

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
Отделение школы Отделение ядерно-топливного цикла

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Определение микропримесей в высокочистых газах на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000»

УДК 621.039.534.36:543.6-022.53:543.544.7

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
ОАМБА	Павленко Анастасия Павловна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
инженер ФХМА I категории ХАЛ АО «ПО «Электрохимический завод»	Зайков А.А.			

КОНСУЛЬТАНТЫ:

Научный консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Каренгин А.Г.	к.ф.-м.н.		

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОГСН ШБИП	Верховская М.В.	к.э.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
14.04.02 «Ядерная физика и технологии»	Дорофеева Л.И.	к.ф.-м.н.		

Планируемые результаты обучения по ООП

Код результата	Результат обучения
Профессиональные компетенции	
P1	Способность самостоятельно приобретать с помощью информационных технологий и использовать в практической деятельности новые знания и умения, в том числе в новых областях знаний, непосредственно не связанных со сферой деятельности, расширять и углублять свое научное мировоззрение.
P2	Готовность к созданию новых методов расчета современных физических установок и устройств, разработке методов регистрации ионизирующих излучений, методов оценки количественных характеристик ядерных материалов.
P3	Способность применять экспериментальные, теоретические и компьютерные методы исследований в профессиональной области.
P4	Способность самостоятельно выполнять экспериментальные или теоретические исследования для решения научных и производственных задач с использованием современной техники и методов расчета и исследования
P5	Способность оценивать риск и определять меры безопасности для новых установок и технологий, составлять и анализировать сценарии потенциально возможных аварий, разрабатывать методы уменьшения риска их возникновения.
P6	Способность провести расчет, концептуальную и проектную проработку современных физических установок и приборов
P7	Способность формулировать технические задания, использовать информационные технологии и пакеты прикладных программ при проектировании и расчете физических установок, использовать знания методов анализа эколого-экономической эффективности при проектировании и реализации проектов.
P8	Способностью к анализу технических и расчетно-теоретических разработок, к учету их соответствия требованиям законов в области промышленности, экологии, технической, радиационной и ядерной безопасности и другим нормативным актам.
P9	Способность на практике применять знание основных понятий в Области интеллектуальной собственности, прав авторов, предприятия-работодателя, патента обладателя, основных положений патентного законодательства и авторского права Российской Федерации.
P10	Способность проводить поиск по источникам патентной информации, определять патентную чистоту разрабатываемых объектов, подготавливать первичные материалы к патентованию изобретений, официальной регистрации компьютерных программ и баз данных.

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

Школа Инженерная школа ядерных технологий
Направление подготовки 14.04.02 «Ядерная физика и технологии»
Отделение школы Отделение ядерно-топливного цикла

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
Дорофеева Л.И. «___» _____

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

магистерской диссертации

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна

Тема работы:

Определение микропримесей в высокочистых газах	
Утверждена директором ИЯТШ	№770/с от 10.02.2018 г.

Срок сдачи студентом выполненной работы:	30.05.2018 г.
--	---------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Исследовать возможность применение детектора пульсирующего разряда для анализа сверхчистых газов методом газовой хроматографии.
---------------------------------	---

Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов	При разработке магистерской диссертации должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Обзор и анализ литературы по теме газовая хроматография. Изучение применяемых детекторов; 2. Выполнение измерений на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с применением детектора по теплопроводности, детектора пульсирующего разряда и пламенно-ионизационного детектора с целью определения характеристик; 3. Снятие и обработка хроматограмм. Анализ полученных данных. Расчет пределов обнаружения примесей для каждого из детекторов; 4. Экономическое обоснование проведения НИР. 5. Выводы по работе. Заключение.
Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы	
Раздел	Консультант
Экспериментальная часть	Зайков А.А., инженер ФХМА I категории ХАЛ АО «ПО «Электрохимический завод»
Теоретическая часть	Каренгин А.Г., доцент ОЯТЦ ИЯТШ
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Верховская М.В., доцент ОГСН ШБИП
Социальная ответственность	Гоголева Т.С., ассистент ОЯТЦ ИЯТШ
Часть на иностранном языке	Смирнова У.А., старший преподаватель кафедры иностранных языков
Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:	
Gas chromatography	

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	20.03.2018 г.
---	---------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
инженер ФХМА I категории ХАЛ АО «ПО «Электрохимический завод»	Зайков А.А.			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Павленко А.П.		

