

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР)
 Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Колориметрический полимерный сенсор для определения хлорорганических соединений в нефти

УДК: 543.422.7.07:547.222:665.6

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гавриленко Михаил Алексеевич	д.х.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пашков Евгений Николаевич	к.т.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гавриленко Михаил Алексеевич	д.х.н.		

Планируемые результаты освоения ООП

Код компетенции	Наименование компетенции
<i>Универсальные компетенции</i>	
УК(У)-1	способен осуществлять критический анализ проблемных ситуаций на основе системного подхода, вырабатывать стратегию действия
УК(У)-2	способен управлять проектом на всех этапах его жизненного цикла
УК(У)-3	способен организовывать и руководить работой команды, вырабатывая командную стратегию для достижения поставленной цели
УК(У)-4	способен применять современные коммуникативные технологии, в том числе на иностранном(ых) языке(ах), для академического и профессионального взаимодействия
УК(У)-5	способен анализировать и учитывать разнообразие культур в процессе межкультурного взаимодействия
УК(У)-6	способен определять и реализовывать приоритеты собственной деятельности и способы ее совершенствования на основе самооценки
<i>Общепрофессиональные компетенции</i>	
ОПК(У)-1	готовность к коммуникации в устной и письменной формах на русском и иностранном языках для решения задач профессиональной деятельности
ОПК(У)-2	готовность руководить коллективом в сфере своей профессиональной деятельности, толерантно воспринимая социальные, этнические, конфессиональные и культурные различия
ОПК(У)-3	способность к профессиональной эксплуатации современного оборудования и приборов в соответствии с направлением и профилем подготовки
ОПК(У)-4	готовность к использованию методов математического моделирования материалов и технологических процессов, к теоретическому анализу и экспериментальной проверке теоретических гипотез
ОПК(У)-5	готовность к защите объектов интеллектуальной собственности и коммерциализации прав на объекты интеллектуальной собственности
<i>Профессиональные компетенции</i>	
ПК(У)-1	способность организовывать самостоятельную и коллективную научно-исследовательскую работу, разрабатывать планы и программы проведения научных исследований и технических разработок, разрабатывать задания для исполнителей
ПК(У)-2	готовность к поиску, обработке, анализу и систематизации научно-технической информации по теме исследования, выбору методик и средств решения задачи
ПК(У)-3	способность использовать современные приборы и методики, организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты
<i>Профессиональные компетенции университета</i>	
ДПК(У)-1	готовность к решению профессиональных производственных задач – контролю технологического процесса, разработке параметров проведения технологического процесса, разработке технологических расходных коэффициентов сырья и материалов, энергоресурсов, к выбору основного и вспомогательного оборудования
ДПК(У)-2	способность использовать математические модели и пакеты прикладных программ для описания и прогнозирования различных явлений
ДПК(У)-3	способность проводить технологические и технические расчеты по проектам, технико-экономический анализ проекта
ДПК(У)-4	способность разрабатывать учебно- методическую документацию

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа Инженерная школа природных ресурсов (ИШПР)
 Направление подготовки (специальность) 18.04.01 Химическая технология
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП

_____ Гавриленко М. А.
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

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

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна

Тема работы:

Колориметрический полимерный сенсор для определения хлорорганических соединений в нефти	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 59-90/с от 28.02.2020

Срок сдачи студентом выполненной работы:	12 июня 2021 г.
--	-----------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(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.).</i></p>	<p>Объект исследования – полиметилметакрилатная матрица, модифицированная хромогенными к хлоридам реагентами.</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(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).</i></p>	<p>Оптические свойства прозрачных полимерных материалов, их роль в химических чувствительных элементах (сенсорах) Анализ существующих методов определения хлорорганических соединений в нефти Результаты исследования и обсуждение Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение Социальная ответственность Заключение</p>

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Презентация
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы <i>(с указанием разделов)</i>	
Раздел	Консультант
Оптические свойства прозрачных полимерных материалов, их роль в химических чувствительных элементах (сенсорах) Анализ существующих методов определения хлорорганических соединений в нефти Результаты исследования и обсуждение	д.х.н, Гавриленко М.А.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.э.н. Рыжакина Т. Г.
Социальная ответственность	к.т.н. Пашков Е.Н.
Иностранный язык	ст. преп. Утятина Я.В.
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
На русском: Определение хлорид-анионов и хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки	
На английском: Determination of chloride anions and organochlorine compounds in crude oil and oil products	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	05.10.2019
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гавриленко М.А.	д.х.н		05.10.2019

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна		05.10.2019

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна

Школа	ИШПР	Отделение	Химическая инженерия
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология

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

Колориметрический полимерный сенсор для определения хлорорганических соединений в нефти	Работа с научной литературой, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив разработки проекта с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта
2. Планирование и формирование бюджета разработки	Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение бюджета научного исследования
3. Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности разработки	Проведение оценки экономической эффективности, ресурсоэффективности и сравнительной эффективности различных вариантов исполнения

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

<p align="center">1. Оценка конкурентоспособности технических решений</p> <p align="center">2. Матрица SWOT</p> <p align="center">3. График проведения и бюджет проекта</p> <p align="center">4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности разработки</p>
--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	31.01.2021
---	------------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Дата	Подпись
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.н.	31.01.2021	

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Дата	Подпись
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна	31.01.2021	

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна

Школа	Инженерная школа природных ресурсов	Отделение (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

Колориметрический полимерный сенсор для определения хлорорганических соединений в нефти

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования – полиметилметакрилатная матрица, модифицированная хромогенными к хлоридам реагентами.</p> <p>Приборы – спектрофотометр, персональный компьютер, материальное обеспечение лаборатории оптических сенсоров (Лаборатория оптодов) ТПУ.</p> <p>Методика – определение хлорорганических соединений в нефти с использованием полиметилметакрилатного сенсора</p> <p>Рабочая зона – Лаборатории оптических сенсоров (Лаборатория оптодов) ТПУ.</p> <p>Область применения – химическая, нефтяная промышленности, аналитические лаборатории.</p>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 16.12.2019); Технический регламент №1213 от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты; ГОСТ 12.0.004-90. Организация обучения безопасности труда. ГОСТ 12.2.032-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования. ГОСТ 12.2.033-78 ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования. ГОСТ 12.2.049-80 ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования.</p>
<p>2. Производственная безопасность:</p> <p>2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов</p> <p>2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия</p>	<p>Вредные факторы: отклонение показателей микроклимата; превышение уровня шума; отсутствие или недостаток естественного света; недостаточная освещенность рабочей зоны.</p> <p>Опасные факторы: повышенное значение напряжений в электрической цепи; возможность взрыва; риск отравления при вдыхании.</p>
<p>3. Экологическая безопасность:</p>	<p>Воздействие на атмосферу, литосферу и гидросферу характеризуется возможными выбросами в результате проливов и утечек в процессе полимеризации акриловой мономерной эмульсии. Возможно загрязнение лито- и гидросферы полимерным материалом.</p>

4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Возможные ЧС: утечка химикатов в лаборатории; внезапное отключение электроэнергии; пожар, возгорание оборудования и химикатов; взрыв. К наиболее типичным ЧС относят утечку химикатов в лаборатории.
--	---

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Пашков Евгений Николаевич	К.Т.Н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа изложена на 108 страницах, содержит 17 рисунков, 27 таблиц, 69 источников, 2 приложения.

Ключевые слова: хлорорганические соединения, полиметакрилатная матрица (ПММ), оптический сенсор, тест-метод, экспресс-контроль, изменение цвета.

Объект исследования – полимерная матрица из полиметакрилата, модифицированная хромогенными к хлоридам реагентами.

Цель работы – разработка простого и надежного спектрофотометрического и визуального метода определения хлорид аниона после разложения хлорорганических соединений, оптического сенсорного материала на основе полиметакрилатной матрицы.

В процессе исследования разработан оптический колориметрический сенсор на базе полиметакрилатной матрицы (ПМММ) с иммобилизованным комплексом дифенилкарбазона (ДФК) и Hg(II). В процессе работы были выявлены значения диапазона определяемых содержаний $120 - 1800 \text{ мг/дм}^3$ и предела обнаружения 40 мг/дм^3 . Во втором варианте сенсора были использованы наночастицы (НЧ) Ag^0 в ПМММ для количественного определения хлорид-анионов с диапазоном определяемых содержаний $0,03-25,0 \text{ мг/дм}^3$ и пределом обнаружения $0,01 \text{ мг/дм}^3$.

В результате исследования созданы и предложены к внедрению твердофазно-спектрофотометрические методики определения хлоридов с использованием модифицированной ПМММ.

Область применения: контроль присутствия и содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах для нефтедобывающей и перерабатывающей промышленности.

Экономическая эффективность: инвестиционный проект экономически оправданный. Срок окупаемости проекта составил 1,36 года.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

сорбция: Поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.

иммобилизация: Процесс, используемый для закрепления ферментов, клеток или их фрагментов на твердом носителе

колориметрия: Физический метод химического анализа, основанный на определении концентрации вещества по интенсивности окраски растворов (более точно — по поглощению света растворами).

спектрофотометрия: Физико-химический метод исследования растворов и твёрдых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200-400 нм), видимой (400-760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра.

предел обнаружения (ПО): наименьшее содержание аналита, которое можно обнаружить с помощью выбранной методики.

диапазон определяемых содержаний (ДОС): область содержаний определяемого вещества в анализируемом объекте, которые можно определить с помощью данной методики.

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия.
2. ГОСТ 21534-76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей.
3. ГОСТ Р 52247-2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений.
4. ASTM Д 4929. Стандартные методы испытания для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти.
5. ГОСТ 33342 Нефть. Методы определения органического хлора.

6. ГОСТ Р 57033-2016 Национальный стандарт Российской Федерации. Нефтепродукты жидкие. Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (СИС).

Список используемых обозначений и сокращений

ММА – метилметакрилат

ПБ - пероксид бензоила

ПММА – полиметилметакрилат

ПММ – полиметакрилатная матрица

ПЭГ - полиэтиленгликоль

ХОС – хлорорганические соединения

ДФК – дифенилкарбазон

НЧ – наночастицы

ДОС – диапазон определяемых содержаний

ПО – предел обнаружения

Оглавление

Введение	13
Глава 1 Определение хлорид-анионов и хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки	16
1.1 Потенциометрическое титрование	21
1.2 Микрокулонометрическое титрование	23
1.3 Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектроскопия	24
1.4 Хроматографические методы	28
1.5 Спектрофотометрические методы	30
1.6 Полимерные оптические химические сенсоры	31
Глава 2 Материалы, оборудование и техника эксперимента	37
2.1 Полиметилметакрилатная матрица	37
2.2 Способы иммобилизации органических реагентов	40
2.3 Методика разделения неорганических и органических хлорсодержащих соединений, присутствующих в сырой нефти	45
2.4 Отгонка фракции нефти	46
2.5 Аналитическое оборудование	46
Глава 3 Определение хлорид-ионов комплексом ДФК-Hg (II), иммобилизованным в ПММ	48
Глава 4 Определение хлорид-ионов НЧ Ag ⁰ , иммобилизованными в ПММ	53
Глава 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	63
5.1 Предпроектный анализ	63
5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования	63
5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	64
5.1.3 SWOT-анализ	65
5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации	66
5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	67
5.2 Инициация проекта	68
5.2.1 Цели и результат проекта	68
5.2.2 Организационная структура проекта	68
5.2.3 Ограничения и допущения проекта	69
5.3 Планирование управления научно-техническим проектом	70
5.3.1 Иерархическая структура работ проекта	70
5.3.2 План проекта	70

5.4 Бюджет научного исследования	71
5.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности	76
5.5.1 Оценка абсолютной эффективности исследования	76
5.5.2 Чистая текущая стоимость (NPV)	76
5.5.3 Индекс доходности (PI)	77
5.5.4 Внутренняя ставка доходности (IRR)	78
5.5.5 Дисконтированный срок окупаемости	78
5.5.6 Оценка сравнительной эффективности исследования	79
Глава 6. Социальная ответственность	83
6.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	83
6.2. Производственная безопасность	86
6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при эксплуатации объекта исследования	87
6.2.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований	88
6.2.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов	89
6.2.4. Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора	92
6.3. Экологическая безопасность	94
6.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях	96
Заключение	98
Список публикаций	99
Список используемых источников	100
Приложение А	109
Приложение Б	124

Введение

Состав нефтяного сырья, поступающего на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) претерпел в течение последних десятилетий значительные изменения. Это связано с расширением сырьевой базы, главным образом за счет вовлечения в нефтепереработку больших объемов трудноизвлекаемой нефти. В настоящее время наблюдается увеличение объема нежелательных фракций и вредных примесей, в частности хлорорганических соединений. Опасность содержания в нефти химических соединений, относящихся к данной группе, заключается в их способности к гидрированию в реакторах гидроочистки при котором происходит образование хлористого водорода (HCl). При взаимодействии данного газа с водой образуется соляная кислота, являющаяся агрессивной средой по отношению к технологическому оборудованию.

С начала 2000-х годов на некоторых нефтеперерабатывающих заводах были зафиксированы аномально высокая коррозионная активность, а также появление отложений хлористого аммония преимущественно на блоках предварительной гидроочистки сырья установок каталитического риформинга [1, 2]. Скорость хлороводородной коррозии технологического оборудования, согласно измерениям, составляла 2-4 мм в год, что существенно превышает допустимые значения. В дальнейшем была выявлена причина повышения коррозионной активности – наличие в нефти, поступающей на переработку, летучих хлорорганических соединений [3-8]. Данные соединения добавляют в нефть на этапе добычи в составе реагентов, используемых главным образом для увеличения нефтеотдачи пласта.

Основная форма нахождения хлора в пластовой нефти – это хлористые неорганические соли. Кроме того в нефти могут содержаться и хлорорганические соединения (ХОС), в том числе летучие, но в значительно меньших концентрациях (от 1 до 200 млн⁻¹). Неорганические хлористые соли относительно просто удаляются при помощи стандартных технологий на этапе

подготовки нефти. Обычно их концентрация после подготовки нефти снижается до 3-5 мг/дм³ [9]. В свою очередь удаление хлорорганических соединений сопряжено с рядом трудностей ввиду того, что ХОС не могут быть удалены совместно с неорганическими хлоридами при обработке нефти в электрообессоливающих установках (ЭЛОУ), так как не растворяются в воде [10]. Проблема защиты промышленного оборудования от вредоносного воздействия хлорорганических соединений все так же остро стоит в масштабах нефтяной промышленности. Причина этого в том, что по настоящее время в условия производства не внедрены достаточно эффективные технологические решения, позволяющие нейтрализовать хлорорганические соединения, несмотря на существующие разработки в данном направлении [11].

На сегодняшний день в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Технические условия» [12] содержание ХОС в нефти не нормируется, но подлежит обязательному определению по показателю массовая доля органических хлоридов (органического хлора) во фракции, выкипающей до 204 °С (нафта). Температура конца кипения в 204 °С получена конвертацией и округлением значения 400 К из американского стандарта. Необходимость такого контроля связана с прямой зависимостью коррозионной активности нефти и нефтепродуктов от содержания в нефти хлорорганических соединений. Разработка и внедрение новых методик определения содержания ХОС в нефти является крайне нетривиальной задачей, вследствие сложного углеводородного состава нефти и крайне малого содержания в ней ХОС.

Актуальность работы связана с распространением простых и практических способов решения ряда промышленных задач аналитической химии. Накоплена обширная база знаний о теоретических аспектах спектрофотометрии и цветометрии, что в сочетании с экспрессностью и простотой интерпретации результатов позволяют легко реализовать новые аналитические методики на их основе. Это делает их ценным средством при выполнении рутинных анализов и реализации мониторинга во внелабораторных условиях. В сочетании этих методов с применением

химических оптических сенсоров, которые обладают малым временем отклика и достаточной чувствительностью, возможно обеспечение эффективного решения задач качественного и количественного определения содержания хлорорганических соединений в сырой нефти и нефтепродуктах в условиях, когда использование сложных инструментальных методов анализа затруднено вследствие длительной пробоподготовки, необходимости использования токсичных реагентов или привлечения квалифицированного персонала.

Объект исследования: полиметилметакрилатная матрица, модифицированная хромогенными к хлоридам реагентами.

Предмет исследования: зависимость аналитического отклика в виде спектрофотометрического или цветометрического сигнала от количественного состава хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах.

Цель работы: разработка простого и надежного спектрофотометрического и визуального метода определения хлорорганических соединений, оптического сенсорного материала на основе полиметакрилатной матрицы.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать возможные варианты визуального и спектрофотометрического определения ХОС с использованием комплекса дифенилкарбазона с Hg(II) и наночастиц Ag^0 в среде прозрачного полиметилметакрилата.

2. Исследовать оптические и физико-химические закономерности поведения модифицированного полиметилметакрилата при твердофазной экстракции комплекса дифенилкарбазона с Hg(II) .

3. Разработать способ модифицирования полиметакрилатной матрицы наночастицами Ag^0 с сохранением способности реагировать с анионами хлора.

4. Разработать методики определения ХОС в нефти и нефтепродуктах с использованием полиметилметакрилатного оптода и оценить их метрологические характеристики.

Глава 1 Определение хлорид-анионов и хлорорганических соединений в нефти и продуктах ее переработки

В настоящее время основным критерием оценки коррозионного действия нефти на промышленное оборудование является содержание неорганических хлоридов. На НПЗ для удаления хлористых солей из нефти используют электрообессоливающие установки (ЭЛОУ). Нефть, поступающая на обессоливание, промывается пресной водой, в которую добавляется деэмульгатор, и тщательно перемешивается. Затем получившаяся в результате перемешивания эмульсия нагревается до 80-120 °С и подается в электродегидраторы. Там эмульсия разрушается под действием температуры, деэмульгатора и электрического поля высокой напряженности (2,5-3,0 кВ/см), в результате чего вода отделяется от нефти и удаляется. Содержание хлористых солей в нефти на выходе из ЭЛОУ составляет 10-40 мг/дм³ [10, 13]. Хлорорганические соединения, содержащиеся в нефти, нерастворимы в воде, по этой причине применение электрообессоливающих установок (ЭЛОУ) для их удаления невозможно. Наиболее часто встречаются в нефти и нефтепродуктах легкие хлорорганические соединения: дихлорэтан, хлороформ, четыреххлористый углерод, α-хлортолуол, дихлорметан, тетрахлорэтилен, трихлорэтан, 1,1,1,2-тетрахлорэтан, 1-хлорпропан, трихлорэтилен.

Весной 2001 года на нефтедобывающих промыслах Российской Федерации стали активно применяться реагенты, имеющие в своем составе летучие ХОС. К примеру, реагент для повышения эффективности добычи нефти, описанный в патенте RU № 2125647 [14] и представляющий собой микроэмульсию, которая содержит от 15 до 25 % хлороформа или четыреххлористого углерода в качестве растворителя. Попадая в нефть хлорорганические соединения стали в большом количестве поступать на НПЗ по всей стране. По результатам исследований образцов нефтяного сырья, поступавшего на Ангарский НПЗ в 2001-2002 гг., были обнаружены значительные концентрации трихлорэтилена, четыреххлористого углерода, и 1,1,1,2-тетрахлорэтана [3]. Эти вещества в процессе первичной переработки

накапливаются в бензиновой фракции, так как их температуры кипения находятся преимущественно в диапазоне температур получения данной фракции (до 150 °С). Помимо вышеперечисленных используются и другие синтетические ХОС, о чем имеются многочисленные сведения [4, 8]. Через некоторое время после начала активного применения летучих ХОС было выявлено их вредоносное влияние на нефтепромысловое и нефтеперерабатывающее оборудование, прямым подтверждением чему послужило значительно возросшее количество аварий и остановок оборудования на НПЗ и промыслах. В качестве ответных мер на эти события Министерство энергетики РФ в октябре 2001 г. издало приказ № 294 «О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти», однако 5 мая 2012 г. действие приказа было прекращено [15, 16]. Весной 2019 года были зафиксированы большие содержания ХОС в магистральном нефтепроводе на границе России и Белоруссии, что заставляет обратить на проблему определения содержания хлорорганики в нефти ещё более пристальное внимание.

В процессе переработки нефтепродуктов при высоких температурах ХОС разрушаются с образованием коррозионного хлористого водорода, который при отсутствии воды не проявляет коррозионных свойств. Однако при конденсации паров воды, т.е. при температурах 70-130 °С (с учетом давления) происходит образование соляной кислоты.

В нефти среди гетероатомных соединений присутствуют в том числе и соединения азота. Продукты нефтепереработки с целью удаления сернистых соединений подвергают гидроочистке – процессу химического превращения веществ под воздействием водорода при высоком давлении и температуре в реакторах риформинга и гидроочистки. В результате в результате химических реакций гидролиза и гидрогенолиза, образуется аммиак, с которым, в свою очередь, в реакцию вступает хлороводород в результате чего образуется порошкообразное вещество – хлорид аммония (рис. 1, 2).



Рисунок 1 – Отложения в сырьевом теплообменнике Т-201 установки ЛЧ-24/7. Причина – наличие хлорсодержащих примесей в сырье установки



Рисунок 2 – Отложения в сырьевом теплообменнике Т-1/1 установки Л-35/11

Сообщается, что в нефтеперерабатывающей промышленности коррозия, вызываемая хлоридом аммония (NH_4Cl) является одной из основных причин отказов оборудования и трубопроводов [1, 2]. Осаждение хлорида аммония может вызвать серьезные проблемы из-за засорения и загрязнения технологического оборудования, теплообменников, поддонов колонн, а также способствует разрушению сталей вследствие ускорения коррозии [17].

Присутствие сероводорода совместно с хлористым водородом значительно усиливает коррозионный эффект, оказываемый этими веществами. Согласно авторам [13], в среде, содержащей хлороводород, зафиксировано увеличение скорости сероводородной коррозии на два порядка. Помимо этого,

Cl_2 и хлорид-ионы представляют собой каталитические яды для катализаторов гидроочистки и риформинга. Их воздействие крайне негативно сказывается на эффективности и производительности данных процессов, а также может привести к выходу из строя, как отдельных элементов оборудования, так и установки в целом

Значительная часть ХОС связана с гетероатомными соединениями и концентрируется в асфальтенах, где их содержание примерно в 10 раз больше, чем в исходной нефти. Содержание нативного органического хлора в асфальтенах, выделенных из различных нефтей, составляет [18]:

- 1) для Арланского месторождения – 0,1-0,135 % ($1000\text{--}1350 \text{ млн}^{-1}$);
- 2) для Ромашкинского месторождения (ПАО «Татнефть») – 0,1-0,135 % ($1000\text{--}1350 \text{ млн}^{-1}$);
- 3) для Самотлорского месторождения – 0,07 % (700 млн^{-1}).

