 10 – Расчет основной заработной платы

Исполнители	$З_{\text{тс}}$, руб.	$k_{\text{нр}}$	$k_{\text{д}}$	$k_{\text{р}}$	$З_{\text{м}}$, руб.	$З_{\text{дн}}$, руб.	$T_{\text{р}}$, раб. дн.	$З_{\text{осн}}$, руб.
Научный руководитель	26300	0,3	0,3	1,3	54704	3010,17	13	39132,31
Студент	17000	0,3	0,3	1,3	27200	1458,15	52	75823,80
Итого $З_{\text{осн}}$								114956,11

4.3.4.4 Дополнительная заработная плата исполнителей темы

Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы учитывают величину предусмотренных Трудовым кодексом РФ доплат за отклонение от нормальных условий труда, а также выплат, связанных с обеспечением гарантий.

Расчет дополнительной заработной платы ведется по следующей формуле:

$$З_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot З_{\text{осн}} \quad (4.5)$$

где $k_{\text{доп}}$ – коэффициент дополнительной заработной платы, равный 0,12.

Таблица 11 – Дополнительная заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Студент
Основная зарплата	39139,31	75823,80
Дополнительная зарплата	4696,72	9098,86
Итого, руб	128758,69	

4.3.4.5 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходов отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$З_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (З_{\text{осн}} + З_{\text{доп}}), \quad (4.6)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 12 - Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель	39139,31	4696,72
Студент	75823,80	9098,86
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	30% = 0,3	
Итого :	34488,94	4138,68

4.3.4.6 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$З_{\text{накл}} = (\text{сумма статей } 1 \div 3) \cdot k_{\text{нр}}, \quad (4.7)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 16%.

$$З_{\text{накл}} = (2380 + 128758) \cdot 0,16 = 20982,10 \text{ руб.}$$

4.3.4.7 Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Таблица 13 – Расчет бюджета затрат ВКР

Наименование статьи	Сумма, руб.	Доля от общих затрат, %
1. Материальные затраты НТИ	2380	1
2. Затраты на спецоборудование	43939	18,7
2. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	114956,11	48,9
3. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	13795,58	5,9
4. Отчисления во внебюджетные фонды	38627,62	16,4
5. Накладные расходы	20982,10	8,9
6. Бюджет затрат НТИ	234680,41	100

Проведенный расчет стоимости НТИ показал, что общая стоимость составляет 234680,41 рубля.

4.3.5 Определение эффективности исследования

В данном разделе была проведена оценка перспективности и успешности разрабатываемого прототипа потенциостата. Результаты этой оценки показали, что проект является эффективным, потому что его характеристики соответствуют техническим требованиям, при том, что бюджет затрат на проект намного ниже, чем у основных конкурентных техническим решений.

Разработанный прототип потенциостата при дальнейшем совершенствовании и необходимых доработках будет возможно использовать во многих сферах, связанных с производством и использованием как самих наночастиц, так и наноматериалов.

Анализ конкурентных технических решений показал, что наиболее конкурентоспособной разработкой является прототип потенциостата. SWOT-анализ показал, что для улучшения конкурентоспособности продукта необходимо изменить форму вывода полученных данных, для более легкой их интерпретации, а также постоянно совершенствовать продукт и сделать его более простым в эксплуатации. Был построен план-график научно-технического исследования. Общая продолжительность исследования составила 84 календарных дня. Проведенный расчет стоимости НТИ показал, что общая стоимость составляет 234680,41 рубля.

5. Социальная ответственность

Согласно ГОСТ ИСО 26000-2012, социальная ответственность – это ответственность организации за воздействие ее решений и деятельности на общество и окружающую среду через прозрачное и этическое поведение[15]. Содействует устойчивому развитию, включая здоровье и благосостояние общества, учитывает ожидания заинтересованных сторон, соответствует применяемому законодательству и согласуется с международными нормами поведения, интегрировано в деятельность всей организации и применяется в ее взаимоотношениях.

