

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  
 Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ): Химической инженерии

### МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Разработка методики выделения и идентификации карбазола и его производных в нефтях юго-востока Западной Сибири

УДК 543.544.5:547.759.32

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ, ИШПР	Дорожко Е.В.	к.х.н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Заведующий ЛГМНГ	Смирнова Н.А.	-		

### КОНСУЛЬТАНТЫ ПО РАЗДЕЛАМ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОСГН, ШБИП	Былкова Т.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ООД, ШБИП	Сечин А.А.	к.т.н.		

Консультант – лингвист

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОИЯ, ШБИП	Коротченко Т.В.	к.ф.н.		

### ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор ОХИ, ИШПР	Короткова Е.И.	д.х.н.		

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

*Планируемые результаты обучения по ООП 18.04.01 «Химическая технология»  
 профиль «Анализ и контроль в химических и фармацевтических производствах».*

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)	Требования ФГОС ВПО, критериев и/или заинтересованных сторон
<i>Профессиональные компетенции</i>		
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности	Требования ФГОС ВО (ОПК -1, 2, 3) Критерий 5 АИОР (п.1.1), CDIO(п. 1.1, 4.1, 4.3, 4.8)
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач	Требования ФГОС ВО (ПК-1, 4,18), Критерий 5 АИОР (пп.1.1,1.2), CDIO (п. 1.1, 3.2, 4.2, 4.3, 4.5, 4.6)
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии	Требования ФГОС ВО (ПК-1, 2, 4, 16 ОПК-2,3), Критерий 5 АИОР (пп.1.2), CDIO (1.2, 2.1, 4.5)
P4	Разрабатывать <i>новые</i> технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, <i>проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды</i>	Требования ФГОС ВО (ПК-4, 5, 11), Критерий 5 АИОР (п.1.3), CDIO (п.1.3, 4.4, 4.7)
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий	Требования ФГОС ВО (ПК-10, 16), Критерий 5 АИОР (п.1.4), CDIO (п. 2.2)
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, <i>выводить на рынок новые материалы</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.	Требования ФГОС ВО (ПК-6,10,12,13,14,15, ОПК-6), Критерий 5 АИОР (п.1.5) CDIO (п. 4.1, 4.7, 4.8, 3.1, 4.6)
<i>Общекультурные компетенции</i>		
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОК-1,2,3,4,6,7), Критерий 5 АИОР (пп.2.4,2.5), CDIO (п. 2.5)
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОК-7), Критерий 5 АИОР (2.6), CDIO (п. 2.4)
P9	<i>Активно</i> владеть <i>иностраным языком</i> на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.	Требования ФГОС ВО (ОК-5, ПК-20) , Критерий 5 АИОР (п.2.2), CDIO (п. 3.2, 3.3)
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, <i>демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве</i> , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.	Требования ФГОС ВО (ОК-6, 7, ПК-14) , Критерий 5 АИОР (пп.1.6, 2.3) CDIO (п. 4.7, 4.8, 3.1)

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  
 Направление подготовки: 18.04.01 Химическая технология  
 Отделение школы (НОЦ): Химической инженерии

**УТВЕРЖДАЮ:**  
 Руководитель ООП  
 \_\_\_\_\_ Короткова Е.И.  
 (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
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна

Тема работы:

Разработка методики выделения и идентификации карбазола и его производных в нефтях юго-востока Западной Сибири	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	№ 95-71/с от 05.04.2022

Срок сдачи студентом выполненной работы:	06.06.2022
--	------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<p><b>Исходные данные к работе</b></p> <p><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><b>Объект исследования:</b> - нефть юго-восточного месторождения Западной Сибири</p> <p><b>Предмет исследования:</b> - разработка методики выделения карбазола и его производных из нефтей юго-востока Западной Сибири</p>
---	---

<p><b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>  <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>Обзор и анализ литературы по теме исследования, с целью выяснения достижений мировой науки и техники в рассматриваемой области; постановка цели и задач исследования, апробация методик выделения, предложение методики выделения карбазола и его производных, обсуждение результатов выполненной работы, расчет экономической составляющей, оценка безопасности, ресурсоэффективности, ресурсосбережения исследования, заключение по работе.</p>
<p><b>Перечень графического материала</b>  <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Графическое представление полученных результатов</p>

<p><b>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</b>  <i>(с указанием разделов)</i></p>	
<p><b>Раздел</b></p>	<p><b>Консультант</b></p>
<p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p>	<p>Доцент отделения социально-гуманитарных наук Былкова Татьяна Васильевна</p>
<p>Социальная ответственность</p>	<p>Доцент отделения общетехнических дисциплин Сечин Андрей Александрович</p>
<p>Раздел на иностранном языке</p>	<p>Доцент отделения иностранных языков Коротченко Татьяна Валериевна</p>
<p><b>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</b></p>	
<p>1 Литературный обзор</p>	

<p><b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b></p>	<p>12.01.2022</p>
--	-------------------

**Задание выдал руководитель / консультант:**

Руководитель ВКР

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Доцент ОХИ</p>	<p>Дорожка Елена Владимировна</p>	<p>К.Х.Н.</p>		

Консультант

<p>Должность</p>	<p>ФИО</p>	<p>Ученая степень, звание</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>Заведующий ЛГМНГ</p>	<p>Смирнова Наталья Александровна</p>	<p>-</p>		

**Задание принял к исполнению студент:**

<p>Группа</p>	<p>ФИО</p>	<p>Подпись</p>	<p>Дата</p>
<p>2ДМ03</p>	<p>Малова Марина Анатольевна</p>		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология

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

1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	Стоимость выполняемых работ, материальных ресурсов, согласно применяемой техники и технологии, в соответствии с рыночными ценами. Оклады в соответствии с окладами сотрудников ФГАОУ ВО НИ ТПУ.
2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	районный коэффициент – 1,3;
3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	отчисления на социальные нужды – 30%.

### Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Оценка коммерческого и инновационного потенциала НТИ</i>	Провести предпроектный анализ.
2. <i>Разработка устава научно-технического проекта</i>	Представить Устав научного проекта магистерской работы.
3. <i>Планирование процесса управления НТИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	Составить план управления НТИ
4. <i>Определение ресурсной, финансовой, экономической эффективности</i>	Определить сравнительную эффективность проекта.

### Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Сегментирование рынка
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НТИ
4. Оценка ресурсной, финансовой эффективности НТИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

### Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОСГН, ШБИП	Былкова Татьяна Васильевна	к.э.н		

### Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна		

## ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

<b>Группа</b>		<b>ФИО</b>	
2ДМ03		Малова Марина Анатольевна	
<b>Школа</b>	<b>Инженерная школа природных ресурсов</b>	<b>Отделение (НОЦ)</b>	<b>Отделение химической инженерии</b>
<b>Уровень образования</b>	магистратура	<b>Направление/специальность</b>	18.04.01 Химическая технология

Тема ВКР:

**Разработка методики выделения и идентификации карбазола и его производных в нефтях юго-востока Западной Сибири**

**Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:**

<p><b>Введение</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика) и области его применения.</li> <li>– Описание рабочей зоны (рабочего места) при разработке проектного решения/при эксплуатации</li> </ul>	<p><b>Объект исследования:</b> нефти юго-востока Западной Сибири;</p> <p><b>Область применения:</b> геохимия;</p> <p><b>Рабочая зона:</b> лаборатория;</p> <p><b>Размеры помещения:</b> 8,25x6 м;</p> <p><b>Количество и наименование оборудования рабочей зоны:</b> колбонагреватель (1), роторный испаритель (1), сушильный шкаф (1), аналитические весы (1), хроматограф (1);</p> <p><b>Рабочие процессы, связанные с объектом исследования, осуществляющиеся в рабочей зоне:</b> разделение нефти на фракции методом SARA-анализа, концентрирование выделенных фракций, анализ исследуемой фракции методом ГХ-МС.</p>
--	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p><b>1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности при эксплуатации:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства;</li> <li>– организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.</li> </ul>	<p>Федеральный закон от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»</p> <p>Приказ Минтруда России от 27.11.2020 N 834н «Об утверждении Правил по охране труда при использовании отдельных видов химических веществ и материалов, при химической чистке, стирке, обеззараживании и дезактивации»;</p> <p>ПНД Ф 12.13.1-03 «Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения)»</p> <p>РД 39-0147103-354-89 «Типовое положение о лаборатории, проводящей анализы нефти при приемосдаточных операциях»;</p>
<p><b>2. Производственная безопасность при эксплуатации:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>– Анализ выявленных вредных и опасных производственных факторов;</li> </ul>	<p><b>Опасные факторы:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Химические вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм;</li> <li>2. Химические вещества, косвенно действующие на организм работающего как опасные и вредные производственные факторы</li> </ol>

<p>– Расчет уровня опасного или вредного производственного фактора.</p>	<p>физической природы действия, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п.</p> <p>3. Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека;</p> <p>4. Производственные факторы, связанные с электрическим током;</p> <p><b>Вредные факторы:</b></p> <p>1. Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения;</p> <p>2. Повышенный уровень локальной вибрации;</p> <p>3. Повышенный уровень шума;</p> <p>4. Перенапряжение зрительного анализатора.</p> <p><b>Требуемые средства коллективной и индивидуальной защиты от выявленных факторов:</b> лабораторный халат, перчатки, защитные очки.</p> <p><b>Расчёт:</b> расчет системы искусственного освещения</p>
<p><b>3. Экологическая безопасность при эксплуатации</b></p>	<p><b>Воздействие на селитебную зону:</b> отсутствует.</p> <p><b>Воздействие на литосферу:</b> твёрдые промышленные отходы.</p> <p><b>Воздействие на гидросферу:</b> отсутствует.</p> <p><b>Воздействие на атмосферу:</b> выбросы из вентиляционных систем.</p>
<p><b>4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях при эксплуатации</b></p>	<p><b>Возможные ЧС:</b></p> <p>Природного характера (наводнение, шквал, ураган, сильный снегопад, землетрясение, лесные пожары, эпидемия, пандемия)</p> <p>Техногенного характера (пожар, взрыв, пролив опасного химического вещества, внезапное обрушение здания, аварии систем электроэнергетики, аварии систем жизнеобеспечения).</p> <p><b>Наиболее типичная ЧС:</b> пролив опасного химического вещества.</p>
<p>Дата выдачи задания для раздела по линейному графику</p>	

**Задание выдал консультант:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Сечин Андрей Александрович	К.Т.Н.		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна		

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 100 страниц, 28 рисунков, 42 таблицы, 31 источник, 1 приложение.

Ключевые слова: карбазол, нефть, азотистые соединения, фракции нефти, смолы, хроматография, газовая хромато-масс-спектрометрия, Западная Сибирь.

Объектом исследования являются нефти юго-восточных месторождений Западной Сибири.

В процессе исследования были опробованы различные методики выделения азотсодержащих соединений из нефтей юго-востока Западной Сибири. Полученные фракции исследовали методом газовой хромато-масс-спектрометрии для выбора оптимальной методики выделения карбазола и его производных. Оценена экономическая эффективность методики и рассмотрено воздействие разработанных аспектов деятельности с точки зрения социальной ответственности на человека и окружающую среду.

Степень внедрения: результаты данной выпускной квалификационной работы могут быть использованы в качестве методики выделения и идентификации карбазола и его производных в специализированных научно-исследовательских лабораториях методом газовой хромато-масс-спектрометрии.



## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В данной работе применены следующие обозначения и сокращения с соответствующими расшифровками:

АС – азотистые соединения;

АФ – азотсодержащая фракция;

ГХ-МС – газовая хромато-масс-спектрометрия;

ЖАХ – жидкостно-адсорбционная хроматография;

КФ – карбазолсодержащая фракция;

ЛВЖ – легковоспламеняющаяся жидкость;

ОВ – органическое вещество;

ПДК – предельно-допустимая концентрация;

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества;

СИЗ – средства индивидуальной защиты;

УВ – углеводороды;

ХМС – хромато-масс-спектрометрия;

ЧС – чрезвычайная ситуация

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	14
1 Литературный обзор .....	15
1.1 Генетические типы нефтей юго-востока Западной Сибири .....	15
1.2 Азотистые соединения нефти .....	16
1.3 Химическая структура и свойства карбазола и его производных .....	17
1.4 Методы выделения карбазола .....	19
1.5 Методы идентификации карбазолов .....	20
1.6 Хромато-масс-спектрометрический метод анализа .....	22
2 Объект и методы исследования .....	24
2.1 Объект исследования .....	24
2.2 Реактивы .....	24
2.3 Методы выделения карбазолов из нефти .....	25
2.3.1 Методика омыления нефти .....	25
2.3.2 Методика фракционирования нефти .....	26
2.3.3 Методика разделения смол с предварительным SARA-анализом .....	27
2.3.3.1 Деасфальтенизация нефти .....	28
2.3.3.2 Выделение мальтенов .....	28
2.3.3.3 Разделение мальтенов на фракции .....	29
2.3.3.4 Разделение смол на фракции .....	31
2.4 Методика хромато-масс-спектрометрического анализа .....	32
3 Результаты и их обсуждение .....	35
3.1 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом омыления нефти .....	36
3.2 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом фракционирования нефти .....	39
3.3 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом разделения смол с предварительным SARA-анализом .....	41

4	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение...	46
4.1	Предпроектный анализ .....	46
4.1.1	Потенциальные потребители результатов исследования .....	46
4.1.2	SWOT-анализ.....	47
4.1.3	Оценка готовности проекта к коммерциализации.....	50
4.1.3	Методы коммерциализации научно-технического исследования .....	51
4.2	Инициация проекта .....	52
4.3	Планирование управления научно-техническим проектом.....	54
4.3.1	Иерархическая структура работ проекта.....	54
4.3.2	Контрольные события проекта .....	54
4.3.3	План проекта.....	55
4.3.4	Бюджет научного исследования .....	57
4.3.5	Организационная структура проекта .....	65
4.3.6	Матрица ответственности .....	65
4.3.7	План управления коммуникациями проекта .....	66
4.3.8	Реестр рисков.....	67
4.3.9	План управления контрактами и поставками .....	67
4.4	Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования.....	68
	Выводы по разделу.....	70
5	Социальная ответственность .....	71
5.1	Производственная безопасность.....	71
5.1.1	Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований .....	71
5.1.2	Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.....	73
5.1.2.1	Освещённость.....	73
5.1.2.2	Повышенный уровень шума и вибрации.....	77
5.1.2.3	Работа с химическими реактивами.....	77
5.1.2.4	Электрический ток.....	79
5.2	Экологическая безопасность.....	79

5.2.1 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду .....	79
5.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды. ....	80
5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях.....	81
5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований. ....	82
5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС. ....	82
5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности .....	84
5.4.1 Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства .....	85
5.4.2 Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.....	85
Выводы по разделу.....	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	87
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	88
Приложение А (справочное) .....	91

## ВВЕДЕНИЕ

На основании литературных данных установлено, что большая часть методик выделения карбазола осуществляется из керна и горных пород. Доступные методики выделения карбазола из сырых нефтей мало информативны. Кроме того, различие в геохимическом типе нефтей оказывает существенное влияние на содержание карбазолов в нефти. Таким образом, возникает необходимость в разработке методики выделения карбазола и его производных из нефтей юго-восточных месторождений Западной Сибири.

Среди методов ГХ-МС, применяемых для идентификации карбазола, было отмечено использование различных колонок, которые отличаются по длине, диаметру, природе и толщине стационарной фазы. В связи с чем возникает необходимость разработки режима идентификации карбазола на приборе «Хроматэк - Кристалл 5000.2».

Кроме того, по идентификации карбазола можно судить о нефтяных залежах, поскольку карбазолы являются косвенным маркером путей миграции в геологоразведочных работах.

**Цель работы:** разработать методику выделения и идентификации карбазола и его производных в нефтях юго-востока Западной Сибири.

В соответствии с целью исследования в работе поставлены следующие задачи:

1. подобрать оптимальный режим идентификации карбазола методом ГХ-МС на основе стандартного образца;
2. апробировать на практике различные методики выделения карбазола из нефти юго-востока Западной Сибири;
3. разработать алгоритм выделения карбазола из сырой нефти юго-востока Западной Сибири;
4. исследовать выделенные фракции разработанным методом.

## 1 Литературный обзор

### 1.1 Генетические типы нефтей юго-востока Западной Сибири

Интерес к юго-восточной области Западной Сибири вызван наличием промышленных запасов во всех стратиграфических бассейнах этого района. Согласно исследовательским работам [1], проявление нефтеносности рассматриваемого района связано с тремя основными нефтематеринскими породами. Данные породы располагаются в верхней юре, нижней юре и палеозое. В соответствии с ними были выделены следующие типы нефтей:

- баженовский;
- тогурский;
- палеозойский.

Для баженовского типа нефтей источником ОВ служит баженская свита, которая является основной нефтематеринской породой Западной Сибири. Свита залегает на глубине двух-трёх километров и образована осадочными породами морского дна в конце юрского и начале мелового периода [2]. Для баженки характерна жидкая лёгкая нефть низкопроницаемых коллекторов, представленных сланцами, плотным песчаником и известняком. Нефть, добытая из подобных коллекторов, часто содержит значительное количество растворённого природного газа, что в дальнейшем требует дополнительной подготовки перед её хранением и транспортировкой.

Противоположностью баженовскому выступает тогурский тип (тогурская свита). В эту группу объединены нефти, расположенные в широком стратиграфическом диапазоне от перми-триаса до средней юры. Формирование ОВ для данного типа происходит в слабо восстановительных или окислительных обстановках [3]. Для нефтей тогурского типа характерны: большое содержание парафинов, низкое содержание смол, серы, микроэлементов, тяжёлый изотопный состав углерода и преобладание нечетных алканов  $C_{20}$ - $C_{30}$ .

На территории юго-востока Западной Сибири находится основная часть залежей, генетически связанная с нефтематеринскими породами палеозоя. Нефти палеозоя относятся к трудноизвлекаемым запасам. Отличительной чертой нефтей палеозойского типа является повышенное содержание  $C_{29}$  стеранов, что указывает на специфические продуценты, участвовавшие в образовании ОВ этих древних морских пород [4]. Преобладание в материнском ОВ морских биопродуцентов, резко восстановительные условия осадконакопления и высокий катагенез формируют общий набор молекулярных параметров данного типа.

Различие молекулярного и группового составов каждого типа сопутствует ряду существенных отличий в физико-химических свойствах.

## **1.2 Азотистые соединения нефти**

Органические соединения азота с гетероциклическими ароматическими структурами являются типичными углеводородными компонентами сырой нефти.

На ранних этапах существования нефти в недрах процессы нефтеобразования и нефтенакпления играют бóльшую роль в формировании её состава, чем катагенетические деструктивные превращения [5]. Из этого следует, что общее содержание АС в нефтях зависит от условий, в которых осуществлялось формирование нефтяных компонентов и их аккумуляция в течение существования углеводородной залежи.

Предполагается наличие связи между азотом и исходным ОВ нефти: обнаруженные в нефти АС являются, по-видимому, продуктом естественного метаморфизма сложных полициклических молекул исходного ОВ.

Согласно данным [5], с извлекаемыми из нефтей Поволжья и Сибири смолами связано 52-63% всего азота, с асфальтенами - 37-42%. Существует зависимость между содержанием азота и количеством смол в нефти: высокосмолистые нефти всегда содержат больше азота, чем легкие,

малосмолистые. При выделении САВ, представляющих собой высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти, АС могут соосаждаться с ними посредством донорно-акцепторных взаимодействий в виде ассоциатов [5].

Разнообразные азотсодержащие гетероциклические соединения, входящие в состав большинства нефтей различных регионов, в соответствии с их химическим поведением разделяют на две обширные группы: азотистые основания и АС нейтрального характера.

Наиболее изученной группой АС, которая в сырых нефтях представлена производными пиридина, хинолина и их гидрированными формами, являются азотистые основания. Это связано с их простотой выделения по отношению к другой группе.