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

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна

Школа	ИЯТШ	Отделение	ОЯТЦ
Уровень образования	магистратура	Направление	14.04.02 «Ядерные физика и технологии/ Изотопные технологии и материалы

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

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	1. Норматив заработной платы
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	1. Коэффициенты для расчета заработной платы

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Планирование и формирование бюджета научных исследований	1. Структура работ в рамках научного исследования 2. Определение трудоемкости выполнения работ и разработка графика проведения научного исследования 3. Проведение FAST-анализа 4. Бюджет научно-технического исследования
2. Разработка календарного план-графика выполнения ВКР	1. Определение показателя технической готовности темы, длительности этапов, коэффициента календарности и продолжительности работ 2. Построение календарного план графика проведения ВКР 3. Инициация проекта
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	1. Определение коэффициента научно-технического эффекта дипломной работы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОГСН ШБИП	Верховская М.В.	к.э.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна

Школа	ИЯТШ	Отделение	ОЯТЦ
Уровень образования	Магистратура	Направление	14.04.02 Ядерные физика и технологии/ Изотопные технологии и материалы

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны) на предмет возникновения:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – вредных проявлений факторов производственной среды (микроклимат, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующее излучение); – вредные вещества; – опасных проявлений факторов производственной среды (электрической и пожарной природы).
2. <i>Знакомство и отбор законодательных и нормативных документов по теме</i>	<ul style="list-style-type: none"> – требования охраны труда при работе на ПЭВМ, эксплуатации установки; – правила безопасности при работе с газовыми баллонами; – электробезопасность; – пожаробезопасность; – химическая безопасность.

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. <i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью – предлагаемые средства защиты (коллективные и индивидуальные).
2. <i>Анализ выявленных опасных факторов проектируемой произведённой среды в следующей последовательности:</i>	<ul style="list-style-type: none"> – химическая безопасность (вредные вещества, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, средства защиты); – пожаробезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения).

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

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Гоголева Т.С.	к.ф.-м.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа: 105 страниц, 45 рисунков, 31 таблица, 19 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: газовая хроматография, хроматограф, нулевая линия, предел обнаружения примесей, детектор пульсирующего разряда.

Объектом исследования является детектор пульсирующего разряда, используемый в газовом хроматографе.

Цель работы – исследование возможности применения детектора пульсирующего разряда для анализа сверхчистых газов методом газовой хроматографии.

В процессе исследования выполнены измерения на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с применением детектора по теплопроводности, детектора пульсирующего разряда и пламенно-ионизационного детектора с целью определения характеристик. Сняты и обработаны хроматограммы.

В результате исследования определены минимальные пределы обнаружения примесей для каждого из детекторов. Сформирован вывод о возможности применения детектора пульсирующего разряда для анализа сверхчистых газов.

Область применения: результаты проведенных исследований могут быть использованы на предприятиях по производству сверхчистых газов, в частности, в лабораториях, занимающихся контролем качества продукции.

В будущем планируется продолжить исследования по применению детектора пульсирующего разряда в области оптимизации параметров процесса измерения содержания примесей в газах на газовом хроматографе «Хромос ГХ – 1000».

ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Хроматография – метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на перераспределении веществ между двумя фазами – подвижной и неподвижной, наблюдающееся вследствие различия свойств определяемых компонентов.

Неподвижная фаза – твердый адсорбент, или суспензия адсорбента в жидкости, или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя.

Подвижная фаза протекает (продувается) вдоль слоя неподвижной фазы.

Газовый хроматограф – прибор, состоящий из трех основных систем: ввода пробы, разделения компонентов, регистрации компонентов. Предназначен для проведения измерений методом газовой хроматографии.

Адсорбция – процесс концентрирования вещества (**адсорбата**) поверхностью какого-либо твердого или жидкого вещества (**адсорбента**).

Абсорбция – избирательное поглощение вещества (**абсорбата**) объемом какого-либо твердого или жидкого вещества (**абсорбента**).