В настоящее время постоянно увеличивающаяся доля использования наноматериалов в производственной и бытовой сфере приводит к возникновению серьезных рисков для человека. Поэтому требует срочного решения возможность получения характеристик наночастиц для разработки критериев по оценке возникающих рисков. Представленный в данной работе прибор - потенциостат, основан на использовании электрохимического метода, и обладает низкими пределами обнаружения наночастиц при этом, имея достаточно низкую стоимость по сравнению с другими приборами.

Представленная разработка может использоваться как в медицинской сфере с целью определения состояния организма на клеточном уровне, так и в научно-исследовательской сфере, где ведется активное изучение свойств наночастиц, их кинетики и реакций в наномасштабе. Важной задачей в сфере охраны окружающей среды является возможность обнаружения и измерения количественных параметров наночастиц для проведения успешного мониторинга. Полученные данные позволят провести нормирование воздействия наночастиц.

В данном разделе будет изучено рабочее место лаборанта в лаборатории №256 8 корпуса НИ ТПУ.

5.1 Производственная безопасность

5.1.1 Опасные и вредные факторы, возникающие при разработке и эксплуатации проектируемого решения

Согласно ГОСТ 12.0.003-74 при разработке и эксплуатации потенциостата на человека могут воздействовать [16]:

Физические опасные и вредные производственные факторы:

- повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека
- недостаточная освещенность рабочей зоны
- отклонение показателей микроклимата

Химические опасные и вредные производственные факторы, возникающие при работе с химическими веществами, используемыми в приборе

- токсические (ртуть)
- раздражающие (кислоты и щелочи)
- сенсibiliзирующие (ртуть и ее соединения)

5.1.1.1 Повышенное значение напряжения в электрической цепи, замыкание которой может произойти через тело человека

Опасность поражения человека электрическим током оценивается величиной тока I (А), проходящего через его тело, или напряжением прикосновения U (В). Это означает, что опасность поражения током зависит от схемы включения человека в цепь, напряжения сети, режима нейтрали, степени изоляции токоведущих частей от земли, емкости линии и т. д.

Т.к. некоторые потенциостат подключен в электрическую сеть переменного тока, существует опасность прохождения тока через тело

человека, вследствие нарушения техники безопасности или неисправности изоляции токоведущих частей прибора.

Существуют критические значения сетевого переменного тока, воздействующего на организм:

- 0,6-1,5 мА - ток начала ощущения (в точках прикосновения);
- 10-20 мА - порог неотпускающего тока, т.е. тока, вызывающего судорожное сокращение мышц, человек в этом случае не может сам освободиться от действия тока, например, разжать пальцы;
- 100 мА - ток фибрилляции сердца, т.е. явления беспорядочного сокращения волокон сердечной мышцы, вызывающего остановку сердца.
- При токе 5 А и более происходит асфиксия - удушье, вызванное рефлекторным спазмом голосовой щели.

Согласно ГОСТ 12.1.038-82 напряжения прикосновения и токи, протекающие через тело человека при нормальном режиме электроустановки не должны превышать значений, указанных в таблице 14 [17].

Таблица 14 – допустимое значение напряжения прикосновения и токов, протекающих через тело человека

Род тока	U, В	I, мА
	не более	
Переменный, 50 Гц	2,0	0,3
Переменный, 400 Гц	3,0	0,4
Постоянный	8,0	1,0

5.1.1.2 Недостаточная освещенность рабочей зоны

Согласно ГОСТ 12.0.003-15 недостаточная освещенность рабочей зоны является вредным производственным фактором, который может вызвать ослепленность или привести к быстрому утомлению и снижению работоспособности [18].

Свет влияет на физиологическое состояние человека, правильно организованное освещение стимулирует протекание процессов высшей нервной деятельности и повышает работоспособность. При недостаточном освещении человек работает менее продуктивно, быстро устает, растет вероятность ошибочных действий, что может привести к травматизму. В зависимости от длины волны, свет может оказывать возбуждающее (оранжево-красный) или успокаивающее (желто-зеленый) действие.