АС нейтрального характера представлены бензолами пиррола: индолы, карбазолы, бензокарбазолы. Несмотря на то, что эта группа составляет основную массу всех АС нефтей, её исследование значительно сложнее.

В качестве важных нейтральных пиррольных соединений выступают карбазол и его производные, которые широко применялись в геохимии нефти в течение последних двух десятилетий, поскольку они являются эффективными молекулярными маркерами [6, 7, 8]. Основываясь как на эффектах фракционирования миграции, так и на различиях в термической стабильности их изомеров, карбазолы можно использовать для отслеживания направлений миграции нефти и путей заполнения [9].

## **1.2 Химическая структура и свойства карбазола и его производных**

Карбазол (9-аза-флуорен, дибензопиррол, дифениленамид) - органическое соединение класса гетероциклов с трициклической структурой,



которая состоит из двух бензольных колец, конденсированных по обе стороны от пиррольного кольца.

К производным карбазола относятся метил-, диметил-, триметил- и бензокарбазолы, расположение углеводородных радикалов которых разнообразно.

Структурная формула карбазола представлена на рисунке 1.

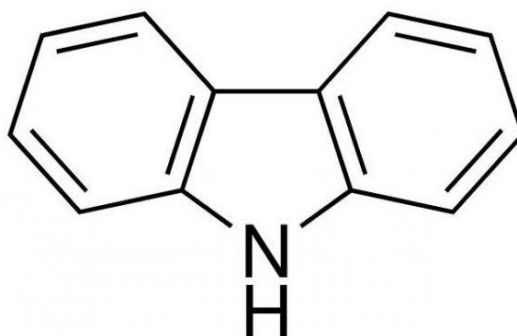


Рисунок 1 – Структурная формула карбазола

Карбазол и его производные - бесцветные кристаллические вещества, не растворяющиеся в воде. Температура кипения и плавления карбазола 355°C и 246°C соответственно.

Молекулярная масса карбазола равна 167,21 г/моль, метилкарбазола - 181,09 г/моль, диметилкарбазола - 195,10 г/моль, триметилкарбазола - 209,12 г/моль, бензокарбазола - 243,10 г/моль.

Карбазол и алкилированные карбазолы являются распространенными азотсодержащими гетероциклическими ароматическими соединениями, широко встречающимися в сырой нефти и экстрактах осадочных пород.

Биологическое происхождение карбазола и его производных в сырой нефти до сих пор остается спорным. Первоначально выдвигалась теория, что большинство алкилкарбазолов и алкилбензокарбазолов в сырой нефти могут быть получены из алкалоидов с индольным ядром высших растений и сине-зеленых водорослей. Однако в статье [10] обнаружили, что распределение и состав соединений азота в сырой нефти из морских и озерных источников

значительно отличаются от таковых в маслах с высшим парафином, полученных из высших растений. Считается, что алкалоиды не являются основным источником карбазолов в сырой нефти. Кроме того, нельзя исключить вклад белков и растительных пигментов в составе осадочного органического вещества в процессе диагенеза.

Согласно [11] молекулярные параметры относительно алкилированных карбазолов могут быть использованы в качестве практически эффективных геохимических маркеров для отслеживания ориентации нефтеносности и путей миграции подземной нефти.

### **1.3 Методы выделения карбазолов**

Первоначально карбазол был обнаружен в антраценовой фракции каменноугольной смолы, откуда выделялся в виде натриевых и калиевых солей, нерастворимых в органических растворителях.

В статье 2012 года [12] представлены методы выделения карбазолов из образцов керна. После тестирования ряда растворителей и смесей растворителей, для данного исследования была выбрана смесь дихлорметан:метанол (93:7, Сокслет). Керн подвергали экстракции данной смесью растворителей в аппарате Сокслета в течении 72 ч. Деасфальтизированные образцы разделяли на фракции методом жидкостной хроматографии с помощью колонки (25 см x 7 мм), заполненной 6 г нейтрального оксида алюминия, последовательно элюируя н-гексан (50 мл), толуол (50 мл) и хлороформом:этанолом (98:2, 70 мл).

Статья от 2014 года [13] рассматривает метод выделения карбазола и его производных из образцов горных пород. Измельчённые в порошок образцы экстрагировали азеотропной смесью дихлорметан:метанол (93:7) в аппарате Сокслета в течение 72 часов. Экстракты фракционировали колоночной хроматографией на нейтральном оксиде алюминия. Насыщенные, ароматические и полярные соединения элюировали, используя

н-гексан (50 мл), толуол (50 мл) и смесь дихлорметан:метанол (99:1, 70 мл) соответственно. Полярную фракцию далее фракционировали на колонке с 2 г кремниевой кислоты путем элюирования смесью н-гексан:толуол (1:1, 50 мл) с получением пиррольных соединений азота.

В статье 2018 года [14] предложен метод выделения карбазолов из образцов битума экстрагированием тройной азеотропной смесью растворителей ацетон:хлороформ:метанол (38:32:30). После осаждения асфальтенов было проведено фракционирование SARA-анализом методом жидкостной хроматографии среднего давления с предварительным добавлением стандарта - андростанон.

Статья 2020 года [11] рассматривает выделение азотной фракции из образцов сырой нефти. Первоначально в пробы масла добавляли 40 мл н-гексана, а затем фильтровали для деасфальтизации. После этого растворы в н-гексане дополнительно разделяли на насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды и смолы с использованием хроматографических колонок с нейтральным оксидом алюминия, элюируя 50 мл н-гексана, 50 мл метилбензола и 70 мл хлороформа:метанола (98:2), соответственно. Пиррольную азотную фракцию элюировали 50 мл н-гексана:толуола (1:1) от остальных смол с использованием хроматографических колонок с кремниевой кислотой.

В данной работе будет проведена разработка методики выделения карбазолов из нефтей юго-восточных месторождений Западной Сибири с последующей идентификацией методом ГХ-МС.

#### **1.4 Методы идентификации карбазолов**

В статье [12] идентификацию карбазола осуществляли при помощи газовой хроматографии и ГХ-МС. Газовым хроматографом, используемым для характеристики фракций пиррольного азота, был HP 5890 Series II, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и азотно-фосфорным

детектором. Использовали капиллярную колонку SGE из плавленного кварца (25 м × 0,33 мм), покрытую BPX5 (толщина пленки 0,25 мкм), с гелием в качестве газа-носителя. Фракции пиррольного азота, растворённые в дихлорметане вводили при 40°C, а затем печь программировали на 150°C в течение 2 мин, а затем на 310°C при 4°C мин<sup>-1</sup>. Идентификацию карбазола и его алкильных производных проводили путем совместной инъекции с соответствующими стандартными соединениями. ГХ-МС фракций пирролового азота проводили с использованием масс-селективного детектора HP5970 с условиями ГХ, аналогичными описанным ранее, за исключением колонки - использовали колонку HP-5. Масс-спектрометр работал в режимах полного сканирования и селективного ионного мониторинга (SIM) электронного удара с энергией электронов -70 эВ.

Анализ фракций, обогащенных пиррольным азотом, в статье [13] проводили на газовом хроматографе Thermo Scientific Trace GC Ultra, оснащённом капиллярной колонкой из плавленного кварца (50 м × 0,22 мм), покрытой BPX5 и соединённой с масс-спектрометром Thermo Scientific Trace TSQ QUANTUM XLS. Печь ГХ изотермически выдерживалась при 80°C в течение 2 мин, а затем программировалась на 290°C со скоростью 3°C/мин. В качестве газа-носителя использовали гелий с постоянной скоростью потока 1,0 мл/мин. Масс-спектрометр работал при энергии электронов 70 эВ, температуре источника ионов 250°C. Масс-спектрометр с полным сканированием регистрировали в диапазоне масс  $m/z = 50-600$ . Карбазолы были обнаружены в режиме селективного мониторинга ионов (SIM), при сканировании следующих ионов:  $m/z$  167 (карбазол),  $m/z$  181 (метилкарбазолы),  $m/z$  195 (диметилкарбазолы) и  $m/z$  209 (триметилкарбазолы).

В статье [15] идентификацию пиррольных фракций проводили с использованием хроматографа HP 6890, сопряжённого с масс-селективным детектором HP 5973. Хроматограф был оснащён системой инъекции с программируемой температурой и колонкой из плавленного кварца (30 м ×

0,25 мм), покрытой HP-5МС (толщина пленки 0,25 мкм). В качестве газ-носителя использовался гелий при постоянном расходе 1,0 мл/мин. Температуру печи программировали от 60 до 150°С при скорости 8°С/мин и от 150 до 320°С при 4°С/мин. Спектрометр работал в режиме селективного ионного мониторинга и в режиме электронной ионизации при 70 эВ.

Наиболее часто в литературе для идентификации карбазола применяется метод ГХ-МС, отличающийся приборной базой и режимом программирования. В данной работе будет проведен подбор режима для идентификации карбазола в азотсодержащих фракциях нефти юго-восточного месторождения методом ГХ-МС на приборе «Хроматек-Кристалл 5000» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм).

### **Хромато-масс-спектрометрический метод анализа**

Хромато-масс-спектрометрия (ХМС) – комплексный метод анализа, сочетающий хроматографическое разделение веществ с их масс-спектрометрическим анализом, для качественного и количественного изучения сложных смесей. ХМС позволяет проводить анализ смесей, состоящих более чем из сотни химических соединений.

Блок схема масс-спектрометра представлена на рисунке 2.

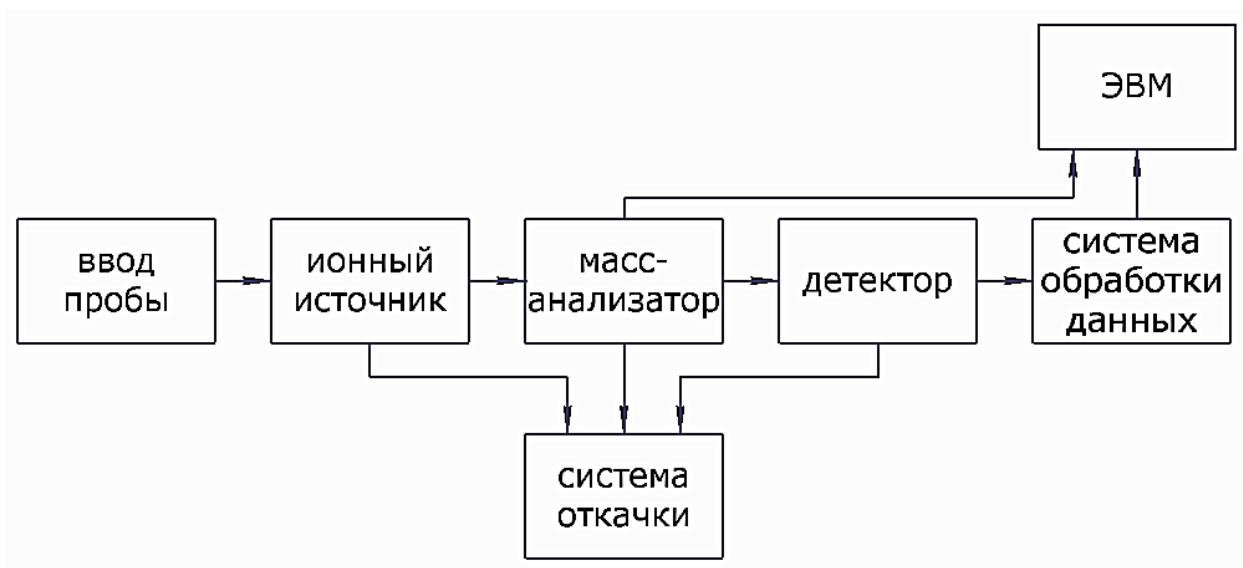


Рисунок 2 – Блок-схема масс-спектрометра

Первоначально анализируемая смесь вводится в хроматограф, где осуществляется разделение её компонентов. После компоненты поочерёдно поступают в масс-спектрометр. Ионизация, разделение образовавшихся ионов и их регистрация дают возможность получить масс-спектры. Результат эксперимента включает хроматограмму образца и масс-спектр каждого компонента, которые позволяют провести идентификацию и оценить количество компонентов в исходном образце.

Количественное определение основано на построении хроматограмм по току характеристических ионов, индивидуальных для каждого соединения. На хроматограмме по полному ионному току может не наблюдаться сигналов целевых аналитов, однако на масс-хроматограмме они будут интенсивными. При извлечении масс-спектра внешний вид исходной хроматограммы может полностью измениться, поскольку отображаются лишь выбранные ионы, а остальные игнорируются.

Для повышения чувствительности при количественном определении конкретных микрокомпонентов используют масс-фрагментографию, которая представляет собой мониторинг заданных ионов. Данное селективное ионное детектирование осуществляется при настройке масс-спектрометра на регистрацию характеристических ионов с заданными значениями  $m/z$ .

## **2 Объект и методы исследования**

### **2.1 Объект исследования**

Для выполнения исследовательской работы выбрана нефть Арчинского месторождения, располагающегося на юго-востоке Западной Сибири. Пробе присвоен шифр CZ 1.

Нефть, использованная в исследовании, получена непосредственно из скважины и не подвергалась обработке. Генетический тип нефти – Палеозойский.

Нефти палеозойских отложений относятся к трудноизвлекаемым запасам. Большинство образцов являются тяжёлыми и высоковязкими с преобладанием смол, асфальтенов и, как следствие, гетероатомов над парафино-нафтеновой и ароматической фракциями.

### **2.2 Реактивы**

В процессе разработки методики выделения и идентификации карбазолов из нефтей в работе были использованы следующие реактивы:

- трихлорметан (хлороформ)  $\text{CHCl}_3$  х.ч. (АО “ЭКОС-1”, Россия);
- петролейный эфир 40-70, ч. (АО “ЭКОС-1”, Россия);
- толуол (метилбензол)  $\text{C}_7\text{H}_8$ , ос.ч 22-5 (АО “ЭКОС-1”, Россия);
- спирт этиловый  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 95% (ОАО “Кемеровская фармацевтическая фабрика”, Россия);
- оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ч. (АО “Реахим”, Россия);

Для хроматографического разделения в качестве адсорбента применяли силикагель АСКГ с размером зерен 200-500 мкм (ООО “SORBIS GROUP”, Россия).

## **2.3 Методы выделения карбазолов из нефти**

В ходе выполнения исследовательской работы опробованы следующие методы выделения карбазола и его производных:

- омыление нефти;
- фракционирование нефти;
- разделение смол с предварительным SARA-анализом.

### **2.3.1 Методика омыления нефти**

Методика омыления представляет собой способ выделения азотистых соединений из нефти путём её последовательной обработки едким натром и серной кислотой.

Сырая нефть объемом смешивается с водным раствором 10%-ного едкого натра, после перемешивается при помощи механической мешалки при нагревании до 110°C в течении 1,5 ч на масляной бане. Далее смесь охлаждается и при помощи делительной воронки осуществляется отделение щелочного слоя. Вслед за этим нефть обрабатывается 20%-ного раствора серной кислоты при перемешивании при комнатной температуре в течение 1 ч. Спустя время перемешивание прекращается и наблюдается разделение нефтяного и кислотного слоёв. При помощи делительной воронки отделяется кислотный экстракт, который после подвергается нейтрализации 10%-ным раствором едкого натра до pH=7. В качестве индикатора кислотности используется лакмусовая бумага.

Выделившееся масло темно-коричневого цвета экстрагируется хлороформом. Хлороформная вытяжка концентрируется на роторном испарителе, переносится в пенициллиновый флакон и сушится до постоянной массы.



### 2.3.2 Методика фракционирования нефти

Методика фракционирования нефти представляет собой способ разделения нефти на фракции посредством жидкостно-адсорбционной колоночной хроматографии.

Разделение проводится путем внесения 1 мл пробы нефти в хроматографическую колонку (стеклянная колонка длиной 500 мм с внутренним диаметром 10 мм), предварительно смоченную петролейным эфиром. В качестве адсорбентов используется прокаленный силикагель марки АСКГ с размером зерен 200-500 мкм и активированный оксид алюминия.

После внесения пробы последовательно элюируются различные растворители в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 – Фракционирование нефти ЖАХ с применением различных элюентов

Наименование фракции	Элюент	Количество элюента, мл
Парафино-нафтены	Смесь петролейного эфира и толуола (9:1)	120
Ароматика	Смесь петролейного эфира и толуола (1:1)	80
Смолы	Толуол	40
Смолы	Смесь спирта и толуола (1:1)	60

Отгон растворителей от выделенных фракций осуществляется при помощи роторного испарителя. Сконцентрированные фракции переносятся во взвешенные пенициллиновые флаконы и сушатся до постоянной массы.

### 2.3.3 Методика разделения смол с предварительным SARA-анализом

Основным лабораторным методом изучения нефти является SARA-анализ (**S**aturates, **A**romatics, **R**esins, **A**sphaltenes). Классическая схема SARA-анализа включает в себя (Рисунок 3):

- осаждение асфальтенов;
- выделение насыщенных углеводородов;
- выделение ароматических углеводородов;
- выделение смол.



Рисунок 3 – Блок-схема SARA-анализа

Данный метод, основанный на разделении проб по полярности и растворимости, позволяет установить компонентный групповой состав исследуемых образцов.

Метод SARA-анализа позволяет отделить от сырой нефти смолы, из которых в дальнейшем проводится выделение карбазолов.

### **2.3.3.1 Деасфальтизация нефти**

Процесс деасфальтизации основан на способности асфальтенов осаждаться из нефтяных систем при добавлении углеводородных растворителей.

Навеска нефти при помощи шприца аккуратно переносится в круглодонную колбу с притёртой крышкой объемом 500 мл. В круглодонную колбу с образцом нефти приливается около 250 мл петролейного эфира, после чего колба закрывается притёртой крышкой и убирается в тёмное место на сутки для полного осаждения асфальтенов.

### **2.3.3.2 Выделение мальтенов**

В подготовленную круглодонную колбу объемом 500 мл устанавливается стеклянная воронка, в которую помещается свернутый бумажный фильтр «Синяя лента». Производится отфильтровывание раствора нефти, предварительно подвергнутого деасфальтизации. Колба с фильтратом устанавливается в колбонагреватель. Фильтр, содержащий остатки мальтенов и задержавшиеся асфальтены помещается в насадку НЭТ-150. Далее собирается аппарат Сокслета для проведения непрерывной экстракции (Рисунок 4).

Температура в колбонагревателе устанавливается таким образом, чтобы в колбе кипение происходило умеренно и растворитель интенсивно конденсировался из холодильника.

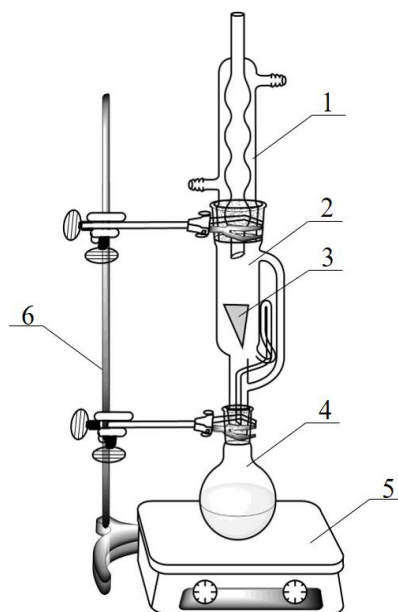


Рисунок 4 – Аппарат Сокслета для проведения непрерывной экстракции: 1 – обратный холодильник, 2 – насадка НЭТ-150, 3 – бумажный фильтр «Синяя лента», 4 – колба с фильтратом, 5 – колбонагреватель, 6 - штатив.

Экстракцию мальтенов продолжают до тех пор, пока растворитель в насадке не станет абсолютно прозрачным.

После выделения мальтенов в аппарате Сокслета колба меняется на новую и насадка заполняется хлороформом для экстрагирования асфальтенов.