Случаи выявления больших концентраций лёгких ХОС известны и в зарубежной практике нефтепереработки. Одним из ярких примеров является обнаружение в 60-е годы в США веществ данной группы в сырье ряда НПЗ штатов Техас, Оклахома и Канзас [19]. Источником обнаруженных легких ХОС, как и в случае с Ангарским НПЗ, являлись закачиваемые в скважину реагенты АПК и АМК. Эти составы применяют для глушения скважин, а также в качестве растворителей асфальтосмолопарафиновых и карбонатных отложений в призабойной зоне нефтяного пласта. Известно о применении на нефтяных промыслах промывочной жидкости для бурения скважин, содержащей в качестве утяжелителя фтортрихлорметан (хладон II). Помимо вышеперечисленных хлорсодержащих реагентов предполагается использование олигоорганозтоксихлорсилоксанов, которые являются продуктами конденсации третичных аминов с хлористым бензилом. На рынке нефтепромышленной химии представлены и многие другие подобные вещества, содержащие хлор [20]. Ввиду упомянутых ранее проблем, вызываемых ХОС, и невозможности их удаления из сырья НПЗ с применением традиционной технологии ЭЛОУ,

следует полностью запретить использование реагентов, содержащих вещества данной группы на всех этапах добычи и переработки нефти.

В некоторых случаях для снижения содержания ХОС нефть может обрабатываться раствором щелочи [1,2], другой технологией, которая служит решению данной задачи, является отгон бензиновой фракции из нефти [21]. Однако эффективность этих методов сомнительна. Действенные технологии для удаления хлорорганических соединений и защиты технологического оборудования от негативных эффектов, вызываемых этими соединениями, на данный момент в условиях промышленного производства не применяются [22].

В [23] описан метод контроля содержания неорганических хлористых солей. Его сущность состоит в извлечении из нефти хлористых солей (в основном хлоридов натрия, кальция и магния, которые растворяются в воде) горячей водой, с последующим титрованием водной вытяжки. Широкое распространение в аналитической практике этой методики обусловлено её простотой и отсутствием дополнительных проблем при определении содержания неорганических хлоридов. При решении этой задачи в случае определения хлорорганических соединений возникает два основных нюанса:

1. нефть является сложной смесью углеводородов, к тому же содержание ХОС в ней очень мало и измеряется в миллионных долях (ppm);
2. мешающим фактором при определении ХОС могут стать серосодержащие соединения, присутствующие в нефти.

Наличие единых методов определения содержания хлорорганики крайне важно в рамках нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, в частности при проведении приемно-сдаточных операций на нефтебазах и приемно-сдаточных пунктах.

В данный момент в мировом масштабе статус официальных стандартов имеют лишь три метода количественного определения ХОС в нефти: стандарт Российской Федерации ГОСТ Р 52247–2004 [24], международный стандарт ASTM D 4929–17 [25], и межгосударственный стандарт ГОСТ 33342–2015 [26]. Межгосударственный стандарт ГОСТ 33342–2015 был создан в 2015 году на

основе ГОСТ Р 52247–2004 и ASTM D 4929–07 (2004). В него вошли без изменения методы А и Б из ASTM D 4929–2007 и рентгенофлуоресцентный метод В из ГОСТ Р 52247–2004. Из этого следует, что на сегодняшний день для определения содержания ХОС в нефти используется стандартный метод [24], в основе которого лежит отгон фракции нефти, выкипающей до 204 °С, её отмывка от неорганических хлоридов и последующее определение суммарного содержания ХОС одним из следующих методов: путем восстановления бифенилом натрия и потенциметрическим титрованием; сжиганием и микрокулометрическим титрованием; рентгенофлуоресцентное определение.

В Российской Федерации содержание ХОС в нефти на текущий момент регламентируется на основании двух документов:

1. ГОСТ 31378–2009 «Нефть. Общие технические условия» и ГОСТ Р 51858–2002 «Нефть. Общие технические условия», согласно которому содержание органических хлоридов во фракции нефти, выкипающей до 204 °С, не должно превышать 10 мг/кг.

2. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)», согласно которому, норма содержания массовой доли хлорорганических соединений во фракции, выкипающей до температуры 204 °С, устанавливается на уровне 6 мг/кг [27].

1.1 Потенциметрическое титрование

Данный метод определения хлорорганических соединений в нефти установлен ГОСТ Р 52247 – 2014 [24]. Предел обнаружения ХОС согласно методу составляет 1 мкг/г органически связанного хлора.

В основе метода лежит получение фракции нефти, выкипающей до 204 °С (нафты), с последующим определением в ней содержания хлорорганических соединений. После перегонки полученную фракцию промывают щелочью для удаления сероводорода, так как он является мешающим фактором при

определении ХОС. При отсутствии сероводорода выполняется промывка нефти водой с целью удаления неорганических хлоридов. Промытую нефть переносят в делительную воронку, заполненную бифенилом натрия в толуольной среде. Происходит реакция, в результате которой органически связанные хлориды превращаются в неорганические, при этом металлический натрий превращается в металлоорганическое соединение. Избыток реактива разлагают подкислением смеси и фазы разделяют. Водную фазу упаривают до 25-30 см³, добавляют ацетон и проводят потенциметрическое титрование.

Потенциметрическое титрование проводят стандартным раствором нитрата серебра 0,01 моль/дм³, используя систему стеклянного и серебряного – хлорсеребряного электродов. Если имеется в наличии автоматический титратор, используют микробюретку вместимостью 5 см³. Если титрование выполняют с помощью рН-метра, управляемого вручную, то используют микробюретку, которая дает точность показания до второго десятичного знака. Для ручного титрования определяют конечную точку титрования путем построения кривых титрования, показывающих зависимость измеренного потенциала от объема использованного раствора нитрата серебра. Для автоматического титратора конечную точку определяют из средней точки перегиба кривой титрования. Массовая доля ХОС во фракции нефти рассчитывается перемножением значения выхода фракции нефти на содержание ХОС в этой фракции.

Содержащиеся в нефти неорганические хлориды, соединения серы и соли галоидоводородных кислот дают положительный сигнал при титровании, тем самым оказывая негативное влияние на точность данного метода. Потенциметрическое титрование обеспечивает хороший уровень сходимости результатов измерений. Однако к квалификации лаборанта, проводящего анализ по данной методике, предъявляются высокие требования, в связи с особой чувствительностью оборудования к посторонним загрязнениям. Вместе с этим требуется наличие в лаборатории серьезной материальной базы, которая включает в себя установку для отгонки нефти, стеклянную посуду для её

обработки, укомплектованный потенциометрический титратор, электрическое устройство для нанесения хлорсеребряного покрытия на серебряные электроды и дорогостоящий реактив для восстановительной реакции – бифенил натрия, который имеет малый срок хранения. Анализ одной пробы в соответствии с этой методикой занимает порядка двух часов и является довольно трудоёмким.

1.2 Микрокулонометрическое титрование

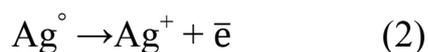
Метод микрокулонометрического титрования для определения содержания хлорорганических соединений в нефти установлен ГОСТ Р 52247 – 2014 [24]. Обязательным этапом является предварительная подготовка пробы, которая заключается в получении фракции нефти из нефти и в её промывке щелочью, а также водой для удаления сероводорода и неорганических хлоридов.

Основой данного метода является окисление содержащихся ХОС посредством сжигания образца нефти. В качестве подвижной фазы выступает газ-носитель, содержащий 80 % кислорода и около 20 % инертного газа. Проба нефти вводится в поток газа-носителя, после чего по специальной трубке проходит через печь, где при температуре около 800 °С происходит сжигание образца. Таким образом, протекает разложение хлорорганики с образованием неорганических хлоридов и оксихлоридов. Полученные соединения проходят через скруббер с серной кислотой и в титровальной ячейке контактируют с ионами серебра. В ячейке при этом восстанавливаются ионы серебра. Общее содержание хлора в пробе определяется по значению суммарного тока, необходимому для восстановления ионов серебра.

При поступлении хлоридов в титровальную ячейку протекает следующая реакция:



Израсходованные ионы серебра генерируются кулонометрически следующим образом:



Количество микроэквивалентов серебра пропорционально числу микроэквивалентов иона хлора титруемого образца, поступающего в ячейку для титрования.

Негативное влияние на результаты измерений, как и в случае потенциометрического титрования, оказывают соли галоидоводородных кислот НВг и НJ, которые при титровании дают положительный сигнал, однако оксигалоиды НОВг и НОJ не осаждаются серебром. Так как оксигалоиды не участвуют в реакции, протекающей в ячейке для титрования, чувствительность определения уменьшается приблизительно на 50 %.

Применение данного метода возможно только если массовая доля общей серы в образце превышает массовую долю хлора не более чем в 10000 раз. Микрокулонометрическое титрование, как и потенциометрическое, предназначено для анализа прямогонных фракций с концом кипения 204 °С. Точность определения содержания хлорорганических соединений с большим относительным содержанием атомов хлора в молекуле, таких как тетрахлорметан очень невысока. Тем не менее, неоспоримыми преимуществами данной методики являются экспрессность и низкая стоимость расходных реактивов. При условии предварительного построения калибровки анализ одной пробы занимает 3-5 минут. Одним из недостатков метода является применение опасных реактивов – концентрированной серной и уксусной кислот. Среди других недостатков - необходимость постоянного обеспечения подвода к установке газов (аргона и кислорода). Для проведения анализа по данной методике требуется обеспечение круглосуточного режима работы лаборатории, в связи с необходимостью постоянного прогрева печи пиролиза, входящей в состав прибора. Также стоит отметить высокую стоимость аппаратуры зарубежных производителей и отсутствие российских аналогов.

1.3 Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектроскопия

Данная методика определения ХОС установлена ГОСТ Р 52247-2004 «Метод определения хлорорганических соединений» [24]. Основным

аппаратом, используемым для проведения анализа является рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр с вакуумированной спектрометрической частью. В основе работы прибора лежит последовательное выделение кристаллом характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрация интенсивности этих линий и пересчет их в концентрации соответствующих элементов. Анализ по методу рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии проводится в 4 этапа.

1. Подготовка аппаратуры. Калибровка прибора производится с применением контрольного образца КО-GR, поставляемого в комплекте со спектрометром и представляющего из себя керамический диск, содержащий хлор и другие элементы. Калибровку по аналитической линии хлора проводят сразу после включения прибора. Полученное в результате текущей проверки значение интенсивности сигнала хлора в контрольном образце КО-GR автоматически сравнивается с результатом предыдущей проверки из базы данных. При расхождении результатов более чем на 10 % необходимо удостовериться в исправности спектрометра.

Таблица 1 – Условия проведения измерений массовой доли хлора в контрольном образце КО-GR, градуировочных и испытуемых образцах

Элемент	Длина волны характеристической линии, нм	Экспозиция, с, при испытании	
		образца КО-GR	образца градуировочного или испытуемого
Хлор	0,4729	30	100
Висмут	0,5120	–	100
Фон	0,4830	–	50

Кюветы, используемые для проведения анализа, должны быть предварительно очищены от загрязнений. Для этого используется ультразвуковая ванна, заполненная раствором моющего средства. Очистку кювет в такой ванне производят в течение 5-7 минут, после чего они промываются дистиллированной водой и этиловым спиртом. Сушка кювет происходит на воздухе.

2. Построение градуировочной характеристики. Градуировочную характеристику в диапазоне массовой доли хлора от 0 до 50 млн⁻¹ строят с использованием шести градуировочных образцов (ГО-1 – ГО-6), приготовленных из шести градуировочных растворов (ГР-1 – ГР-6) с массовой долей хлора 0, 2, 5, 10, 20 и 50 млн⁻¹ весовым способом из раствора хлорбензола в изооктане. Таким образом, градуировочные образцы представляют собой градуировочные растворы хлорбензола в изооктане с введенным внутренним стандартом (стандартный образец висмута). Перед заполнением приготовленным раствором кюветы, осуществляют двукратную промывку кюветы этим же раствором, сняв с неё металлическое кольцо. Таким же образом промывают и пипетку-дозатор или пипетку, используемую для заполнения кювет. С помощью пипетки кювета наполняется до мениска высотой не более 1 мм. Кювета закрывается с помощью кусочка полиэтилентерефталатной пленки длиной в 5 см до достижения равномерного натяжения и фиксируется алюминиевым кольцом. Важно не касаться центральной части пленки, чтобы не произошло её загрязнение, способное оказать влияние на результаты измерений. Кювету протирают фильтровальной бумагой, очищая от капель градуировочного образца. Заполненную кювету помещают в кюветодержатель, который помещают в пробозагрузочное устройство спектрометра.

3. Проведение измерений с использованием градуировочных образцов. Измерение массовой доли хлора в каждом из шести градуировочных образцов проводят двукратным последовательным измерением градуировочного образца с использованием двух разных кювет. Заполнение каждой кюветы производят непосредственно перед измерением. Каждому образцу присваивают свой шифр – ГО-n-m, где n – номер градуировочного образца, m – номер аликвоты градуировочного образца.

Измерение градуировочных образцов проводят в порядке увеличения в них массовой доли хлора. Градуировочный образец ГО-1 вносят в две разные кюветы и получают два образца для измерений, которым присваивают шифры

ГО-1-1 и ГО-1-2. Устанавливают в кюветное отделение анализатора кюветодержатель с контрольным образцом КО-GR и кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1, включают режим измерения. По окончании измерения вынимают кюветодержатель с измеряемым образцом. Результат измерения содержания хлора в образце фиксируется на экране монитора автоматически. Затем также проводят измерение образца ГО-1-2. Измерения градуировочных образцов ГО-2 - ГО-6, проводят в полном соответствии с процедурой измерения градуировочного образца ГО-1. Контрольный образец КО-GR остается в кюветном отделении на протяжении всего эксперимента.

По результатам измерений градуировочных образцов в автоматическом режиме строится градуировочная характеристика. Оценка правильности построения градуировочной характеристики проводится в соответствии с приложением Б ГОСТ Р 52247-2004.

4. Измерение аналитической пробы. Для определения ХОС в выделенную и подготовленную фракцию нефти вводят внутренний стандарт – раствор висмута в неполярном растворителе с массовой долей висмута 5000 мг л^{-1} . Непосредственно перед проведением измерения наливают образец в две кюветы, закрывают пленкой и, последовательно помещая кюветы в спектрометр, проводят измерения. Регистрируют результаты измерения, полученные в двух кюветах. Рассчитывают результат единичного испытания как среднеарифметическое значение измерений, полученных последовательно в двух кюветах. Массовая доля хлора, входящего в хлорорганические соединения в нефти, рассчитывается как среднеарифметическое значение двух единичных результатов испытаний.

Для данного метода мешающие факторы отсутствуют. К минусам этого метода можно отнести низкую прецизионность и высокую стоимость оборудования.

1.4 Хроматографические методы

Для определения содержания хлорорганических соединений в жидких нефтепродуктах может быть применена ионная хроматография с кондуктометрическим детектированием. В ГОСТ Р 57033-2016 «Нефтепродукты жидкие. Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (СИС)» установлен метод определения следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов с нижним пределом обнаружения 0,1 мг/кг [28].

Данный метод можно применять и для обнаружения в нефти и нефтепродуктах хлорорганических соединений, если предварительно отмыть образец от неорганических хлористых соединений нефти, которые будут являться мешающим фактором.

Сущность метода заключается в следующем: кварцевая лодочка заполняется пробой воспроизводимого объема, помещается в многопозиционную горизонтальную печь с контролируемой температурой и влажностью, где в богатой кислородом среде происходит окислительное пирогидролитическое сожжение образца. Галогены, содержащиеся в образце, превращаются в галогеноводороды и газообразные галогены. Затем полученные газы поглощают водным раствором постоянного объема. Аликвота раствора вводится в ионный хроматограф (ИС), в котором хлориды, фториды и бромиды разделяются на анионнообменнике и измеряются кондуктометрическим детектором с подавлением ионов. Для количественного определения используются внешние стандарты.

Из минусов данного метода можно выделить невозможность установления качественного состава соединений. Кроме того, требуется приготовление стандартных растворов, либо закупка готовых индивидуальных исходных растворов, приобретенных у AccuStandard или других надежных поставщиков. Время проведения одного исследования согласно этой методике достаточно велико и составляет 2 часа. Методика сама по себе достаточно

трудоемкая, так как помимо подготовки пробы и непосредственного её анализа, включает в себя анализ холостой пробы и калибровку прибора по градуировочным образцам.

Газовая хроматография [29] в настоящее время также активно используется для контроля качества нефтепродуктов. Главным образом применяется газовый хроматограф с электрозахватным детектором (ЭЗД) (например, хроматограф "Хромос ГХ 1000"). Предел обнаружения метода для хлорорганики составляет 0,1 ppm - 0,3 ppm. Данный метод демонстрирует линейность в широком диапазоне концентраций (от 0,01 до 2 мкг/см³) [30].

В основе определения ХОС методом газовой хроматографии с использованием ЭЗД лежит захват молекулами анализируемых соединений свободных электронов, находящихся в ионизационной камере детектора. На отклик ЭЗД непосредственное влияние оказывает количество атомов хлора в молекуле, в связи с этим обязательно необходима точная калибровка детектора. Например, чувствительность ЭЗД для четыреххлористого углерода составляет $2 \cdot 10^{-14}$ г/сек. Для других ХОС значения этого параметра будут изменяться в зависимости от числа атомов хлора в молекуле. Газовый хроматограф, предназначенный для определения содержания хлорорганических соединений с помощью ЭЗД, оборудуется системой обратной продувки, которая предохраняет хроматографическую колонку от загрязнения тяжелыми фракциями и делает возможным проведение анализа без необходимости выделения фракции нефти из общей пробы. Такая модификация оборудования позволяет исключить потери легких ХОС в процессе получения нефти и значительно снижает общие трудозатраты на анализ пробы.

Органические растворители в большей или меньшей степени загрязнены хлорорганическими веществами. Хотя содержание этих веществ составляет лишь миллионные доли, тем ни менее это оказывает значительное влияние на результат измерений. Поэтому для достижения наивысшей точности измерений необходимо тщательно выбирать растворитель, служащий основой

градуировочного раствора, и отдавать предпочтение таким как, например, эталонный изооктан.

Данная методика для определения содержания летучих хлорорганических соединений в нефти, нефтепродуктах и химических реагентах для добычи нефти была разработана в ОАО "Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа".

К недостаткам данной методики можно отнести высокие материальные затраты для её осуществления, а также невозможность измерения содержания ХОС напрямую в нефти без предварительной подготовки пробы, если отсутствует система обратной продувки хроматографической колонки.

1.5 Спектрофотометрические методы

Фотометрические методы анализа представляют собой методы молекулярно-адсорбционного спектрального анализа. В основе этих методов лежит избирательное поглощение электромагнитного излучения в видимой, ИК и УФ областях молекулами определяемого компонента или его соединения с подходящим реагентом. Фотометрический метод включает в себя спектрофотометрию, визуальную фотометрию и фотоколориметрию [31].

Спектрофотометрия – это физико-химический метод исследования растворов и твёрдых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200-400 нм), видимой (400-760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра.

В основе фотоколориметрии лежит определение концентрации вещества относительно интенсивности окраски растворов (более точно по поглощению света растворами) главным образом в видимой области спектра (400-760 нм).

Одним из направлений в фотометрии является направление по созданию сенсорных устройств, характеризующихся селективностью, низкими пределами обнаружения, компактностью, надежностью и простотой эксплуатации. В роли твердой матрицы для сенсорного устройства применяют самые разные материалы, в том числе волокнистые наполненные материалы, полимеры

линейного и сетчатого строения, целлофан, ионообменники на основе дивинилбензола и стирола, целлюлозу, сефадексы, пенополиуретаны и наиболее часто высокодисперсные кремнеземы [32].

1.6 Полимерные оптические химические сенсоры

При изготовлении оптических химических сенсоров обычно применяется иммобилизация реагентов в твердую матрицу. Матрица служит для инкапсуляции реагента таким образом, чтобы к нему имело доступ анализируемое вещество, и он в то же время был защищен от выщелачивания (вымывания). В большинстве химических оптических датчиков реактив наносится на твердую матрицу в виде тонкой пленки или монолита. Реагенты, иммобилизованные в матрицу, служат для экстракции исследуемого вещества в датчик и воспроизведения оптического сигнала, пропорционального изменению концентрации анализируемого вещества [33].

На выбор основной матрицы химического сенсора влияет множество факторов, например, пригодность для иммобилизации реагента, механическая стабильность, проницаемость (пропускающая способность) исследуемого вещества.

Полимеры нашли широкое применение в качестве материалов-носителей для широкого спектра оптических датчиков [34]. Для создания оптодов используются полимерные материалы, содержащие функциональные группы, которые в состоянии сорбировать и извлекать аналитический реагент, а так же другие вещества. К наиболее широко используемым полимерам можно отнести полистирол, поливинилхлорид, ПММА, полидиметилсилоксаны, политетрафторэтилены и производные целлюлозы, такие как этилцеллюлоза.

Использование полимерных материалов в качестве чувствительных элементов для датчиков обусловлено несколькими факторами [33]:

- 1) Вещество-индикатор должно быть иммобилизовано на оптическое волокно, которое затем может быть приведено в контакт с раствором анализируемого вещества.

2) Индикаторный краситель, чтобы взаимодействовать с анализируемым веществом, нуждается в растворителе. В отсутствие растворителя индикаторный краситель будет реагировать на поверхности и из-за затрудненной диффузии прореагировать сможет не весь объем индикатора. Растворение индикатора в полимере позволит ему свободно диффундировать к анализируемому веществу.

3) Основная функция полимера заключается в том, чтобы сохранить индикатор на месте так, чтобы не произошло его выщелачивание. Это может быть достигнуто не только путем ковалентной иммобилизации красителя в матрице, но и простым растворением гидрофобного и нерастворимого в воде красителя в гидрофобном полимере. Полимер также может быть использован для адаптации селективности и чувствительности оптического датчика за счет обогащения анализируемого вещества с помощью полимерного материала [35].

4) Полимер может обеспечивать оптическую изоляцию от окружающего света и тем самым предотвратить обесцвечивание и интерференцию света.

Для того чтобы оптическое сенсорное обнаружение стало возможным, полимерный материал должен соответствовать определенным требованиям. В первую очередь, индикатор и все добавки должны хорошо сорбироваться полимером (и не должны вымываться). Кроме того, само исследуемое вещество должно быстро проникать внутрь полимера. Полимерный материал должен быть химически и физически стабилен, устойчив к кристаллизации, миграции, переориентированию химического индикатора в нем. Полимер должен быть нетоксичен и достаточно устойчив к термической деструкции, стабилен против рассеянного света, должен обладать оптической прозрачностью в областях спектра, в которых выполняются измерения [36].