Аттестованная газовая смесь – смесь двух и более газообразных веществ, приготовленная по документированной методике, с установленными в результате аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления значениями величин, характеризующих состав смеси.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АО – акционерное общество

ПО – производственное объединение

«ЭХЗ» – «Электрохимический завод»

ФХМА – физико-химические метода анализа

ХАЛ – химико-аналитическая лаборатория

ЦЗЛ – центральная заводская лаборатория

ДТП – детектор по теплопроводности

ПВД – пламенно-ионизационный детектор

ПРД – детектор пульсирующего разряда

ГИД – гелиевый ионизационный детектор

АГС – аттестованная газовая смесь

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	13
1 Теоретическая часть	14
1.1 Методы газовой хроматографии. Определение примесей в газообразных продуктах	14
1.2 Детектирование газообразных продуктов	17
1.2.1 Классификация детекторов	17
1.2.2 Характеристики детекторов	19
1.2.3 Детектор по теплопроводности	24
1.2.4 Пламенно-ионизационный детектор	27
1.2.5 Детектор пульсирующего разряда	29
2 Экспериментальная часть	36
2.1 Исследование возможностей измерительной схемы с применением детектора по теплопроводности	36
2.1.1 Методика выполнения работы	36
2.1.2 Результаты и их обсуждение	40
2.2 Исследование возможностей измерительной схемы с применением пламенно-ионизационного детектора	45
2.2.1 Методика выполнения работы	45
2.2.2 Результаты и их обсуждение	49
2.3. Исследование возможностей измерительной схемы с применением детектора пульсирующего разряда	53
2.3.1. Методика выполнения работы	53
2.3.2. Результаты и их обсуждение	55
3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	60

3.1 Предпроектный анализ.....	60
3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования.....	61
3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	61
3.1.3 FAST-анализ	64
3.1.6 Оценка готовности проекта к реализации	67
3.2 Инициация проекта	69
3.3 Планирование управления научно-техническим проектом	71
3.3.1 Иерархическая структура проекта.....	72
3.3.2 План проекта.....	72
3.3.3 Бюджет научного исследования	75
3.4 Расчет научно-технического эффекта.	83
4 Социальная ответственность	85
4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов при работе в лаборатории.....	85
4.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на газовом хроматографе и ПЭВМ	87
4.2.1 Организационные мероприятия	87
4.2.2 Технические мероприятия	88
4.2.3 Условия безопасности работы	90
4.3 Требования безопасности при выполнении работ в химических лабораториях	92
4.3.1 Вредные вещества	92
4.3.2 Правила безопасности при работе с сосудами, работающими под давлением	95

4.4 Электробезопасность	96
4.5 Пожарная и взрывная безопасность	97
Заключение	100
Список публикаций студента	101
Список использованных источников	103
Приложение А	105
А. Introduction.....	106
А.1 Gas chromatography.....	107
А.1.1 Examples of separation mechanisms used in chromatography	110
А.1.2 The design of the chromatograph.....	113
List of sources used	116

ВВЕДЕНИЕ

Основным продуктом, производимым АО «ПО «Электрохимический завод» является низкообогащенный уран для энергоблоков атомных электростанций.

Наряду с этим АО «ПО «ЭХЗ» производит широкий спектр стабильных изотопов. Одним из видов этой продукции являются инертные газы высокой химической чистоты (Ar, Kr, Xe), которые обогащаются по входящим в их состав изотопам. Наряду с изотопным обогащением к ним предъявляются жесткие требования по содержанию примесей.

Для контроля состава примесей в этих высокочистых газах на АО «ПО «ЭХЗ» применяется метод газовой хроматографии с использованием газовых хроматографов различных комплектаций.

Одной из важных составляющих частей газового хроматографа является детектор, выбираемый под конкретные определяемые примеси.

На АО «ПО «ЭХЗ» наиболее применимыми являются детектор по теплопроводности и пламенно-ионизационный детектор, которые наряду с достоинствами, имеют определенные ограничения.

Детектор по теплопроводности является универсальным, однако обеспечивает невысокую точность измерений.