Согласно СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 общие требования освещенности лабораторных помещений приведены в таблице 15 [19].

Таблица 15 – Нормы освещения учреждений общего образования, начального, среднего и высшего специального образования, нормы освещения помещений административных зданий.

Освещаемый объект	Средняя освещенность $E_{\text{ср}}$, лк, не менее
Лаборатории: органической и неорганической химии, термические, физические, спектрографические, стилометрические, фотометрические, микроскопные, рентгеноструктурного анализа, механические и радиоизмерительные, электронных устройств, препаратормские (на столах, Г-0.8)	400
Аналитические лаборатории (на столах, Г-0.8)	500

Продолжение таблицы 15

Аудитории, учебные кабинеты, лаборатории техникумов и высших учебных заведений (на столах, Г-0.8)	400
---	-----

Согласно СНиП 23-05-95 работы по разработке и эксплуатации потенциостата относятся к разряду зрительной работы I_v и нормируется показателями, представленными в таблице 16 [20].

Таблица 16 – Нормируемые показатели искусственного освещения

Характеристика зрительной работы	Наименьший или эквивалентный размер объекта различения, мм	Разряд зрительной работы	Контраст объекта с фоном	Характеристика фона	Искусственное освещение	
					Освещенность, лк	Коэф. пульсации, %
Наивысшей точности	Менее 0,15	I_v	Малый	Светлый	750	10
			Большой	Темный	600	10

5.1.1.3 Отклонение показателей микроклимата

Согласно СанПиН 2.2.4.548-96 устанавливают гигиенические требования к показателям микроклимата рабочих мест производственных помещений с учетом интенсивности энерготрат работающих, времени выполнения работы, периодов года и содержат требования к методам измерения и контроля микроклиматических условий

Работа в лаборатории относится к категории работ I_a – работы с интенсивностью энерготрат до 120 ккал/ч (до 139 Вт), производимые сидя и сопровождающиеся незначительным физическим напряжением [21].

Далее в таблице 17 приводятся оптимальные показатели микроклимата.

Таблица 17 – Оптимальные величины показателей микроклимата для категории работ Ia

Период года	Категория работы по уровню энергозатрат, Вт	Температура воздуха, °С	Температура поверхности, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	Ia	22-24	21-25	40-60	0,1
Теплый	Ia	23-25	22-26	40-60	0,1

Для обеспечения оптимального микроклимата на рабочем месте следует провести следующий комплекс мероприятий: – оборудование помещения системами обогрева (радиаторы и кон-векторы, системы с тепловентиляторами, воздушное отопление, системы лучистого обогрева, системы кабельного обогрева); – установка и ремонт систем вентиляции и кондиционирования воздуха; – использование увлажнителей воздуха; – рациональное размещение оборудования; – использование тепловой изоляции оборудования различными видами теплоизоляционных материалов; – использование теплозащитных экранов.

5.1.1.4 Химические опасные и вредные производственные факторы

Химические вредные и опасные производственные факторы (в том числе производственные яды) по характеру воздействия на организм человека подразделяются на общетоксичные, раздражающие, sensibilizing, канцерогенные, мутагенные, влияющие на репродуктивную функцию.

При изготовлении электродов для потенциостата используются такие вредные и опасные химические вещества как ртуть и ее соединения, а также различные кислоты и щелочи.

Большой токсичностью обладают ртуть и ее органические соединения.

Раздражающим действием обладают кислоты, щелочи, а также хлор-, фтор-, серо-, и азотосодержащие соединения и др. Все эти вещества объединяет то, что при контакте с биологическими тканями они вызывают воспалительную реакцию, причем в первую очередь страдают органы дыхания, кожа и слизистые оболочки глаз.