Существует множество разновидностей органических стекол, однако при создании датчиков в основном применяются термопласты, такие как поликарбонаты (ПК), ПММА, сополимеры ММА со стиролом (МС), полистирол (ПС), сополимеры стирола с акрилонитрилом (САН), также часто используются терморектопласты, в частности полидиаллилтерефталат

(ПДАТФ) и полидиэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ПДЭГБАК) [37]. Набор свойств необходимых для создания оптических сред и относительно низкая стоимость делают применение именно этих (со)полимеров наиболее целесообразным. Оптические свойства данных (со)полимеров приведены в таблице 2 [38].

Таблица 2 – Оптические свойства органических стекол

Полимер	τ , %* ($\lambda=400-760$ нм)	Показатель преломления			$\frac{\partial n}{\partial T} 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	ν
		n_D	n_C	n_F		
ПММА	89-92 (d=5 мм)	1,491	1,488	1,496	89	58
ПС	85-90 (d=2 мм)	1,590	1,585	1,604	12	31
ПК	86 (d=3 мм)	1,586	1,581	1,598	12-14	30
Сополимер МС	90 (d=3 мм)	1,579	1,574	1,592	-	32
Сополимер САН	88 (d=3 мм)	1,567	1,563	1,578	-	36
ПДЭГБАК	89-92 (d=3 мм)	1,504	1,501	1,510	14	54
ПДАТФ	-	1,571	-	-	-	30

В таблице 3 представлено сравнение различных эксплуатационных свойств и физико-механических характеристик оптического силикатного стекла К-8 и названных выше материалов [39]. Из данных этой таблицы видны основные преимущества оптических полимеров перед силикатным стеклом. К таким преимуществам можно отнести меньшую в 2-3 раза плотность и гораздо большую ударную вязкость, которая для различных полимеров превышает ударную вязкость силикатного стекла К-8 в 9-40 раз. К недостаткам оптических полимеров стоит отнести более низкую твердость и намного более низкую эксплуатационную температуру, значения которой для оптических полимеров в 2 и более раза ниже, чем у стекла К-8. Также стоит упомянуть высокий коэффициент линейного расширения полимеров.

Таблица 3 – Физико-механические и эксплуатационные показатели

Показатель	ПММА	ПС	САН	МС	ПК	ДЭГБ АК	К-8
1	2	3	4	5	6	7	8
ρ , г·см ⁻³	1,18-1,19	1,05-1,10	1,04-1,27	1,14	1,20	1,32	2,2-5,3
σ_p , МПа	70-80	40-50	60-70	50-60	55-65	35-42	79-80
σ_c , МПа	100-120	80-110	105-110	110-120	75-85	-	800-2000
E_p , МПа	2900	2800	2600	-	2000	2100	65000
Ударная вязкость, кДж·м ⁻²	13-18	16	20	16	20	18-20	0.5-1.5
Тв. по шкале Мооса	2-3	2	2-3	2-3	2-3	-	5-7

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
Темп. коэффициент линейного расширения·10 ⁶ , °С ⁻¹	63-77	63-90	70-95	-	60-70	90-114	8-11
Теплостойкость, °С: -по Мартенсу -по Вику	87-92	70-80 95-100	80-90 105-115	75-80 105	115-127 164-166	60-70	-
Теплопроводность, Вт·см ⁻¹ ·°С ⁻¹	0,19-0,21	0,09-0,14	-	-	0,19	-	0,58-1,05
ПТР, г/10 мин	0,5-1,8	2,0-8,0	1,3-2,0	1,0-3,3	2,0-3,5	-	-
Водопоглощение, %	0,3	-	-	-	0,2	-	-
Макс. температура эксплуатации деталей, °С	60-90	60-80	70-96	60-80	120-140	60-70	не менее 200

Из оптических полимеров наиболее значимыми и нашедшими широчайшее применение в оптике и связанных с этой наукой производствах являются ПММА $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-]_n$ и сополимеры ММА. ММА – аморфный полимер, принадлежащий к категории термопластов и имеющий линейную структуру. ПММА производится посредством радикальной полимеризации, и благодаря удачному сочетанию свойств именно он занимает главное место среди оптических полимеров. Главное достоинство ПММА состоит в очень высокой прозрачности, превышающей прозрачность большей части полимеров. Кроме того ПММА обладает большим коэффициентом светопропускания в широких границах спектрального диапазона, который включает видимую часть спектра, ближнюю часть инфракрасного спектра и ультрафиолет [40]. Светопропускание ПММА при длине световой волны в пределах $\lambda=360-2000$ нм достигает значений силикатного стекла и составляет 92 %. Такой показатель светопрозрачности в видимой области спектра является практически идеальным и уступает только кварцевому стеклу, которое пропускает 100 % видимого света. Благодаря таким оптическим свойствам ПММА прекрасно окрашивается в различные цвета. Атмосферостойкость ПММА сильно выделяется среди всех прозрачных полимеров, помимо этого он крайне устойчив к ультрафиолетовому излучению. Этот полимер активно используется в производстве радарной аппаратуры, благодаря способности пропускать значительный процент радарного излучения. Прочность при

растяжении ПММА может достигать 80 МПа, что обуславливает высокую жесткость этого материала, превышающую прочность других аморфных прозрачных полимеров, в том числе метакриловых. Теплостойкость этого материала также заметно выше, чем у других полимеров. Об этом можно судить, сравнив данные, приведенные в таблице 4 с характеристиками ПММА из таблицы 5 [41].

Таблица 4 – Влияние этерифицирующих групп на свойства метакриловых полимеров

Этерифицирующая группа	ρ , кг·см ⁻³	σ_p , МПа	T _c , °C
Метильная	1,19	60	105
Этильная	1,11	35	65
<i>n</i> -Пропильная	1,06	30	38
<i>n</i> -Бутильная	1,05	7	33

Материал может использоваться в интервале температур от -50 до 80 °C без потери уникальных физико-механических свойств. Ударная вязкость ПММА намного выше, чем у оптического полистирола и силикатного стекла. Высокая химическая инертность ПММА обуславливает его стойкость ко многим химическим реагентам. В таблице 5 приведены данные о воздействии различных химических веществ и реагентов на ПММА [41]. Полиметилметакрилат химически стоек к воздействию водных растворов неорганических солей, масел и жиров, щелочей, воды, бутилового спирта, моторных топлив и слабых кислот. Химическое воздействие на ПММА способны оказывать спирты, концентрированные азотная, хромовая и серная кислоты, разбавленные цианистоводородные и фтористоводородные кислоты. К группе веществ-растворителей для данного материала относятся кетоны и сложные эфиры, альдегиды, хлорсодержащие углеводороды.

Таблица 5 – Химическая стойкость ПММА

Вещество	Стойкость	Вещество	Стойкость
1	2	3	4
Ацетон	P	Хлор	H
Ацетилен	C	Хлорид калия	C
Петролейный эфир	C	Хлорид натрия	C
Этилацетат	P	Хлороформ	P
Дихлорэтан	P	Ксилол	P
Фенол	P	Азотная кислота (10 %)	C

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4
Аммиак (30 %-й)	С	Хромовая кислота (40 %-й раствор)	Р
Амилацетат	Р		
Бензол	Р		
Бензин	С	Фосфорная кислота (25 %-я, 14 суток)	С
Бутилацетат	Р		
Диоксан	Р		
Едкий натр	С	Уксусная кислота (50 %-я, 14 суток)	Р
Пероксид водорода (до 20 %)	С		
Серная кислота (25 %-я)	С	Едкое кали	С
		Сероводород	С
Соляная кислота (30 %-я)	С	Уксусный ангидрид -	Р
Спирты: - бутиловый - изопропиловый - метиловый - этиловый	Н	Машинное масло	С
		Трансформаторное масло	С
	Н	Толуол	Р
	Н	Фтористоводородная кислота	Н
Йод	Р		
Нефть	Н	Царская водка	Р
Нитробензол	Н	Цианистоводородная кислота-	Р
Октан	С		

* Условные обозначения: С – стоек; Н – нестойк; Р – растворяется.

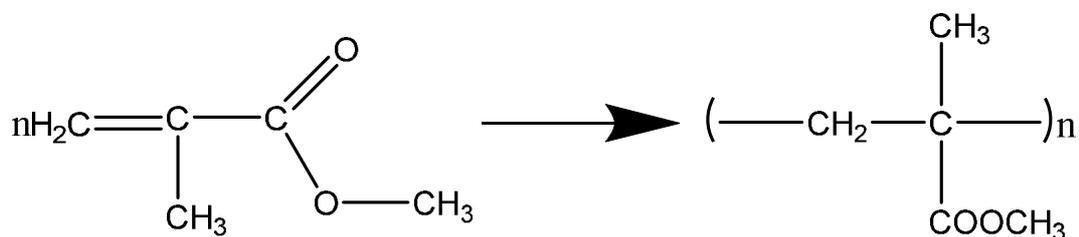
Ведущим производителем ПММА и сополимеров ММА в России является предприятие ОАО «Дзержинское оргстекло» («ДОС»), расположенное в городе Дзержинск Нижегородской области. Основными формами промышленного выпуска данных материалов являются листы и гранулы различного размера. ПММА в форме органического стекла легко подвергается различным способам механической обработки, в числе которых штамповка, различные виды формования, резка, полировка, фрезеровка, лазерная гравировка и другие. Кроме того материал можно с легкостью, склеивать, окрашивать и сваривать.

Глава 2 Материалы, оборудование и техника эксперимента

2.1 Полиметилметакрилатная матрица

Индикаторный чувствительный материал из полиметилметакрилата прост в изготовлении и может применяться для определения большого количества различных веществ [42]. Применение оптического сенсора на основе такого материала делает возможным высокоточное обнаружение анализируемого вещества вплоть до уровня предельно допустимых концентраций, как в рамках лабораторных условий, так и непосредственно на производстве или в условиях промысла.

Материал для изготовления полиметилметакрилатной матрицы получают путем полимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот в растворе, либо по суспензионному, блочному или эмульсионному методам. С участием инициаторов происходит полимеризация этих веществ по свободнорадикальному механизму. В общем виде реакцию полимеризации ММА можно представить следующим образом:



В случае проведения полимеризации по блочному методу для инициирования радикальной полимеризации применяют динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) и пероксид бензола ПБ. В роли инициаторов также выступают эфиры надугольной кислоты (перкарбонаты). Они используются для уменьшения температуры протекания процесса полимеризации при производстве толстых блоков [43]. Блочная полимеризация с применением перекисных инициаторов позволяет создать атактический полимер, основной отличительной особенностью которого является отсутствие кристаллизации даже в случае растяжения. Реакция полимеризации ММА – экзотермическая, протекает с выделением тепла в количестве 13,6 ккал/моль. Чем выше температура полимеризации и концентрация инициатора, тем выше

скорость реакции полимеризации, но молекулярная масса полимера при этом уменьшается. Для получения полимера с высокой молекулярной массой процесс полимеризации следует проводить при низкой температуре и при малой концентрации инициатора. Увеличению скорости реакции полимеризации и молекулярной массы полимера способствует повышение давления.

Модифицирование полиметакрилатной матрицы аналитическим реагентом проводится методом его сорбции полимерным материалом. Предназначение твердого полимерного носителя, составляющего основу индикаторного чувствительного материала, заключается в обеспечения межмолекулярного взаимодействия с реагентом и/или определяемым веществом. Такое взаимодействие, а именно сорбция и экстракция реагента и определяемого вещества, осуществляется за счет наличия в звеньях материала, из которого изготавливается полимерный носитель, особых функциональных групп. Необходимые функциональные группы могут быть добавлены дополнительно в процессе формирования носителя. Их обычно выбирают с учетом назначения индикаторного чувствительного материала из следующего списка: нитрильная, гидроксильная, амидная, карбоксильная, сложноэфирная, эфирная, карбонильная, галогенсодержащие и другие.

Придание твердому полимерному носителю желаемой конфигурации, обычно в виде тонких листов большой площади, происходит либо непосредственно во время полимеризации с помощью специальной полимеризационной формы, либо посредством термопрессования по окончании полимеризации.

Индикаторный чувствительный материал может быть создан путем совместного растворения реагента, оптического полимера и веществ, содержащих требуемые функциональные группы. Полученный раствор смешивают до однородной консистенции и переливают либо в специализированную форму, либо на фторопластовую подложку или на плоскопараллельную поверхность из любого другого материала с плохой

адгезией. Изготовленный таким образом материал представляет собой толстую пленку, которая затем высушивается и разрезается на кусочки нужной формы и размера [44]. При длительном хранении готовый сенсорный материал упаковывается полиэтиленом, для того, чтобы уберечь его от воздействия влаги и кислорода.

Полимерная матрица для сенсора, предназначенного для определения ХОС в нефти, синтезирована на основе метилметакрилата (ММА), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и метакрилата кальция ((МА)₂Са). ММА выступает в качестве основы полимерного материала; (МА)₂Са служит сшивающим агентом, обеспечивающим каркас полимерного материала, ПЭГ является пластификатором и служит наполнителем, который необходим для нейтрализации заряженных комплексов в полимерной матрице.

Процесс производства полимерной матрицы состоит из нескольких этапов. Сначала создаются специализированные полимеризационные формы, затем происходит заливка этих форм, за этим следует предварительная и окончательная полимеризация и на последнем этапе происходит разъем форм. В качестве материала для создания форм чаще всего выступает зеркальное силикатное стекло, которое предварительно полируется и тщательно промывается (рис. 3). Попадание пыли в полимеризационную форму недопустимо и должно быть полностью исключено.



Рисунок 3 – Форма для полимеризации

Основу формы составляет пара листов стекла, края одного из них покрываются эластичными прокладками и сверху накрывают вторым листом.

Толщина прокладок подбирается равной толщине создаваемой полимерной матрицы. Края полученной формы заклеиваются тонким слоем прочной бумаги таким образом, что остается отверстие для заливки смеси. Вместе с этим готовят раствор посредством смешения мономера, инициатора и структурно-модифицирующей добавки (ПЭГ), являющейся одновременно пластификатором. Перемешивание ведут на вибромешалке при нормальных условиях в течение 30-60 мин. Готовый раствор заливают с помощью пластикового медицинского шприца в форму. Процесс проводят в термошкафу в течение трех часов при температуре 150 °С, в связи с тем, что полимеризация должна происходить в изотермических условиях. Нарушение оптимальных технологических условий ведёт к образованию пузырчатой массы вследствие вскипания смеси из-за перегрева формы. Для легкого извлечения полимерных блоков после завершения полимеризации формы опускают в воду. Готовые листы режутся и шлифуются, после чего проходят проверку. Листы полимера должны быть прозрачными, без пузырей и вздутий, а их размеры и физико-механические свойства должны полностью удовлетворять требованиям, предъявляемым согласно технологическим условиям использования данного материала. Полученные образцы полиметакрилатной матрицы представляли собой прозрачные листы толщиной $(0,60 \pm 0,04)$ мм. Из исходного листа вырезали пластины размером $6,0 \times 8,0$ мм и массой около 0,03 г. Дальнейшая подготовка сенсора связана с иммобилизацией хромогенных реагентов в матрицу, при этом происходит окрашивание оптических сенсоров, появляется полная готовность чувствительного элемента к анализу и сохраняется прозрачность. Путем иммобилизации реагентов в матрицу можно добиться простой конструкции сенсора и отсутствия необходимости предварительного приготовления растворов реагентов для анализа определяемого вещества.

2.2 Способы иммобилизации органических реагентов

Закрепление реагентов на твердых носителях производится в подавляющем большинстве случаев методом твердофазной экстракции, через

образование водородных связей, процесс адсорбции и других физико-химических взаимодействий [45]. Для иммобилизации реагентов в оптодах широко применяются несколько общих методов: физическая и химическая иммобилизации и импрегнирование [46].

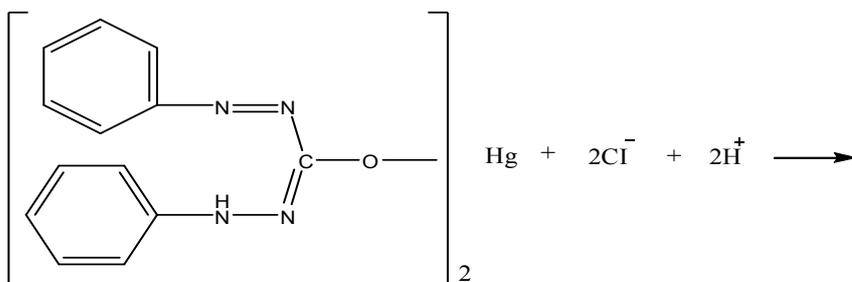
- Физическая иммобилизация. Основой данного способа является возникновение водородных связей и электростатических сил при не ковалентном взаимодействии между аналитическим реагентом и носителем в ходе сорбции [47]. Таким образом, слабое межмолекулярное взаимодействие препятствует элюированию реагента из структуры матрицы. Процесс иммобилизации реагентов может проводиться как в статическом, так и в динамическом варианте. Статический режим предполагает погружение полимерной матрицы в водно-органический или водный раствор, содержащий аналитический реагент, в котором она остается в течение короткого промежутка времени (порядка нескольких минут), после чего промывается водой. При динамическом варианте физической иммобилизации нанесение раствора реагента происходит капельным способом, либо путем его покачивания непосредственно через полимерную матрицу посредством специализированного насоса. Постепенное вымывание аналитических реагентов при взаимодействии с анализируемым веществом или раствором – это главная проблема, возникающая при физической иммобилизации, вследствие слабого закрепления аналитических реагентов на полимерной матрице посредством адсорбции. Главным преимуществом этого способа является интенсивное окрашивание образующихся при проведении анализа комплексных соединений, что обусловлено высокими локальными концентрациями реагентов ввиду не ковалентности их связи с носителем. Реагенты могут достигать высоких локальных концентраций в объеме или на поверхности и образовывать интенсивно окрашенные комплексы [48].

- Химическая иммобилизация. В этом случае реагент образует химическую связь с носителем, и таким образом, фиксируется на нем. Преимуществами такого подхода к иммобилизации являются механическая

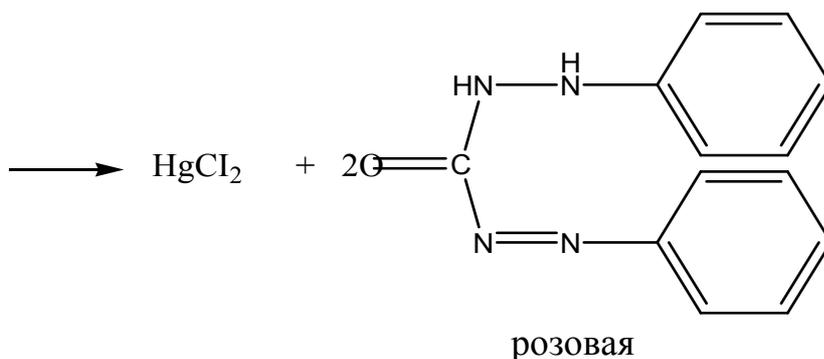
стойкость и стабильность полученной системы, что обуславливает возможность многократного использования индикаторного чувствительного материала даже после промывки растворителями или водой и распада комплексного соединения, образованного в процессе анализа [49]. Недостатками данного метода, ограничивающими его применение, являются сложность проведения синтеза, многостадийность, трудоемкость, токсичность применяемых реактивов и их малая доступность. Химическая иммобилизация завершается образованием ковалентных связей между реагентом и матрицей [50].

- Импрегирование – иммобилизация индикатора в полимерной матрице путем физической адсорбции, хемосорбции или под действием электростатических сил, т.е. это пропитка матрицы раствором модификатора. Недостатком метода являются низкая стабильность полученных сорбентов. Вследствие этого получаемые сенсоры не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов [48].

В процессе работы, для определения хлорид-ионов были изготовлены несколько сенсоров, один из которых получен путем иммобилизации в ПММ комплекса ДФК-Hg(II). В работе была использована способность хлоридов образовывать устойчивые комплексы с ртутью(II), результатом которой является ослабление окраски комплекса ртути(II) с дифенилкарбазоном [51]. Реакция протекает по следующей схеме:



темно-фиолетовая



розовая

Комплекс ртути (II) с дифенилкарбазоном при взаимодействии с хлорид-ионами разрушается и интенсивность фиолетовой окраски уменьшается.

Процесс модифицирования полиметакрилатной матрицы реагентами состоит из двух стадий. Для определения хлорид-ионов на первой стадии исходную матрицу выдерживают в спиртовом растворе дифенилкарбазона. В результате варьирования концентрации реагентов в модифицирующих растворах и времени контакта получают полиметакрилатные матрицы с высоким содержанием реагентов. Условия иммобилизации реагентов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия иммобилизации реагентов

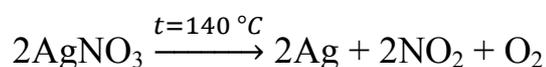
	Комплекс для определения хлоридов	
	дифенилкарбазон	Hg(II)
Время контакта, мин	2	8
Концентрация, моль/л	0,017	0,05
pH	-	4
Окраска полиметакрилатной матрицы	розовая	темно-фиолетовая

Промодифицированную с ДФК матрицу выдерживают в растворе нитрата Hg(II) с ацетатным буфером. Полученный полимерный материал окрашен в темно-фиолетовый цвет.

Вторым вариантом сенсора, разработанным в ходе исследования, стала ПММ с иммобилизованными в неё наночастицами серебра. Модифицированная НЧ серебра матрица приобретала коричневый цвет. Наночастицы серебра в ПММ получали из водного раствора нитрата серебра тремя способами.

Иммобилизация нитрата серебра в полиметакрилатную матрицу. Иммобилизацию серебра проводили из водного раствора. Для этого 0,1 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 10 г/л помещали в мерную колбу вместимостью 10 мл. Затем в растворы нитрата серебра помещали по 10 пластин и перемешивали в течение определенного времени (3-5 мин).

1) *Получение наночастиц серебра термическим восстановлением.*



Проводили иммобилизацию внутрь ПММ нитрата серебра. После этого пластины просушивали на воздухе в течение 60 минут и помещали в сушильный шкаф на 20-25 мин (140 °С). Для термического разложения нитрата серебра в водном растворе необходимо поддержание температуры 300-500 °С. Внедрение нитрата серебра в ПММ позволяет снизить температуру разложения соединения (получения НЧ серебра) – в этом состоит специфика протекания данной реакции в полимере. После получения НЧ, регистрировали спектры поглощения или оптическую плотность (А) в максимуме поглощения наночастиц серебра в полиметакрилатной матрице при длине волны 420 нм.