Пламенно-ионизационный детектор обладает относительно большей точностью, но применим для определения лишь органических примесей. Этим недостатков лишен сравнительно новый детектор пульсирующего разряда.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности применения детектора пульсирующего разряда для проведения измерений содержания примесей в сверхчистом ксеноне методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа «Хромос ГХ-1000».

1 Теоретическая часть

1.1 Методы газовой хроматографии. Определение примесей в газообразных продуктах

Хроматографические методы – это методы разделения однородных многокомпонентных смесей на отдельные компоненты сорбционными методами в динамических условиях. В этих условиях компоненты распределяются между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной. Распределение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различным скоростям переноса этих компонентов из неподвижной в подвижную фазу/

Газовая хроматография объединяет все варианты хроматографии, в которых подвижная фаза газообразна (находится в состоянии газа или пара).

В основе газовой хроматографии лежат процессы адсорбции или абсорбции и обратный им процесс десорбции [1].

Перед началом измерений хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно промывают инертным газом-носителем и в этот газ у входа в колонку вводят небольшую порцию анализируемой смеси компонентов, например А, В и С.

Из-за различий в характере взаимодействия при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны, отделенные друг от друга инертным газом носителем (рис. 1.1).

На практике формирование зон проявляемых компонентов наблюдается на всем пути следования компонентов, то есть на протяжении всей длины колонки. Из-за диффузионных процессов в подвижной и неподвижной фазах границы зон размываются, так что максимальная концентрация каждого компонента оказывается сосредоточенной в центре зоны.