К сенсibiliзирующим относятся вещества, которые после относительно непродолжительного действия на организм вызывают в нем повышенную чувствительность к этому веществу. При последующем даже кратковременном контакте с этим веществом у человека возникают бурные реакции, чаще всего приводящие к кожным изменениям, астматическим явлениям, заболеваниям крови. Такими свойствами обладают соединения ртути.

Гигиенические требования к работам со ртутью в условиях лаборатории приводятся в СанПиН 4607-88.

Правила техники безопасности при работе с кислотами и щелочами приводятся в методических указаниях ПНД Ф 12.13.1-03

5.2 Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения

5.2.1. Электробезопасность

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

Все электрооборудование с напряжением свыше 36 В, а также оборудование и механизмы, которые могут оказаться под напряжением, должны быть надежно заземлены [22].

Для отключения электросетей на вводах должны быть рубильники или другие доступные устройства. Отключение всей сети, за исключением дежурного освещения, производится общим рубильником.

В целях предотвращения электротравматизма запрещается:

- работать на неисправных электрических приборах и установках;
- перегружать электросеть;
- переносить и оставлять без надзора включенные электроприборы;
- работать вблизи открытых частей электроустановок, прикасаться к ним;
- загромождать подходы к электрическим устройствам.

О всех обнаруженных дефектах в изоляции проводов, неисправности рубильников, штепсельных вилок, розеток, а также заземления и ограждений следует немедленно сообщить электрику.

В случае перерыва в подаче электроэнергии электроприборы должны быть немедленно выключены.

Запрещается использование в пределах одного рабочего места электроприборов класса "0" и заземленного электрооборудования.

Категорически запрещается прикасаться к корпусу поврежденного прибора или токоведущим частям с нарушенной изоляцией и одновременно к заземленному оборудованию (другой прибор с исправным заземлением, водопроводные трубы, отопительные батареи), либо прикасаться к поврежденному прибору, стоя на влажном полу.

При поражении электрическим током необходимо как можно быстрее освободить пострадавшего от действия электрического тока, отключив электроприбор, которого касается пострадавший. Отключение производится с помощью отключателя или рубильника.

При невозможности быстрого отключения электроприбора необходимо освободить пострадавшего от токоведущих частей деревянным или другим не проводящим ток предметом источник поражения.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо вызвать врача.

5.2.2 Пожарная безопасность

Согласно ПНД Ф 12.13.1-03 все помещения лаборатории должны соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Лаборатория должна быть оснащена пожарными кранами (не менее одного на этаж) с пожарными рукавами. В каждом рабочем помещении должны быть в наличии огнетушители и песок, а в помещениях с огнеопасными и легковоспламеняющимися веществами - дополнительные средства пожаротушения [23].

В помещении лаборатории на видном месте должен быть вывешен план эвакуации сотрудников в случае возникновения пожара.

Распоряжением по лаборатории из числа сотрудников назначается группа (3 - 5 человек), которая организует все противопожарные мероприятия, получив инструктаж местной пожарной команды.

Все сотрудники лаборатории должны быть обучены правилам обращения с огне- и взрывоопасными веществами, газовыми приборами, а также должны уметь обращаться с противогазом, огнетушителем и другими средствами пожаротушения, имеющимися в лаборатории.

В помещениях лаборатории и в непосредственной близости от них (в коридорах, под лестницами) запрещается хранить горючие материалы и устанавливать предметы, загромождающие проходы и доступ к средствам пожаротушения.

Куриль разрешается только в отведенном и оборудованном для этой цели месте.

Куриль в помещениях лаборатории строго запрещается!

Без разрешения начальника лаборатории и лица, ответственного за противопожарные мероприятия, запрещается установка лабораторных и нагревательных приборов, пуск их в эксплуатацию, переделка электропроводки.

Все нагревательные приборы должны быть установлены на термоизолирующих подставках.

Запрещается эксплуатация неисправных лабораторных и нагревательных приборов.

После окончания работы необходимо отключить электроэнергию, газ и воду во всех помещениях.