2) *Получение наночастиц серебра химическим восстановлением.*

Использовали пластины с иммобилизованным нитратом серебра. Раствор аскорбиновой кислоты готовили растворением точной навески 0,25 г в мерной колбе вместимостью 25 мл в дистиллированной воде. В полученный раствор помещали пластинки с иммобилизованным нитратом серебра на различное время. Затем пластинки просушивали, и регистрировали спектр поглощения.

3) *Получение НЧ серебра фотохимическим восстановлением.* Проводили иммобилизацию нитрата серебра. После этого пластины просушивали на

воздухе в течение 60 минут и помещали под ультрафиолетовую лампу на различное время. Затем регистрировали спектры поглощения.

Наиболее простым и быстрым способом получения НЧ серебра в ПММ оказалось термическое восстановление.

2.3 Методика разделения неорганических и органических хлорсодержащих соединений, присутствующих в сырой нефти

Перед началом определения содержания хлорорганических соединений неорганические хлориды обязательно должны быть тщательнейшим образом удалены из анализируемой пробы, так как их присутствие искажает результаты исследования. Методика разделения неорганических и органических хлорсодержащих соединений описана в ГОСТ 21534-76 [23]. В работе была использована данная методика с некоторыми изменениями.

Для разделения неорганических и органических хлоридов осуществлялись следующие действия. Из предварительно перемешанной в течение 10 минут пробы нефти отбирали 100 мл и переносили в делительную воронку с мешалкой. После чего в воронку наливали порцию горячей деионизированной воды объемом 100 мл и добавляли 5-7 капель водного раствора деэмульгатора двухпроцентной концентрации и вслед за этим перемешивали. Деэмульгатор способствует расслоению стойкой водонефтяной эмульсии. Полученная смесь в течение часа подвергается обработке в ультразвуковой ванне с частотой 35 кГц. После этого ожидают, пока система отстоится и начнется расслоение, в ходе которого в водную фазу переходят растворимые хлориды металлов. Воду сливают в отдельную коническую колбу, а к оставшейся в делительной воронке нефтяной фазе приливают ещё 35-40 мл горячей воды с деэмульгатором и вновь происходит обработка ультразвуком. Вторичный экстракт после фильтрации вновь переливают в коническую колбу. В результате хлорорганические соединения остаются в нефтяной фазе, а неорганические хлорсодержащие соединения полностью удаляются вместе с водной фазой.

2.4 Отгонка фракции нефти

Практически во всех методах определения содержания хлорорганических соединений в нефти присутствует этап выделения фракции нефти с окончанием кипения 204 °С – нефти. Для этой процедуры применяется стеклянный перегонный аппарат, изображенный на рисунке 5. Он состоит из круглодонной колбы на 1 л, к которой присоединен тройниковый переходник, в верхнюю часть которого вставлен термометр, холодильника и вставленного в него аллонжа (рис 4). Для приема отгона используется приемный цилиндр.



Рисунок 4 – Аппарат для экстракции фракции нефти

Методика получения нефти. В круглодонную колбу вносят 500±1 мл нефти, предназначенной для анализа. Колбу помещают в колбонагреватель, оборудованный верхней греющей манжетой, и постепенно нагревают до температуры в 204° С, контролируя температуру при помощи термометра. В результате происходит перегонка фракции, выкипающей до 204 °С в приемный цилиндр, охлаждаемый при помощи льда (или холодильника Lauda). После получения нефть промывается щелочью для удаления сероводорода и пропускается через бумажный фильтр, с целью удаления остатков воды. Только после этого нефть подвергается анализу согласно одной из принятых методик.

2.5 Аналитическое оборудование

Оптическую плотность растворов реагентов и модифицированных полимерных матриц измеряли на спектрофотометре «Evolution 201». При

измерении оптической плотности пластину помещали в кювету. Оптическую плотность образца измеряли относительно исходной матрицы. В качестве раствора сравнения была использована дистиллированная вода или раствор того же реагента с той же концентрацией и значением рН. Для перемешивания растворов использовали универсальный вибромеханический смеситель WU-4. Получение наночастиц серебра термическим восстановлением проводили в суховоздушном шкафу ШСвЛ-80. Для измерения рН раствора использовали иономер лабораторный И-160. В качестве электрода сравнения выступал хлорсеребряный электрод.

Глава 3 Определение хлорид-ионов комплексом ДФК-Hg (II), иммобилизованным в ПММ

Спектр поглощения комплекса ДФК-Hg (II), образующегося в полимерной матрице, представлен на рисунке 5 в виде кривой под номером 2. Максимум поглощения комплекса в полимерной фазе соответствует 550 нм.

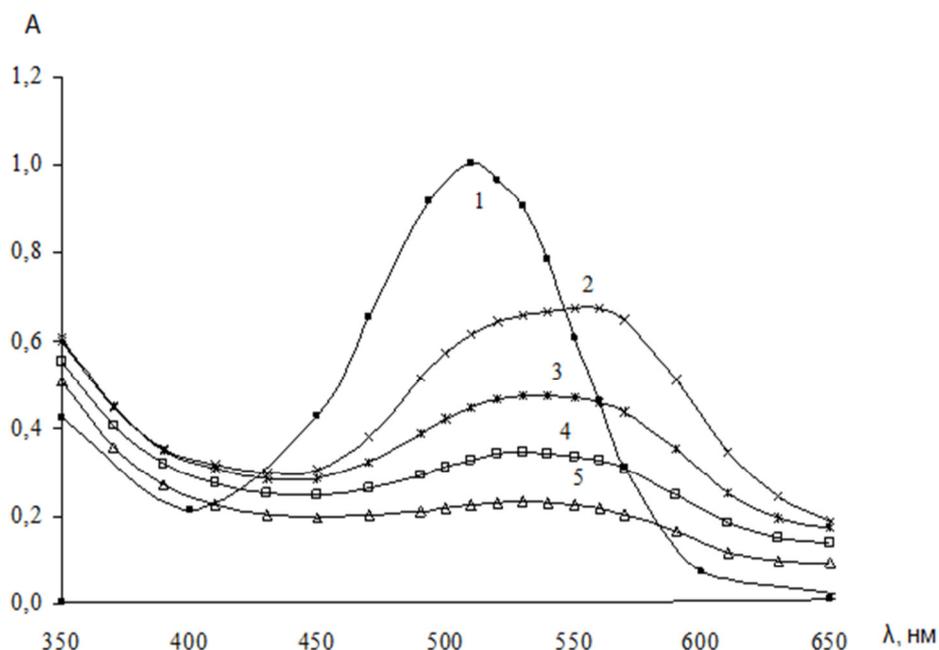


Рисунок 5 – Спектры поглощения комплекса ДФК-Hg (II) в растворе (1), в ПММ (2) до и после контакта с раствором Cl^- концентрации 35 мг/дм^3 (3); 350 мг/дм^3 (4); 1800 мг/дм^3 (5)

Взаимодействие хлорид-ионов с комплексом ДФК-Hg (II), иммобилизованным в ПММ, изучали в статических условиях. Для этого матрицу с иммобилизованным реагентом помещали в конические колбы с исследуемыми растворами разных концентраций, объемом 50 мл. Затем колбы встряхивали при помощи электромеханического вибросмесителя в течение 10 мин. Спектры поглощения ПММ измеряли с помощью спектрофотометра при длине волны 550 нм. Для этого образцы ПММ помещали в стеклянную кювету с длиной оптического пути 0,1 см.

Под воздействием хлоридов в условиях кислой среды происходит разрушение иммобилизованного комплекса ДФК-Hg (II). На рисунке 6 приведены зависимости аналитического сигнала от pH в диапазоне 0-12. При $\text{pH} < 3$ наблюдается полное окрашивание матрицы в желтый независимо от

наличия или отсутствия хлоридов в изучаемой пробе, что свидетельствует о разрушении комплекса ДФК-Hg (II). При $pH > 4$ изменение оптической плотности уменьшается, а при $pH > 5$ совершенно никаких изменений не наблюдается. Как видно из представленного рисунка наиболее оптимальным для анализа является значение pH равное трем.

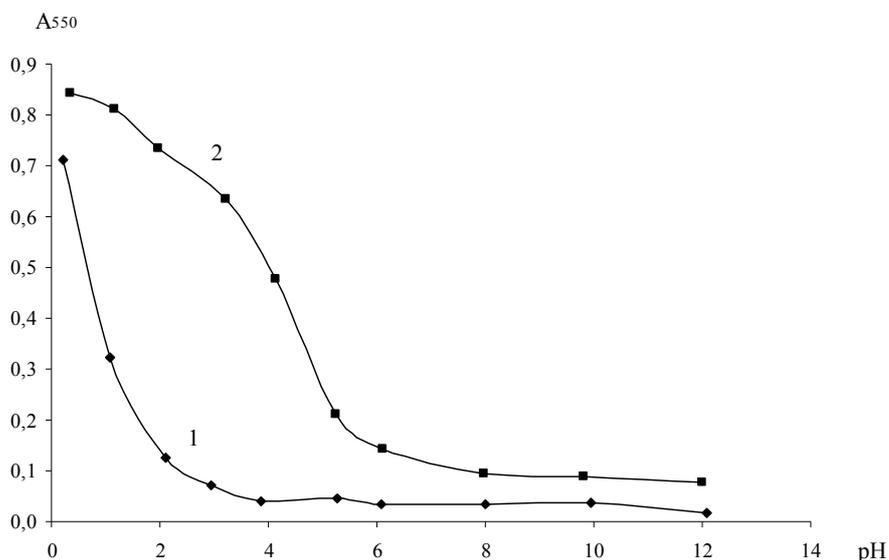


Рисунок 6 – Зависимость оптической плотности ПММ-ДФК-Hg (II) от pH в отсутствие (1) и присутствии (2) 350 мг/дм^3 хлоридов

Для построения градуировочных графиков были рассчитаны использованы три варианта аналитического сигнала: зависимости оптической плотности (A), изменения оптической плотности (ΔA), отношения оптической плотности до (A_0) и после контакта (A) с определяемым веществом, от концентраций при длине волны, соответствующей максимуму поглощения иммобилизованного комплекса в ПММ. Установлено, что при приготовлении отдельных образцов полимерных матриц, модифицированных ДФК-Hg (II), трудно обеспечить одинаковую интенсивность окраски каждой пластины, т.е. достичь постоянства A_0 . В то же время зависимость $A_0/A=f(c_{\text{иона}})$ прямолинейная и не зависит от случайных колебаний величины A_0 отдельных полиметакрилатных матриц. Построена градуировочная зависимость для хлоридов (рисунок 7), которая линейна в интервале $120 - 1800 \text{ мг/дм}^3$ при времени контакта 10 минут. Параметры соответствующих градуировочных зависимостей приведены в таблице 7. Предел обнаружения рассчитан по $3 S -$

критерию. Согласно полученным данным наибольшую чувствительность – высокий коэффициент корреляции, широкий диапазон определяемых содержаний и низкий предел обнаружения показала зависимость отношения оптической плотности до и после контакта от концентрации.

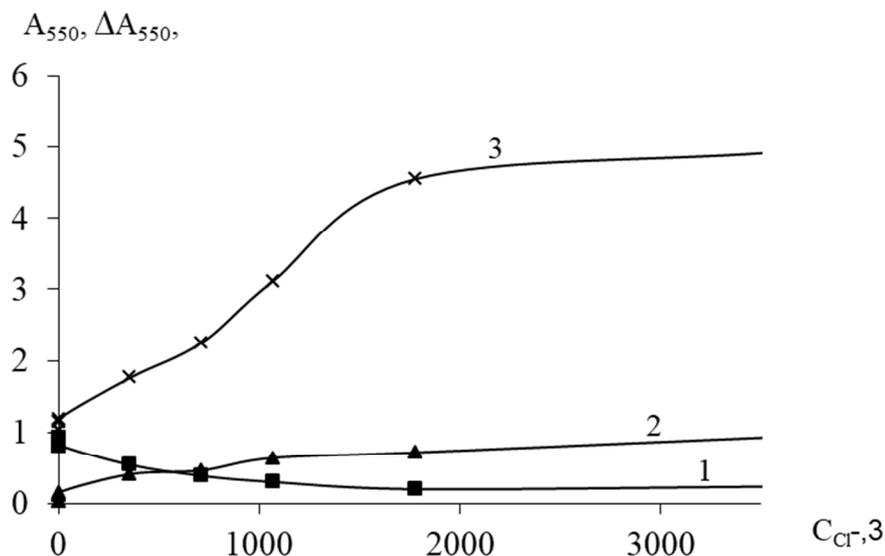


Рисунок 7 – Зависимость оптической плотности ПММ-ДФК-Hg (II) A_{550} (1), изменение оптической плотности ΔA_{550} (2), отношение оптической плотности A_0/A (3) от концентрации хлоридов в растворе ($V=50$ мл; $t=10$ мин)

Таблица 7 – Метрологические характеристики градуировочных зависимостей для определения хлорид-ионов при разных способах измерения аналитического сигнала методом твердофазной спектрофотометрии

A	Градуировочная зависимость	r	ДОС, мг/дм ³	ПО, мг/дм ³
A_{550}	$A=0.84-0.00057 \cdot C_{Cl^-}$	0.955	300–1100	140
ΔA_{550}	$\Delta A_{550}=0.10+0.00053 \cdot C_{Cl^-}$	0.957		100
A_0/A	$A_0/A=1.08+0.0019 \cdot C_{Cl^-}$	0.996	120–1800	40

Апробацию твердофазно-спектрофотометрического определения хлорид-ионов проводили в минеральной воде «Карачинская» и «Ессентуки». Источником хлорид-ионов в минеральных водах является NaCl, содержание которого составляло 300-600 мг/дм³ и 1100-1900 мг/дм³ соответственно. Аликвоту минеральной воды вносили в мерную колбу объемом 50 мл, добавляли 0,13 мл концентрированной HNO₃ и доводили объем водой до метки. Были построены градуировочные графики на основе значений зависимости

оптической плотности (A), изменения оптической плотности (ΔA), отношения оптической плотности до (A_0) и после контакта (A) с определяемым веществом, от концентраций при длине волны, соответствующей максимуму поглощения иммобилизованного комплекса в ПМММ. Концентрацию хлорид-ионов находили по градуировочному графику.

При верификации разработанной методики в отношении хлорид-ионов был применен титриметрический метод [22]. Для определения брали 10 мл пробы и добавляли 0,06 мл концентрированной азотной кислоты и 0,3 мл раствора дифенилкарбазона. Затем пробу при $pH=2,5$ титровали раствором нитрата $Hg(II)$ до перехода желтой окраски в фиолетовую. Результаты анализа, условия определения и метрологические характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Результаты сравнительного анализа определения хлоридов в минеральных водах

Определяемый ион	Объект анализа	Содержание хлоридов, заявленное изготовителем, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³ (s_r)			
			Твердофазно-спектрофотометрическое определение		Титриметрический метод *	
			$x \pm \Delta x$	s_r	$x \pm \Delta x$	s_r
Хлорид	Минеральная вода «Ессентуки» «Карачинская»	1100-1900	1200±120	0,08	1340±30	0,009
		300-600	338±16	0,04	325±4	0,018

Полученные результаты проверки имеют удовлетворительную повторяемость и точность, что свидетельствует о пригодности разработанных методик для дальнейшего их применения с целью определения содержания органических хлоридов в нефти.

Для определения анионов хлорида Cl^- , содержащихся в приготовленном в лаборатории модельном растворе, в воде или водно-нефтяной эмульсии, отбирали аликвоту объемом 10 мл и помещали в мерную колбу на 100 мл, где доводили водой до метки. Из полученного раствора отбирали аликвоты различного объема и помещали в мерную колбу на 50 мл, добавляли 0,13 мл концентрированной HNO_3 и доводили до метки водой. Затем в полученные

растворы помещали пластинки с иммобилизованным комплексом ДФК-Hg (II) и перемешивали в течение 15 мин, просушивали пластинки и регистрировали оптическую плотность (A) в максимуме поглощения комплекса в ПММ при длине волны 550 нм.

Исследование показало, что оптический сенсор на основе ПММ-ДФК-Hg (II) обладает воспроизводимостью аналитического сигнала при концентрациях анионов хлорида, существенно превышающих концентрацию ХОС, допускаемых в нефти и нефтепродуктах. Этот вариант сенсора может быть использован для определения хлоридов в поверхностных, буровых или пластовых водах, но не обладает достаточной чувствительностью для определения ХОС в нефтепродуктах и сырой нефти.

На основе результатов проведенных исследований была создана визуальная тест-шкала для определения хлоридов. Скан-изображение цветовой шкалы представлено на рисунке 8.



Рисунок 8 – Скан-изображение цветовой шкалы для определения хлорид-ионов

При присутствии хлорид ионов в анализируемой пробе комплекс ДФК-Hg (II) разрушается и происходит изменение цвета матрицы в диапазоне от фиолетового до бледно-розового, пропорционально концентрации хлоридов. Согласно визуально-тестовому методу анализа содержание хлоридов определяется путем сопоставления цвета полимерной матрицы с цветовой шкалой в отличие от методики твердофазной спектрофотометрии, согласно которой проводится измерение оптической плотности полиметакрилатных матриц. Остальные этапы проведения анализа по этим методам полностью идентичны.

Глава 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

В настоящее время перспективность научного исследования определяется не столько масштабом открытия, оценить которое на первых этапах жизненного цикла высокотехнологического и ресурсоэффективного продукта бывает достаточно трудно, сколько коммерческой ценностью разработки. Оценка коммерческой ценности разработки является необходимым условием при поиске источников финансирования для проведения научного исследования и коммерциализации его результатов.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение перспективности и успешности научно-технического исследования, оценка его эффективности, уровня возможных рисков, разработка механизма управления и сопровождения конкретных проектных решений на этапе реализации. Для достижения обозначенной цели необходимо решить следующие задачи:

- организовать работы по научному исследованию;
- осуществить планирование этапов выполнения исследования;
- оценить коммерческий потенциал и перспективность проведения научного исследования;
- рассчитать бюджет проводимого научно-технического исследования;
- произвести оценку социальной и экономической эффективности исследования.

5.1 Предпроектный анализ

5.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Разработка, которой посвящена данная работа, представляет собой использование полимерной матрицы из полиметилметакрилата, модифицированной хромогенными к хлоридам реагентами для обнаружения хлорорганических соединений в нефти.

Нефтепромысловое оборудование и трубопроводы многих месторождений интенсивно корродируют вследствие соприкосновения с

сильноагрессивными технологическими средами. Одной из главных причин коррозии и засорения нефтепромыслового оборудования и трубопроводов является наличие ХОС в нефти, поступающей на переработку.

Использование ПММ, модифицированной реагентами, чувствительными к Cl^- , способно обеспечить эффективное решение задач качественного и количественного определения содержания ХОС в нефти в условиях, когда использование сложных инструментальных методов анализа затруднено вследствие длительной пробоподготовки, необходимости использования токсичных реагентов или привлечения квалифицированного персонала.

Целевым рынком разработки являются компании или организации, которые занимаются добычей и переработкой нефти и нефтепродуктов. Помимо этого разработка может быть интересна научно-исследовательским институтам, для проведения различных испытаний. Данные оптические химические сенсоры тоже могут использоваться для постоянного контроля содержания ХОС в нефти.

Сегментировать рынок услуг можно по степени потребности использования данных расчетов. Результаты сегментирования представлены в приложении Б, таблица Б.1.

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения. Целесообразно проводить данный анализ с помощью оценочной карты, которая приведена в приложении Б, таблица Б.2.

Позиция разработки и конкурентов оценивается по каждому показателю по десятибалльной шкале, где 1 – наиболее слабая позиция, а 5 – наиболее сильная. Веса показателей, определяемые экспертным путем, в сумме должны составлять 1.

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i,$$

где: К – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

5.1.3 SWOT-анализ

SWOT (сильные и слабые стороны, возможности, угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. SWOT-анализ применяют для исследования внешней и внутренней среды проекта. Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в приложении Б, таблица Б.3.

После того как сформулированы четыре области SWOT была проведена реализация второго этапа, который состоит в выявлении соответствия сильных и слабых сторон научно-исследовательского проекта внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа была построена интерактивная матрица проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечен либо знаком «+» – сильное соответствие сильных сторон возможностям, либо знаком «-» – слабое соответствие; «0» – если есть сомнения в том, какой знак поставить. Пример интерактивной матрицы проекта представлен в таблице 11.

Таблица 11 - Интерактивная матрица проекта

	Сильные стороны проекта			
		C1.	C2.	C3.
Возможности проекта	B1.	-	-	+
	B2.	-	-	-
	B3.	+	+	-

Продолжение таблицы 11

		Сильные стороны проекта		
		С1.	С2.	С3.
Угрозы	У1.	0	+	-
	У2.	+	+	+
	У3.	-	-	-

		Слабые стороны проекта		
		Сл1.	Сл2.	Сл3.
Возможности проекта	В1.	-	-	+
	В2.	-	-	+
	В3.	+	+	-
		Слабые стороны проекта		
		Сл1.	Сл2.	Сл3.
Угрозы	У1.	+	+	0
	У2.	0	+	-
	У3.	-	+	+

5.1.4 Оценка готовности проекта к коммерциализации

Для определения стадии жизненного цикла научной разработки необходимо оценить степень ее готовности к коммерциализации и выяснить уровень собственных знаний для ее проведения (или завершения). Оценка степени готовности представлена в приложении Б, таблица Б.4.

При проведении анализа по таблице Б.4, по каждому показателю ставится оценка по пятибалльной шкале. При этом система измерения по каждому направлению (степень проработанности научного проекта, уровень имеющихся знаний у разработчика) отличается. Так, при оценке степени проработанности научного проекта 1 балл означает не проработанность проекта, 2 балла – слабую проработанность, 3 балла – выполнено, но в качестве не уверен, 4 балла – выполнено качественно, 5 баллов – имеется положительное заключение независимого эксперта. Для оценки уровня имеющихся знаний у разработчика система баллов принимает следующий вид: 1 означает не знаком или мало знаю, 2 – в объеме теоретических знаний, 3 – знаю теорию и практические

примеры применения, 4 – знаю теорию и самостоятельно выполняю, 5 – знаю теорию, выполняю и могу консультировать.

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i$$

где: $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

В результате можно сделать вывод, что перспективность разработки научного проекта и уровень имеющихся знаний у разработчика находятся на одном уровне и имеют среднюю перспективность.