Отгон растворителей от выделенных фракций осуществляется при помощи роторного испарителя. Сконцентрированные фракции переносятся во взвешенные пенициллиновые флаконы и сушатся до постоянной массы.

### **2.3.3.3 Разделение мальтенов на фракции**

Для проведения разделения мальтенов на фракции собирается установка, изображенная на рисунке 5.

Разделение мальтенов проводится путем пропускания их через хроматографическую колонку с адсорбентом. Хроматографическая колонка представляет собой стеклянную колонку длиной 500 мм с внутренним

диаметром 10 мм. В качестве адсорбента используется силикагель марки АСКГ с размером зерен 200-500 мкм. Для удерживания моноароматических углеводородов в колонку также добавляют 3 г (0,5-1 см) активированного оксида алюминия. Перед внесением фракции мальтенов силикагель в колонке смачивается петролевым эфиром для уменьшения возможности каналообразования. Далее в колонку заливается растворённая фракция мальтенов и последовательно элюируются различные растворители, в соответствии с таблицей 2. Каждую фракцию собирают в отдельную круглодонную колбу объемом 250 мл.

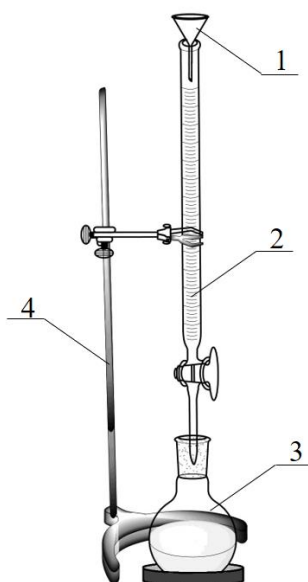


Рисунок 5 - Установка для проведения SARA-анализа методом жидкостно-адсорбционной хроматографии: 1 – лабораторная воронка, 2 – хроматографическая колонка, 3 – приемная колба, 4 – штатив.

Таблица 2 – Хроматографическое разделение фракции мальтенов с применением различных элюентов

Наименование фракции	Элюент	Количество элюента, мл
Парафино-нафтены	Петролевым эфиром	60
Ароматика	Смесь петролевого эфира и толуола (6:1)	120
Смолы	Смесь толуола и этанола (1:1)	60

Отгон растворителей от выделенных фракций осуществляется при помощи роторного испарителя. Сконцентрированные фракции переносятся во взвешенные пенициллиновые флаконы и сушатся до постоянной массы.

#### 2.3.3.4 Методика разделения смол на фракции

Для проведения разделения смол на фракции собирается установка, изображенная на рисунке 5.

Разделение смол проводится путем пропускания их через хроматографическую колонку, заполненную силикагелем марки АСКГ с размером зерен 200-500 мкм. Перед внесением фракции мальтенов силикагель в колонке смачивается петролейным эфиром для уменьшения возможности каналообразования. Далее в колонку вносится растворённая в смеси петролейный эфир:толуол (1:1) фракция смол и последовательно элюируются различные растворители, в соответствии с таблицей 3. Каждую фракцию собирают в отдельную круглодонную колбу объемом 250 мл.

Таблица 3 – Хроматографическое разделение фракции смол с применением различных элюентов

Наименование фракции	Элюент
Пиррольная фракция	Смесь петролейного эфира и толуола (1:1)
Амины	Толуол
Основная фракция	Смесь толуола и этанола (1:1)

Отгон растворителей от выделенных фракций осуществляется при помощи роторного испарителя. Сконцентрированные фракции переносятся во взвешенные пенициллиновые флаконы и сушатся до постоянной массы.

## 2.4 Методика хромато-масс-спектрометрического анализа

Определение оптимального режима анализа выделенных фракций осуществлялось подбором режима линейного программирования температур на основе анализа стандартного образца карбазола (Carbazole, VETRANAL™, 250 mg, Sigma-Aldrich) методом ГХ-МС на приборе «Хроматек-Кристалл 5000» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм).

Стандартный образец растворяли в хлороформе и вводили в испаритель хроматографа при помощи микрошприца в количестве 1 мкл.

Сравнение параметров подобранных режимов анализа представлены в таблице 4. Хроматограммы стандартного образца карбазола регистрировались по полному ионному току (Рисунок 6, 7, 8).

Таблица 4 – Сравнение параметров режимов анализа стандартного образца карбазола методом ГХ-МС

Показатель	Режим 1	Режим 2	Режим 3
Начальная температура программирования $t_{\text{нач}}$ , °С	40	80	40
Скорость программирования температуры, °С/мин			
Конечная температура программирования $t_{\text{кон}}$ , °С	300	285	300
Температура испарителя, °С	320	320	320
Температура детектора, °С	150	150	150
Газ-носитель	He	He	He
Продолжительность анализа, мин	122,5	85,25	61,67

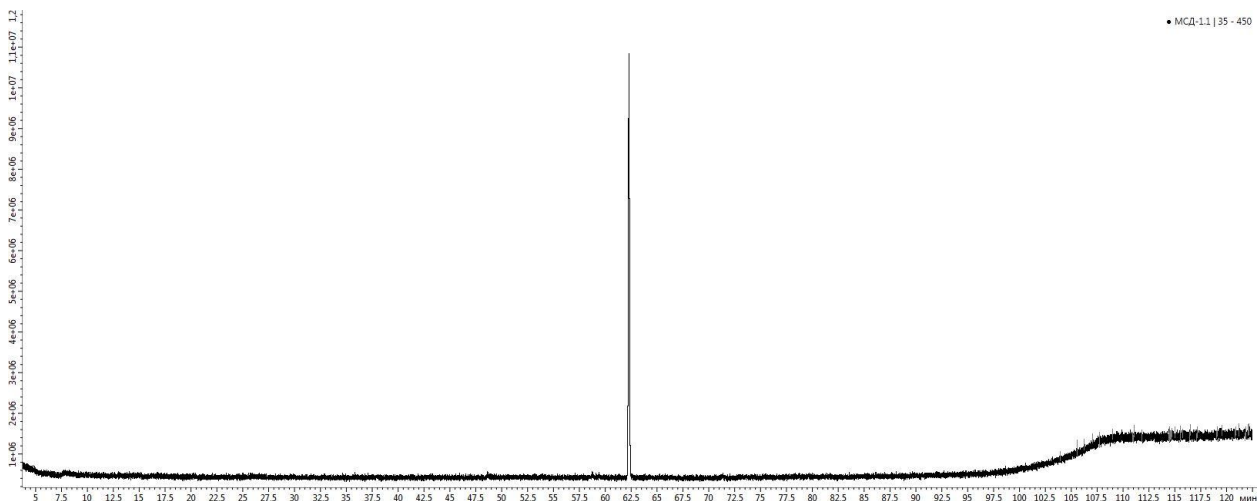


Рисунок 6 – Хроматограмма стандартного образца карбазола, отснятая в режиме 1

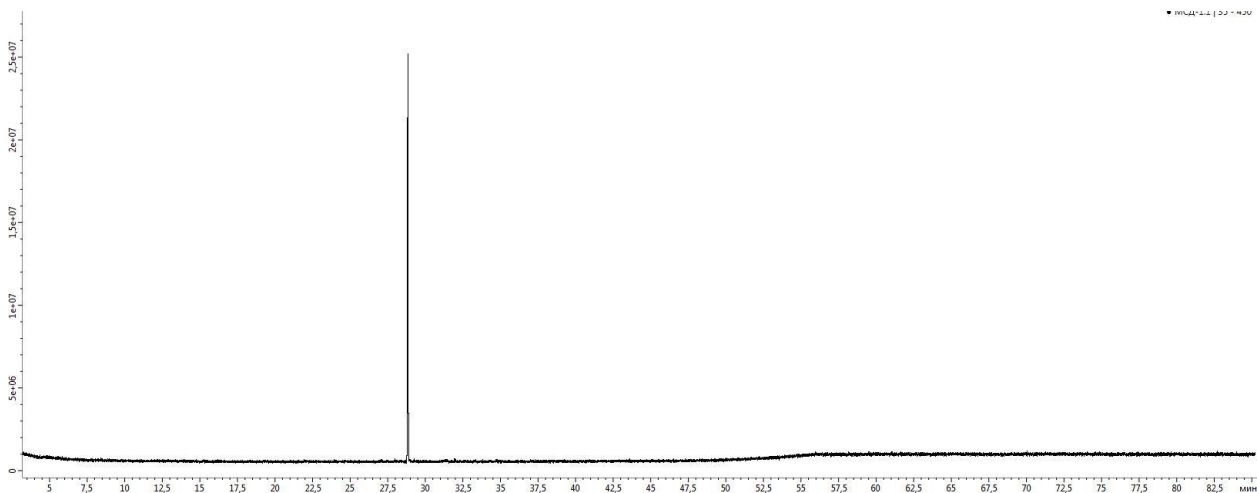


Рисунок 7 – Хроматограмма стандартного образца карбазола, отснятая в режиме 2

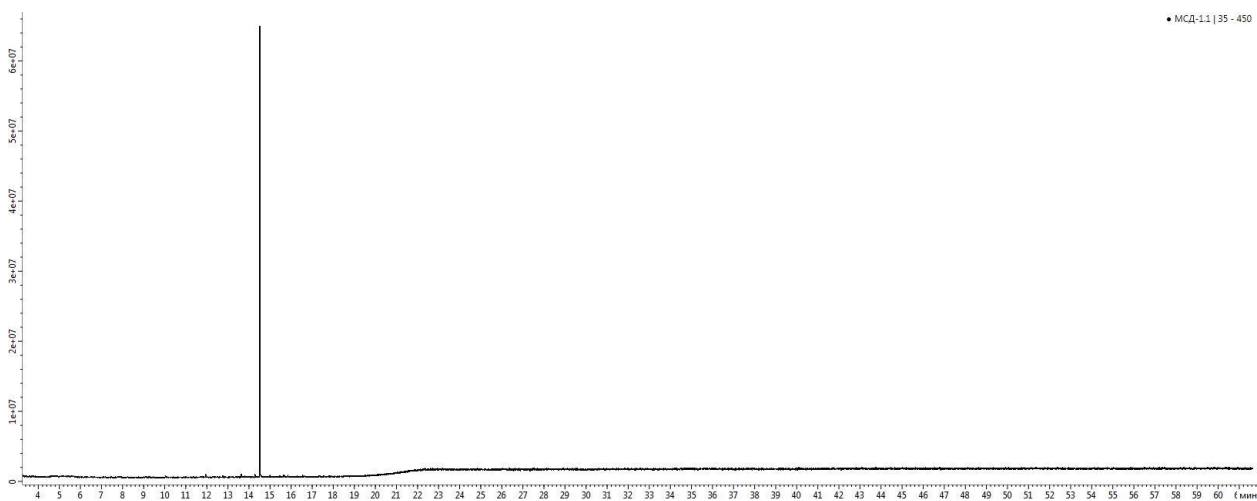


Рисунок 8 – Хроматограмма стандартного образца карбазола, отснятая в режиме 3



При параметрах режима 1 для пика карбазола установлены следующие значения (Рисунок 6): время удерживания  $t_R = 62,25$ , интенсивность сигнала  $I = 1,09 \cdot 10^7$  мВ. Продолжительность анализа равна  $\tau = 122,5$  мин.

Для пика карбазола, отснятого в режиме 2 (Рисунок 7): время удерживания  $t_R = 28,90$ , интенсивность сигнала  $I = 2,5 \cdot 10^7$  мВ. Время анализа составило  $\tau = 85,25$  мин.

Параметры, полученные в режиме 3 (Рисунок 8): время удерживания  $t_R = 14,515$ , интенсивность сигнала  $I = 6,5 \cdot 10^7$  мВ. Продолжительность анализа в заданном режиме равна  $\tau = 61,67$  мин.

На основе полученных хроматограмм установлено, что оптимальным режимом для идентификации карбазола и его производных является режим 3. Преимуществом данного режима является чувствительность ( $I = 6,5 \cdot 10^7$  мВ) и экспрессность (61,67 мин).

На основе анализа масс-спектра стандартного образца (Рисунок 9) установлено, что значение молекулярного иона для данного соединения равно 167. Поэтому запись хроматограмм всех выделенных карбазолсодержащих фракций осуществлялась в режиме полного ионного тока с последующим селективным детектированием по заряду иона 167.

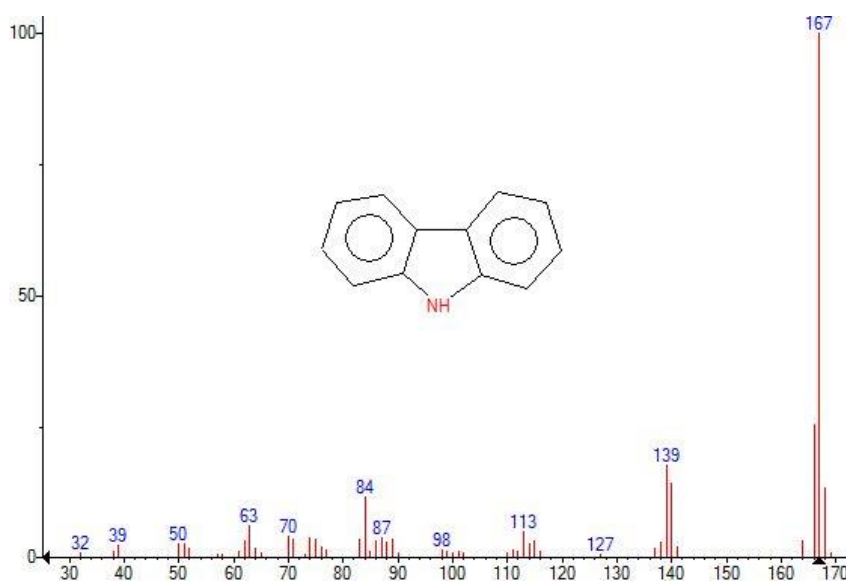


Рисунок 9 – Масс-спектр стандартного образца карбазола

### 3 Результаты и их обсуждение

Азотсодержащие фракции, выделенные по методикам, описанным в разделе 2, анализировались методом ГХ-МС на приборе «Хроматек-Кристалл 5000» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм) в режиме линейного программирования температуры. Условия проведения анализа представлены в таблице 5.

Анализируемые пробы, растворённые в хлороформе, вводили в испаритель хроматографа при помощи микрошприца в количестве 1 мкл.

Таблица 5 – Условия проведения анализа карбазолсодержащих фракций методом ГХ-МС

Показатель	Значение
Начальная температура программирования, °С	40
Конечная температура программирования, °С	300
Скорость программирования температуры, °С/мин	12
Температура испарителя, °С	320
Температура детектора, °С	150
Газ-носитель	He
Скорость потока газа-носителя через колонку, мл/мин	1
Деление потока	100
Продолжительность анализа, мин	61,67

Запись хроматограмм осуществлялась в режиме полного ионного тока (ТИС). Поскольку содержание АС в нефтях не превышает 5% был использован метод селективного ионного детектирования. В этом случае из хроматограммы ТИС осуществлялся поиск по нескольким наиболее характерным для рассматриваемого соединения ионам. Селективное детектирование карбазола осуществлялось по заряду иона  $m/z=167$  ( $M=167,21$  г/моль) и времени удерживания стандартного образца  $t_R=14,515$ .

Идентификацию производных карбазола производили при помощи библиотеки стандартов NIST, входящей в комплект программного обеспечения хроматомасс-спектрометра.

Сбор и обработка данных производилась с применением программного обеспечения системы «Хроматэк Аналитик 3.1».

### **3.1 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом омыления нефти**

Из нефти Арчинского месторождения (шифр CZ 1.1) была выделена КФ согласно методике, описанной в разделе 2.3.1. Хроматограмма данной фракции представлена на рисунке 10.

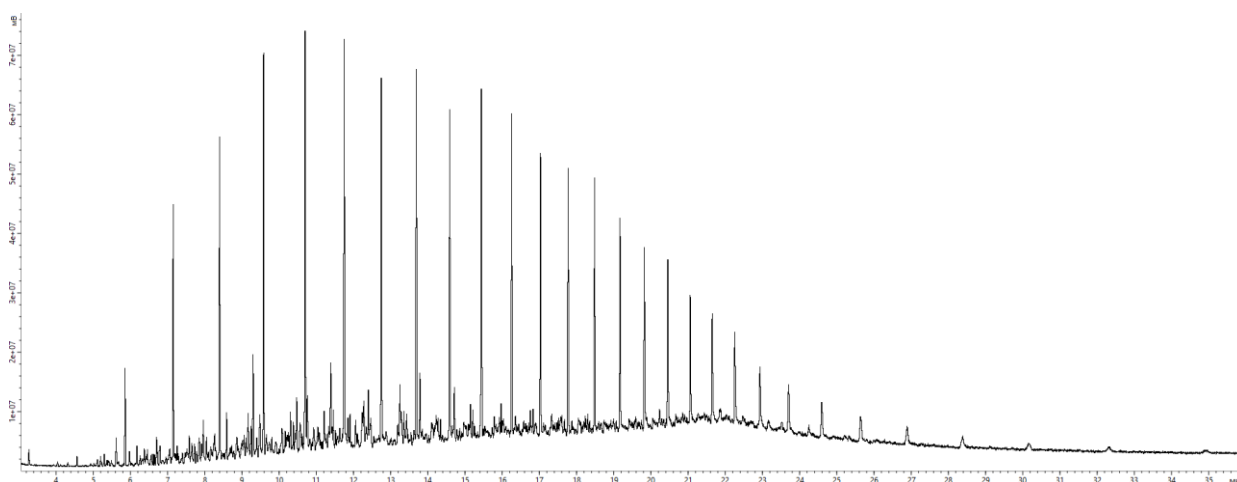


Рисунок 10 – Хроматограмма карбазолсодержащей фракции пробы CZ 1.1, полученной по методике омыления нефти

Последовательные пики на хроматограмме соответствуют насыщенной фракции стандартной нефти, что свидетельствует о попадании в выделенную фракцию нормальных алифатических УВ.

Хроматограмма по характерному иону ( $m/z=167$ ) для данной пробы представлена на рисунке 11.

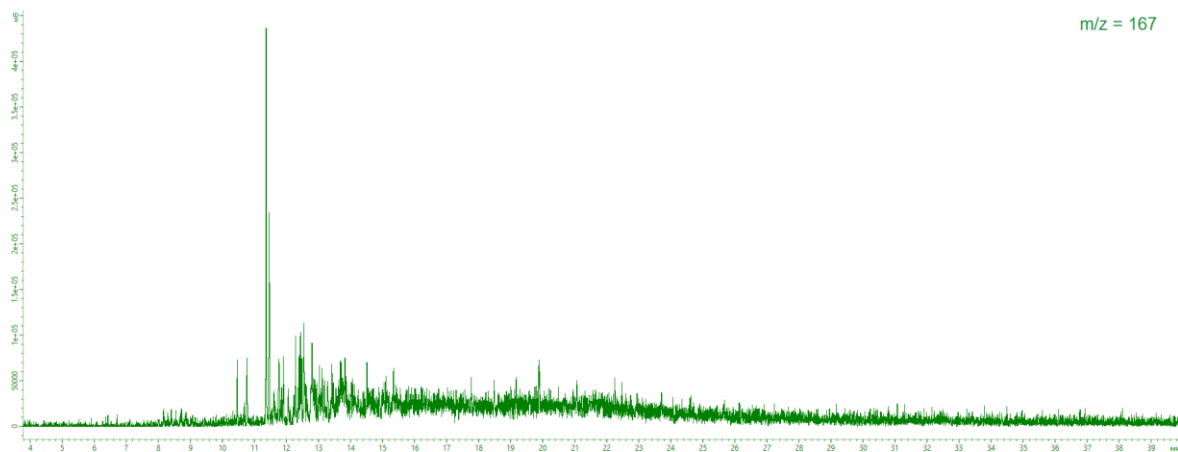


Рисунок 11 – Хроматограммы карбазолсодержащей фракции пробы CZ 1.1 по иону  $m/z=167$

Повторное выделение КФ методом омыления было проведено на этой же пробе с увеличением количеств реагентов в 2 раза для снижения доли УВ (шифр CZ 1.2). Полученная хроматограмма представлена на рисунке 12.