Каждый сотрудник лаборатории, заметивший пожар, задымление или другие признаки пожара обязан:

- немедленно вызвать пожарную часть по телефону;
- принять меры по ограничению распространения огня и ликвидации пожара;
- поставить в известность начальника лаборатории, который в свою очередь должен известить сотрудников, принять меры к их эвакуации и ликвидации пожара.

5.3 Экологическая безопасность

При изготовлении электродов для потенциостата используется ртуть и ее соединения.

Ртуть - серебристая жидкость, химический элемент естественного происхождения, который чрезвычайно вреден для окружающей среды и здоровья человека.

Ртуть относится к первой группе чрезвычайно токсичных веществ. В атмосферу она поступает из гидросферы при испарении. Так как пары ртути в 7 раз тяжелее воздуха, часть газообразной ртути переходит в твердую фазу и

удаляется из воздушной среды. Выпавшая вместе с атмосферными осадками ртуть поглощается почвенными растворами и глинистыми породами, а также различными предметами, окружающими нас - цементными, деревянными конструкциями, штукатуркой, текстильными изделиями и т. д.

Согласно СанПиН № 4607-88 очистка загрязненного парами ртути и аэрозолей ее соединений воздуха и условия выброса его в атмосферу должны обеспечить соблюдение предельно допустимой концентрации паров ртути и паров аэрозолей ее неорганических соединений в атмосферном воздухе населенных пунктов (0,0003 мг/м³).

Сточные воды, загрязненные ртутью, подлежат очистке. Для улавливания из сточных вод металлической ртути в производственных, лабораторных и бытовых помещениях должны устанавливаться ловушки в затворах раковин. Ловушки должны также устанавливаться по ходу канализационной сети. Загрязненные ртутью сточные воды перед поступлением в коллектор общезаводской канализации промышленных стоков подлежат очистке на локальных очистных сооружениях.

Не, подлежащие повторному использованию изделия и бой вместе с другими ртутьсодержащими отходами, не соответствующими требованиям ГОСТ 1639-78, должны складироваться на специальных площадках в соответствии с нормативным документом "Предельное количество накопления токсических промышленных отходов на территории предприятия (организации)" [24] № 3090-85 от 01.02.85 г. и подвергаться захоронению согласно санитарным правилам "Порядок накопления, транспортировки, обезвреживания и захоронения токсичных промышленных отходов" № 3193-84 от 29.12.84 г.

Контроль за содержанием ртути в объектах окружающей среды осуществляется в соответствии с "Методическими указаниями по определению массовой концентрации ртути в воде водоемов для культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения в сточных водах, в атмосферном воздухе, в воздухе рабочей зоны, в почве" № 4242-87 от 08.01.87 г.

5.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

При проведении экспериментов на потенциостате существует вероятность появления пожара. Пожароопасная ситуация может стать следствием короткого замыкания, произошедшего в результате намокания токопроводящих элементов и систем из-за неаккуратных действий лаборанта, например при переливе электролита из электродной ячейки. Также, пожар может возникнуть в результате возникновением короткого замыкания в электропроводке, вследствие неисправности самой проводки или электросоединений и электрораспределительных щитов.

5.5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности.

Таблица 18 – Перечень нормативно-правовых актов

№, дата	Наименование нормативного акта
ПНД Ф 12.13.1-03	Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях
ГОСТ 12.1.004-91	Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.1.019-79	Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
СанПиН 4607-88	Санитарные правила при работе со ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением
ГОСТ 12.1.038-82	Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов

Заключение

В ходе выполнения представленной работы были изучены основные принципы применения метода хроноамперометрии для обнаружения наночастиц серебра в водном растворе. Особое внимание было уделено статьям данной тематики Ричарда Г. Комптона и его научной группы, из которых был получен большой объем информации по проектированию эксперимента и расшифровке хроноамперограмм.

С учетом всех аспектов данного метода была разработана конструкция потенциостата, а также изготовлены необходимые электроды и электрохимическая ячейка, отвечающие всем необходимым требованиям.