5.1.5 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

В качестве метода коммерциализации выбирается торговля патентными лицензиями и инжиниринг. Торговля патентными лицензиями подразумевает передачу третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе и тем самым будут получены средства для продолжения дальнейших научных исследований. Выбор данного метода коммерциализации будет способствовать успешному продвижению разработки на той стадии, на которой находится научный проект. Также в качестве метода коммерциализации выбран инжиниринг, в связи с тем что данный метод предполагает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной, именуемой консультантом, другой стороне, именуемой заказчиком, комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, строительством и вводом объекта в эксплуатацию, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и даже сбыта продукции.

5.2 Инициация проекта

5.2.1 Цели и результат проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать, и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта.

Информация о заинтересованных сторонах проекта, которые активно участвуют в проект или интересы которых могут быть затронуты в результате завершения проекта, представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
НИ ТПУ	Удовлетворение потребностей страны в высококвалифицированных специалистов
Разработчик проекта (магистрант)	Разработка простой и экспрессной методики определения содержания хлорорганических соединений в нефти и исследование аналитических свойств прозрачной полимерной матрицы из полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля, модифицированной комплексом ртути(II) с дифенилкарбазоном
НГДП и НПП	Создание оптических химических сенсоров для постоянного контроля содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах

В приложении Б, таблица Б.5 представлена информация о иерархии целей проекта и критериях достижения целей.

5.2.2 Организационная структура проекта

Следующим шагом является определение следующих вопросов: кто будет входить в рабочую группу данного проекта, определить роль каждого участника в данном проекте, а также прописать функции, выполняемые

каждым из участников и их трудозатраты. Данная информация представлена в таблице 13.

Таблица 13 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час.
1	Рыжакина Т.Г., ТПУ, ОСГН, доцент, к.э.н.	Эксперт проекта	Консультирование по выполнению раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение», координация деятельности, определение задач, контроль выполнения.	600
2	Ильина Анжелика Михайловна, ТПУ, ОХИ, магистрант	Исполнитель по проекту	Анализ литературных данных, разработка простой и экспрессной методики определения содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах и её апробация	1600
ИТОГО				2200

5.2.3 Ограничения и допущения проекта

Ограничения проекта – это все факторы, которые могут послужить ограничением степени свободы участников команды проекта, а также «границы проекта» - параметры проекта или его продукта, которые не будут реализованных в рамках данного проекта (табл. 14).

Таблица 14 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения
1. Бюджет проекта	1000000 рублей
2. Источник финансирования	НИТПУ
3. Сроки проекта	01.09.2019-31.05.2021
3.1 Фактическая дата утверждения плана управления проектом	15.09.2019
3.2 Плановая дата завершения проекта	31.05.2021

5.3 Планирование управления научно-техническим проектом

5.3.1 Иерархическая структура работ проекта

Группа процессов планирования состоит из процессов, осуществляемых для определения общего содержания работ, уточнения целей и разработки последовательности действий, требуемых для достижения данных целей.

План управления научным проектом должен включать в себя следующие элементы:

- иерархическая структура работ проекта;
- контрольные события проекта;
- план проекта;
- бюджет научного исследования.

Иерархическая структура работ (ИСР) – детализация укрупненной структуры работ. В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. В приложении Б, на рисунке Б.1 представлен шаблон иерархической структуры данной магистерской работы.

5.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта построены календарный и сетевой графики проекта. Календарный план проекта представлен в таблице 15.

Таблица 15 – Календарный план проекта

Код раб.	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО исполн.)
1	Утверждение темы магистерской диссертации	7	01.09.19	07.09.19	Рыжакина Т.Г., Ильина А.М.
2	Согласование плана работ	7	08.09.19	15.09.19	Рыжакина Т.Г., Ильина А.М.
3	Литературный обзор	138	16.09.19	31.01.20	Ильина А.М.
4	Обработка полученных данных и обсуждение результатов	292	01.02.20	20.12.20	Ильина А.М.
5	Написание отчета	162	21.12.20	31.05.21	Ильина А.М.
ИТОГО:		606			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ (приложение Б, таблица Б.6).

5.4 Бюджет научного исследования

В процессе формирования бюджета, планируемые затраты группируются по статьям, представленным в приложении Б, таблица Б.7.

Для учета затрат на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, производится расчет стоимости материальных затрат по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты представлены в приложении Б, таблица Б.8.

Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ

Далее описаны все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по конкретной теме и занесены в таблицу 16.

Таблица 16 – Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.	Общая стоимость оборудования, руб.
1	Спектрофотометр Evolution 220	1	335150	335150
2	Орбитальный шейкер лабораторный SK-O330-Pro	1	22700	39340
ИТОГО				374490

Расчет основной заработной платы

Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

Где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата

Основная заработная плата (Z_{OCH}) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{OCH} = Z_{дн} \cdot T_{раб},$$

где Z_{OCH} – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.;

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_M \cdot M}{F_D},$$

где: Z_M – 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_D – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

Таблица 17 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Лаборант
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней		
- выходные дни	99	99
- праздничные дни	14	14
Потери рабочего времени		
- отпуск	24	24
- невыходы по болезни	10	10
Действительный годовой фонд рабочего времени	218	218

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_M = Z_о \cdot (k_{IP} + k_D) \cdot k_P,$$

где: $Z_о$ – базовый оклад, руб.;

$k_{ПР}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

$k_{Д}$ – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

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

Основная заработная плата руководителя (от ТПУ) рассчитывается на основании отраслевой оплаты труда. Отраслевая система оплаты труда в ТПУ предполагает следующий состав заработной платы:

1) оклад – определяется предприятием. В ТПУ оклады распределены в соответствии с занимаемыми должностями, например, ассистент, ст. преподаватель, доцент, профессор. Базовый оклад $Z_б$ определяется исходя из размеров окладов, определенных штатным расписанием предприятия.

2) стимулирующие выплаты – устанавливаются руководителем подразделений за эффективный труд, выполнение дополнительных обязанностей и т.д.

3) иные выплаты; районный коэффициент.

Расчёт основной заработной платы приведён в таблице 18.

Таблица 18 – Расчёт основной заработной платы

Исполнители	$Z_б$, руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_м$, руб.	$Z_{дн}$, руб.	$T_{раб.}$ раб. дн.	$Z_{осн.}$, руб.
Руководитель	20400	1.00	0.014	1.30	26891.28	1381.57	218	301182.34
Магистрант	2500	-	-	1.30	3250.00	166.97	218	36400.00

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн}$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты;

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.+

В таблице 19 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 19 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Магистрант
Основная зарплата, руб.	301182.34	36400
Дополнительная зарплата, руб.	30118.23	3640
Итого по статье $C_{зп}$, руб.	331300.57	40040

Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб.} = k_{внеб.} (Z_{осн} + Z_{доп.}) = 0,302 \cdot (301182,34 + 30118,23) = 100053 \text{ руб.}$$

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

Накладные расходы

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{накл} = k_{накл} (Z_{осн} + Z_{доп.}),$$

где: $k_{накл}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{накл} = 0,3 \cdot (301182,34 + 30118,23) = 99390 \text{ руб.}$$

Формирование бюджета затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции (табл. 20).

Таблица 20 – Величины затрат научно-исследовательской работы по статьям

Затраты по статьям						
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Дополнительная заработная плата	Накладные расходы	Отчисления на социальные нужды	Итого плановая себестоимость
41111	374490	337582.34	33758.23	99390	100053	986384.71
45000	374490	550000	55000	165000	166100	1355590
42000	1000000	300000	30000	90000	90600	1552600

Организационная структура проекта

В практике используется несколько базовых вариантов организационных структур: функциональная, проектная, матричная (табл. 21). Для научного проекта выбираем проектную организационную структуру.

Таблица 21 – Организационная структура проекта

Критерии выбора	Функциональная	Матричная	Проектная
Степень неопределенности условий реализации проекта	Низкая	Высокая	Высокая
Технология проекта	Стандартная	Сложная	Новая
Сложность проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимозависимость между отдельными частями проекта	Низкая	Средняя	Высокая
Критичность фактора времени (обязательства по срокам завершения работ)	Низкая	Средняя	Высокая
Взаимосвязь и взаимозависимость проекта от организаций более высокого уровня	Высокая	Средняя	Низкая

План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражающий требования к коммуникациям со стороны участников проекта представлен в таблице 22.

Таблица 22 – План управления коммуникациями

№ п/п	Какая информация передается	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передает информацию
1	Статус проекта	Руководитель проекта	Представителю заказчика	Ежеквартально (первая декада квартала)
2	Информация о текущем состоянии научного проекта	Участники проекта	Исполнителю проекта	Еженедельно (пятница)
3	Еженедельный отчет и информация о проведенных внештатных работах	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану производства

5.5 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности

5.5.1 Оценка абсолютной эффективности исследования

В основе проектного подхода к инвестиционной деятельности предприятия лежит принцип денежных потоков (cashflow). Особенностью является его прогнозный и долгосрочный характер, поэтому в применяемом подходе к анализу учитываются фактор времени и фактор риска. Для оценки общей экономической эффективности используются следующие основные показатели:

- чистая текущая стоимость (NPV);
- индекс доходности (PI);
- внутренняя ставка доходности (IRR);
- срок окупаемости (DPP).

5.5.2 Чистая текущая стоимость (NPV)

Чистая текущая стоимость (NPV) – это показатель экономической эффективности инвестиционного проекта, который рассчитывается путём дисконтирования (приведения к текущей стоимости, т.е. на момент инвестирования) ожидаемых денежных потоков (как доходов, так и расходов).

Расчёт NPV осуществляется по следующей формуле:

$$NPV = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+i)^t} - I_0$$

где: $ЧДП_{опt}$ – чистые денежные поступления от операционной деятельности;

I_0 – разовые инвестиции, осуществляемые в нулевом году;

t – номер шага расчета ($t= 0, 1, 2 \dots n$)

n – горизонт расчета;

i – ставка дисконтирования (желаемый уровень доходности инвестируемых средств).

Расчёт NPV позволяет судить о целесообразности инвестирования денежных средств. Если $NPV > 0$, то проект оказывается эффективным.

Расчет чистой текущей стоимости представлен в приложении Б, таблица Б.9. При расчете рентабельность проекта составляла 10 %, амортизационное отчисления 10 %.

Коэффициент дисконтирования рассчитан по формуле:

$$КД = \frac{1}{(1+i)^t},$$

где: i – ставка дисконтирования, 10 %;

t – шаг расчета.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 1576814,9 рублей, что позволяет судить об его эффективности.

5.5.3 Индекс доходности (PI)

Индекс доходности (PI) – показатель эффективности инвестиции, представляющий собой отношение дисконтированных доходов к размеру инвестиционного капитала. Данный показатель позволяет определить инвестиционную эффективность вложений в данный проект. Индекс доходности рассчитывается по формуле:

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_t}{(1+i)^t} / I_0$$

где: ЧДД - чистый денежный поток, млн. руб.;

I_0 – начальный инвестиционный капитал, млн. руб.

Таким образом PI для данного проекта составляет:

$$PI = \frac{2563199,6}{986384,7} = 2,60$$

Так как $PI=2,60 > 1$, следовательно, проект эффективен

5.5.4 Внутренняя ставка доходности (IRR)

Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или IRR . Формальное определение «внутренней ставки доходности» заключается в том, что это та ставка дисконтирования, при которой суммы дисконтированных притоков денежных средств равны сумме дисконтированных оттоков или $NPV=0$. По разности между IRR и ставкой дисконтирования i можно судить о запасе экономической прочности инвестиционного проекта. Чем ближе IRR к ставке дисконтирования i , тем больше риск от инвестирования в данный проект.

$$\sum_{t=1}^n \frac{ЧДП_{опt}}{(1+IRR)^t} = \sum_{t=0}^n \frac{I_t}{(1+IRR)^t}$$

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость представлена в приложении Б, таблица Б.10 и на рисунке Б.2. Из таблицы и графика следует, что по мере роста ставки дисконтирования чистая текущая стоимость уменьшается, становясь отрицательной. Значение ставки, при которой NPV обращается в нуль, носит название «внутренней ставки доходности» или «внутренней нормы прибыли». Из графика получаем, что IRR составляет 0,71.

Запас экономической прочности проекта: $71\% - 20\% = 51\%$.

5.5.5 Дисконтированный срок окупаемости

Как отмечалось ранее, одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени.

Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости. То есть это время, за которое денежные средства должны совершить оборот. Наиболее приемлемым методом установления дисконтированного срока окупаемости является расчет кумулятивного (нарастающим итогом) денежного потока (табл. 23).

Таблица 23 – Дисконтированный срок окупаемости

№	Наименование показателя	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Дисконтированный чистый денежный поток ($i=0,10$), руб.	-986384,7	735231,4	668098,1	607435,4	552434,6
2	То же нарастающим итогом, руб.	-986384,7	-251153,3	416944,8	1024380,3	1576814,9
3	Дисконтированный срок окупаемости	$PP_{диск} = 1 + 251153,3 / 668098,1 = 1,36$ года				

5.5.6 Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Интегральный показатель финансовой эффективности научного исследования получают в ходе оценки бюджета затрат трех (или более) вариантов исполнения научного исследования. Для этого наибольший интегральный показатель реализации технической задачи принимается за базу расчета (как знаменатель), с которым соотносятся финансовые значения по всем вариантам исполнения.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется по следующей формуле:

$$I_{финр}^{исп.i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}}$$

где: $I_{финр}^{исп.i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

$$I_{\phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{986384,71}{1552600} = 0,64$$

$$I_{\phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1355590}{1552600} = 0,87$$

$$I_{\phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1552600}{1552600} = 1,0$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное увеличение бюджета затрат разработки в разгах (значение больше единицы), либо соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разгах (значение меньше единицы, но больше нуля).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить по следующей формуле:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i$$

где: I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности приведен в приложении Б, в форме таблицы (табл. Б.11).

$$I_m^p = 5 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 5 \times 0,15 + 5 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 1 \times 0,15 = 4,25$$

$$I_1^A = 4 \times 0,1 + 3 \times 0,15 + 4 \times 0,15 + 4 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 2 \times 0,15 = 3,8$$

$$I_2^A = 3 \times 0,1 + 4 \times 0,15 + 3 \times 0,15 + 2 \times 0,20 + 5 \times 0,25 + 3 \times 0,15 = 3,45$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,25}{0,64} = 6,69,$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{3,8}{0,87} = 4,35,$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,45}{1,0} = 3,45,$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта определяется по формуле:

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{6,69}{4,35} = 1,54$$

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{6,69}{3,45} = 1,94$$

где: \mathcal{E}_{cp} – сравнительная эффективность проекта;

$I_{финр}^p$ – интегральный показатель разработки;

$I_{финр}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Сравнительная эффективность разработки по сравнению с аналогами представлена в таблице 24.

Таблица 24 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	1,0	0,87	0,64
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,25	3,8	3,45
3	Интегральный показатель эффективности	6,69	4,35	3,45
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,94		1,54

Вывод по разделу: Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

Проведя анализ показателей эффективности инвестиций, получили чистую текущую стоимость (NPV) – 1576814,9 руб. Таким образом, инвестиционный проект считается выгодным, NPV является положительной. Срок окупаемости проекта (PP) составил 1,36 года. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,71, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполнено неравенство $IRR > i$. Индекс доходности (PI) – 2,60; что больше единицы, следовательно, данная инвестиция приемлема.

Глава 6. Социальная ответственность

В настоящее время известно, что одной из главных причин коррозии и засорения нефтепромыслового оборудования и трубопроводов является наличие хлорорганических соединений в нефти. В связи с этим, сущностью выпускной квалификационной работы является разработка простого и надежного спектрофотометрического и визуального метода определения хлорорганических соединений - оптического сенсорного материала на основе полиметилметакрилатной матрицы.

Выполнение выпускной квалификационной работы осуществляется в лаборатории оптических сенсоров (лаборатория оптодов), аудитория 126, 19 корпус, НИ ТПУ.

Объектом исследования является полимерная матрица, которая синтезирована на основе метилметакрилата (ММА) (I), полиэтиленгликоля (II), метакрилата кальция ((МА)2Са) (III), трифторацетата калия (ТФАК) (IV). Матрица модифицирована хромогенными к хлоридам реагентами.

Оборудование, необходимое для осуществления работы: спектрофотометр, персональный компьютер, лабораторный шейкер, формы для полимеризации, материальное обеспечение лаборатории оптических сенсоров ТПУ.

Химическая лаборатория расположена в помещении с комбинированным освещением, оборудована системами отопления, водоснабжения, вентиляции и канализацией. Данное помещение лаборатории обеспечено первичными средствами пожаротушения и оборудовано средствами автоматической пожарной сигнализации.

6.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

На производстве и в лаборатории необходимо следовать требованиям ТК РФ [52].

Работа в химической лаборатории связана с контактом с опасными и вредными веществами. Выполнение выпускной квалификационной работы по заявленной ранее теме, предполагает взаимодействие со следующими вредными/опасными веществами: полиметилметакрилат (оргстекло), ПЭГ, нитрат ртути, некоторые растворители. Для устранения и контроля воздействия вредных веществ государством разработаны нормативные документы, способствующие сохранению здоровья человека.

Рабочее время, отпуск, компенсации. В силу ст. 92 ТК РФ работникам, занятым на работах с вредными или опасными условиями труда, работодатель обязан установить сокращенное рабочее время – не более 36 часов в неделю. Кроме того, ст. 94 ТК РФ установлена максимально допустимая продолжительность ежедневной работы (смены) для работников, занятых на вредных и опасных работах, которая не должна превышать:

- при 36-часовой рабочей неделе – 8 часов;
- при 30-часовой рабочей неделе и менее – 6 часов.

По общему правилу, указанному в ст. 146 ТК РФ оплата труда в особых условиях должна производиться в повышенном размере.

Обеспечение работников СИЗ. На основании ст. 212 ТК РФ работодатель обязан обеспечить (прошедших обязательную сертификацию) средствами индивидуальной и коллективной защиты работников. Работники, которые заняты на работах с вредными или опасными условиями труда, имеют право на обеспечение средствами индивидуальной и коллективной защиты согласно требованиям охраны труда, за счет средств работодателя (ст. 219 ТК РФ). В данную категорию входят изолирующие костюмы, специальная одежда, средства защиты ног, рук, головы, лица, глаз, органов дыхания, слуха, средства защиты от падения с высоты, а также защитные дерматологические средства и др. [53].

Смывающие и обезвреживающие средства. Работа во вредных условиях труда связана также с сильным загрязнением, поэтому работодатель обязан обеспечить работников смывающими и обезвреживающими средствами. Нормы

выдачи таких средств утверждены соответствующим нормативным документом [54]. Эти средства (очищающие средства в виде твердого туалетного мыла или жидких моющих средств (гель для рук, гель для тела и волос, жидкое туалетное мыло и другие) выдаются один раз в месяц в соответствующем количестве в зависимости от вида выполняемых работ и производственных факторов.

Молоко и лечебно-профилактическое питание. Работодатель обязан обеспечить работникам, занятыми на работах с вредными условиями труда, бесплатную выдачу молока или других равноценных пищевых продуктов (ст. 222 [55]). В нормативном документе [55] указан перечень вредных производственных факторов, при воздействии которых рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов. Данным документом установлены также нормы и условия выдачи молока. Так как выполнение выпускной квалификационной работы предполагает работу с соединениями ртути, то согласно [55] работникам полагается норма бесплатной выдачи молока, которая составляет 0,5 литра за смену независимо от продолжительности смены. Замена молока равноценными пищевыми продуктами допускается с согласия работника и с учетом мнения первичной профсоюзной организации.

Досрочная пенсия. В связи с работой с особо вредными условиями труда сохраняется право на досрочное назначение трудовой пенсии [56].

Кроме того, существуют требования к правильному расположению и компоновке рабочей зоны исследователя для создания комфортной рабочей среды. Так, согласно [57,58]:

1. конструкция рабочего места и взаимное расположение всех его элементов (сиденье, органы управления, средства отображения информации и т.д.) должны соответствовать антропометрическим, физиологическим и психологическим требованиям, а также характеру работы;

2. рабочее место должно быть организовано в соответствии с требованиями стандартов, технических условий и (или) методических указаний по безопасности труда;

3. конструкцией рабочего места должно быть обеспечено выполнение трудовых операций в пределах зоны досягаемости моторного поля и др.

В [59] установлены общие эргономические требования к производственному оборудованию, применяемому во всех отраслях народного хозяйства. Согласно этим требованиям, конструкция производственного оборудования должна обеспечивать возможность удобства выполнения трудовых действий с применением средств индивидуальной защиты; оптимальное распределение функций между человеком и производственным оборудованием с целью обеспечения безопасности, ограничения тяжести и напряженности труда, а также обеспечения высокой эффективности функционирования системы "человек - производственное оборудование". Конструкция всех элементов производственного оборудования, с которыми человек в процессе трудовой деятельности осуществляет непосредственный контакт, должна соответствовать его антропометрическим свойствам.

6.2. Производственная безопасность

Производственная безопасность сводится к защите человека и окружающей среды от негативного влияния производства. Основная цель производственной безопасности заключается в сведении к минимуму возможности поражения человека на рабочем месте.

При разработке и эксплуатации матрицы, модифицированной чувствительными к хлоридам реагентами, в процессе непосредственного проведения исследования, выявлены следующие возможные вредные и опасные факторы (табл. 25) [60].

Таблица 25 - Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этапы работ			Нормативные документы
	Разра- ботка	Изготов- ление	Эксплу -атация	
1.Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении	+	+	+	СанПиН 2.2.4.548–96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений. [...]
2. Превышение уровня шума	+	+	-	СН 2.2.4/2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. [...]
3. Отсутствие или недостаток естественного света	+	+	+	СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03 Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий
4.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	+	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* (с Изменением N 1) [...]
5. Повышенное значение напряжений в электрической цепи	+	+	+	ГОСТ 12.1.038-82. ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые значения напряжений прикосновения и токов [...]
6. Возможность взрыва	+	+	+	ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования.

6.2.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть при эксплуатации объекта исследования

Сырье для получения ПММА представляет собой его мономер – метилметакрилат (ММА). Метилметакрилат может оказывать угнетающее действие на центральную нервную систему, печень, почки; обуславливает аллергические реакции, раздражение глаз, кожи, носа, горла; вызывает сильную головную боль, тошноту, дерматит у рабочих, контактировавших с данным мономером.

По степени воздействия на организм метилметакрилат отнесен к третьему классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Метилметакрилат может вызывать

острое профессиональное отравление и хроническую профессиональную интоксикацию. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров метилметакрилата в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м³.