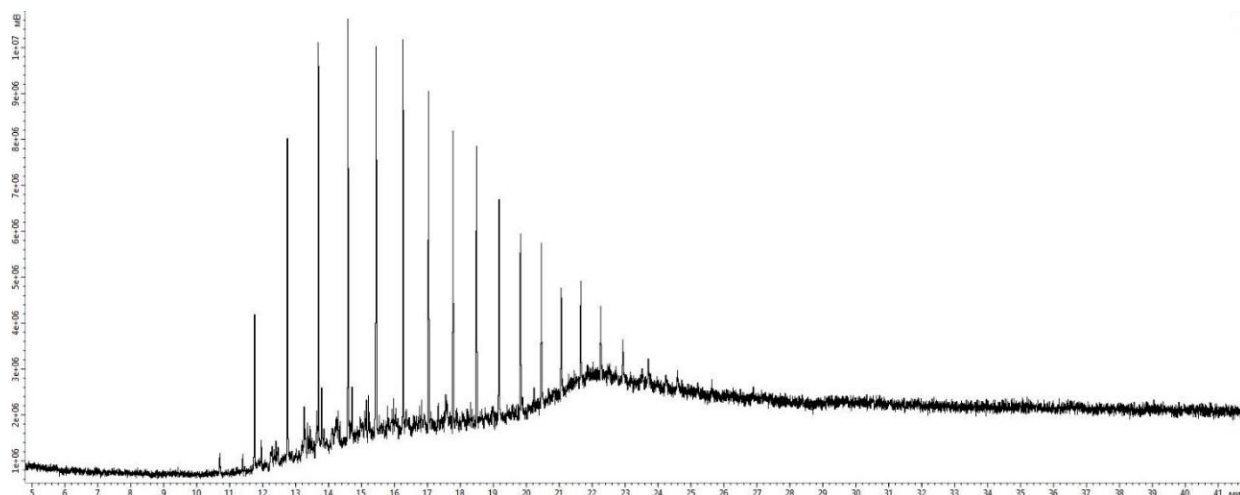


Рисунок 12 – Хроматограмма карбазолсодержащей фракции пробы CZ 1.2, полученной по методике омыления нефти при двукратном увеличении количества реактивов

На хроматограмме заметно незначительное снижение количества нормальных алканов во фракции. Хроматограмма по характерному иону ( $m/z=167$ ) для данной пробы представлен на рисунке 13.

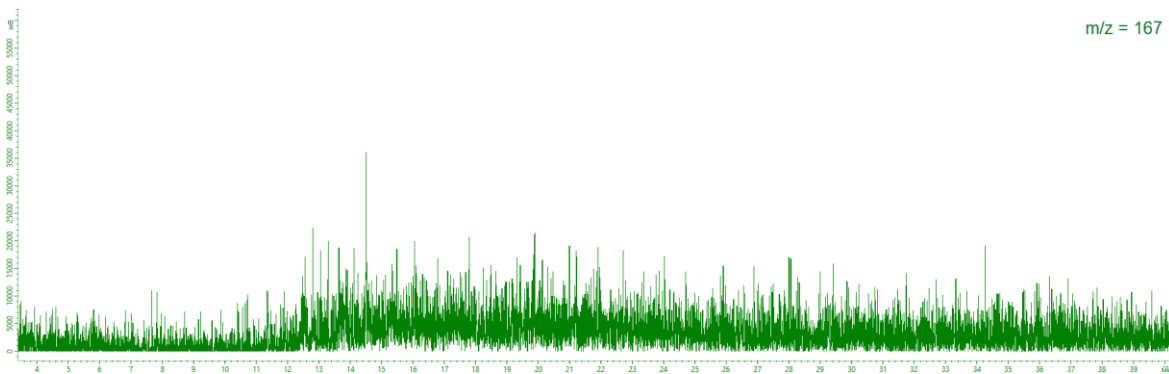


Рисунок 13 – Хроматограммы азотсодержащей фракции пробы CZ 1.2 по иону  $m/z=167$

Увеличение количеств реагентов положительно влияет на извлечение карбазола, что заметно при сопоставлении хроматограмм проб CZ 1.1 и CZ 1.2 по  $m/z=167$  (Рисунок 14).



Рисунок 14 – Сравнительные масс-фрагментограммы по иону  $m/z=167$ : зелёная – CZ 1.1; красная – CZ 1.2

Из рисунка 14 установлено, что интенсивности сигналов находятся на уровне шума и отсутствует разделение с сопутствующими компонентами.

### 3.2 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом фракционирования нефти

Выделение азотсодержащей фракции согласно методике, описанной в разделе 2.3.2, осуществлялось из нефти Арчинского месторождения (шифр CZ 1.3). Были проанализированы две фракции, различающиеся по элюентам и предположительно содержащие карбазол. Полученные хроматограммы в режиме ТС представлены на рисунках 15, 16.

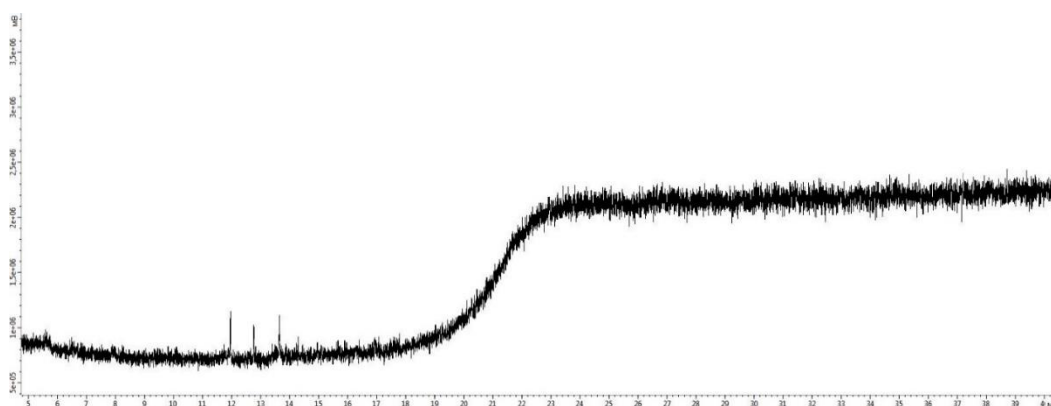


Рисунок 15 – Хроматограмма карбазолсодержащей фракции пробы CZ 1.3, полученной по методике фракционирования нефти при элюировании толуола

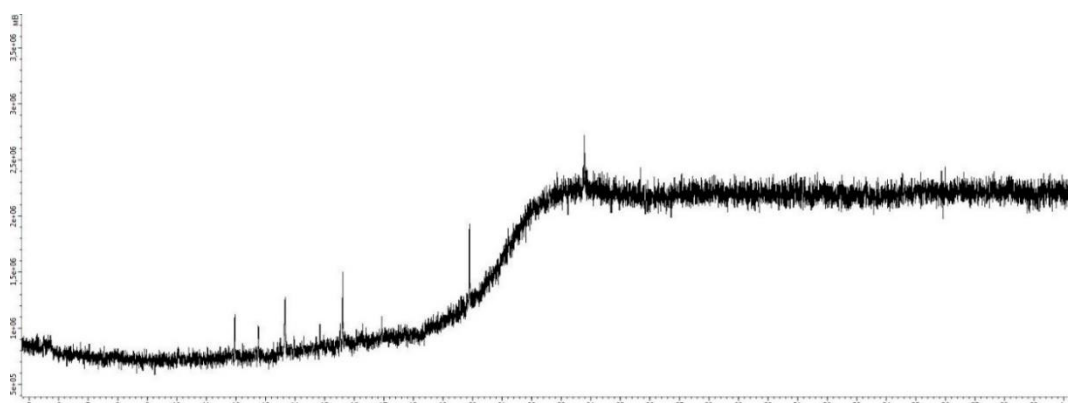


Рисунок 16 – Хроматограмма карбазолсодержащей фракции пробы CZ 1.3, полученной по методике хроматографирования нефти при элюировании смеси спирт:толуол (1:1)

Хроматограммы по характерным ионам для данных фракций, представлены на рисунках 17, 18 соответственно. Сопоставление двух масс-фрагментограмм представлено на рисунке 19.

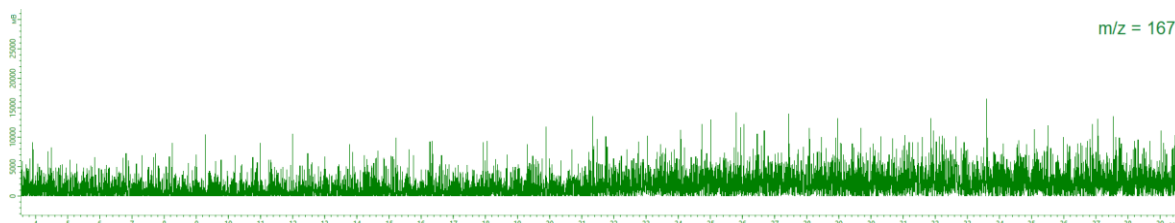


Рисунок 17 – Хроматограмма карбазолсодержащей фракции, выделенной толуолом, пробы CZ 1.3 по  $m/z=167$

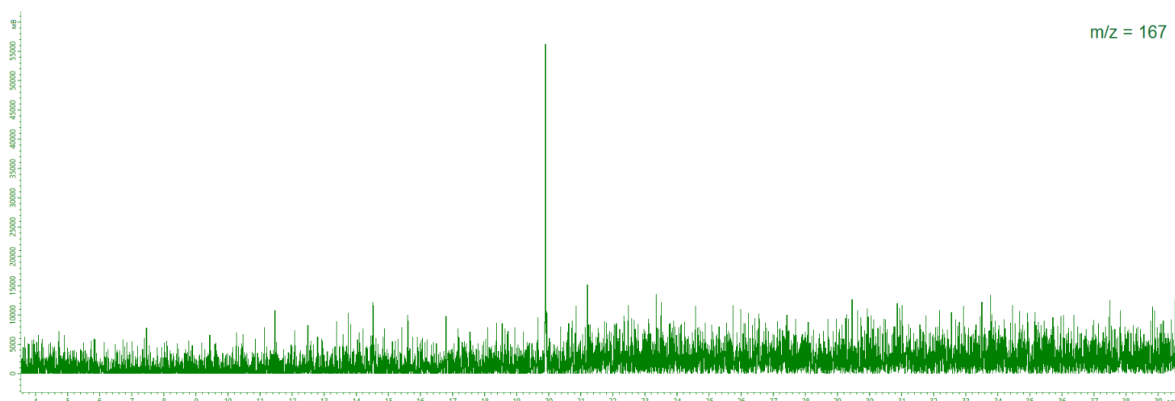


Рисунок 18– Хроматограммы карбазолсодержащей фракции, выделенной смесью спирт:толуол, пробы CZ 1.3 по  $m/z=167$

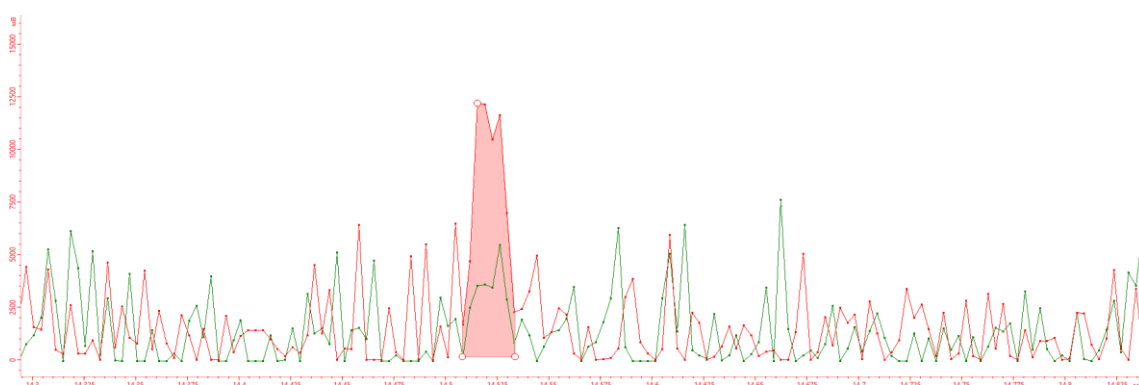


Рисунок 19 – Сравнительные масс-фрагментограммы по иону  $m/z=167$  карбазолсодержащих фракций пробы CZ 1.3: зелёная – толуол; красная – спирт:толуол

Результаты сравнительных масс-фрагментограмм показал, что извлечение карбазолов осуществляется смесью спирт:толуол. Однако на масс-фрагментограмме фракции, выделенной данной смесью заметно плохое разделение с сопутствующими компонентами. Вероятнее всего причиной таких неудовлетворительных результатов является мешающее влияние асфальтенов.

### 3.3 Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа фракций, выделенных методом разделения смол с предварительным SARA-анализом

Из нефти Арчинского месторождения (шифр CZ 1.4) была выделена фракция смол согласно методике, описанной в разделе 2.3.3.

Последующее разделение смол на фракции осуществлялось методом ЖАХ с оцениванием влияния наполнения хроматографической колонки (Таблица 6).

Таблица 6 – Оценка влияния наполнения колонки на разделение смол

Проба	CZ 1.4	CZ 1.5	CZ 1.6
Наполнение колонки	силикагель	силикагель и оксид алюминия	силикагель и оксид кремния
Элюент пиррольной фракции	Смесь петролейного эфира и толуола (1:1)		
Элюент промежуточной фракции	Толуол		
Элюент основной фракции	Смесь толуола и этанола (1:1)		

На рисунках 20, 21 и 22 представлены хроматограммы, полученных фракций по  $m/z=167$ .



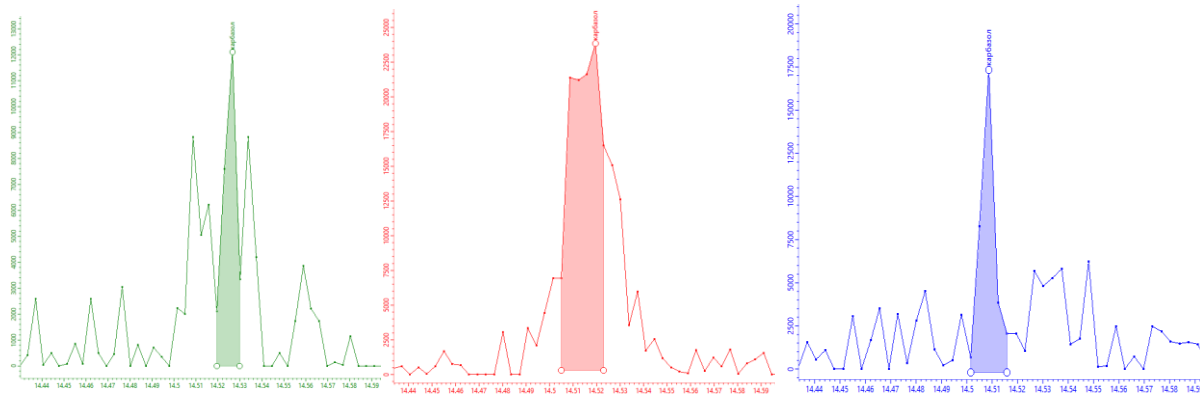


Рисунок 20 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.4 по  $m/z=167$ : зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

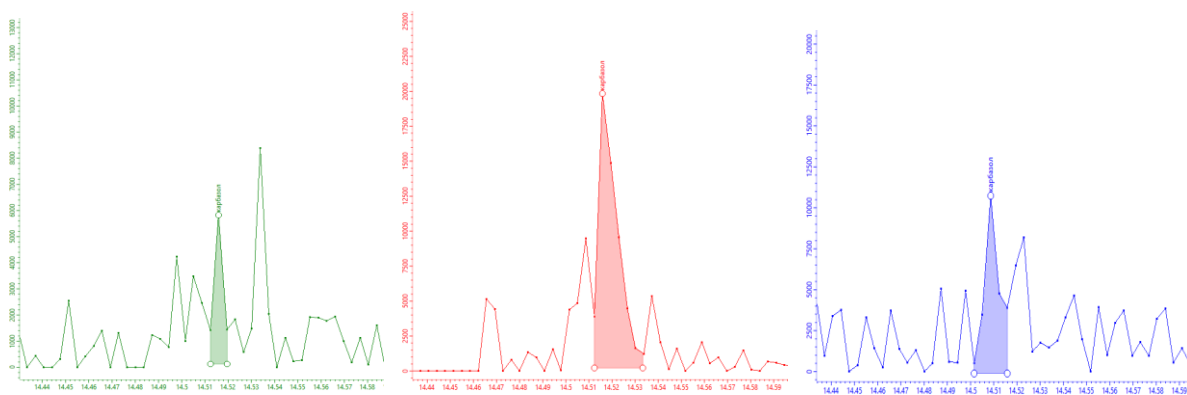


Рисунок 21 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.5 по  $m/z=167$ : зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

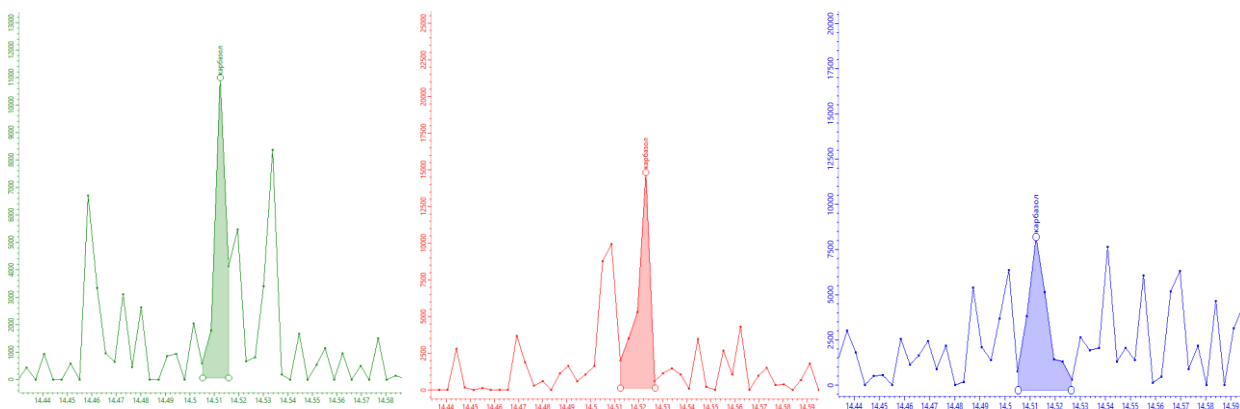


Рисунок 22 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.6: зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

Как видно из представленных масс-фрагментограмм, пик карбазола идентифицируется во всех фракциях. Таким образом, по существующей методике не происходит концентрирование карбазола в одной фракции.

Также стоит отметить, что наполнение колонки никак не повлияло на результаты разделения смольной фракции: отсутствует селективность наполнителя к карбазолу и его производным.

Дальнейшее исследование разделения смол осуществлялось варьированием количества растворителя. Используемые растворители и их количество для разделения смол представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Оценка влияния объемов элюентов на разделение смол

Проба	CZ 1.7	CZ 1.8	CZ 1.9
Элюент пиррольной фракции: Смесь петролейного эфира и толуола (1:1), мл	40	30	20
Элюент промежуточной фракции: Толуол, мл	30	40	50
Элюент основной фракции: Смесь толуола и этанола (1:1), мл	50	50	50

На рисунках 23, 24 и 25 представлены хроматограммы, полученных фракций по  $m/z=167$ .