Была проведена апробация разработанного прибора в водных растворах гексацианоферрата калия и цитрата натрия, в ходе которой были выявлены и устранены многие конструктивные недостатки потенциостата.

Согласно полученным данным потенциостат показал достаточно низкий уровень шума от 0,00016 до 0,002 мА при сопротивлениях 270 Ом и 63 кОм соответственно, а также достаточно хорошую точность для дальнейшей возможности обнаружения и изучения свойств наночастиц.

Путем улучшения конструкции ячейки и электродов, применения дополнительного экранирования и уменьшения длин соединительных проводов электродов можно добиться достаточного снижения шума для успешного проведения экспериментов с раствором наночастиц. Электрохимический метод – хроноамперометрия, показал себя как один из наиболее удобных и не требующий больших материальных затрат на приборное оснащение, в отличие от оптических и иных методов.

Список литературы

1. Дж. Плэмбек Электрохимические методы анализа. Основы теории и применение. Пер. с англ. - М.: Мир, 1985. - 496с.
2. Р.Г. Комптон, К.Э. Бэнкс Постигая вольтамперометрию. Пер. с англ. - Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. - 480 с.
3. Christopher Batchelor-McAuley, Joanna Ellison, Kristina Tschulik, Philip L. Hurst, Regine Boldt and Richard G. Compton In situ nanoparticle sizing with zeptomole sensitivity // *Analyst*. - 2015. - №140. - С. 5048-5054.
4. Ф. Шольц Электроаналитические методы. - М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. - 328 с.
5. Yu Wan, Zhirui Guo, Xiaoli Jiang, Kun Fang, Xiang Lu, Yu Zhang, Ning Gu Quasi-spherical silver nanoparticles: Aqueous synthesis and size control by the seed-mediated Lee–Meisel method // *Journal of Colloid and Interface Science*. - 2013. - №394. - С. 263-268.
6. ГОСТ Р 8.702-2010 ГСИ. Электроды для определения окислительно-восстановительного потенциала. Методика поверки.
7. С. Девис, А. Джеймс Электрохимический словарь. –М.: Мир, 1979. – 288с.
8. Что такое потенциостат и как им пользоваться // *elins.su* URL: elins.su/download?edmc=505 (дата обращения: 21.05.17).
9. Операционные усилители // *radiokot.ru* URL: <http://radiokot.ru/start/analog/basics/18/> (дата обращения: 21.05.2017).
10. LMC6001 Ultra, Ultra-Low Input Current Amplifier // *ti.com* URL: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lmc6001.pdf> (дата обращения: 21.05.2017).
11. Precision, Low Noise, CMOS, Rail-to-Rail, Input/Output Operational Amplifiers // *analog.com* URL: http://www.analog.com/media/en/technical-documentation/data-sheets/AD8605_8606_8608.pdf (дата обращения: 21.05.2017).

12. Инструментальный усилитель на ОУ. Принцип работы // joyta.ru URL: <http://www.joyta.ru/9465-instrumentalnyj-usilitel-na-ou-princip-raboty/> (дата обращения: 21.05.2017).
13. Как работают аналогово-цифровые преобразователи и что можно узнать из спецификации на АЦП // geektimes.ru URL: <https://geektimes.ru/post/253708/> (дата обращения: 21.05.2017).
14. Инструментальные усилители // analog.com URL: <http://www.analog.com/en/products/analog-to-digital-converters/ad7765.html#product-overview> (дата обращения: 21.05.2017).
15. ГОСТ Р ИСО 26000-2012. Руководство по социальной ответственности.
16. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
17. ГОСТ 12.1.038-82 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов.
18. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация.
19. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий.
20. СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение
21. СанПиН 2.2.4.548-96 Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений
22. ГОСТ 12.1.019-79 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
23. ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования
24. ГОСТ 1639-78 Лом и отходы цветных металлов и сплавов. Общие технические условия