Все работы, связанные с производством и переработкой метилметакрилата, проводят в производственных помещениях с общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией. Сотрудники, работающие с метилметакрилатом, должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты, такими как фильтрующий противогаз марки БКФ, перчатки, халат, очки защитные. При возникновении пожара необходимо использовать огнетушители ОП-5, ОВП-100, кошму, песок, асбестовое полотно. Метилметакрилат, разлитый на твердый грунт, следует засыпать песком.

6.2.2 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть на рабочем месте при проведении исследований

Метеорологические факторы, как каждый в отдельности, так и в различных сочетаниях, оказывает огромное влияние на функциональную деятельность человека, его самочувствие и здоровье. Метеорологические условия производственной среды зависят от физического состояния воздушной среды и характеризуются такими метеорологическими элементами как: температура, влажность и скорость движения воздуха, а также тепловым излучением от нагретых поверхностей оборудования. Совокупность этих факторов, характерных для данного производственного участка, называется производственным микроклиматом. Длительное воздействие на человека неблагоприятных метеорологических условий резко ухудшает его самочувствие, снижает производительность труда и приводит к заболеваниям. Влажность воздуха оказывает значительное влияние на терморегуляцию и состояние слизистых оболочек организма человека.

В соответствие с санитарными нормами ГОСТ 12.1.005–88 температура воздуха в лаборатории: в холодный и переходный периоды – 16-22 °С; в теплый период – 18-25 °С. Влажность воздуха составляет 40-60 %, скорость движения

воздуха 0,1-0,4 м/с. Летом помещения проветриваются с помощью вентиляторов и включение приточно-вытяжной вентиляции. В зимнее время воздух помещения нагревают водяным отоплением, приточно-вытяжная вентиляция оборудована дополнительными нагревательными элементами на приток воздуха.

Видимый свет обеспечивает зрительное восприятие окружающей среды, влияет на тонус центральной и периферической нервной системы, работоспособность и самочувствие человека. Недостаточное освещение рабочего места затрудняет длительную работу, вызывает повышенное утомление и способствует развитию близорукости. Излишне яркий свет снижает зрительные функции, приводит к перевозбуждению нервной системы, уменьшает работоспособность, нарушает механизм сумеречного зрения. Воздействие чрезмерной яркости может вызывать фотоожоги глаз и кожи.

Источниками электрической опасности являются: оголенные части проводов или отсутствие изоляции, отсутствие заземления, замыкания, статическое напряжение. Электробезопасность должна обеспечиваться в любых возможных нормальных и аварийных эксплуатационных ситуациях.

6.2.3. Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.

Отклонение показателей микроклимата в закрытом помещении.

Требования к параметрам микроклимата на рабочих местах всех видов производственных помещений установлены [61] (таблица 26).

Оптимальные микроклиматические условия установлены по критериям оптимального теплового и функционального состояния человека. Они обеспечивают общее и локальное ощущение теплового комфорта в течение 8-часовой рабочей смены при минимальном напряжении механизмов терморегуляции, не вызывают отклонений в состоянии здоровья, создают предпосылки для высокого уровня работоспособности и являются предпочтительными на рабочих местах.

Таблица 26 - Оптимальные и допустимые величины показателей микроклимата на рабочих местах производственных помещений

Оптимальные значения характеристик микроклимата				
Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	22 – 24	21 – 25	40 – 60	0,1
Теплый	23 – 25	22 – 26	40 – 60	0,1
Допустимые значения характеристик микроклимата				
Период года	Температура воздуха, °С	Температура поверхностей, °С	Относительная влажность воздуха, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный	20 – 25	19 – 26	15 – 75	0,1
Теплый	21 – 28	20 – 29	15 – 75	0,1 – 0,2

Недостаточная освещенность рабочей зоны. Производственное освещение представляет собой важный фактор в деятельности предприятия. Освещение делится на искусственное, естественное и комбинированное.

Искусственное освещение применяется в помещениях без естественного освещения или в темное время суток. По конструктивному исполнению оно подразделяется на общее (равномерное или локализованное) и комбинированное. Одно местное освещение в производственных помещениях не допускается. Выбор искусственных источников света производят в зависимости от характера зрительной работы и цветоразличению [62].

Согласно [63] искусственное освещение в помещениях эксплуатации ВДТ и ПЭВМ должно осуществляться системой общего равномерного освещения. Освещенность на поверхности стола в зоне размещения рабочего документа должна быть 300-500 лк. Допускается установка светильников местного освещения для подсветки документов. Местное освещение не должно создавать бликов на поверхности экрана и увеличивать освещенность экрана более 300 лк.

Для искусственного освещения следует использовать энергоэкономичные источники света, отдавая предпочтение при равной мощности источникам света с наибольшей световой отдачей и сроком службы. Применение ламп накаливания общего назначения для освещения ограничивается Федеральным

законом от 23 ноября 2009 года N 261-ФЗ. С 01 января 2011 года не допускается применение для освещения ламп накаливания общего назначения мощностью 100 Вт и более.

Повышенное значение напряжений в электрической цепи. Данная химическая лаборатория попадает под класс помещений с особой опасностью, поскольку всё электрооборудование является потенциально электроопасным. Особая опасность обусловлена возможностью воздействия на электрооборудование химически активных сред.

Источниками такой опасности в лаборатории могут быть: технические весы, сушильный шкаф, муфельная печь, электрические плитки, лампа вспомогательного местного освещения и др.

Электробезопасность в научно-исследовательской лаборатории соблюдалась в соответствии с [64]. Питание электроприборов лаборатории осуществлялось от щита с разделительными трансформаторами, подсоединенного к электрическому вводу через защитно-отключающее устройство. В электроустановках напряжением от 110 до 750 кВ выполнено защитное заземление.

Возможность взрыва. В исследовательской лаборатории в ходе проведения работ применялись горючие вещества (ММА, ПБ). При взаимодействии указанных веществ с воздухом может возникать опасность образования горючих взрывоопасных смесей, что влечет за собой возможность взрыва и пожара.

Для обеспечения пожарной безопасности в лаборатории приняты данные меры предосторожности [65,66]:

- 1) наличие пожарной сигнализации;
- 2) поддержание в исправном состоянии электропроводки, технологического оборудования, измерительных электроприборов, приточно-вытяжной вентиляции;
- 3) пожарный инвентарь (порошковые огнетушители ОП-5, ящики с просеянным песком, ведра, асбестовое полотно).

В соответствии с нормативными требованиями, лаборатория оснащена порошковыми и углекислотными (ОУ–10) огнетушителями.

Перечень пожароопасных веществ, используемых при работе, представлен в таблице 27. Рабочий стол и вытяжной шкаф, предназначенные для работы с пожаро- и взрывоопасными веществами, должны быть покрыты несгораемым материалом (для работы с кислотами, щелочами и другими химически активными веществами - материалами, стойкими к их воздействию).

Таблица 27 - Характеристика взрыво- и пожароопасных веществ

Наименование	Т. всп., °С	Т. воспл., °С	Т. самовоспл., °С	Характеристика опасности	Средства пожаротушения
ММА	10	20	440	- Горючий материал. Пары тяжелее воздуха и могут распространяться по полу. - Образует взрывчатые смеси с воздухом при температуре окружающей среды. Взрывоопасная концентрация его в воздухе составляет 1,47÷12,5 % об.	Углекислый газ (СО ₂), пена, сухой порошок
ПБ (сухая)	106—108 (разложение со вспышкой)	-	144	- Горючее вещество. Поддерживает горение из-за выделения кислорода. - Избегать ударов и трения. - В случае возгорания возможно образование вредных газообразных продуктов. - Бурно реагирует со многими орг. и неорг. кислотами, спиртами и аминами.	Углекислый газ (СО ₂), пена, сухой порошок, вода
ПЭГ	154	162	340	- Возможна термодеструкция. - Образующиеся продукты: оксиды углерода. - Отравление оксидами углерода вызывает головную боль, головокружение.	Углекислый газ (СО ₂), (огнетушитель углекислотный ОУ-5), вода.

6.2.4. Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора

Расчет параметров шума

Фактические параметры уровня шума: источниками шумового воздействия на рабочем месте в лаборатории оптодов являются:

1) Телефонный аппарат ТЕЛТА-214-01 (уровень звукового давления при работе составляет 51дБ);

2) Клавиатура Genius KB-06X black PS/2, (уровень звукового давления при наборе текста - 31 дБ);

3) Системный блок в котором источниками шума являются:

- кулер процессора (ZALMAN (CNPS9500A LED) (RTL) Socket 775/478/754/939/AM2 (Speed contr, 18-27.5 дБ, 1350-2600 об/м);

- вентилятор блока питания (вентилятор Cooler Master Hyper TX3 (RR-910-НТХ3-GR), 24.3 дБ);

- жесткий диск SATA-3 500Gb Seagate 7200 Barracuda 7200.12 (уровень шума простоя – 26 дБа, уровень шума работы – 27 дБа).

Таким образом, на рабочем месте имеется 5 основных источников шумового воздействия. Для простоты расчетов будем считать, что телефонный аппарат ТЕЛТА-214-01 в режиме работы на протяжении всего рабочего дня.

Для перевода к эквивалентному уровню звука от уровня звукового давления для промышленной частоты в 1000 Гц воспользуемся тем, что численное значение эквивалентного уровня звука на 5 больше чем уровень звукового давления. Предельно допустимые уровни звукового давления, уровни звука и эквивалентные уровни звука для основных наиболее типичных видов трудовой деятельности и рабочих мест содержатся в СН 2.2.4_2.1.8.562-96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки. Следовательно, получим следующие характеристики:

- кулер процессора – 22 дБа;

- вентилятор блока питания – 29,3 дБа;

- жесткий диск – 32 дБа;

- телефонный аппарат ТЕЛТА-214-01 при работе 56 дБа;

- клавиатура уровень 36 дБа;

Уровень шума, возникающий от нескольких некогерентных источников, работающих одновременно, подсчитывается на основании принципа энергетического суммирования излучений отдельных источников:

$$L_{\text{сум}} = 10 \lg \sum_{i=1}^n 10^{0,1L_i}$$

Где $L_{\text{сум}}$ - суммарный уровень звукового давления от всех источников шума (дБа);

L_i - уровень звукового давления i -го источника шума (дБ);

n - количество источников звукового давления.

$L_{\text{сум}} = 10 \lg (102.2 + 102.93 + 103.2 + 105.6 + 103.6) = 10 \lg 404625,94 = 10 * 5,607 = 56,07$ дБа.

$L_{\text{сум}}$ – действующее (фактическое) значение мощности источника опасности α_1 . Действующее (фактическое) значение времени опасного воздействия $\phi_2 = 8$ - с учётом обеденного перерыва (ч).

Согласно [67] уровень шума на рабочем месте для нашего класса работ (высококвалифицированная работа, требующая сосредоточенности, измерительные и аналитические работы в лаборатории) не должен превышать 60дБа. Сравним действующие и допустимые значения параметров источника опасности:

$$\alpha_1 = 56,07 \text{ (дБа)} < \alpha_{1d} = 60 \text{ дБа}$$

$$\phi_1 = 8 \text{ (ч)} = \phi_{1d} = 8 \text{ (ч)}$$

Вычислим общий показатель безопасности для данного источника опасности:

$$b_1 = 1/2 \left(\frac{60-56,07}{60} + \frac{8-8}{8} \right) = 0,04$$

Показатель безопасности источника положителен, следовательно, источник находится в безопасном состоянии.

6.3. Экологическая безопасность

Изготовление полимерных матриц и их модификацию проводят в лаборатории оптодов. Так как изготовление полимерных матриц в лаборатории

не предполагает промышленных масштабов, природоохранные проблемы, которые могут возникнуть при реализации проекта, минимальны. Рассмотрим некоторые из них.

При изготовлении полимерных матриц возможны выбросы твердых частиц, в частности мелких фракций полимера ПММА в процессе сушки, в атмосферу, литосферу, гидросферу. В виду возможных выбросов, рекомендуются следующие меры по снижению выбросов твердых частиц: установка электростатических пылеуловителей, мешочных фильтров или мокрых скрубберов; поддержание чистоты и порядка в лаборатории, влажная уборка.

В процессе полимеризации акриловой мономерной эмульсии, ввиду очень резкого, едкого всепроникающего запаха всех акриловых мономеров, использования растворителей в процессе работы, возможно загрязнение атмосферы, летучими органическими соединениями. Для предотвращения выбросов необходимо быть внимательным и аккуратным, следовать правилам техники безопасности для предотвращения проливов и утечек. В случае неработоспособности вытяжной вентиляции, проведение экспериментальных работ в помещении не допускается.

При работе в лаборатории образуются специфические отходы химических веществ, преимущественно в виде различных сливов, стоков и остатки химических реактивов (например мономер – метилметакрилат, соли ртути, использованные растворители) не подлежащие дальнейшему использованию (данный вид отхода (по ФККО: лабораторные отходы и остатки химикалиев; код – 593000000000 [68]) согласно современной классификации отходов производства и потребления представляет повышенную опасность, как для здоровья человека, так и для окружающей природной среды). Известно несколько способов утилизации лабораторных отходов и остатков химикалиев: сжигание; высокотемпературная обработка с доступом и без доступа кислорода; захоронение; безотходная переработка (превращение в добавку для производства цемента).

Данная лаборатория является практически безотходной, поэтому отработанные реактивы и ядовитые вещества, остатки веществ после анализа сливаются в специальную посуду и отправляются на регенерацию или уничтожение. Пластины из ПММА после использования хранятся для дальнейшей переработки.

6.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Чрезвычайная ситуация — это состояние, при котором в результате возникновения источника ЧС на объекте, определенной территории или акватории нарушаются нормальные условия жизни и деятельности людей, возникает угроза их жизни и здоровью, наносится ущерб имуществу населения, народному хозяйству и природной среде.

К чрезвычайным ситуациям в лаборатории можно отнести пожары, взрывы, выбросы химически опасных веществ. Согласно [69] химическая лаборатория университета относится к категории В. Основными источниками возникновения пожара и взрыва в химической лаборатории могут быть:

- неисправные электроприборы
- неисправная электропроводка
- возгорание ЛВЖ либо ГЖ
- курение в неположенном месте
- работа с открытым огнем либо использование приборов с открытыми источниками накаливания

В случае возникновения пожара в здании автоматически срабатывают датчики, и звуковая система оповещает всех сотрудников о немедленной эвакуации из здания. В помещении лаборатории находится огнетушитель, а на этаже - пожарный рукав.

Таким образом, при разработке раздела «Социальная ответственность» были рассмотрены вопросы соблюдения прав персонала на труд, выполнения требований к безопасности и гигиене труда, к промышленной безопасности, охране окружающей среды и ресурсосбережению. В результате работы, можно

сделать вывод о том, что лаборатория оптодов ТПУ отвечает требованиям санитарных норм и правилам безопасности. Рабочие зоны лаборатории оборудованы согласно требованиям нормативно-правовой документации. Выявлены опасные и вредные факторы, которые могут возникать при проведении исследований в лаборатории, а также мероприятия по снижению уровней их воздействия на работника. Рассмотрен комплекс мер, способствующий обеспечению экологической безопасности при работе в лаборатории, а также рассмотрены наиболее распространенные чрезвычайные ситуации и причины их возникновения.

Заключение

1. Предложен способ включения наночастиц серебра в полиметакрилатную матрицу. Метод отличается малыми затратами времени, которые составляют 20-25 минут и основан на методике термического восстановления ионов серебра до частиц Ag^0 при $T=140-150\text{ }^\circ\text{C}$. Ионы серебра предварительно сорбируются из водного раствора нитрата серебра с концентрацией от 20 мг/дм^3 . Доказано, что наночастицы серебра в ПММ сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу, проявляющимся в виде полосы поглощения при $\lambda=420\text{ нм}$. Созданный с помощью описанного выше способа вариант сенсора апробирован на модельных водно-нефтяных эмульсиях и при определении Cl^- в нефти и смеси пластовой воды и нефти месторождения Тобеарал (Атырауская область, Казахстан), диапазон определяемых содержаний составил $0,03-25,0\text{ мг/дм}^3$, предел обнаружения – $0,01\text{ мг/дм}^3$.

2. Методом твердофазной спектрофотометрии установлено, что происходит разрушение иммобилизованного в ПММ комплекса Hg(II) с дифенилкарбазоном под действием хлорид-ионов в интервале значений $\text{pH}=2,5-3,5$; которое сопровождается уменьшением оптической плотности в максимуме полосы поглощения $\lambda=550\text{ нм}$. Установлено, что после иммобилизации в ПММ комплекс ДФК- Hg(II) сохраняет свои оптические и аналитические свойства. Максимумы поглощения реагентов и образующих комплексов Hg(II) с дифенилкарбазоном в ПММ и в растворе совпадают. Этот вариант сенсора может быть использован для определения хлоридов в поверхностных, буровых или пластовых водах, но не обладает достаточной чувствительностью для определения ХОС в нефтепродуктах и сырой нефти.

Список публикаций

1. «Цветометрические характеристики полиметилметакрилатной матрицы при модифицировании индикаторами хлорорганических веществ» // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (г. Томск, 21–24 сентября 2020 г.) / Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета. – 2020. – 690 с. – ISBN 978-5-4387-0949-7.

2. Saranchina N.V. Smartphone-based colorimetric determination of fluoride anions using polymethacrylate optode / N.V. Saranchina, Y.G. Slizhov, Y.M. Vodova, N.S. Murzakasymova, A.M. Ilyina, N.A. Gavrilenko, M.A. Gavrilenko // Talanta, 226. – 2021. – DOI: 10.1016/j.talanta.2021.122103.

Список используемых источников

1. Prince Kumar Baranwal. Electrochemical investigation on effect of sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) and ammonium chloride (NH_4Cl) on carbon steel corrosion j mater res technol / Prince Kumar Baranwal, Prasanna Venkatesh Rajaraman // The Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8(1). – P. 1366-1378. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.05.029.
2. Toba K. Corrosion of carbon steel and alloys in concentrated ammonium chloride solutions / K. Toba, M. Ueyama, K. Kawano, J. Sakai // Corrosion. – 2012. – Vol. 68. – P. 1049–1056. – DOI: 10.5006/0587.
3. Алексеев, О.В. Распределение соединений хлора в технологических потоках при получении кокса / О.В. Алексеев, Ф.М. Хуторянский // Химия и технология топлив и масел. – 2000. – №1. – С. 19-20.
4. Хуторянский, Ф.М. Хлорорганические соединения в нефти / Ф.М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2002. – №3. – С. 6-7.
5. Хуторянский, Ф.М. ХОС. Распределение по фракциям и способы удаления из нефти на стадии ее подготовки к переработки / Ф.М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2002. – №4. – С. 9-13.
6. Левченко, Д.Н. Необходимость удаления из нефти коррозионно-агрессивных солей / Д.Н. Левченко // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – №6. – С. 43-44.
7. Варшавский, О.М. ХОС. Как решают проблему в ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» / О.М. Варшавский, Ф.М. Хуторянский // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2003. – №2. – С. 16-18.
8. Азарова, С.Н. Скважины лечим – НПЗ калечим. Проблема “хлора” остается актуальной / С.Н. Азарова // Нефтегазовая вертикаль. – 2002. – № 8. – С. 14-16.

9. Wu F. Study on the divided-wall electric desalting technology for suizhong crude oil / F. Wu, H. Li // *Desalination* 307. – 2012. – P. 20-25. – DOI: 10.1016 / j.desal.2012.07.023.

10. Левченко Д.Н. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях / Д.Н. Левченко, Н.В. Бергштейн, Н.М. Николаева. – М.: Химия, 1985. – 168 с.

11. Исследование методов удаления хлорорганических соединений из нефти /О.С. Татьяна, Ф.Р. Губайдулин, С.Н. Судыкин [и др.]. // Сборник научных трудов ТатНИПИнефть. ПАО «Татнефть». – М.: Нефтяное хозяйство, 2016. – Вып. 84. – С. 233-237. – DOI: 10.24887/0028-2448-2020-8-103-105.

12. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия: дата введения 2001-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/566325164> (дата обращения: 20.01.2020). – Текст: электронный.

13. Левченко Д.М. и др. Эмульсии нефти с водой и способы их разрушения / Д.М. Левченко, Н.В. Бергштейн, А.Д. Худякова. – М.: Химия, 1987. – 200 с.

14. Патент № 2125647 Российская Федерация, МПК Е 21 В 43/22. Состав для добычи нефти и способ его приготовления: № 97105229/03: заявл. 01.04.1997: опубл. 27.01.1999 / Позднышев Г.Н., Манырин В.Н., Манырин В.Н. [и др.]; заявитель и патентообладатель Позднышев Г.Н.

15. Приказ Министерства энергетики РФ от 18.10.2001 г. № 294 "О запрещении применения хлорорганических реагентов в процессе добычи нефти". – URL: <https://docs.cntd.ru/document/901800209> (дата обращения 15.05.2020). – Текст: электронный.

16. Приказ Министерства энергетики Российской Федерации от 05.05.2012 г. № 228 "О признании утратившими силу актов Минтопэнерго России и Минэнерго России". – URL: <http://base.garant.ru/70378398> (дата обращения 02.04.2020). – Текст: электронный.

17. Forse'n O. Corrosion resistance of different materials in dilute ammonium chloride-bearing environments / O. Forse'n, J. Aromaа, M. Tavi // Corrosion Science. – 1993. – Vol. 35(1-4). – P. 297–301. – DOI: 10.1016/0010-938X(93)90161-9.

18. Максимова Е.Н. Геохимия нефти и нефтяных месторождений / Е.Н. Максимова – М.: Наука, 1962. – 242 с.

19. Uusitalo, M.A. Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine containing environments / M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mantyla // Wear. – 2002. – Vol. 252 (7-8). – P. 586-594. – DOI: 10.1016/S0043-1648(02)00014-5.

20. Хуторянский, Ф.М. Современные реагенты для химико-технологической защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования установок первичной переработки нефти / Ф.М. Хуторянский, Л.Н. Орлов, А.Г. Михалев [и др.]. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2001. – №1. – С. 13-19.

21. Патент № 2605601 Российская Федерация, МПК C10G 33/00 (2006.01), C10G 53/02 (2006.01). Способ снижения содержания органических хлоридов в нефти: № 2016100673/04: заявл. 11.01.16: опубл. 27.12.16, Бюл. № 36 / Татьяна О.С., Судыкин С.Н., Губайдуллин Ф.Р. [и др.]; заявитель и патентообладатель ПАО «Татнефть» им. В.Д. Шашина.

22. Патент № 2221837 Российская Федерация, МПК C10G 59/02. Способ переработки на установках риформинга бензиновых фракций, содержащих хлорорганические соединения: № 2002116460/04: заявл. 18.06.2002: опубл. 20.01.2004 / Томин В.П., Микишев В.А., Ёлшин А.И. [и др.]; патентообладатель ОАО «Ангарская нефтехимическая компания».