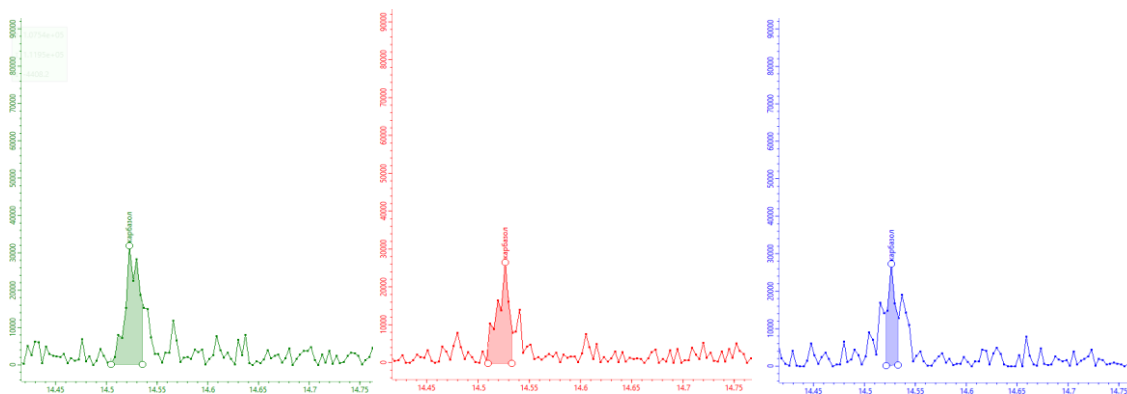


Рисунок 23 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.7 по  $m/z=167$ : зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

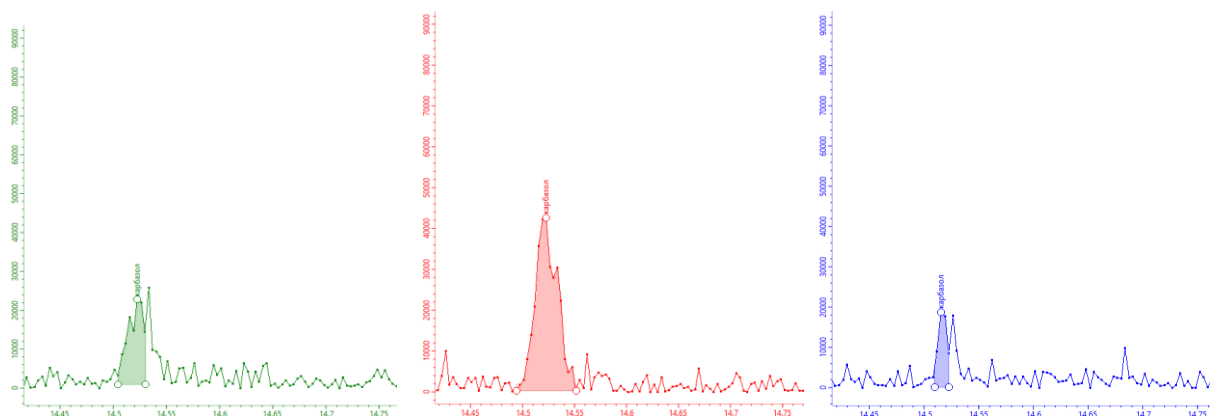


Рисунок 24 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.7 по  $m/z=167$ : зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

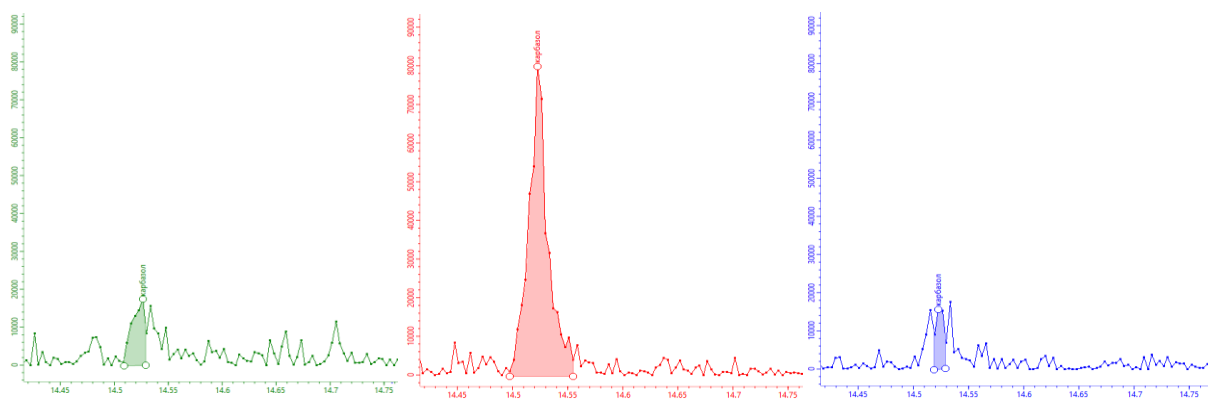


Рисунок 25 – Масс-фрагментограммы фракций пробы CZ 1.7 по  $m/z=167$ : зелёная – пиррольная фракция; красная – промежуточная фракция; синяя – основная фракция

На основании полученных масс-фрагментограмм установлено, что оптимальным является соотношение элюентов, применимых к пробе CZ 1.9. В данном случае большая часть карбазолов концентрируются в одной фракции с высокой интенсивностью без мешающих компонентов.

В связи с отсутствием стандартных образцов производных карбазола идентификация этих соединений осуществлялась в режиме селективного детектирования по соответствующим молекулярным ионам. Производные карбазола в данном режиме не были идентифицированы.

В результате проведённого исследования установлено, что выделение карбазола из нефти следует проводить по методике разделения смол с проведением предварительного SARA-анализа. В качестве наполнения препаративной колонки могут быть использованы силикагель и оксид алюминия. Для разделения фракции смол оптимальным является следующее соотношение элюентов: 20 мл смеси петролейного эфира и толуола (1:1), 50 мл толуола и 50 мл смеси толуола и этанола (1:1).

Анализ карбазолсодержащих фракций на приборе «Хроматек-Кристалл 5000» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм) осуществляется в режиме, представленном в таблице 5.

## **4 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение**

Данная научно-исследовательская работа посвящена разработке методики выделения и идентификации карбазола и его производных из нефтей юго-востока Западной Сибири. Полученные в ходе работы данные необходимы для экспериментального подтверждения того, что методика пригодна для решения предполагаемых задач.

Целью раздела «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение» является определение ресурсной, финансовой, эффективности исследования.

### **4.1 Предпроектный анализ**

#### **4.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования**

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Данная работа представляет интерес для коммерческих организаций на рынке нефтехимии. В таблице 8 представлено сегментирование данного рынка.

Таблица 8 – Сегментирование рынка нефтехимии

		Отрасль		
		Химия нефти	Переработка нефти	Высокомолекулярные соединения нефти
Организация	Исследовательские центры университетов			
	Научные центры			
	Нефтяные компании			

Таким образом, целевым рынком методики выделения и идентификации карбазолов являются исследовательские центры университетов и научные центры, занимающиеся вопросами химии нефти.

#### 4.1.2 SWOT-анализ

SWOT-анализ – комплексный анализ научно-исследовательского проекта, применяемый для исследования внешней и внутренней среды проекта, в котором Strengths - сильные стороны, Weaknesses - слабые стороны, Opportunities - возможности и Threats – угрозы [16].

Результаты первого этапа SWOT-анализа представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Первый этап SWOT-анализа

	<b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b> С1. Простота методики С2. Современная приборная база С3. Широкий спектр объектов анализа С4. Квалифицированный состав научных сотрудников	<b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b> Сл1. Невысокая точность определения Сл2. Обязательная необходимость приборной базы и материалов Сл3. Обязательная необходимость реактивов
<b>Возможности:</b> В1. Использование обширных результатов для установления роли карбазолов в геохимии В2. Усовершенствование методики выделения и идентификации карбазолов для других объектов		
<b>Угрозы:</b> У1. Развитие конкурентных методов анализа У2. Ограниченный круг потребителей У3. Повышение стоимости оборудования У4. Отсутствие необходимых реактивов		

Второй этап SWOT-анализа предполагает рассмотрение соответствия сильных и слабых сторон исследования внешним условиям окружающей среды. Это соответствие или несоответствие должны помочь выявить степень необходимости проведения стратегических изменений.

В рамках данного этапа необходимо построить интерактивную матрицу проекта. Ее использование помогает разобраться с различными комбинациями взаимосвязей областей матрицы SWOT. Каждый фактор помечается либо знаком «+» (означает сильное соответствие сильных сторон возможностям), либо знаком «-» (что означает слабое соответствие); «0» – если есть сомнения в том, что поставить «+» или «-».

Интерактивные матрицы проекта представлены в таблицах 10-13.

Таблица 10 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и возможности»

		Сильные стороны проекта			
		C1	C2	C3	C4
Возможности проекта	B1	+	+	+	+
	B2	+	+	-	+

Таблица 11 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и возможности»

		Слабые стороны проекта		
		Сл1	Сл2	Сл3
Возможности проекта	B1	-	-	-
	B2	+	+	+

Таблица 12 – Интерактивная матрица проекта «Сильные стороны и угрозы»

		Сильные стороны проекта			
		C1	C2	C3	C4
Угрозы проекта	У1	+	0	+	0
	У2	-	-	-	-
	У3	-	+	-	-
	У4	+	-	-	-

Таблица 13 – Интерактивная матрица проекта «Слабые стороны и угрозы»

		Слабые стороны проекта		
		Сл1	Сл2	Сл3
Угрозы проекта	У1	+	+	-
	У2	-	-	-
	У3	-	+	-
	У4	-	-	+

Таким образом, в рамках третьего этапа может быть составлена итоговая матрица SWOT-анализа, представленная в таблице 14.

Таблица 14 – Итоговая матрица SWOT-анализа

	<p><b>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</b>            С1. Простота методики            С2. Современная приборная база            С3. Экспрессность            С4. Квалифицированный состав научных сотрудников</p>	<p><b>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</b>            Сл1. Невысокая точность определения            Сл2. Обязательная необходимость приборной базы и материалов            Сл3. Обязательная необходимость реактивов</p>
<p><b>Возможности:</b>            В1. Использование обширных результатов для установления роли карбазолов в геохимии            В2. Усовершенствование методики выделения и идентификации карбазолов для других объектов</p>	<p>Сильные стороны проекта являются надёжным обеспечением дальнейшего усовершенствования методики и расширения объектов анализа.</p>	<p>Долгий срок поставок материалов, реактивов и оборудования может негативно сказаться на успешном внедрении и дальнейшем развитии данной методики.</p>
<p><b>Угрозы:</b>            У1. Развитие конкурентных методов анализа            У2. Ограниченный круг потребителей            У3. Повышение стоимости оборудования            У4. Отсутствие необходимых реактивов</p>	<p>Простота предлагаемой методики и экспрессность могут сделать предлагаемую методику определения конкурентоспособной.</p>	<p>Отсутствие дополнительных материалов к оборудованию и реактивов, может привести к большим затратам времени на проведение научных исследований.</p>



В результате SWOT-анализа выявлено, что слабые стороны компенсируются сильными сторонами проекта, а возможности внешней среды помогают еще больше раскрыть его достоинства и нейтрализовать возможные угрозы.

#### 4.1.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации

В таблице 15 представлены показатели степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 15 – Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

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

	инфраструктуры поддержки, получения льгот		
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	4	3
<b>ИТОГО БАЛЛОВ</b>		<b>50</b>	<b>47</b>

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле (1):

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i, \quad (1)$$

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

$B_i$  – балл по  $i$ -му показателю.

По результатам оценки можно сделать вывод, что данный проект имеет перспективность выше среднего ( $B_{\text{сум}} = 50$ ), а для дальнейшего его улучшения необходимо разработать бизнес-план коммерциализации разработки, определить пути продвижения на рынок и проработать вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки. Уровень знаний разработчика ( $B_{\text{сум}} = 47$ ) может быть компенсирован привлечением стороннего специалиста.

#### **4.1.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования**

Для коммерциализации результатов проведенной научно-исследовательской работы наиболее целесообразно использовать метод *передачи интеллектуальной собственности в уставной капитал предприятия*. Полученная в ходе исследования информация о распределении карбазолов в нефтях представляет интерес для решения вопросов, связанных с формированием состава нефтей, разработкой и совершенствованием

технологий их добычи и переработки для нефтеперерабатывающих предприятий.

## 4.2 Инициация проекта

Устав проекта:

1. Цели и результат проекта. Заинтересованные стороны проекта представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Заинтересованные стороны проекта

<b>Заинтересованные стороны проекта</b>	<b>Ожидания заинтересованных сторон</b>
Национальный исследовательский Томский политехнический университет	Защита магистерской диссертации
Лаборатория геологии месторождений нефти и газа	Контроль и руководство по выполнению работы

В таблице 17 представлена информация о целях проекта и ожидаемых результатах.

Таблица 17 – Цели и результаты проекта

<b>Цели</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Разработка методики выделения и идентификации карбазола и его производных в нефтях юго-востока Западной Сибири;</li> <li>– Оценка коммерческого потенциала и перспектив проведения исследования;</li> <li>– Определение ресурсной, финансовой, социальной и экономической эффективности проекта.</li> </ul>
<b>Ожидаемые результаты</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Установление распределения карбазолов в нефтях юго-востока Западной Сибири;</li> <li>– Оценка эффективности исследования.</li> </ul>
<b>Критерии приёмки результата</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Завершённость;</li> <li>– Целесообразность.</li> </ul>
<b>Требования к результату</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– Завершённость экспериментальной части;</li> <li>– Наличие описания методики исследования;</li> <li>– Наличие всех полученных и рассчитанных данных.</li> </ul>

2. Организационная структура проекта. В таблице 18 представлены участники и их трудозатраты в проекте.

Таблица 18 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудо-затраты, час
1	Дорожка Е.В., ФГАОУ ВО НИ ТПУ, доцент ОХИ	Руководитель проекта	Ответственность за реализацию проекта в пределах заданных ограничений по ресурсам	126
2	Смирнова Н.А., ФГАОУ ВО НИ ТПУ, Заведующий ЛГМНГ	Научный консультант	Ответственность за теоретическую базу исследования, координирование деятельности исполнителя проекта	44
3	Былкова Т.В., ФГАОУ ВО НИ ТПУ, доцент ОСГН ШБИП	Консультант	Консультант по части «Финансовый менеджмент»	4
4	Сечин А.А., ФГАОУ ВО НИ ТПУ, доцент ООД	Консультант	Консультант по части «Социальная ответственность»	4
5	Малова М.А., ФГАОУ ВО НИ ТПУ, магистрант	Исполнитель	Проведение необходимых исследований и экспериментов	410
<b>ИТОГО</b>				588

3. Ограничения и допущения проекта. Ограничения данного проекта рассмотрены в таблице 19.

Таблица 19 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения / допущения
Бюджет проекта	630203,55 руб.
Источник финансирования	ЛГМНГ
Сроки проекта:	с 10.09.2021 по 17.05.2022
Дата утверждения плана управления проектом	10.09.2021
Дата завершения проекта	17.05.2022
Прочие ограничения и допущения*	Ограниченное по времени использование оборудования, ограничение времени у исполнителя эксперимента, использование некоторых реактивов

## 4.3 Планирование управления научно-техническим проектом

### 4.3.1 Иерархическая структура работ проекта

В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 26 представлен шаблон иерархической структуры работ по научному проекту.



Рисунок 26 – Иерархическая структура работы проекта

### 4.3.2 Контрольные события проекта

В рамках данного раздела обозначены ключевые события проекта, определены их даты и результаты. Эта информация сведена в таблицу 20.

Таблица 20 – Контрольные события проекта

№ п/п	Контрольное событие	Дата	Результат (подтверждающий документ)
1	Литературный обзор по теме проекта	Октябрь 2021 г.	Литературный обзор в ВКР
2	Постановка цели и задач проекта	Ноябрь 2021 г.	Раздел цели и задачи в ВКР
3	Составление плана работ	Ноябрь 2021 г.	План работ
4	Выделение из объектов исследования азотных фракций методом ЖХ	Ноябрь 2021 г. – Февраль 2022 г.	Образцы выделенных фракций

5	Анализ полученных фракций методом ГХ-МС	Февраль – март 2022 г.	Хроматограммы фракций
6	Составление методики	Март – апрель 2022 г.	Прописанная методика, подтверждённая результатами экспериментов, представленных в ВКР
7	Оформление ВКР	Апрель – июнь 2022 г.	Выполненная ВКР

### 4.3.3 План проекта

В рамках планирования научного проекта построены календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представлен в виде таблицы 21.

Таблица 21 – Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Литературный обзор по теме проекта	28	02.10.2021	30.10.2021	Малова М.А.
2	Постановка цели и задач проекта	2	01.11.2021	02.11.2021	Малова М.А. Дорожко Е.В.
3	Составление плана работ	6	05.11.2021	12.11.2021	Малова М.А. Дорожко Е.В. Смирнова Н.А.
4	Выделение из объектов исследования азотных фракций методом ЖХ	50	15.11.2021	04.02.2022	Малова М.А.
5	Анализ полученных фракций методом ГХ-МС	28	08.02.2022	17.03.2022	Малова М.А. Дорожко Е.В. Смирнова Н.А.
6	Составление методики	14	21.03.2022	07.04.2022	Малова М.А. Смирнова Н.А.
7	Оформление ВКР	48	11.04.2022	07.06.2022	Малова М.А.
<b>ИТОГО</b>		<b>176</b>			

Диаграмма Ганта приведена в таблице 22.

Таблица 22 – Календарный план-график проведения исследования по теме (Диаграмма Ганта)

Код работы (из ИСР)	Название	Исполнители	Т <sub>к</sub> , дни	Продолжительность выполнения работ																																
				октябрь			ноябрь			декабрь			январь			февраль			март			апрель			май			июнь								
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3						
1	Литературный обзор по теме проекта	Магистрант	28	■																																
2	Постановка цели и задач проекта	Руководитель Магистрант	2				■																													
3	Составление плана работ	Руководитель Научный консультант Магистрант	6				■	■	■																											
4	Выделение из объектов исследования азотных фракций методом ЖХ	Магистрант	50				■																													
5	Анализ полученных фракций методом ГХ-МС	Руководитель Научный консультант Магистрант	28													■			■			■														
6	Составление методики	Научный консультант Магистрант	14																■			■														
7	Оформление ВКР	Магистрант	48																									■								

Магистрант	Руководитель	Научный консультант
■	■	■

#### 4.3.4. Бюджет научного исследования

Результаты расчета представлены в таблице 23. В таблицах 24-25 представлены расчеты материальных затрат для различных аналогов.

Таблица 23 – Материальные затраты научного исследования

Наименование	Ед.изм.	Количество	Цена за ед., руб. (без НДС)	Цена за ед., руб. (с учётом НДС)	Сумма, руб. (с учётом НДС)
Карбазол, VETRANAL™	уп.	1	4830,39	5796,47	5796,47
Петролейный эфир	бут.	6	388,00	465,60	2793,70
Хлороформ	бут.	4	370,10	462,60	1850,40
Толуол	бут.	2	422,10	506,52	1013,04
Этиловый спирт 96%	л	1	400,00	480,00	480,00
Обеззоленный фильтр «Синяя лента»	уп.	1	97,25	121,56	121,56
Силикагель АСКГ	кг	2	1000,00	1200,00	2400,00
Оксид алюминия	кг	0,03	683,52	854,40	25,63
Вата	уп.	1	89,00	106,80	106,80
Транспортно-заготовительные расходы (5%)					729,38
<b>ИТОГО</b>					<b>15316,90</b>

Таблица 24 – Материальные затраты для аналога 1 (метод омыления)

Наименование	Ед.изм.	Количество	Цена за ед., руб. (без НДС)	Цена за ед., руб. (с учётом НДС)	Сумма, руб. (с учётом НДС)
Карбазол, VETRANAL™	уп.	1	4830,39	5796,47	5796,47
Гидроксид натрия	кг	0,02	278,00	333,60	6,67
Хлороформ	бут.	1	370,10	462,60	462,60
Серная кислота	л	0,01	278,64	334,37	3,34
Лакмусовая бумага	уп.	1	139,00	166,8	166,8
Транспортно-заготовительные расходы (5%)					321,80
<b>ИТОГО</b>					<b>6757,68</b>



Таблица 25 – Материальные затраты для аналога 2 (метод фракционирования)

Наименование	Ед.изм.	Количество	Цена за ед., руб. (без НДС)	Цена за ед., руб. (с учётом НДС)	Сумма, руб. (с учётом НДС)
Карбазол, VETRANAL™	уп.	1	4830,39	5796,47	5796,47
Петролейный эфир	бут.	6	388,00	465,60	2793,70
Хлороформ	бут.	4	370,10	462,60	1850,40
Толуол	бут.	2	422,10	506,52	1013,04
Этиловый спирт 96%	л	1	400,00	480,00	480,00
Силикагель АСКГ	кг	2	1000,00	1200,00	2400,00
Вата	уп.	1	89,00	106,80	106,80
Транспортно-заготовительные расходы (5%)					722,02
<b>ИТОГО</b>					<b>15162,43</b>

В статью «Расчет затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ» включены все затраты, связанные с приобретением специального оборудования, необходимого для проведения работ по данной теме.