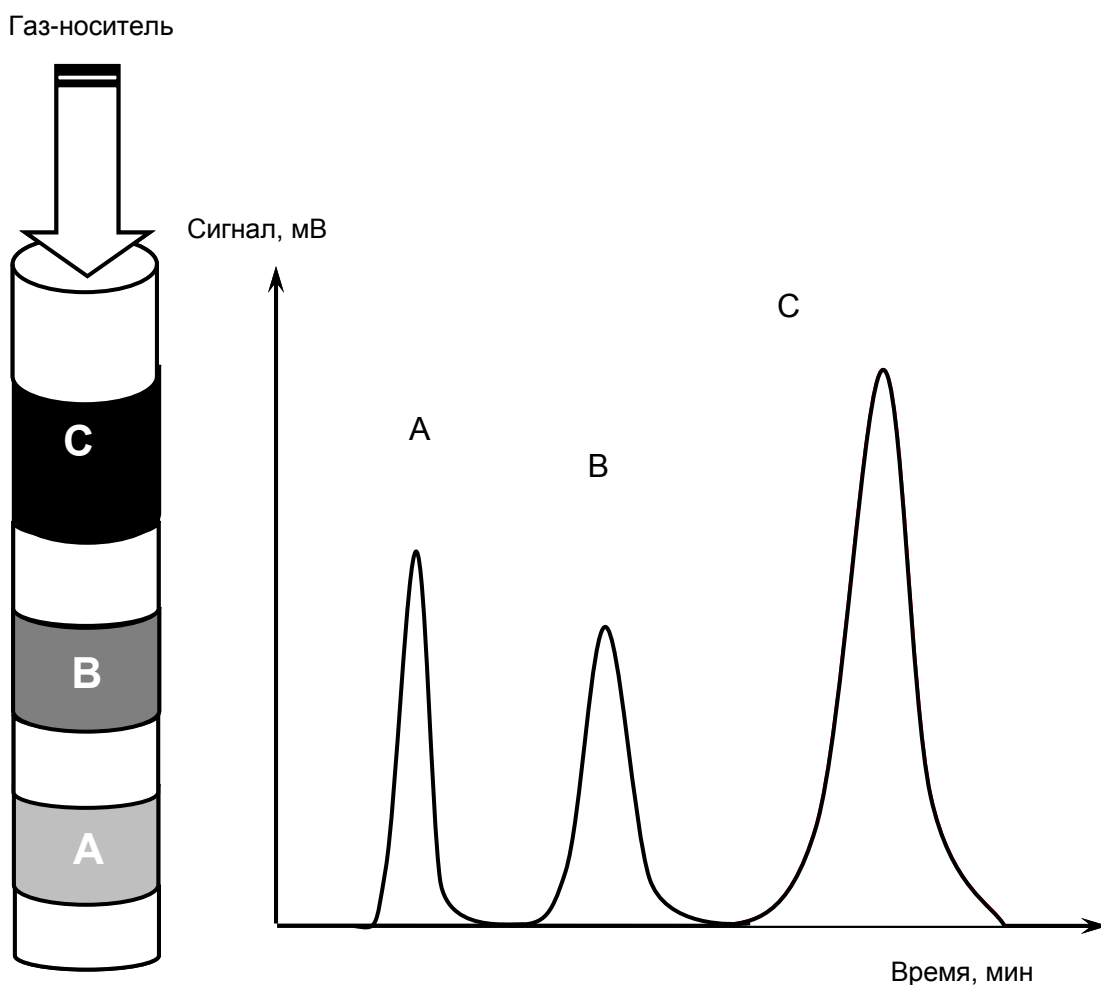


Рисунок 1.1 – Распределение компонентов в хроматографической колонке и регистрация их пиков

Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо физического свойства газового потока, то выходная хроматографическая кривая – хроматограмма запишется в виде пиков, возвышающихся над нулевой (базовой) линией. Уровень базовой линии по окончании анализа, как правило, соответствует исходному её положению до начала анализа.

Время выхода компонентов, отсчитываемое от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, дает качественную характеристику анализируемых веществ (идентификация веществ).

Сопоставление площадей (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью выполнять количественные определения содержания компонентов [2].

Инструментально описанные физико-химические процессы реализуются в приборах называемых **газовыми хроматографами**.

Принципиальная схема измерительного канала газового хроматографа приведена на рисунке 1.2.

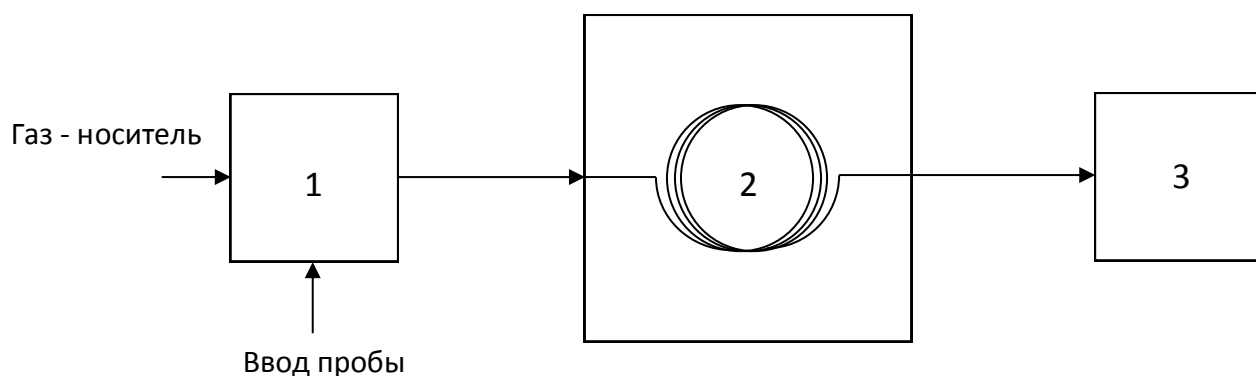


Рисунок 1.2 – Общая схема измерительного канала газового хроматографа

Каждый измерительный канал газовый хроматограф состоит из трёх элементов:

- система ввода пробы (1);
- система разделения компонентов (2);
- система детектирования компонентов (3).

Для полноценного функционирования газового хроматографа в его состав дополнительно входят системы обеспечения газами, термостатирования, регистрации и управления.

Сочетание трёх ключевых элементов измерительного канала называется **конфигурацией измерительного канала**.

Конфигурация выбирается под конкретную аналитическую задачу с точки зрения перечня компонентов и диапазонов определяемых содержаний веществ.

Различные конфигурации измерительных каналов могут быть реализованы в любом серийно выпускаемом газовом хроматографе с объёмом термостата колонок $\sim 15 \text{ дм}^3$.

Как правило, газовый хроматограф включает в себя 2 – 3 измерительных канала.