23. ГОСТ 21534-76. Нефть. Методы определения содержания хлористых солей: дата введения 1977-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200007600> (дата обращения: 07.02.2020). – Текст: электронный.

24. ГОСТ Р 52247-2004. Нефть. Методы определения хлорорганических соединений: дата введения 2005-01-01. – URL:

<https://docs.cntd.ru/document/1200036301> (дата обращения: 15.02.2020). – Текст: электронный.

25. ASTM Д 4929. Стандартные методы испытания для определения содержания органических хлоридов в сырой нефти: дата введения 2012.07.01. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293735/4293735832.htm> (дата обращения: 20.03.2020). – Текст: электронный.

26. ГОСТ 33342. Нефть. Методы определения органического хлора: дата введения 2017.01.01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200124105> (дата обращения: 12.03.2020). – Текст: электронный.

27. Технический регламент Евразийского экономического союза «О безопасности нефти, подготовленной к транспортировке и (или) использованию (ТР ЕАЭС 045/2017)»: принят 26.12.2017. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/556173489> (дата обращения: 07.05.2020). – Текст: электронный.

28. ГОСТ Р 57033-2016. Национальный стандарт Российской Федерации. Нефтепродукты жидкие. Определение следовых количеств хлоридов, фторидов и бромидов методом ионной хроматографии со сжиганием образца (СИС): дата введения 2017.07.01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200138638> (дата обращения: 01.04.2020). – Текст: электронный.

29. Астахов, А. Анализ нефтепродуктов с помощью хроматографических методов / А. Астахов // Аналитика. – 2013. – №10. – Т.3. – С. 48-53.

30. Хроматографический метод определения хлорорганических соединений в нефти / Е.В. Подлеснова, А.А. Ботин, А.А. Дмитриева [и др.]. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2019. – Т. 19, № 5. – С. 581-587. – DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/1173.

31. Емельянова, Ю. В. Спектроскопические методы анализа в аналитической химии : практикум / Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Е. С. Буянова; Мин-во образования и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 88 с. – ISBN 978-5-7996-2154-4.

32. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В.Н. Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 540 с. – ISBN 978-5-7882-0866-4.
33. Mohr, G.J. Polymers for optical sensors. In: Baldini F., Chester A., Homola J., Martellucci S. (eds) Optical Chemical Sensors. NATO Science Series II: Mathematics. Physics and Chemistry. Springer, Dordrecht. – 2006. – Vol. 224. – P. 297-321. – DOI: 10.1007/1-4020-4611-1_1534.
34. Collision, M.M. Chemical Sensor / M. M. Collision, A. R. Howells // Analytical Chemistry. – 2000. – Vol. 39. – P. 600-618. – DOI: 10.1021/ac990908b.
35. Chen, J. Optical Molecularly Imprinted Polymer Sensors / J. Chen, M. Brazier, S. Yan, A. Prahl // Proceedings of the Oregon Academy of Science. – 2003. – Vol. 39. – 37 p.
36. McDonagh, C. Optical Chemical Sensors / C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108, no. 2. – P. 400-422. – DOI: 10.1021 / cr068102g.
37. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы и их применение / Э.И. Шепурев // Свойства и применение оптич. и прозрачных полимеров: мат. науч.-техн. конф. – Л, 1984. – С. 4-11.
38. Торбин, И.Д. Оптические детали из полимеров. / И.Д. Торбин, Ю.Ф. Даминов // Оптико-механич. промышленность. – 1974. – № 10. – С. 72-79.
39. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы / Э.И. Шепурев. – Л.: ЛДНТП, 1987. – 20 с.
40. Гудимов, М.М. Органическое стекло / М.М. Гудимов, Б.В. Перов. – М.: Химия, 1981. - 216 с.
41. Дебский, В. Полиметилметакрилат /В. Дебский; пер. с польск. – М.: Химия, 1972. – 152 с.
42. Гавриленко, Н.А. Оптический сенсор для определения аскорбиновой кислоты / Н.А. Гавриленко, Г.М. Мокроусов // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 9. – С. 967-970.

43. Николаев А.Ф. Технология пластических масс / А.Ф. Николаев – Ленинград: Изд-во Химия, 1977. – 368 с.
44. Gavrilenko, N.A. Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis / N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Muravyov // in: Proceedings of the XX IMEKO World Congress, Busan, South Korea. – 2012. – P. 2075–2078. – DOI: 10.1016/j.measurement.2013.11.027
45. Саввин, С.Б. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей / С.Б. Саввин, В.В. Кузнецов, С.В. Шереметьев [и др.] // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2008. – т. LII, № 2. – С. 7-16. – DOI: 10.1021/ac403040a.
46. Eggin, B.R. Chemical Sensors and Biosensors / Eggin B. R. – New York: John Wiley & Sons Inc., 2002. – 300 p. – ISBN: 978-0-471-89914-3.
47. Narayanaswamy, R. Optical sensors. Industrial: Environmental and Diagnostic applications / R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (Eds.) – Berlin, New York: Springer, 2004. – 421 p. – ISBN: 354040886X.
48. Запорожец О.А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. – 1997. – Т.66, №7. – С. 637–646. – DOI: 10.1070/RC1997v066n07ABEH000296.
49. Основы аналитической химии. Учеб для студ. учреждений высш. проф. образования. В 2 т. Т. 1 / [Т.А.Большова и др.] ; под ред. Ю.А.Золотова. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с. – ISBN 978-5-7695-9124-2.
50. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред / В.Г. Амелин // Журн. аналит. химии. – 2000. – Т.55, №9. – С. 902-932.
51. Бабко А.К. Фотометрический анализ Методы определения неметаллов / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. – М.: Мир, 1974. – 360 с.
52. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 № 197-ФЗ (ред. от 30.04.2021) (с изм. и доп., вступ. в силу с 01.05.2021). – URL:

http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34683/ (дата обращения 25.04.2021). – Текст: электронный.

53. Приказ Минздравсоцразвития РФ от 11.08.2011 № 906н "Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам химических производств, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением" – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_119269/ (дата обращения 15.05.2021). – Текст: электронный.

54. Приказ Минздравсоцразвития России от 17.12.2010 № 1122н (ред. от 23.11.2017) "Об утверждении типовых норм бесплатной выдачи работникам смывающих и (или) обезвреживающих средств и стандарта безопасности труда "Обеспечение работников смывающими и (или) обезвреживающими средствами" (Зарегистрировано в Минюсте России 22.04.2011 № 20562). – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_113458/ (дата обращения 13.04.2021). – Текст: электронный.

55. Приказ Минздравсоцразвития России от 16.02.2009 № 45н (ред. от 20.02.2014) "Об утверждении норм и условий бесплатной выдачи работникам, занятым на работах с вредными условиями труда, молока или других равноценных пищевых продуктов, Порядка осуществления компенсационной выплаты в размере, эквивалентном стоимости молока или других равноценных пищевых продуктов, и Перечня вредных производственных факторов, при воздействии которых в профилактических целях рекомендуется употребление молока или других равноценных пищевых продуктов" (Зарегистрировано в Минюсте России 20.04.2009 № 13795). – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_87094/ (дата обращения 28.04.2021). – Текст: электронный.

56. Российская Федерация. Законы. О трудовых пенсиях в Российской Федерации. Федеральный закон № 173-ФЗ: [Принят Государственной думой 30

ноября 2001 года] (ред. от 28.12.2013). – Москва, 2001. – 96 с. – ISBN 978-5-699-73384-2. – Текст : непосредственный.

57. ГОСТ 12.2.032-78. ССБТ. Рабочее место при выполнении работ сидя. Общие эргономические требования: дата введения 1979-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200003913> (дата обращения: 24.04.2021). – Текст: электронный.

58. ГОСТ 12.2.033-78. ССБТ. Рабочее место при выполнении работ стоя. Общие эргономические требования: дата введения 1979-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200005187> (дата обращения: 25.04.2021). – Текст: электронный.

59. ГОСТ 12.2.049-80. ССБТ. Оборудование производственное. Общие эргономические требования: дата введения 1982-01-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200234> (дата обращения: 27.04.2021). – Текст: электронный.

60. ГОСТ 12.0.003-2015. ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы. Классификация: Дата введения 2017-03-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200136071> (дата обращения: 20.04.2021). – Текст: электронный.

61. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: Санитарные правила и нормы (СанПиН 2.2.4.548-96). Утверждены и введены в действие Постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 1 октября 1996 г, № 21. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 2001. – 20 с. – ISBN: 5-7508-0071-7. – Текст: непосредственный.

62. Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы: Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы (СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03). Утверждены и введены в действие постановлением Главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 03.06.03 № 118. – М: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2003. – 54 с. – ISBN: 5-7508-0425-9. – Текст: непосредственный.

63. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий: Санитарные правила и нормы (СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278-03). Утверждены главным государственным санитарным врачом Российской Федерации 6 апреля 2003 г. Дата введения: 15 июня 2003 г. – М: Изд-во ДЕАН, 2003. – 48 с. – ISBN: 5-93630-317-9. – Текст: непосредственный.

64. ГОСТ 12.1.019-79. ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты: дата введения 1980-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200302> (дата обращения: 07.05.2021). – Текст: электронный.

65. ГОСТ 12.1.004-91. ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования: дата введения 1992-07-01. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/9051953> (дата обращения: 28.04.2021). – Текст: электронный.

66. ГОСТ 12.1.010-76. ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования: дата введения 1978-01-01. URL: <https://docs.cntd.ru/document/5200270> (дата обращения: 30.04.2021). – Текст: электронный.

67. Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории жилой застройки: Санитарные нормы (СН 2.2.4/2.1.8.562-96). Утверждены и введены в действие постановлением Госкомсанэпиднадзора России от 31.10.96 № 36. – М.: Информационно-издательский центр Минздрава России, 1997. – 11 с. – ISBN: 978-5-973080-19-8. – Текст: непосредственный.

68. Российская Федерация. Законы. Об отходах производства и потребления. Федеральный закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ: [Принят Государственной думой 22 мая 1998 года] (ред. от 25.11.2013). – Москва, 2016. – 36 с. – ISBN: 978-5-4374-0815-5. – Текст: непосредственный.

69. Российская Федерация. Законы. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. Федеральный закон от 22.07.2008 № 123-ФЗ (последняя редакция): [Принят Государственной думой 4 июля 2008 года]. – Москва, 2010. – 104 с. – ISBN: 978-5-370-02017-9. – Текст: непосредственный.

Приложение А
(Справочное)

**Determination of Chloride Anions and Organochlorine Compounds in
Crude Oil and Oil Products**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ91	Ильина Анжелика Михайловна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор	Гавриленко М.А.	д.х.н		

Консультант-лингвист отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Утятина Я.В.			

INTRODUCTION

The composition of petroleum refineries feedstock has undergone significant changes over the past decades. Such changes are associated with the feedstock base expansion, mainly by involvement unconventional oil reserves. As a result, the volume of undesirable fractions and contaminants has increased. One of the most harmful impurities are organochlorine compounds (OC). These chemical compounds tend to form deposits, and may form hydrochloric acid via hydrolysis in the presence of water and hydrogen. The significant organochlorine content in the petroleum feedstock is the severe problem faced by our country and relevant since the early 2000-s. Abnormally high corrosive activity and large ammonium chloride deposits in the catalytic reforming preliminary hydrotreating units was recorded at many refineries [1, 2]. It was found, that the processing equipment hydrogen chloride corrosion rate exceeds permissible values (2-4 mm/y). The cause was eventually determined to be the presence of volatile organochlorine compounds in the feedstock [3-8]. These compounds induced by chemicals used to enhance oil recovery and for a variety of other purposes during crude oil production.

Chlorine occurs in crude oil mostly as inorganic chloride salts, and in trace amounts (1 to 200 ppm) as organochlorine compounds, including volatile ones [9]. The chloride salts concentration relatively easy decreases by standard oil treatment techniques to 3-5 mg/dm³ [10]. However, OC are water-insoluble and cannot be removed with inorganic chlorides by electrical desalting. At the moment, there are no sufficiently effective technological solutions to neutralize organochlorine compounds in production conditions, despite the existing developments in this direction [11]. The industrial equipment protection against organochlorine compounds harmful effects is still acute problem on petroleum industry scale.

Currently, there is no OC content limitation, but it is subject to mandatory determination in the fraction with final boiling point up to 204 °C (naphtha), according to GOST R 51858-2002 «Crude petroleum. General specifications» [12]. The end boiling point of 204 °C is obtained by converting and rounding American

standard value of 400 K. As described above, such control is necessary due to direct correlation between corrosion rate and organochlorine compounds content. The development and implementation of OC content and fraction distribution determination methods for crude oil processing is a sophisticated problem due to the complex hydrocarbon composition of oil and the extremely low OC content.

1. Determination of Chloride Anions and Organochlorine Compounds in Crude Oil and Oil Products

At the present time, the processing equipment corrosion rate is evaluating mainly by inorganic chlorides content. At the refinery, electrical desalting units (EDU) are used to remove chloride salts from oil. Crude oil is washed by fresh water with demulsifier and mixed. After mixing emulsion is heated to 80-120 °C and fed to the electric dehydrators. There, the emulsion breaks by temperature, demulsifier and a high-intensity electric field (2.5-3.0 kV/cm), so the water is separated from oil and removed. Consequently, the chloride salts content in oil after EDU is 10-40 mg/dm³ [10, 13]. Organochlorine compounds contained in oil are water-insoluble. Therefore, they cannot be removed by electric desalting units. The most common light organochlorine compounds found in crude oil and oil products: dichloroethane, chloroform, carbon tetrachloride, α -chlorotoluene, dichloromethane, tetrachlorethylene, trichloroethane, 1,1,1,2-tetrachloroethane, 1-chloropropane, trichlorethylene.

Process chemicals containing volatile OCs began to be used extensively in Russian Federation at oil fields in the spring of 2001. Among them, an oil recovery enhancement reactant, described in patent RU №. 2125647 [14]. The reactant is a microemulsion, which contains from 15 to 25 % chloroform or carbon tetrachloride as a solvent. Once in oil, organochlorine compounds began to flow in large quantities to refineries throughout the country. Significant concentrations of trichlorethylene, carbon tetrachloride, and 1,1,1,2-tetrachloroethane were found, according to the Angarsk refinery feedstock samples analysis in 2001-2002 [3]. During distillation these substances were accumulated in the gasoline fraction, and then they were hydrogenated to HCl in the hydrotreating process. Organochlorines can also be formed by hydrochloric acid treatments (HAT) of equipment and pipelines, as a result of the interaction of some oil components with hydrochloric acid. In addition to the above, other synthetic OC are also used in oil production, about which there is a lot of information [4, 8]. The OCs harmful effect on production and refining equipment was revealed some time after the start of the volatile organochlorines active usage.

This fact was directly confirmed by the significantly increased number of accidents and equipment shutdowns at oil refineries and oilfields. In response to these events, the Ministry of Energy of the Russian Federation in October 2001 issued order №. 294 "Prohibition of the use of organochlorine reagents in the oil extraction process". But on May 5, 2012 the order was cancelled [15, 16]. There was a well-known accident in the spring of 2019. A huge volume of OC entered the main oil pipeline on Russia and Belarus border. The accident recalls even more attention to the organochlorine content determination problem.

In oil refining, under high temperatures, OC often decompose to lighter organochlorine substances. The substances get into various fractions during oil distillation. In order to remove sulfur compounds, refined products are subjected to hydrotreating – the process of chemical conversion under hydrogen influence at high pressure and temperature in reforming and hydrotreating reactors. In this case, the chlorine or chloride-ion contained in organochlorine compounds is combined with hydrogen, and hydrochloric acid is formed. Corrosive destruction of equipment and pipelines occurs, due to strong oxidizing properties acid. The corrosion process is accompanied by the hydrogen evolution and the formation of salts - chlorides. There are significant quantities of nitrogen compounds presented in oil. Ammonia is formed by nitrogen interaction with water. In its turn, hydrogen chloride reacts with ammonia, and a powdery substance – ammonium chloride is formed (Fig. 1, 2).

It is reported that in the oil industry, corrosion caused by ammonium chloride (NH_4Cl) is one of the main causes of equipment and pipeline failures [1, 2]. Ammonium chloride deposition can cause serious problems due to clogging and contamination of process equipment, heat exchangers, column trays, etc. It also increases steel corrosion rates [17].



Figure 1 - Deposits in the feed heat exchanger T-201 of the LCh-24/7 unit, caused by the presence of chlorine-containing impurities in the unit feedstock



Figure 2 - Deposits in the feed heat exchanger T-1/1 of the L-35/11 unit

The presence of hydrogen sulfide with hydrogen chloride greatly enhances the corrosive effect of these substances. According to the authors [13], a hundredfold increase in the hydrogen sulfide corrosion rate was recorded in hydrogen chloride containing environment. In addition, Cl and chloride-ions are catalyst poisons for hydrotreating and reforming catalysts. These poisons adversely affect the effectiveness and performance of these processes, and can lead to equipment breakdowns or whole unit failure.

A significant part of OC is associated with heteroatomic compounds and is concentrated in asphaltenes. Their content is about 10 times higher than in the crude

oil. Native organic chlorine content of asphaltenes, extracted from the various oil samples [18]:

- 1) Arlanskoye field – 0.1-0.135 % (1000-1350 ppm);
- 2) Romashkino field (PJSC TATNEFT) – 0.1-0.135 % (1000-1350 ppm);
- 3) Samotlor field – 0.07 % (700 ppm).

Cases of light OC high concentrations detection are also known in foreign oil refining practice. The remarkable example took place in United States where these substances were found in the feedstock at a number of refineries in the states of Texas, Oklahoma, and Kansas in the 60s [19]. Similarly to Angarsk refinery, the source of the detected light OC was the APK and AMK reactants delivered into the oil well. These compositions are used for well killing operations, as well as solvents for asphaltene and carbonate deposits in the bottomhole zone. It is known about the use at oil fields a drilling fluid containing as a weighting agent fluorotrichloromethane (freon II). In addition to the chlorine-containing reactants mentioned above it is assumed to use oligoorganoethylchlorine siloxane – the product of tertiary amine and benzyl condensation. Many other similar substances containing chlorine are presented on the oilfield chemistry market [20]. The use of reactants containing organochlorides should be completely prohibited at all stages of oil production and refining, in view of the aforementioned problems caused by OC and the impossibility of removing them from refinery feedstock by traditional EDU technology.

In some cases, to reduce the OC content, oil treated with an alkali solution [1, 2]. Another solution that serves to solve this problem is the gasoline fraction extraction [21]. However, the effectiveness of these methods is highly controversial. Truly effective technologies for the organochlorine compounds removal and technological equipment protection against the negative effects caused by these compounds are currently not implemented in industrial production [22].

In [23] a method for the inorganic chloride salts content controlling is described. It's based on the metal chlorides extraction (mainly sodium, calcium and magnesium chlorides, dissolved in water), followed by titration of the aqueous

extract. This technique is widely used in analytical practice due to its simplicity and chlorides content determination without additional difficulties. There are two main aspects to solve this problem for organochlorines:

1. The oil is complex hydrocarbon mixture, and CO content is very low and is measured in parts per million (ppm);
2. The sulfur-containing organic compounds, contained in the oil, interfere with organochloride detection.

The uniform organochlorine content determination methods availability is crucial for the oil industry. In particular, to carry out acceptance operations at oil depots and acceptance transfer points.

At the moment, on a global scale, only three methods for the quantitative determination of OC in oil have the status of official standards: the Russian Federation standard GOST R 52247-2004 [24], the international standard ASTM D 4929-17 [25], and the interstate standard GOST 33342-2015 [26]. The interstate standard GOST 33342–2015 was created in 2015 on the basis of GOST R 52247–2004 and ASTM D 4929–07 (2004). It included without change methods A and B from ASTM D 4929-2007 and X-ray fluorescence method C from GOST R 52247-2004. The implication is that today there is standard method of OC in oil determination [24], based on extraction of the fraction with end point of 204 °C, with subsequent total organochlorine content determination by one of the followed ways: reduction reaction by sodium biphenyl with potentiometric titration; incineration with micro coulometric titration; X-ray fluorescence analysis.

In the Russian Federation, the OC in oil content is currently regulated on the basis of two documents:

1. GOST 31378-2009 and GOST R 51858-2002 of the same name “Crude petroleum. General specifications”, under which the organic chlorides content in the oil fraction, boiling up to 204 °C, should not exceed 10 mg/kg.
2. Eurasian Economic Union Technical Regulations «On the safety of oil prepared for transportation and (or) use (TR EAEU 045/2017)», under which the

organochlorine mass content in the fraction, boiling up 204 °C, is set at the level 6 mg/kg.

1.1. Potentiometric Titration

This organochlorine compounds in oil determination method is established by GOST R 52247 - 2014 [24]. The method detection limit for OC is 1 µg/g of organically bound chlorine.

The method is based on naphtha extraction, followed by organochlorine compounds determination. The OC content in oil is estimated by OC content in naphtha. After extraction hydrogen sulphide is removed by washing the sample with alkali, to eliminate any influence on OC determination result. If there is no hydrogen sulfide in the sample, water flushing is performed to remove inorganic chlorides. Then, the naphtha is weighed. Next, the sample is transferred into a separating funnel filled with sodium biphenyl in a toluene medium. The reagent is a chemical compound of sodium and biphenyl in ethylene glycol dimethyl ether, which converts organically bound halogens into inorganic halides, while metallic sodium is converted into an organometallic compound. Excess reagent is decomposed by acidifying the mixture and the phases are separated. The aqueous phase is evaporated to 25-30 cm³, acetone is added and potentiometric titration is carried out.

Potentiometric titration is carried out with a reference 0,01 mol/dm³ silver nitrate solution, using a system of glass and silver-silver chloride electrodes. If automatic titrator is available a 5 cm³ microburet is used. If the titration is carried out with a manually pH-meter, a 5 cm³ microburet with readability up to second decimal place is used. In manual titration, the endpoint is determined by plotting titration curves, showing the dependence of the measured potential on the silver nitrate solution volume used. For an automatic titrator, the end point is determined by middle inflection point of the titration curve.

The mass content of OC in the naphtha is calculated by multiplying the naphtha yield value by the OC content in this fraction.

Inorganic chlorides, sulfur compounds and salts of haloid acids, contained in naphtha, produce a positive titration signal, thereby having a negative impact on the method precision. Potentiometric titration provides a good level of measurement consistency. However, the analyzer must be well-trained to use this method, due to equipment sensitivity to impurities. At the same time, a laboratory must be seriously equipped with a naphtha extractor, glassware for naphtha samples treating, a complete potentiometric titrator, an electric device for applying a silver chloride coating to silver electrodes, and sodium biphenyl – an expensive short shelf life reduction reaction reagent. The analysis of one sample in accordance with this technique is laborious and takes about two hours.