Расчет сводится к определению амортизационных отчислений, так как оборудование было приобретено до начала выполнения данной работы и эксплуатировалось ранее, поэтому при расчете затрат на оборудовании учитываем только рабочие дни по данной теме. Амортизация оборудования рассчитывается по формуле (2):

$$A = \frac{C_{\text{перв}} \cdot N_a \cdot k}{100\% \cdot n} \quad (2)$$

где  $A$  – ежегодная сумма амортизационных отчислений, руб;

$C_{\text{перв}}$  – первоначальная стоимость объекта, руб;

$N_a$  – норма амортизации, %;

$k$  – количество проработанных месяцев;

n – количество месяцев в году.

Норма амортизации рассчитывается по формуле (3):

$$H_a = \frac{1}{T} \cdot 100\% \quad (3)$$

где T – срок службы (эксплуатации), лет.

Результаты расчета представлены в таблице 26. В таблицах 27-28 представлены расчеты амортизации используемых приборов для различных аналогов.

Таблица 26 – Амортизация используемых приборов для научного исследования

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования, шт	Цена единицы оборудования, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизационные отчисления А, руб
1	Весы аналитические ОНАUS Pioneer	1	106737,00	10	1778,95
2	Колбонагреватель ES-4100	3	22441,00	5	2244,10
3	Роторный испаритель ИКА RV 10 control V auto	1	663320,00	10	11055,30
4	Сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ	1	87666,00	10	1461,10
5	Хроматограф "Хроматек-Кристалл 5000" исп. 2	1	5500000,00	5	91666,60
6	Колонка капиллярная НР-5MS	1	160000,00	5	2666,60
		<b>ИТОГО</b>	<b>6585046,00</b>		<b>110872,65</b>

Таблица 27 – Амортизация используемых приборов для аналога 1  
(метод омыления)

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования, шт	Цена единицы оборудования, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизационные отчисления А, руб
1	Плита нагревательная лабораторная ПЛ-01	1	52203,00	5	870,05
2	Мешалка лабораторная ММ-1000	1	45365,00	5	756,10
2	Дозатор 1-канальный, переменного объема 0,5-5 мл	1	9770,00	2	9770,00 (списывается полностью на себестоимость)
3	Дозатор 1-канальный, переменного объема 10-100 мкл	1	8120,00	2	8120,00 (списывается полностью на себестоимость)
4	Роторный испаритель ИКА RV 10 control V auto	1	663320,00	10	11055,30
5	Сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ	1	87666,00	10	1461,10
6	Хроматограф "Хроматек-Кристалл 5000" исп. 2	1	5500000,00	5	91666,60
7	Колонка капиллярная НР-5MS	1	160000,00	5	2666,60
		<b>ИТОГО</b>	<b>6526444,00</b>		<b>126365,75</b>

Таблица 28 – Амортизация используемых приборов для аналога 2  
(метод фракционирования)

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования, шт	Цена единицы оборудования, руб	Срок эксплуатации, лет	Амортизационные отчисления А, руб
1	Дозатор 1-канальный, переменного объема 0,5-5 мл	1	9770,00	2	9770,00 (списывается полностью на себестоимость)
2	Роторный испаритель ИКА RV 10 control V auto	1	663320,00	10	11055,30

3	Сушильный шкаф ШС-80-01 СПУ	1	87666,00	10	1461,10
4	Хроматограф "Хроматек-Кристалл 5000" исп. 2	1	5500000,00	5	91666,60
5	Колонка капиллярная НР-5MS	1	160000,00	5	2666,60
<b>ИТОГО</b>			<b>6420756,00</b>		<b>116619,6</b>

Статья «**Основная заработная плата исполнителей**» включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением работы, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле (4):

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}} \quad (4)$$

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

$M$  – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

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

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

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

Расчет заработной платы научно – производственного и прочего персонала работы проводили с учетом работы 4-х человек – научного руководителя, консультантов по финансовому менеджменту и социальной ответственности и бакалавра.

Баланс рабочего времени исполнителей представлен в таблице 29.

Таблица 29 - Баланс рабочего времени в 2022

Показатели рабочего времени	Научный руководитель	Научный консультант	Магистрант
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней (выходные и праздничные дни)	66	66	118
Потери рабочего времени отпуск/невыходы по болезни	56	56	24
Действительный годовой фонд рабочего времени	243	243	223

Месячный должностной оклад работника рассчитывается по формуле (5):

$$Z_m = Z_{tc} \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p \quad (5)$$

где  $Z_{tc}$  – заработная плата по тарифной ставке, руб.;

$k_{пр}$  – премиальный коэффициент;

$k_d$  – коэффициент доплат и надбавок;

$k_p$  – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблицах 30-32.

Таблица 30 - Расчёт основной заработной платы до 01.02.2022

Исполнители	$Z_{tc}$ , руб.	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Научный руководитель	19370	-	0,2	1,3	25181	1137	8	9096
Научный консультант	21775	-	-	1,3	28307	1187	6	7122
Магистрант	8515	-	-	1,3	11069	566	82	46412
Итого	49660	-	-	-	64557	2890		62630

Таблица 31 - Расчёт основной заработной платы после 01.02.2022

Исполнители	$Z_{tc}$ , руб.	$k_{пр}$	$k_d$	$k_p$	$Z_m$ , руб.	$Z_{дн}$ , руб.	$T_p$ , раб. дн.	$Z_{осн}$ , руб.
Научный руководитель	26800	-	0,2	1,3	41808	1753	42	73626
Научный консультант	21800	-	-	1,3	28340	1188	28	33264
Магистрант	11900	-	-	1,3	15470	791	42	33222
Итого	60500	-	-	-	85618	3732		140112

Таблица 32 – Заработная плата за весь период работы

Заработная плата	Научный руководитель	Научный консультант	Магистрант
Основная зарплата	82722	40386	79634

В статью «Дополнительная заработная плата исполнителей» включается сумма выплат, предусмотренных законодательством о труде, например, оплата очередных и дополнительных отпусков; оплата времени, связанного с выполнением государственных и общественных обязанностей; выплата вознаграждения за выслугу лет и т.п.

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 12-15% от основной заработной платы работников, непосредственно участвующих в выполнении темы рассчитывается по формуле (6):

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}} \quad (6)$$

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

$k_{\text{доп}}$  – коэффициент дополнительной зарплаты;

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

В таблице 33 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы, при  $k_{\text{доп}} = 13\%$ .

Таблица 33 - Заработная плата исполнителей исследования

Заработная плата	Научный руководитель	Научный консультант	Магистрант
Основная зарплата	82722	40386	79634
Дополнительная зарплата	10753	5250	10352
<b>ИТОГО</b>	<b>93475</b>	<b>45636</b>	<b>89986</b>

Статья «Отчисления во внебюджетные фонды» включает в себя отчисления во внебюджетные фонды, рассчитываемые по формуле (7):

$$Z_{\text{внеб}} = K_{\text{внеб}} \cdot Z_{\text{зп}} \quad (7)$$

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

Отчисления на социальные нужды составляет 30% ( $K_{\text{внеб}}=0,3$ ) от суммы заработной платы всех сотрудников.

$$Z_{\text{внеб}} = 0,30 \cdot (93475 + 45636 + 89986) = 68729 \text{ руб.}$$

В статью «Накладные расходы» включены затраты на управление и хозяйственное обслуживание, которые могут быть отнесены непосредственно на конкретную тему. Расчет накладных расходов провели по следующей формуле (8):

$$Z_{\text{накл}} = K_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (8)$$

где  $K_{\text{нр}}$  – коэффициент накладных расходов.

Величину коэффициента накладных расходов можно взять в размере 90%.

$$Z_{\text{накл}} = 0,9 \cdot (93475 + 45636 + 89986) = 206187 \text{ руб.}$$

Смета затрат приведена в таблице 34.

Таблица 34 – Расчет бюджета затрат

№	Наименование статьи	Бюджет исследования, руб	Аналог 1, руб	Аналог 2, руб
1	Материальные затраты исследования	15317,9	6757,68	15162,43
2	Специальное оборудование для экспериментальных работ	110872,65	126365,75	116619,6
3	Основная заработная плата исполнителей	202742,00	202742,00	202742,00
4	Дополнительная заработная плата исполнителей	26355,00	26355,00	26355,00
5	Отчисления во внебюджетные фонды	68729,00	68729,00	68729,00
6	Накладные расходы	206187,00	206187,00	206187,00
7	Итого	630203,55	637136,43	635795,03

### 4.3.5 Организационная структура проекта

Наиболее подходящей для данного проекта была выбрана проектная организационная структура, представленная на рисунке 27.



Рисунок 27 - Проектная организационная структура проекта

### 4.3.6 Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (Таблица 35).

Таблица 35 – Матрица ответственности

Этапы проекта	Научный руководитель	Научный консультант	Магистрант
Литературный обзор по теме проекта	О		И
Постановка цели и задач проекта	О	С	И
Составление плана работ	О	С	И



Выделение из объектов исследования азотных фракций методом ЖХ			И, О
Анализ полученных фракций методом ГХ-МС	О	С	И
Составление методики		С	И
Оформление ВКР			И, О
Примечание: <i>Ответственный (О)</i> – лицо, отвечающее за реализацию этапа проекта и контролирующее его ход. <i>Исполнитель (И)</i> – лицо (лица), выполняющие работы в рамках этапа проекта. <i>Согласующее лицо (С)</i> – лицо, осуществляющее анализ результатов проекта и участвующее в принятии решения о соответствии результатов этапа требованиям.			

#### 4.3.7 План управления коммуникациями проекта

План управления коммуникациями отражает требования к коммуникациям со стороны участников проекта. Для данного проекта план управления коммуникациями представлен в таблице 36.

Таблица 36 - План управления коммуникациями проекта

№ п/п	Какая информация передаётся	Кто передает информацию	Кому передается информация	Когда передается информация
1	Статус проекта	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Еженедельно (понедельник)
2	Обмен информацией о текущем состоянии проекта	Исполнитель проекта	Участникам проекта	Еженедельно (пятница)
3	Документы и информация по проекту	Исполнитель проекта	Участникам проекта	Не позже сроков графиков и к. точек
4	О выполнении контрольной точки	Исполнитель проекта	Руководителю проекта	Не позже дня контрольного события по плану управления

### 4.3.8 Реестр рисков проекта

Возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты сведены в таблицу 37.

Таблица 37 – Реестр рисков

№	Риск	Потенциальное воздействие	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уровень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	Технический	Технология	4	5	высокий	Повышение требований, проработка технологий	Неисправность оборудования
2	Организационный	Ресурсы	5	5	высокий	Расстановка приоритетов	Нехватка ресурсов
3	Управление проектом	Планирование	1	2	низкий	Долгосрочное планирование	Некомпетентное управление

### 4.3.9 План управления контрактами и поставками

Этот план формируется в случае необходимости заключения контрактов для осуществления поставок или работ по проекту. Данные по этому разделу сведены в таблицу 38.

Таблица 38 – План закупок проекта

№	Закупаемые материалы	Количество	Поставщик
1	Карбазол, VETRANAL™, аналитический стандарт, 250 мг	1 упак.	«Лабтех», Россия
2	Петролейный эфир	6 бут.	«Химмедснаб», Россия
3	Хлороформ	4 бут.	«Химмедснаб», Россия
4	Толуол	2 бут.	«Химмедснаб», Россия
6	Обеззоленный фильтр «Синяя лента»	1 упак.	«Химмедснаб», Россия
7	Силикагель АСКГ	1 упак.	«ЛенРеактив», Россия

#### 4.4 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\max}} \quad (9)$$

где  $I_{\Phi}^p$  - интегральный финансовый показатель разработки;

$\Phi_{pi}$  – стоимость  $i$ -го варианта исполнения;

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

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum_{i=1}^n a_i \cdot b_i, \quad (10)$$

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.

Результаты по расчету интегрального показателя ресурсоэффективности представлены в таблице 39.

Таблица 39 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта: текущий проект – метод дифференцированного выделения; аналог 1 – метод омыления; аналог 2 – метод фракционирования.

№ п/п	Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Точность определения	0,2	4	2	3
2	Экспрессность	0,3	5	3	3
3	Простота эксплуатации	0,2	5	2	4
4	Простота пробоподготовки	0,2	5	4	4
5	Селективность	0,1	4	3	3
6	ИТОГО	1	4,7	2,8	3,4

Интегральный показатель эффективности разработки ( $I_{финр}^p$ ) и аналога ( $I_{финр}^a$ ) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле (11):

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} \text{ и } I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a} \quad (11)$$

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

$$\mathcal{E}_{cp} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a} \quad (12)$$

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

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

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

В таблице 40 представлена сравнительная эффективность разработки. Бюджет затрат для аналогов 1 и 2 представлен в таблице 34.

Таблица 40 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатель	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,989	1,000	0,998
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,70	2,80	3,40
3	Интегральный показатель эффективности	4,75	2,80	3,41
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,000	1,696	1,393

### **Выводы 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. Предложенная разработка конкурентоспособна и отвечает необходимым современным критериям в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения для успешной реализации проекта.

## **5 Социальная ответственность**

Научно-исследовательская работа направлена на разработку методики выделения карбазола и его производных из нефтей юго-востока Западной Сибири с последующей идентификацией на хромато-масс-спектрометре «Хроматэк - Кристалл 5000» (ЗАО СКБ «Хроматэк»).

Создание комплексной схемы дифференцированного выделения карбазолов из нефтей позволит расширить и углубить знания о распределении данных азотистых соединений, оказывающих отрицательное влияние на процессы каталитической переработки нефтяного сырья и качество товарной продукции.

Работа проводилась в лаборатории геологии месторождений нефти и газа (ЛГМНГ), работающей в области геохимических исследований. Все помещения лаборатории оборудованы общеобменной системой вентиляции. Все технологические работы, связанные с выделением вредных химических веществ, проводятся в вытяжных шкафах.

### **5.1 Производственная безопасность**

Выявление вредных и опасных факторов необходимо для оценки их воздействия на организм человека и последующего установления способов индивидуальной и коллективной защиты работников.

#### **5.1.1 Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований**

В таблице 41 рассмотрены факторы, возникающие при выполнении научно-исследовательской работы по данной тематике. При выполнении работ требуется четкое соблюдение правил по технике безопасности и охране труда, поскольку осуществляется работа с химическими реактивами и электрооборудованием.

Таблица 41 – Опасные и вредные факторы при выполнении работ по выделению и идентификации карбазола и его производных из нефтей

Факторы (в соответствии с ГОСТ 12.0.003-2015)	Источник фактора, наименование видов работ	Нормативные документы
<b>Вредные</b>		
Отсутствие или недостаток необходимого искусственного освещения	Неправильно организованное освещение	ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений [17]
Повышенный уровень локальной вибрации	Работа роторного испарителя	ГОСТ 31192.1-2004 (ИСО 5349-1:2001) Вибрация. Измерение локальной вибрации и оценка ее воздействия на человека. Часть 1. Общие требования [18]
Повышенный уровень шума	Работа роторного испарителя, хроматографа	СН 2.2.4/2.1.8.562–96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки [19].
Перенапряжение зрительного анализатора	Длительное сосредоточение взгляда на экран монитора, неправильно организованное освещение	СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 Гигиенические требования к персональным электронно- вычислительным машинам и организации работы [20]
<b>Опасные</b>		
Химические вещества, обладающие острой токсичностью по воздействию на организм	Хлороформ, толуол	ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности [21]
Химические вещества, косвенно действующие на организм работающего как опасные и вредные производственные факторы физической природы действия, обусловленные свойствами этих химических веществ воспламеняться, гореть, тлеть, взрываться и т.п.	Петролейный эфир, этанол	ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения [22]

Производственные факторы, связанные с чрезмерно высокой температурой материальных объектов производственной среды, могущих вызвать ожоги тканей организма человека	Работа сушильного шкафа, колбонагревателя, хроматографа	ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний [23]
Производственные факторы, связанные с электрическим током	Прикосновение к нетоковедущим частям электрооборудования, оказавшимися под напряжением из-за неисправности изоляции, нарушение правил технической эксплуатации и правил техники безопасности при эксплуатации электроустановок	Приказ от 15 декабря 2020 года N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок» [24]

## 5.1.2 Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов

### 5.1.2.1 Освещённость

Правильно спроектированное и рационально выполненное освещение производственных помещений оказывает положительное воздействие на работающих, способствует повышению эффективности и безопасности труда, снижает утомление и травматизм, сохраняет высокую работоспособность.

При выполнении измерений в химической лаборатории освещённость рабочего места должна быть согласно СНиП 23-05-95 [25] в пределах 300 лк. Обеспечить это требование естественным освещением практически невозможно, поэтому должно применяться комбинированное освещение.

#### *Расчёт искусственного освещения*

Расчёт общего равномерного искусственного освещения горизонтальной рабочей поверхности выполняется методом коэффициента



светового потока, учитывающим световой поток, отражённый от потолка и стен.

Исходные данные: длина лаборатории  $A = 8,25$  м, ширина  $B = 6$  м, высота  $H = 3,75$  м, высота рабочей поверхности над полом  $h_{\text{рп}} = 0,8$  м, нормативная освещённость  $E=300$  лк.

Площадь лаборатории:

$$S = A \cdot B = 8,25 \cdot 6 = 49,5 \text{ м}^2$$

Коэффициент отражения стен с окнами, без штор  $\rho_{\text{ст}}=50\%$ , потолка  $\rho_{\text{п}}=70\%$ . Коэффициент запаса, учитывающий загрязнение светильника, для помещений с малым выделением пыли равен  $K_3=1,5$ . Коэффициент неравномерности для люминесцентных ламп  $Z=1,1$ .

Выбираем светильники с люминесцентными лампами типа ОД-2-40. Этот светильник имеет две лампы мощностью 40 Вт каждая, длина светильника – 1230 мм, ширина – 266 мм.

Интегральным критерием оптимальности расположения светильников является величина  $\lambda$ , которая для люминесцентных светильников с защитной решёткой лежит в диапазоне 1,1–1,3. Принимаем  $\lambda=1,1$ , расстояние светильников от перекрытия (свес)  $h_c = 0,2$  м.