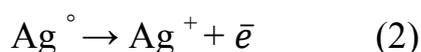
1.2. Microcoulometric Titration

The microcoulometric titration method for organochlorine compounds in oil determination is established by GOST R 52247 - 2014 [24]. A mandatory step is pre-sample handling. The step involves naphtha fraction extraction and washing with water or alkali to remove hydrogen sulfide and inorganic chlorides. The mobile phase is a carrier gas containing 80 % oxygen and about 20 % inert gas. The naphtha sample is injected into the carrier gas stream. It passes through a furnace inside a special tube, where the sample is incinerated at a temperature of about 800 °C. As a result, the organochlorine decomposes to form inorganic chlorides and oxychlorides. The obtained compounds are put in contact with silver ions in a titration cell. After that, the silver ions, reacted with chlorine-containing compounds, is reduced by means of microcoulometric titration. The total chlorine content of a sample is determined from the total current required for silver ions reduction.

When chloride enters the titration cell, the following reaction occurs:



The consumed silver ion is generated coulometrically as follows:



The silver microequivalents are proportional to the chlorine ion microequivalents of the sample entering titration cell. As in potentiometric titration

the salts of hydrohalic acids HBr and HI adversely affect the measurement results. They also give a positive titration signal, but the oxyhalides HOBr and HOI are not precipitated by silver. Since the oxyhalides are not involved in the titration cell reaction, the detection sensitivity is reduced by about 50 %.

This method is applicable only if the total mass content of sulfur in the sample exceeds the mass fraction of chlorine no more than 10,000 times. Like potentiometric titration, microcoulometric titration is intended for the analysis of straight-run fractions with end boiling point of 204 °C. As a result, it is not possible to establish the organochlorine compounds distribution over the entire fractional composition of the analyzed oil sample. For organochlorine compounds with high chlorine atoms content in the molecule, such as carbon tetrachloride, the determination accuracy is very low. Nevertheless, the indisputable advantages of this method are the rapidity and low cost of consumable reagents. The analysis of one sample takes 3-5 minutes in condition of predetermined calibration. One of the method weaknesses is use of hazardous reagents – concentrated sulphuric and acetic acids. Another disadvantage is the constant need of carrier gas for coulometric titration unit. At the same time, to carry out microcoulometric titration analyzes a 24-hour laboratory operation is required, due to the need for constant heating of the pyrolysis oven, which is part of the device. The high cost of equipment from foreign manufacturers and the absence of Russian counterparts is also worth noting.

1.3. Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy

This OC determination method is established by GOST R 52247-2004 «Petroleum. Methods for determination of organic chlorides». Wavelength dispersive X-ray fluorescence vacuum spectrometer is the basic equipment to carry out analysis. The operation is based on the sequential selection of the fluorescent radiation characteristic lines of the sample under study, excited by the radiation of a sharp-focus X-ray tube, by the crystal and the registration of the intensity of these lines. Then the results recalculated to find the concentration of the corresponding elements.

Wavelength dispersive x-ray fluorescence spectroscopy analysis is carried out in 4 stages.

1. Equipment Preparation. The device is calibrated by the KO-GR control sample supplied with the spectrometer – a ceramic disk containing chlorine and other elements. Calibration on the analytical chlorine line is carried out straight after the device preparation, as well as during the calibration and analytical sample measurements. The KO-GR control sample chlorine signal intensity value, obtained as a current test result, is automatically compared with the previous test result from the database. If imprecision is more than 10 %, it is necessary to make sure that the spectrometer is in good working order.

Table 1 – Chlorine mass content measuring conditions for the control sample KO-GR, calibration and analytic samples

Element	Characteristic line wavelength, nm	Exposure, s, during testing	
		sample KO-GR	a calibration or analytic sample
Chlorine	0.4729	30	100
Bismuth	0.5120	-	100
Background	0.4830	-	50

The sample cell intended for the analysis must be pre-cleaned. For this purpose, an ultrasonic bath filled with a detergent solution is used. The sample cells are cleaned within 5-7 minutes in the bath, and then are washed with distilled water and ethanol. The cells are dried in air.

2. Preparation of calibration curves. The calibration curve of chlorine mass content in a range from 0 to 50 ppm plotted by six calibration samples (CS-1 - CS-6). The calibration samples are made of six calibration solutions (GR-1 - GR-6) with chlorine mass content of 0, 2, 5, 10, 20 and 50 ppm by weighing method from chlorobenzene solution in isooctane. The calibration samples are calibration solutions of chlorobenzene in isooctane with internal standard (bismuth reference material). The sample cells are washed twice with the prepared solution, removing the metal ring from it, before filling it with this solution. The pipette-dispenser or the pipette, used to fill the cell washed in the same way. The sample cells are filled by pipette-dispenser or a pipette until a meniscus of no more than 1 mm height appears. The cell is covered with a 5 cm long piece of polyethylene film and uniformly tight fixed with

an aluminum ring. It is important not to touch the central part of the film to evade the film pollution, which can affect the measurement results. The cell is wiped with filter paper to remove drops of the calibration sample. The filled sample cell is placed in a cell holder, which is placed in the cell compartment of the spectrometer.

3. The calibration samples measurement. The chlorine mass content analysis for each of the six calibration samples is conducted by double sequential measurement of the calibration sample at two different sample cells. Each cell is filled with a calibration sample immediately before measurement. Each sample is assigned a code number – GO-n-m, where n – calibration sample number, m – calibration sample aliquot number.

The calibration samples analysis is conducted in the order of increasing the chlorine mass content. Two different cells are filled with calibration sample GO-1 and two samples for measurements are obtained, which are assigned the codes GO-1-1 and GO-1-2. The cell holder with the control sample KO-GR and the cell holder with the measured sample GO-1-1 are installed in the cell compartment of the device; the measurement mode is switched on. At the end of the analysis, the "Measurement" mode is automatically turned off. The cell holder with the measured sample GO-1-1 is removed. The chlorine content measuring result for the GO-1-1 sample is automatically recorded on the monitor screen. Then the analysis of the sample GO-1-2 is conducted. Measurement of calibration samples GO-2 - GO-6, performed in full accordance with the measurement procedure for the calibration sample GO-1. The KO-GR control sample remains in the cell compartment throughout the experiment.

A calibration curve is plotted in the automatic mode, based on the calibration samples measurements results. The calibration curve validation shall be performed in accordance with Appendix B of GOST R 52247-2004.

4. The analytical sample measurement. To determine the OC content, the internal standard introduced to extracted and prepared naphtha sample. The internal standard is a bismuth solution in a non-polar solvent with a bismuth mass content of 5000 ppm. Immediately before the measurement, the sample is poured into two cells, covered with a film. Analysis conducted by sequentially placing the cells in the

spectrometer. The measurement results obtained for two sample cell are recorded. The result of a single test calculated as the arithmetic mean value of the measurement results obtained in succession of two cells. The chlorine mass content of organochlorine compounds in naphtha is calculated as the arithmetic mean value of two single test results.

There are no interfering factors for this method. The disadvantages of this method include low precision and high cost of equipment.

Conclusion

Currently, according to GOST R 52247-2014, there are several basic organochlorine compounds in oil determination methods. The most prominent among them are potentiometric and microcoulometric titration, wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. Each of these methods includes certain manipulations before OC determination, such as naphtha extraction, as well as the organochlorine compounds decomposition by a reagent or by sample incineration. Standardized organochlorine determination methods are rather labor-intensive and time-consuming.

In this regard, the research should be focused on the inexpensive and reliable organochlorine determination methods development. The aim of the research is to eliminate the use of unhandy and expensive equipment, hazardous reagents, and to reduce the analysis complexity. Photometric analysis is one of the most promising methods. On the basis of this technique, the following results were achieved within the framework of this work:

1. A method for silver nanoparticles incorporation in polymethyl methacrylate matrix is proposed. The method is rapid (20-25 minutes) and is based on the silver ions thermal reduction to Ag^0 particles at $T = 140-150\text{ }^\circ\text{C}$. Silver ions are preliminarily sorbed from an aqueous solution of silver nitrate at a concentration of 20 mg/dm^3 . It has been proved that silver nanoparticles in a polymethyl methacrylate matrix retain the ability to surface plasmon resonance, which manifests itself as an absorption band at $\lambda 420\text{ nm}$. The sensor, created according to the above method, was

tested on model water-oil emulsions and samples of crude oil from the Tobearal field (Kazakhstan).

2. It was established by solid-phase spectrophotometry that the Hg (II) complex with diphenylcarbazone (DPC) immobilized in PMM decomposes by chloride ions in the pH range 2.5-3.5. This is accompanied by an optical density decrease at the maximum point of the absorption band $\lambda=550$ nm. It was found that, after immobilization in PMM, the DPC-Hg (II) complex retains its optical and analytical properties. The absorption peaks of reagents and forming complexes of Hg (II) with diphenylcarbazone in PMM and in solution coincide. This version of the sensor can be used for the chlorides determination in surface and fossil waters or oil-field brines, but does not have sufficient sensitivity for the OC determination in petroleum products and crude oil.

Приложение Б (Справочное)

Таблица Б.1 – Карта сегментирования рынка услуг по разработке интернет-ресурсов

		Вид интернет-ресурса		
		Производство сенсоров для контроля содержания ХОС в нефти на НГДП	Научно-исследовательские институты	Производство сенсоров для контроля содержания ХОС в нефти на НПП
Размер	Крупные			
	Средние			
	Мелкие			



Фирма А



Фирма Б



Фирма В

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

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _Ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _Ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1. Повышение производительности труда пользователя	0,1	5	4	3	0,5	0,4	0,3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,18	5	3	4	0,6	0,4	0,4
3. Надежность	0,05	5	4	3	0,5	0,3	0,3
4. Простота эксплуатации	0,1	5	3	3	0,5	0,3	0,3
5. Качество интеллектуального интерфейса	0,09	5	3	3	0,45	0,27	0,27
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,07	5	4	3	0,35	0,28	0,25
2. Уровень проникновения на рынок	0,07	4	5	5	0,28	0,35	0,35
3. Цена	0,07	5	4	4	0,35	0,28	0,28
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	5	5	0,4	0,4	0,4

Продолжение таблицы Б.2

1	2	3	4	5	6	7	8
5. Послепродажное обслуживание	0,06	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
7. Срок выхода на рынок	0,04	5	4	4	0,2	0,16	0,16
8. Наличие сертификации разработки	0,06	4	5	4	0,24	0,3	0,24
Итого	1	62	52	47	4,79	3,77	3,49

Таблица Б.3 – Матрица SWOT-анализа

	Сильные стороны научно-исследовательского проекта: С1. Простота применения и экспрессность метода С2. Адекватность разработки С3. Относительно невысокая денежная затратность проекта	Слабые стороны научно-исследовательского проекта: Сл1. Отсутствие прототипа научной разработки Сл2. Отсутствие сертификации Сл3. Отсутствие бюджетного финансирования.
Возможности: В1. Использование простых аналитических оборудований В2. Разработка новых экспрессных и документальных методик определения содержания ХОС в нефти В3. Уменьшение значимости или достоинства конкурентных разработок	Простота применения и адекватность разработки может вызвать спрос на нее, а это в свою очередь увеличит количество спонсоров. Кроме того, унифицированность и адекватность разработки может уменьшить конкурентоспособность других разработок. Невысокая затратность проекта может привлечь больше сотрудников и исполнителей.	Инновационные инфраструктуры ТПУ могут оказать помощь в финансировании проекта.
У1. Отсутствие спроса на новые технологии У2. Значимая конкуренция У3. Несвоевременное финансовое обеспечение научного исследования со стороны государства	В силу того, что в данной разработке используются новые методы определения содержания хлорорганических соединений в нефти, это может повысить спрос и конкуренцию разработки. В силу малой затратности проекта представляется возможность вложения дополнительных денежных средств в другие услуги, такие как сертификация.	Отсутствие прототипа научной разработки говорит об отсутствии спроса на новые технологии и отсутствии конкуренции проекта. Несвоевременное финансирование научного исследования приведет к невозможности получения сертификации.

Таблица Б.4 – Оценка степени готовности проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	4	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	4	5
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	3	4
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	3
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	2	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	2	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	4
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	2	2
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	2
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	2	2
15	Проработан механизм реализации научного проекта	2	3
	ИТОГО БАЛЛОВ	37	43

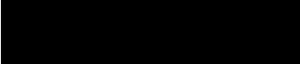
Таблица Б.5 – Цели и результат проекта

<p>Цели проекта:</p>	<p>Разработка простой и экспрессной методики определения содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах; исследование аналитических свойств прозрачной полимерной матрицы из полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля, модифицированной комплексом ртути(II) с дифенилкарбазоном</p>
<p>Ожидаемые результаты проекта:</p>	<p>Разработка простой и экспрессной методики определения содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах; исследование аналитических свойств прозрачной полимерной матрицы из полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля, модифицированной комплексом ртути(II) с дифенилкарбазоном</p>
<p>Критерии приемки результата проекта:</p>	<p>Адекватность результатов</p>
<p>Требования к результату проекта:</p>	<p>Требования:</p>
	<p>Исследовать аналитические свойства матрицы из модифицированного полиметилметакрилата после введения в нее комплекса ртути(II) с дифенилкарбазоном</p>
	<p>Исследовать процесс сорбции дифенилкарбазона и ртути(II) в объем матрицы, определение факторов влияющих на переход молекул из раствора в объем матрицы и взаимодействие с индикаторными веществами с образованием окрашенных ассоциатов</p>
<p>Разработка методики определения содержания хлорорганических соединений в нефти и нефтепродуктах и её апробация</p>	



Рисунок Б.1 – Иерархическая структура магистерской диссертации

Таблица Б.6 – Календарный план график проведения НИОКР по теме «Колориметрический полимерный сенсор для определения хлорорганических соединений в нефти»

Наименование этапа	Т, дней	2019				2020								2021										
		Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май		
Утверждение темы магистерской диссертации	7																							
Согласование плана работ	7																							
Литературный обзор	138																							
Обработка полученных данных и обсуждение результатов	292																							
Написание отчета	162																							



- Ильина А.М.



- Рыжакина Т.Г., Ильина А.М

Таблица Б.7 – Группировка затрат по статьям

Вид работ	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ
Получение пластин полиметакрилатной матрицы (ПММ)	Метилметакрилат (ММА), Динитрил азобисизомаляной кислоты	Круглодонная колба, плитка с магнитной мешалкой, обратный холодильник, штатив с лапками, формы для полимеризации
Иммобилизация комплекса дифенилкарбазона с ртутью (II) в полиметакрилатную матрицу (ПМММ)	Пластины из полисетиметакрилата (ПММА)	спектрофотометр, дозатор, пробки
Перенос цветных реакций на содержащиеся хлорорганический соединения (ХОС) в нефти в полимерную матрицу	Пластины из ПММА, модифицированные комплексом дифенилкарбазона с ртутью	спектрофотометр, дозатор, пробки
Определение влияния рН среды на процесс переноса цветных реакций в полимерную матрицу	Пластины из ПММА, модифицированные комплексом дифенилкарбазона с ртутью	спектрофотометр, дозатор, пробки
Определение диапазона концентраций ХОС	Пластины из ПММА, модифицированные комплексом дифенилкарбазона с ртутью	спектрофотометр, дозатор, пробки
Определение диапазона концентраций ХОС в нефти	Пластины из ПММА, модифицированные комплексом дифенилкарбазона с ртутью	спектрофотометр, дозатор, пробки

Таблица Б.8 – Сырье, материалы и комплектующие изделия

Наименование	Кол-во	Цена за единицу с НДС, руб	Сумма, руб
1	2	3	4
Метилметакрилат (ММА)	2 л	250	500
Динитрил азобисизомаляной кислоты	0,2 кг	50000	10000
Обратный холодильник	1 шт	230	230
Двухгорлая колба на 2000 мл	1 шт	680	680
Двухгорлая колба на 1000 мл	1 шт	110	110
Переходник 14/29	1 шт	175	175

Продолжение таблицы Б.8

1	2	3	4
Термометр ртутный на 250 °С	1 шт	620	620
Штатив	2 шт	1500	3000
Колба коническая на 500 мл	1 шт	420	420
Дозатор 1-канальный 10-100 мкл	1 шт	6550	6550
Дозатор 1-канальный 100 -1000 мкл	1 шт	6550	6550
Дозатор 1-канальный 1-10 мл	1 шт	6550	6550
Плитка с магнитной мешалкой	1 шт	1500	1500
Стеклянная палочка	10 шт	2	20
Пробирки 10 мл	50 шт	2,5	125
Формы для полимеризации	3 шт	250	750
Перчатки	30 шт	25	750
Халат	1 шт	1000	1000
Всего за материалы			39530
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)			1581
Итого по статье С _м			41111

Таблица Б.9 – Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№	Наименование показателей	Шаг расчета				
		0	1	2	3	4
1	Выручка от реализации, руб.	0,0	1085023,2	1085023,2	1085023,2	1085023,2
2	Итого приток, руб.	0,0	1085023,2	1085023,2	1085023,2	1085023,2
3	Инвестиционные издержки, руб.	-986384,7	0,0	0,0	0,0	0,0
4	Операционные затраты, руб.	0,0	197276,9	197276,9	197276,9	197276,9
5	Налогооблагаемая прибыль, руб.	0,0	887746,2	887746,2	887746,2	887746,2
6	Налоги 20 %, руб.	0,0	177549,2	177549,2	177549,2	177549,2
7	Итого отток, руб.	-986384,7	374826,2	374826,2	374826,2	374826,2
8	Чистая прибыль, руб.	0,0	710197,0	710197,0	710197,0	710197,0
9	Чистый денежный поток (ЧДП), руб.	-986384,7	808835,5	808835,5	808835,5	808835,5
10	Коэффициент дисконтирования (КД)	1,0	0,909	0,826	0,751	0,683
11	Чистый дисконтированный денежный поток (ЧДД), руб.	-986384,7	735231,4	668098,1	607435,4	552434,6
12	\sum ЧДД, руб			2563199,6		
13	Итого NPV, руб.			1576814,9		

Таблица Б.10 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№	Наименование показателя	0	1	2	3	4	Сумма, руб.
1	Чистые денежные потоки, руб.	-986384,7	808835,5	808835,5	808835,5	808835,5	
2	Коэффициент дисконтирования						
	0,1	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	0,2	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	0,3	1	0,769	0,592	0,455	0,350	
	0,4	1	0,714	0,510	0,364	0,260	
	0,5	1	0,667	0,444	0,295	0,198	
	0,6	1	0,625	0,390	0,244	0,153	
	0,7	1	0,588	0,335	0,203	0,112	
	0,8	1	0,556	0,309	0,171	0,095	
	0,9	1	0,526	0,277	0,146	0,077	
	1	1	0,500	0,250	0,125	0,062	
3	Дисконтированный денежный поток, млн. руб.						
	0,1	-986384,7	735231,4	668098,1	607435,4	552434,6	1576814,9
	0,2	-986384,7	673759,9	561331,8	467506,9	389858,7	1106072,6
	0,3	-986384,7	621994,5	478830,6	368020,1	283092,4	765552,9
	0,4	-986384,7	577508,5	412506,1	294416,1	210297,2	508343,2
	0,5	-986384,7	539493,3	359122,9	238606,5	160149,4	310987,4
	0,6	-986384,7	505522,2	315445,8	197355,9	123751,8	155691,0
	0,7	-986384,7	475595,3	270959,9	164193,6	90589,6	14953,6
	0,8	-986384,7	449712,5	249930,2	138310,9	76839,4	-71591,8
	0,9	-986384,7	425447,5	224047,4	118090,0	62280,3	-156519,5
	1,0	-986384,7	404417,7	202208,9	101104,4	50147,8	-228505,9

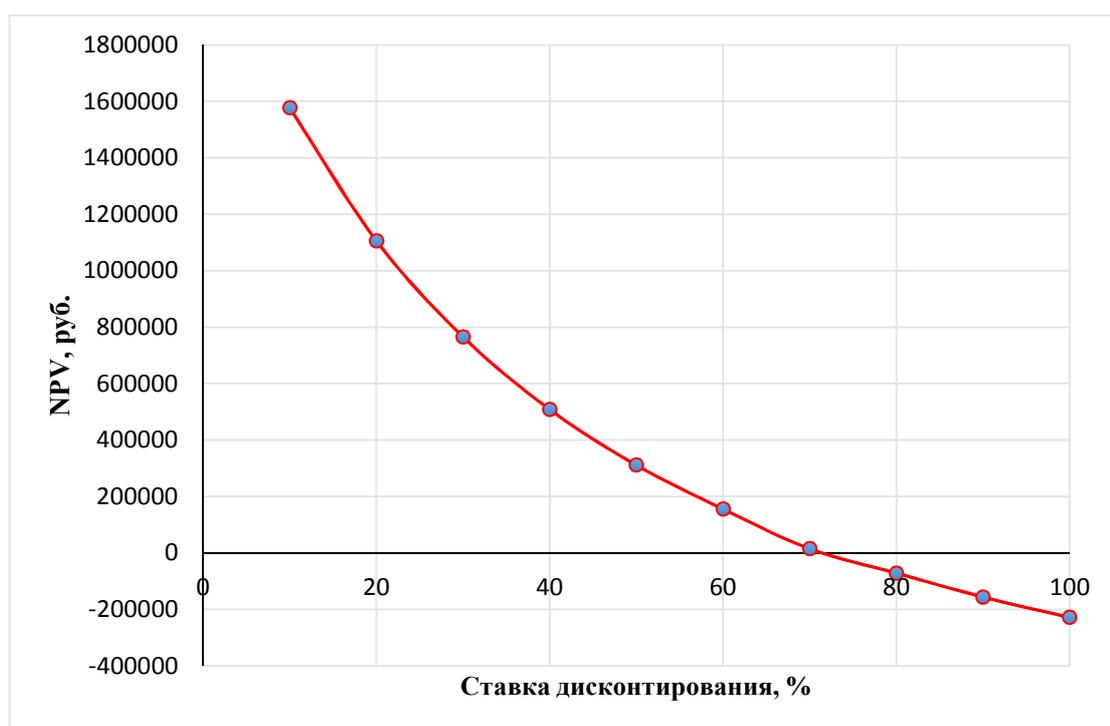


Рисунок Б.2 – Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Таблица Б.11 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

ПО Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,1	5	4	3
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,15	4	3	4
3. Помехоустойчивость	0,15	5	4	3
4. Энергосбережение	0,20	5	4	2
5. Надежность	0,25	5	5	5
6. Материалоемкость	0,15	1	2	3
Итого	1	4,25	3,8	3,45