Высота расположения светильника над рабочей поверхностью:

$$h = H - h_c - h_{\text{рп}} = 3,75 - 0,2 - 0,8 = 2,75 \text{ м}$$

Расстояние между рядами светильников:

$$L = \lambda \cdot h = 1,1 \cdot 2,75 = 3,0 \text{ м.}$$

Оптимальное расстояние  $l$  от крайнего ряда светильников до стены рекомендуется принимать равным  $L/3$ . Тогда:

$$l = \frac{L}{3} = \frac{3,0}{3} = 1,0 \text{ м}$$

Число рядов светильников:

$$n_{\text{ряд}} = \frac{(B - 2/3 \cdot L)}{L} + 1 = \frac{(6 - 2/3 \cdot 3)}{3} + 1 = 2,3 \approx 2$$

Число светильников в ряду:

$$n_{\text{свет}} = \frac{(A - 2/3 \cdot L)}{l_{\text{свет}} + 0,5} = \frac{(8,25 - 2/3 \cdot 3)}{1,23 + 0,5} = 3,6 \approx 4$$

Допускаемое расстояние между светильниками в ряду 0,25-0,5 м.

Общее число светильников с люминесцентными лампами в лаборатории:

$$N = n_{\text{ряд}} \cdot n_{\text{свет}} = 2 \cdot 4 = 8$$

Общее количество люминесцентных ламп в светильниках:  $N_{\text{лампы}} = 16$ .

На рисунке 28 изображено размещение светильников с люминесцентными лампами в соответствии с рассчитанными значениями.

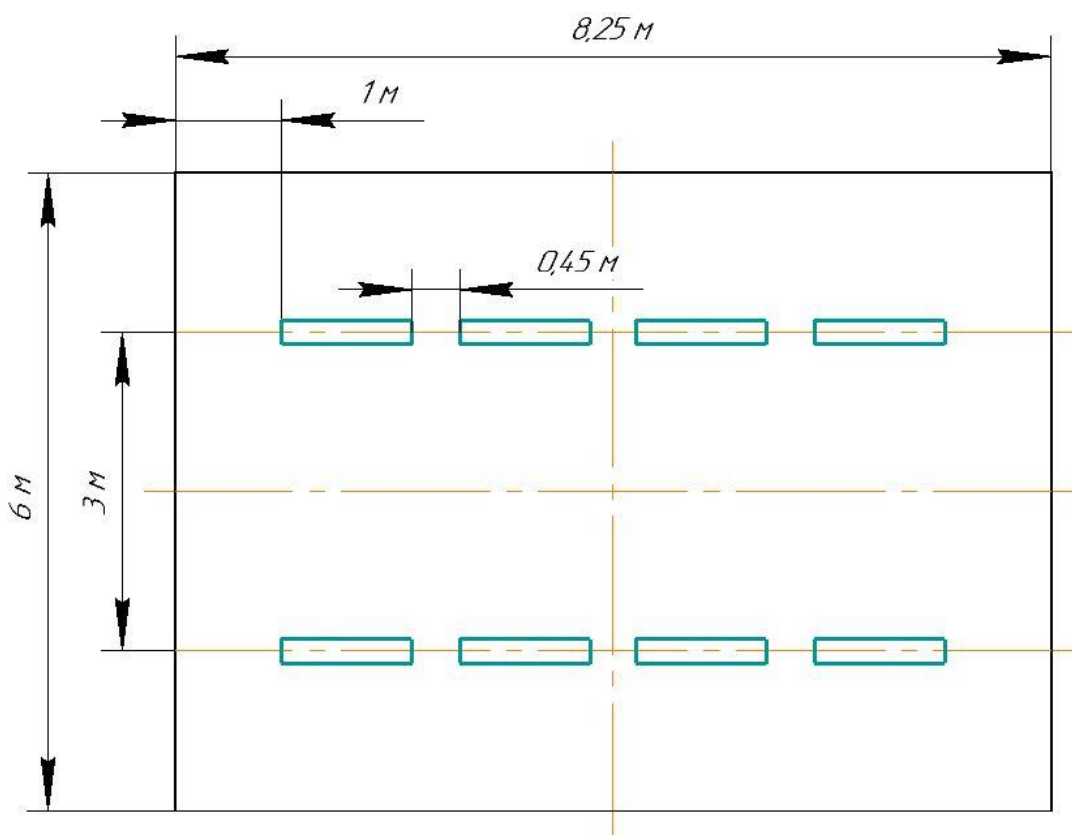


Рисунок 28 – Схема расположения светильников с люминесцентными лампами типа ОД-2-40 в ЛГМНГ

Коэффициент использования светового потока  $\eta$  показывает, какая часть светового потока ламп попадает на рабочую поверхность. Он зависит от индекса помещения  $i$ , типа светильника, высоты светильников над рабочей поверхностью  $h$  и коэффициентов отражения стен  $\rho_{ст}$  и потолка  $\rho_{п}$ .

Индекс помещения:

$$i = \frac{S}{h \cdot (A+B)} = \frac{49,5}{2,75 \cdot (8,25 + 6)} = 1,26$$

Коэффициент использования светового потока для светильников типа ОД с люминесцентными лампами при  $\rho_{п} = 70\%$ ,  $\rho_{ст} = 50\%$  и индексе помещения  $i = 1,26$  равен  $\eta = 0,53$ .

Потребный световой поток люминесцентных ламп светильника:

$$\Phi = \frac{E \cdot S \cdot K_3 \cdot Z}{N_{лампы} \cdot \eta} = \frac{300 \cdot 49,5 \cdot 1,5 \cdot 1,1}{16 \cdot 0,53} = 2889,5 \text{ лм}$$

Выбираем ближайшую стандартную лампу – ЛТБ (лампа тёплой белой цветности) с мощностью 40 Вт и со световым потоком 2850 лм.

Проверка выполнения условия:

$$-10\% \leq \frac{\Phi_{станд} - \Phi_{расч}}{\Phi_{станд}} \cdot 100\% \leq 20\%$$

$$\frac{\Phi_{станд} - \Phi_{расч}}{\Phi_{станд}} \cdot 100\% = \frac{2850 - 2889,5}{2850} \cdot 100\% = -1,39\%$$

$$-10\% \leq -1,39\% \leq 20\%$$

Рассчитанный световой поток люминесцентных ламп светильников не выходит за пределы требуемого диапазона.

Таким образом, при выполнении измерений в химической лаборатории для освещения применяются люминесцентные лампы тёплой белой цветности (ЛТБ) со светильниками типа ОД.

Для обеспечения нормируемых значений освещенности в лаборатории проводится чистка стекол оконных рам и светильников два раза в год и своевременная замена перегоревших ламп.

### **5.1.2.2 Повышенный уровень шума и вибрации**

Длительное воздействие шума снижает остроту слуха, повышает кровяное давление, утомляет центральную нервную систему, в результате чего ослабляется внимание, увеличивается количество ошибок в действиях работника, снижается производительность труда.

Уровни шума не должны превышать значений, установленных в ГОСТ 12.1.003 – 83 [26] и проводится не реже двух раз в год.

Для снижения шума и вибрации в помещениях проводятся следующие основные мероприятия:

1. уменьшение уровня шума в источнике его возникновения;
2. рациональное размещение оборудования.

Важным для снижения опасного воздействия данных факторов на организм человека является правильная организация труда и отдыха, постоянное медицинское наблюдение, лечебно-профилактические мероприятия.

### **5.1.2.3 Работа с химическими реактивами**

Характеристика потенциально опасных химических веществ, используемых при выполнении работы представлена в таблице 42.

Таблица 42 – Характеристика химических веществ, используемых при выполнении работ по выделению и идентификации карбазола и его производных из нефтей

Наименование	Описание	Физико-химические свойства	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Класс опасности (в соответствии с ГОСТ 12.1.007-76 [21])
Петролейный эфир	бесцветная жидкость	$T_{\text{кип}}=40-100^{\circ}\text{C}$ $\rho=0,650 \text{ г/см}^3$	300	4
Хлороформ $\text{CHCl}_3$	бесцветная летучая жидкость с эфирным запахом и сладким вкусом	$T_{\text{кип}}=61,2^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{пл}}=-63,5^{\circ}\text{C}$ $\rho=1,483 \text{ г/см}^3$	5	3
Толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	бесцветная жидкость с характерным запахом	$T_{\text{кип}}=110,6^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{пл}}=-95^{\circ}\text{C}$ $\rho=0,867 \text{ г/см}^3$	50	4
Этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	летучая, горючая, бесцветная прозрачная жидкость	$T_{\text{кип}}=78,4^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{пл}}=-114,3^{\circ}\text{C}$ $\rho=1,483 \text{ г/см}^3$	2000/100	4
Сульфат натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4$	белые гигроскопичные кристаллы	$T_{\text{пл}}=883^{\circ}\text{C}$ $\rho=2,68 \text{ г/см}^3$	-	-
Оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$	бесцветные кристаллы	$T_{\text{пл}}=2044^{\circ}\text{C}$ $\rho=3,99 \text{ г/см}^3$	-	-

Минимизировать возможный риск для здоровья в процессе выполнения работы и снизить содержание реактивов в воздухе рабочей зоны позволят следующие мероприятия:

1. использование СИЗ (очки, перчатки, спецодежда);
2. герметизация тары хранения и оборудования для проведения реакции;
3. вытяжная система вентиляции - вытяжной шкаф, внутри которого проводится работа с химическими реактивами;
4. точное соблюдение техники безопасности и инструкций к используемым веществам.

#### **5.1.2.4 Электрический ток**

Помещение лаборатории согласно ГОСТ Р12.1.019-2009 [27] относится к 1-ой категории по условиям опасности поражения электрическим током, без повышенной опасности (БПО) поражения электрическим током, в которых отсутствуют условия, создающие повышенную или особую опасность.

Для предотвращения воздействия тока на работника необходимо:

1. соблюдение соответствующих расстояний до токоведущих частей или путем закрытия (заземление электрооборудования);
2. ограждения токоведущих частей;
3. применение предупреждающей сигнализации, надписей;
4. целостность электрооборудования.

### **5.2 Экологическая безопасность**

В основе обеспечения экологической безопасности лежат: рациональное использование ресурсов, регулирование процессов, ведущих к возможному загрязнению окружающей среды и возникновению экологически опасных ситуаций.

#### **5.2.1 Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду**

Работа в лаборатории связана с использованием веществ и растворителей, большинство из которых невозможно использовать повторно, поэтому основное значение имеет вопрос утилизации. Грамотно организованная работа позволяет снизить стоимость процесса утилизации и уменьшить разрушительное действие на экологию.

В процессе проведения научно-исследовательской работы лабораторными отходами являются:

- отработанные реактивы;
- нефтепродукты;
- емкости для хранения и проведения опытов, контактировавшие с химическими веществами и нефтепродуктами;
- обычный мусор, который не представляет опасность.

### **5.2.2 Обоснование мероприятий по защите окружающей среды**

Жизненный цикл химических реактивов в лаборатории начинается поставкой необходимых веществ от фирмы-поставщика. В процессе использования образуются загрязненные исходные материалы, побочные продукты, загрязненные растворители и реагенты, их следует разложить или утилизировать, если их выделение для повторного использования невозможно. В отличие от промышленных отходов, химические отходы в лабораториях образуются обычно в небольших количествах и представляют собой очень сложные смеси.

Основной целью закона о рецикле и управлении отходами «Recycling and Waste Management Act» является избежание образования отходов с самого начала. Если это невозможно, количество отходов нужно снижать путем отдельного сбора и мер по повторному использованию. Наконец, после того, как предприняты все вышеперечисленные усилия, все еще оставшееся количество отходов следует утилизировать без риска для здоровья и окружающей среды.

Некоторые виды отходов, произведенных в лабораториях, нельзя утилизировать в их исходной форме. Используя подходящие процессы, эти отходы можно подвергнуть детоксификации на месте их образования. Преимуществом детоксификации является снижение риска воздействия на неподготовленных работников, которые могут иметь дело с этими отходами, и несчастных случаев, то есть снижение риска загрязнения окружающей среды.

В соответствии с ГОСТ 21046-2015 [28] все отработанные нефтепродукты подлежат обязательному сбору в целях охраны окружающей среды от загрязнения. Не допускается слив отработанных нефтепродуктов на землю, в водоемы и канализационные системы.

Ненужные химические смеси растворителей в хорошо закрытых сосудах следует предложить другому лаборанту для дальнейшего применения. Их подвергают утилизации только в том случае, если никто не проявит интерес к этим веществам в течение определенного периода времени.

### **5.3 Безопасность в чрезвычайных ситуациях**

Чрезвычайные ситуации можно квалифицировать следующим образом:

1. ЧС, связанная с производственными авариями (пожары, взрывы, выброс вредных веществ в окружающую среду, пролив опасного химического вещества, аварии систем жизнеобеспечения);
2. ЧС, связанная со стихийными бедствиями (землетрясения, наводнения, ураганы, снежные бури, лесные пожары, пандемии, эпидемии);
3. ЧС конфликтного характера (вооруженное нападение, волнения в отдельных районах, вызванные выступлениями экстремистских групп, применения оружия массового поражения).

Одним из важнейших факторов обеспечения безопасности жизнедеятельности людей является подготовленность к чрезвычайным ситуациям.



### **5.3.1 Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований**

В случае нарушения правил технической эксплуатации электроустановок может случиться короткое замыкание, которое вероятнее всего послужит причиной возгорания.

При выполнении рабочих процессов, связанных с объектом исследования, может возникнуть чрезвычайная ситуация – пролив опасного химического вещества, увеличение ПДК которого окажет негативное воздействие на организм и состояние работника.

Ещё одна вероятная ситуация – отравление, характеризующееся попаданием в организм токсичного вещества. Ситуации, способные привести к данной ЧС:

- потребление пищи и напитков в лаборатории;
- отсутствие внимательности и осторожности работника при использовании химических реагентов;
- пренебрежение СИЗ.

Помимо вышеупомянутых ситуаций возможно получение химического или термического ожога, которые происходят в случае, когда некоторые или все клетки кожи или других тканей разрушаются под воздействием либо горячих жидкостей (ожоги кипятком или паром), либо горячих твердых предметов (контактные ожоги).

### **5.3.2 Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС**

Для минимизации потенциальных опасностей все лабораторные помещения должны соответствовать требованиям пожарной безопасности согласно ГОСТ 12.1.004-91 [29] и иметь необходимые средства противопожарной безопасности согласно ГОСТ 12.4.009-83 [30].

Возможные причины возникновения пожара: короткое замыкание проводки или электрооборудования, неосторожное обращение с ЛВЖ, несоблюдение правил противопожарной безопасности.

По пожарной и взрывопожарной опасности лаборатория геологии месторождений нефти и газа относится к категории Б (взрывопожароопасность). Отнесение лаборатории к данной категории связано с нахождением и обращением ЛВЖ (температура вспышки более 28°C), способных образовывать взрывоопасные паровоздушные смеси, при воспламенении которых развивается расчетное избыточное давление взрыва в помещении, превышающее 5 кПа.

Сотрудники лаборатории, заметившие задымление, пожар или другие признаки пожара обязаны:

- незамедлительно сообщить о ситуации в пожарную часть с городского телефона по номеру «01», с мобильного телефона по номерам «101» или «112»;
- принять всевозможные меры по недопущению распространения огня (убрать все огне- и взрывоопасные вещества от очага возгорания, обесточить электрооборудование);
- известить начальника лаборатории, который в свою очередь обязан провести эвакуацию сотрудников;
- знать и уметь пользоваться первичными средствами пожаротушения.

В лаборатории геологии месторождений нефти и газа, где проводились исследования, предприняты все необходимые по нормативным документам меры для предотвращения возникновения пожаров. Для тушения возможного возгорания и пожаров лаборатория оснащена специальным оборудованием:

1. ручной огнетушитель порошковый ОП, применяемый для тушения горючих жидкостей, горючих газов и установок, находящихся под напряжением до 1кВ;
2. ящик с песком для тушения ЛЖВ, электрических объектов, оборудования и электропроводки;

Для обнаружения пожара, оповещения и эвакуации людей установлена система пожарной сигнализации, разработан и размещён план эвакуации, с которым ознакомлены сотрудники лаборатории.

Для снижения рисков при работе с химическими веществами помещения должны быть обеспечены общей вентиляцией, все работы следует выполнять в вытяжных шкафах, а сотрудникам необходимо использовать СИЗ.

В лаборатории используются приборы, которые представляют термическую опасность: сушильный шкаф, колбонагреватели, хроматограф. Во избежание термических ожогов необходимо избегать прикосновений к нагревательному элементу колбонагревателя и определённым участкам хроматографа, поскольку части этих приборов в рабочем режиме имеют повышенную температуру. При извлечении горячей посуды из сушильного шкафа необходимо использовать специальные перчатки.

Во избежание любых ЧС необходимо строгое соблюдение техники безопасности, поэтому перед началом работы проводится обучение и проверка знаний работника.

#### **5.4 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности**

Основу правовых и организационных вопросов обеспечения безопасности составляют законы, постановления, а также подзаконные акты, принятые представительными органами Российской Федерации и входящих в неё республик.

#### **5.4.1. Специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства**

На работу в химико-аналитические лаборатории принимаются лица не моложе 18 лет, прошедшие медицинское освидетельствование для решения вопроса о возможности работы в лаборатории.

При выполнении своих обязанностей лаборант может быть подвержен воздействию опасных и вредных производственных факторов: физических и химических. Для защиты от данных факторов лаборанту выдаются сертифицированные СИЗ согласно установленным нормам, а также смывающие и обезвреживающие средства.

Вредные условия труда негативно влияют на состояние здоровья работников и их дееспособность. В зависимости от класса опасности условий и их влияния на организм работника, государство обязывает работодателя в соответствии ТК РФ статья 147 выплачивать ему повышенную заработную плату [31]. В качестве дополнительных льгот и компенсаций предусмотрены следующие:

- уменьшение рабочего времени;
- дополнительный ежегодный отпуск;
- обязательные периодические медосмотры за счёт работодателя;
- досрочный выход на пенсию и др.

#### **5.4.2. Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны**

К организационным мероприятиям при компоновке рабочей зоны в аналитической лаборатории следует отнести следующие:

- наличие естественного и искусственного освещения, в соответствии с требованием ГОСТ Р 55710-2013 «Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений» [17];

- обеспечение водопроводными раковинами для мытья рук персонала и химической посуды, канализацией;
- наличие приточно-вытяжной вентиляции, обеспечивающей надлежащий воздухообмен для работников и способной поддерживать требуемый уровень температуры и влажности;
- облицовка стен помещения на высоту 1,5 м плиткой (или выкрашены масляной краской светлых тонов);
- покрытие полов линолеумом или резином;
- включение электроприборов (плитки, сушильные шкафы и др.) в сеть в соответствии с установленным напряжением;
- обеспечение персонала необходимыми СИЗ: спецодежда, обувь, перчатки, предохранительные приспособления, предусмотренные действующими нормами.

### **Вывод по разделу**

В разделе рассмотрены вопросы охраны труда, связанные с работой в химической лаборатории, предложены мероприятия по предотвращению воздействия на здоровье работников опасных и вредных факторов и созданию безопасных условий труда в ходе выполнения работ по выделению карбазолов из нефтей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы подобран режим газового хромато-масс-спектрометрического анализа, представленный в таблице 4, карбазолсодержащей фракции нефти Арчинского месторождения на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000.2» с капиллярной колонкой HP-1-MS.

Апробированы методики выделения карбазола: омыление нефти, фракционирование нефти и разделение фракции смол с проведением предварительного SARA-анализа. Установлено, что методики омыления и фракционирования не позволяют получить достаточную интенсивность сигнала и разделение с сопутствующими компонентами.

Для методики разделения фракции смол с проведением предварительного SARA-анализа изучено влияние наполнения препаративной хроматографической колонки и объема элюентов на выделение карбазола.

На основе полученных данных разработана методика выделения карбазолов из фракции смол нефти юго-восточного месторождения Западной Сибири. Предложенная методика позволяет максимально сконцентрировать карбазол в одной фракции.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. Генетические типы нефтей Томской области // Химия нефти и газа: Материалы V Международной конференции. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы, 2003. – С. 10 – 13.
2. Ulmishek, Gregory F. Petroleum Geology and Resources of the West Siberian Basin, Russia (англ.) // U.S. Geological Survey Bulletin : journal. — 2003. — No. 2201—G. — P. 49.
3. Казанцев М.Ф. Эффективность применения геохимического анализа нефтематеринских пород и коллекторов одного из перспективных участков Томской области // Проблемы геологии и освоения недр: Материалы международного научного симпозиума имени академика М. А. Усова. – Томск, 2012. – С. 289 – 290.
4. Фадеева С. В. Генетические типы и катагенез нефтей юго-востока Западной Сибири: автореферат диссертации на соискание ученой степени к.г.-м.н.: спец. 25.00.09/С. В. Фадеева; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ); науч. рук. И. В. Гончаров. — Томск, 2013. — 22 с.
5. Камьянов В. Ф., Аксенов В. С., Титов В. И. Гетероатомные компоненты нефтей. — Новосибирск, Наука, 1983. — 238 с.
6. S.R. Larter, V.F.J. Bowler, M. Li, M. Chen, D. Brincat, V. Bennett, K. Noke, P. Donohoe, D. Simmons, M. Kohnen Molecular indicators of secondary oil migration distances // Nature, 383 (1996), pp. 593-597.
7. J.E. Silliman, M. Li, H. Yao, H. Rong Molecular distributions and geochemical implications of pyrrolic nitrogen compounds in the Permian Phosphoria Formation derived oils of Wyoming // Org. Geochem., 33 (2002), pp. 527-544.
8. T.G. Wang, S.M. Li, S.C. Zhang Oil migration in the Lunnan region, Tarim Basin, China based on the pyrrolic nitrogen compound distribution // J. Petrol. Sci. Eng., 41 (2004), pp. 123-134.

9. Tang Y. et al. Carbazoles in Oils, and Their Application in Identifying Oil Filling Pathways in Eocene Syn-Rift Fault Blocks in the Dongpu Depression, Bohai Bay Basin, East China //ACS omega. – 2022. – Т. 7. – №. 9. – С. 8103-8114.
10. M. Li, S.R. Larter, D. Stoddart, M. Bjoroy Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters // Geol. Soc. Londn. Special Publ., 86 (1995), pp. 103-123.
11. Han Q. et al. Fractionation of alkylated carbazoles in petroleum during subsurface migration: Evidence from molecular simulation and application in sandstone reservoirs //Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Т. 191. – С. 107308.
12. Maowen Li, S. R. Larter, D. Stoddart and M. Bjorøy Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds in petroleum during migration: derivation of migration-related geochemical parameters // Geological Society, London, Special Publications 1995, pp. 103-123.
13. L. Faboya, O. O. Sonibare, Z. Liao, O. Ekundayo, and Y. Tian Occurrence and Distribution of Carbazoles and Benzocarbazoles in Tertiary Niger Delta Source Rocks // Petroleum Science and Technology, 32:2938–2952, 2014
14. Han Y. et al. Fractionation of pyrrolic nitrogen compounds during primary migration of petroleum within the barnett shale sequence of marathon 1 Mesquite well, Texas //Energy & Fuels. – 2018. – Т. 32. – №. 4. – С. 4638-4650.
15. Chunming Zhang, Yuqing Zhang , Min Zhang Carbazole distributions in rocks from non-marine depositional environments // Organic Geochemistry, 868-878, 2007
16. Арутюнова Д.В. Стратегический менеджмент // Учебное пособие: Изд-во ТТИ ЮФУ. Таганрог. – 2010. – 122 с
17. ГОСТ Р 55710-2013 Освещение рабочих мест внутри зданий. Нормы и методы измерений



18. ГОСТ 31192.1-2004 (ИСО 5349-1:2001) Вибрация. Измерение локальной вибрации и оценка ее воздействия на человека. Часть 1. Общие требования
19. СН 2.2.4/2.1.8.562–96 Шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки
20. СанПиН 2.2.2/2.4.1340–03 Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы
21. ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
22. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения
23. ГОСТ 26703-93 Хроматографы аналитические газовые. Общие технические требования и методы испытаний
24. Приказ от 15 декабря 2020 года N 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»
25. СНиП 23-05-95 Естественное и искусственное освещение
26. ГОСТ 12.1.003 – 83 Шум. Общие требования безопасности
27. ГОСТ Р12.1.019-2009 Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
28. ГОСТ 21046-2015 Нефтепродукты отработанные. Общие технические условия
29. ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность. Общие требования
30. ГОСТ 12.4.009-83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
31. Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 27.12.2018)

**Приложение А**  
**(справочное)**

**The development of method to isolate and identify carbazole and its derivatives in the oils of the southeast of Western Siberia.**

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ03	Малова Марина Анатольевна		

Руководитель ВКР

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Дорожко Елена Владимировна	к.х.н.		

Консультант-лингвист ОИЯ ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Коротченко Татьяна Валериевна	к.ф.н.		

## INTRODUCTION

On the basis of literary information, it was found that most of the methods of carbazole isolation are carried out from the core and rocks. The available methods of carbazole isolation from crude oils are not informative. Therefore, there is a need to develop a method to isolate carbazole and its derivatives from crude oils.

Among the GC-MS methods applied for identification, various columns which are different in terms of length, diameter, nature and thickness of the stationary phase have been considered. In this regard, there is a need to develop a new methodology for the identification of carbazole.

In addition, the identification of carbazole can be used to judge oil deposits, because carbazole and its derivatives are indirect markers of oil migration pathways in exploration.

**Purpose of work:** To develop a method of isolation and identification of carbazole and its derivatives in the oils of the southeast of Western Siberia.

In accordance with the purpose of the study the following tasks are set in the work:

1. to test in practice various methods of carbazole extraction from oil of the south-east of Western Siberia;
2. to develop a method of carbazole isolation from the oil of the south-east of Western Siberia;
3. to develop a method for identification of carbazole by gas chromatography-mass spectrometry;
4. to study the isolated fractions by the developed method.

## **1 Literary review**

### **1.1 Genetic types of oil in southeast Western Siberia**

The interest in the southeastern region of Western Siberia is due to the industrial reserves in all stratigraphic basins of this area. According to the research work [1], oil bearing capacity of Tomsk region is associated with three main source rocks. These rocks are located in the Upper Jurassic, Lower Jurassic and Paleozoic. Therefore, the following types of oil were determined:

- Bazhenov;
- Togurian;
- Paleozoic.

For the Bazhenov oil type, the source of organic substance is the Bazhenov Formation, which is the main source rock of Western Siberia. The formation lies at a depth of two to three kilometers and was formed by sedimentary rocks of the seabed in the late Jurassic and early Cretaceous [2]. The Bazhenov is characterized by liquid light oil of low-permeability reservoirs. The oil extracted from such reservoirs often contains a significant amount of dissolved natural gas, which further requires additional treatment before being stored and transported.

The opposite of the Bazhenov type is the Togur type (Togur Formation). This group includes oils located in a wide stratigraphic range from the Permian-Triassic to the Middle Jurassic. Formation of organic substance for this type occurs in slightly reducing or oxidizing conditions [3]. The Togurian type oils are characterized by: high content of paraffins, low content of resins, sulfur, trace elements, heavy carbon isotopic composition and predominance of odd alkanes  $C_{20}$ - $C_{30}$ .

Most of the deposits, which are genetically related to Paleozoic source rocks, are located in the southeast of Western Siberia. Paleozoic oils are classified as hard-to-recover reserves. A distinctive feature of Paleozoic oils is the increased content of steranes  $C_{29}$ , which indicates the specific producers that participated in the formation of the organic substance of these ancient marine rocks [4]. The

general set of parameters for this type is formed by sharply reduced sedimentation conditions and high catagenesis.

The difference in the molecular and group compositions of each type accompanies a number of significant differences in physicochemical properties.

## **1.2 Nitrogen compounds of oil**

Organic nitrogen compounds with heterocyclic aromatic structures are typical nonhydrocarbon components of crude oil.

The processes of oil formation and oil accumulation play a greater role in composition of oil, compared to catagenetic destructive transformations [5]. It follows that the total content of nitrogen-containing compounds in oils depends on the conditions under which the formation of oil components and their accumulation during the existence of the hydrocarbon deposit occur.

It is assumed that there is a connection between nitrogen and the original organic substance of oil: nitrogen-containing compounds found in oil are the product of natural metamorphism of complex polycyclic molecules of the original organic substance.

According to the results [6], resins extracted from the oils of the Volga region and Siberia are connected with 52-63% of all nitrogen, with asphaltenes - 37-42%. There is a correlation between the content of nitrogen and the amount of resins in the oil: highly resinous oils always contain more nitrogen than low-resin oils. When isolating resins and asphaltenes, nitrogen-containing compounds may co-precipitate with them through donor-acceptor interactions in the form of associates [7].

A variety of nitrogen-containing heterocyclic compounds included in most oils of various regions are divided into two broad groups according to their chemical behavior: nitrogenous bases and nitrogenous compounds of a neutral nature.

The most studied group of nitrogenous compounds is nitrogenous bases. This group in crude oils is represented by derivatives of pyridine, quinoline and their hydrogenated forms. This is due to the ease of isolation in relation to the other group.

Nitrogenous compounds of neutral nature are represented by pyrrole benzologues: indoles, carbazoles, benzocarbazoles. This group makes the basic mass of all nitrogenous compounds of oil and its research is much more difficult.

Carbazole and its derivatives are important neutral pyrrole compounds. These compounds have been widely used in petroleum geochemistry over the past two decades because they are effective molecular markers [8, 9, 10]. Based on both migration fractionation effects and differences in the thermal stability of their isomers, carbazoles can be used to trace oil migration directions and filling pathways [11].

## 1.2 Chemical structure and properties of carbazole and its derivatives

Carbazole (9-aza-fluoren, dibenzopyrrol, diphenylamide) is an aromatic heterocyclic organic compound. It has a tricyclic structure, consisting of two six-membered benzene rings fused on either side of a five-membered nitrogen-containing ring.

Carbazole derivatives include methyl-, dimethyl-, trimethyl-, and benzocarbazoles. The arrangement of hydrocarbon radicals of carbazole derivatives is varied.

The structural formula of carbazole is illustrated in Figure 1.

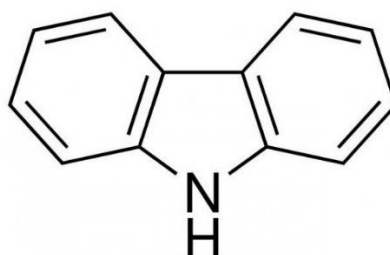


Figure 1 - Structural formula of carbazole

Carbazole and its derivatives are colorless crystalline substances. They are insoluble in water. The boiling and melting points of carbazole are 355°C and 246°C, respectively.

The molecular weight of carbazole is 167.21 g/mol, methylcarbazole 181.09 g/mol, dimethylcarbazole 195.10 g/mol, trimethylcarbazole 209.12 g/mol and benzocarbazole 243.10 g/mol.

Carbazole and alkylated carbazoles are common nitrogen-containing heterocyclic aromatic compounds widely found in crude oil and sedimentary extracts.

The biological origin of carbazole and its derivatives in crude oil is still controversial. Initially, the theory was put forward that the majority of alkylcarbazoles and alkylbenzocarbazoles in crude oil can be derived from alkaloids with an indole core of higher plants and blue-green algae. However, an article [12] found that the distribution and composition of nitrogen compounds in crude oil from marine and lake sources differ significantly from those in oils with higher paraffin derived from higher plants. It is believed that alkaloids are not the main source of carbazoles in crude oil. In addition, the contribution of proteins and plant pigments in the composition of sedimentary organic matter during diagenesis cannot be excluded.

According to [13], molecular parameters relative to alkylated carbazoles can be used as practically effective geochemical markers for tracing the orientation of oil bearing and pathways of underground oil migration.

### **1.3 Methods of carbazole isolation**

Carbazole was originally found in the anthracene fraction of coal tar. From there, it was isolated in the form of sodium and potassium salts, which are insoluble in organic solvents.

A 2012 article [14] presents methods for isolating carbazoles from core samples. After testing a number of solvents and solvent mixtures, a mixture of

dichloromethane:methanol (93:7, Soxhlet) was chosen for this study. The core was extracted with this solvent mixture in a Soxhlet apparatus for 72 h. The deasphaltenated samples were separated into fractions by liquid chromatography using a column (25 cm × 7 mm) filled with 6 g of neutral aluminum oxide. During chromatography, n-hexane (50 mL), toluene (50 mL), and chloroform:ethanol (98:2, 70 mL) were eluted successively.

An article from 2014 [15] discusses the method of isolation of carbazole and its derivatives from rock samples. Powdered samples were extracted with an azeotropic mixture dichloromethane:methanol (93:7) in a Soxhlet apparatus for 72 hours. The extracts were fractionated by column chromatography on neutral aluminum oxide. Saturated, aromatic, and polar compounds were eluted using n-hexane (50 mL), toluene (50 mL), and a dichloromethane:methanol mixture (99:1, 70 mL), respectively. The polar fraction was further fractionated on a column with 2 g silicic acid by elution with a mixture of n-hexane:toluene (1:1, 50 mL) to give pyrrole nitrogen compounds.

A 2018 article [16] proposed a method for separating carbazoles from bitumen samples by extraction with a triple azeotropic mixture of acetone:chloroform:methanol (38:32:30) solvents. Asphaltenes were initially precipitated. This was followed by fractionation by SARA analysis, which is a liquid chromatography method. The chromatography was performed at medium pressure with the addition of the androstane standard beforehand.

An article from 2020 [13] discusses the isolation of the nitrogen fraction from crude oil samples. Initially, 40 ml of n-hexane was added to the oil samples and then filtered for deasphalting. The solutions in n-hexane were then further separated into saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and resins. A chromatographic column with neutral aluminum oxide was used for the separation. In this work, 50 mL of n-hexane, 50 mL of methylbenzene, and 70 mL of chloroform:methanol (98:2) were eluted, respectively. The pyrrole nitrogen fraction was eluted with 50 mL n-hexane:toluene (1:1) from the remaining resins using silica chromatography columns.



In this paper, we will develop a method for isolation of carbazoles from crude oil in the southeastern field of Western Siberia with subsequent identification by GC-MS.

#### **1.4 Methods of carbazoles identification**

In the article [14], carbazole was identified by gas chromatography and GC-MS. The gas chromatograph was an HP 5890 Series II equipped with a flame ionization detector and a nitrogen-phosphorus detector. A fused quartz SGE capillary column (25 m × 0.33 mm) was used, which was coated with HPX5 (film thickness 0.25 μm). The carrier gas was helium. The pyrrole nitrogen fraction dissolved in dichloromethane was injected at 40°C and then the oven was programmed at 150°C for 2 min and then at 310°C at 4°C min<sup>-1</sup>. Identification of carbazole and its alkyl derivatives was performed by co-injection with standard compounds. GC-MS of the pyrrole nitrogen fractions was performed using an HP5970 mass-selective detector. The conditions were similar to those described previously, except for the column. An HP-5 column was used. The mass spectrometer operated in full scanning and selective ion monitoring (SIM) electron impact modes with an electron energy of -70 eV.

Fractions enriched in pyrrole nitrogen were analyzed in the article [15] on a Thermo Scientific Trace GC Ultra gas chromatograph. This chromatograph was equipped with an HP-5MS fused silica capillary column (60 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm film thickness) and coupled to a Thermo Scientific Trace DSQ II mass spectrometer. The oven was isothermally incubated at 80°C for 4 min and programmed from 80°C to 285°C at a rate of 4°C/min; the final incubation time was 30 min. Helium at a constant flow rate of 1.2 mL/min was used as carrier gas. The mass spectrometer was operated at an electron energy of 70 eV, an ion source temperature of 250°C, and an injector temperature of 285°C. Full-scan mass spectra were recorded in the mass range  $m/z = 50-600$ . Carbazoles were detected in the SIM mode, with the following scans:  $m/z$  167 (carbazole),  $m/z$  181

(methylcarbazole),  $m/z$  195 (dimethylcarbazole), and  $m/z$  209 (trimethylcarbazole).

In an article [17], pyrrole fractions were identified using an HP 6890 chromatograph coupled with an HP 5973 mass-selective detector. The chromatograph was equipped with a programmable temperature injection system and a fused quartz column (30 m  $\times$  0.25 mm) coated with HP-5MC (film thickness 0.25  $\mu$ m). Helium at a constant flow rate of 1.0 mL/min was used as the carrier gas. The furnace temperature was programmed from 60 to 150°C at 8°C/min and from 150 to 320°C 4 at °C/min. The spectrometer was operated in the selective ion monitoring mode and in the electron ionization mode at 70 eV.

Most often in the literatures for the identification of carbazole is used method GC-MS, which is different instrumentation base and programming mode. In this work will be a selection of the mode for the identification of carbazole in the nitrogen-containing fractions of oil southeast field by GC-MS on the device «CHROMATEC-Crystal 5000» with a column HP-1-MS (30 m; 0.25 mm).

### **1.5 Gas chromatography-mass spectrometry method**

The gas chromatography-mass spectrometry method is a comprehensive method of analysis which combines the chromatographic separation of substances with their mass spectrometric analysis, for qualitative and quantitative investigation of complex mixtures. The method allows the analysis of mixtures consisting of more than one hundred chemical compounds.

A block diagram of the mass spectrometer is presented in Figure 2.

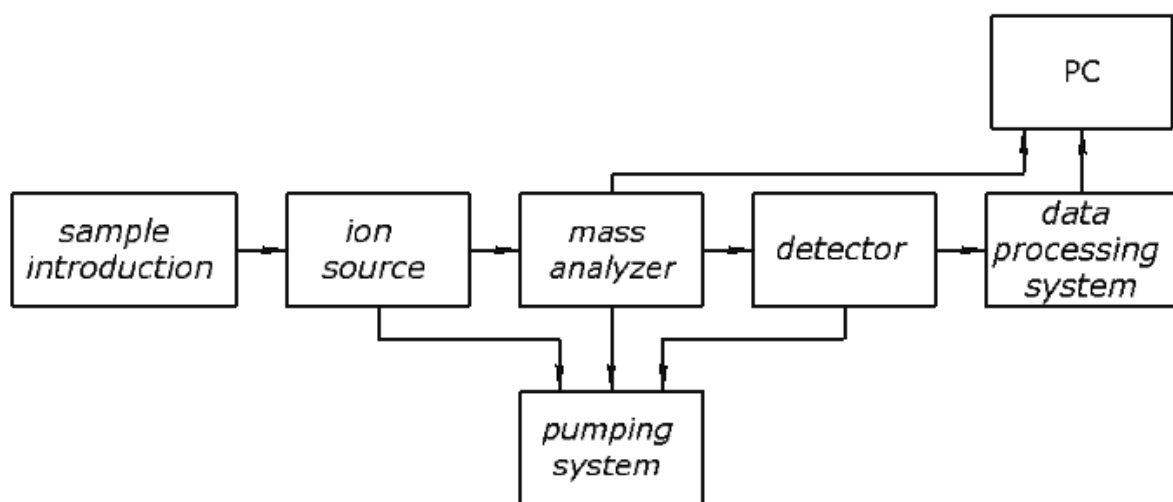


Figure 2 - Block diagram of mass spectrometer

The mixture is first introduced into the chromatograph, where the components are separated. Then the components are fed one by one into the mass spectrometer. The ionization, separation of the resulting ions and their registration result in a mass spectrum. The result of the experiment includes a chromatogram of the sample and a mass spectrum of each component. This makes it possible to identify and estimate the amount of components in the original sample.

Quantification is based on the construction of chromatograms based on the flux of characteristic ions, which are individual for each compound. The signals of the target analytes may not be observed on a full ion current chromatogram. However, they will be intense on a mass chromatogram. The appearance of the original chromatogram may change completely when the mass spectra are extracted because only selected ions are displayed and the rest are ignored.

Mass-fragmentography is used to increase the sensitivity for the quantification of specific microcomponents. Mass-fragmentography is the monitoring of defined ions. This selective ion detection is performed by tuning the mass spectrometer to register characteristic ions with specified  $m/z$  values.