Конфигурация хроматографических установок и подбор условий измерений на них определяется перечнем определяемых примесей и диапазоном определяемых содержаний [3].

1.2 Детектирование газообразных продуктов

1.2.1 Классификация детекторов

Детектор – это устройство, предназначенное для регистрации и количественного определения компонентов анализируемой смеси в потоке газа-носителя, выходящего из разделительной колонки [1].

Детекторы могут быть интегральные и дифференциальные. Интегральные детекторы регистрируют общее количество выходящих из колонки компонентов во времени. Выходная хроматограмма, в этом случае, имеет ступенчатый вид. Когда в детектор поступает только газ-носитель, детектор выдает сигнал в виде горизонтальной прямой. В момент прохождения компонента выходной сигнал устремляется вверх на расстояние пропорциональное массе компонентов (рис. 1.3а).

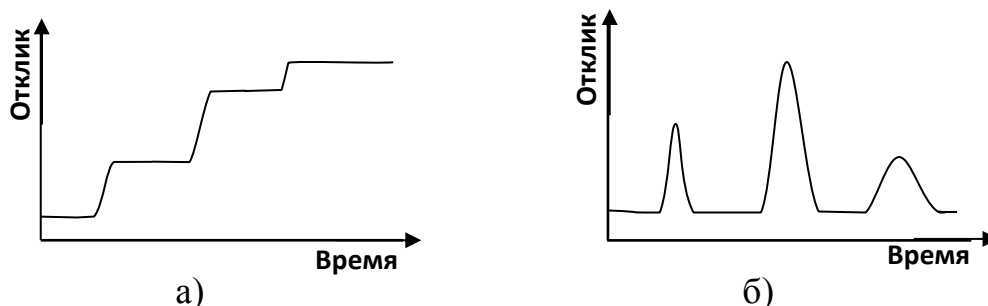


Рисунок 1.3 – Хроматограммы интегрального (а) и дифференциального (б) детекторов

Интегральные детекторы не получили широкого применения из-за низкой чувствительности и недостаточной универсальности.

Дифференциальные детекторы считаются более удобными в применении. Сигнал дифференциального детектора (рис. 1.3б) пропорционален мгновенной концентрации или массовой скорости потока анализируемого компонента. Хроматограмма, полученная с помощью дифференциального детектора, состоит из серии пиков, соответствующих отдельным компонентам. Площадь каждого такого пика пропорциональна массе компонента [4].

При детектировании возможны два принципиально различных варианта взаимодействия молекул анализируемого вещества с чувствительным элементом детектора:

- процесс, разрушающий молекулы при регистрации (ионизация);
- процесс, в результате которого молекулы пробы остаются в изначальном виде.

Детекторы первого типа реагируют только на присутствие компонентов пробы в потоке. Сигнал формируют компоненты, достигшие чувствительного элемента в каждый момент времени. Каждая единица компонента может быть учтена только один раз, далее в формировании сигнала она уже не участвует. Такие детекторы измеряют поток компонентов и называются потоковыми.

Детекторы второго типа реагируют на изменение концентрации компонентов пробы в объеме детектора. Измеряется доля объема занятая компонентами пробы в газе-носителе. Изменение скорости потока газа-носителя приводит к изменению соотношения долей компонента и газа-носителя поступающих в объем детектора, что влияет на формирование сигнала. Отсюда зависимость от скорости потока. Такие детекторы называют концентрационными. Основное отличие от потокового детектора состоит в том, что некоторые единицы компонентов могут быть учтены несколько раз [5].

1.2.2 Характеристики детекторов

Хроматографические детекторы значительно различаются по принципу действия. Сравнение различных детекторов между собой представляет собой сложную задачу. Существуют некоторые общие характеристики:

1) Чувствительность

Эта характеристика количественно выражается коэффициентом чувствительности – отношение величины выходного сигнала детектора к известному значению определяемого компонента:

$$K = \frac{S}{C}, \quad (1.1)$$

где S – площадь пика, мВ·с; C – содержание компонента, %.

Детектор может обладать различными коэффициентами чувствительности к различным компонентам, и различные детекторы могут обладать различными коэффициентами чувствительности к одним и тем же компонентам.

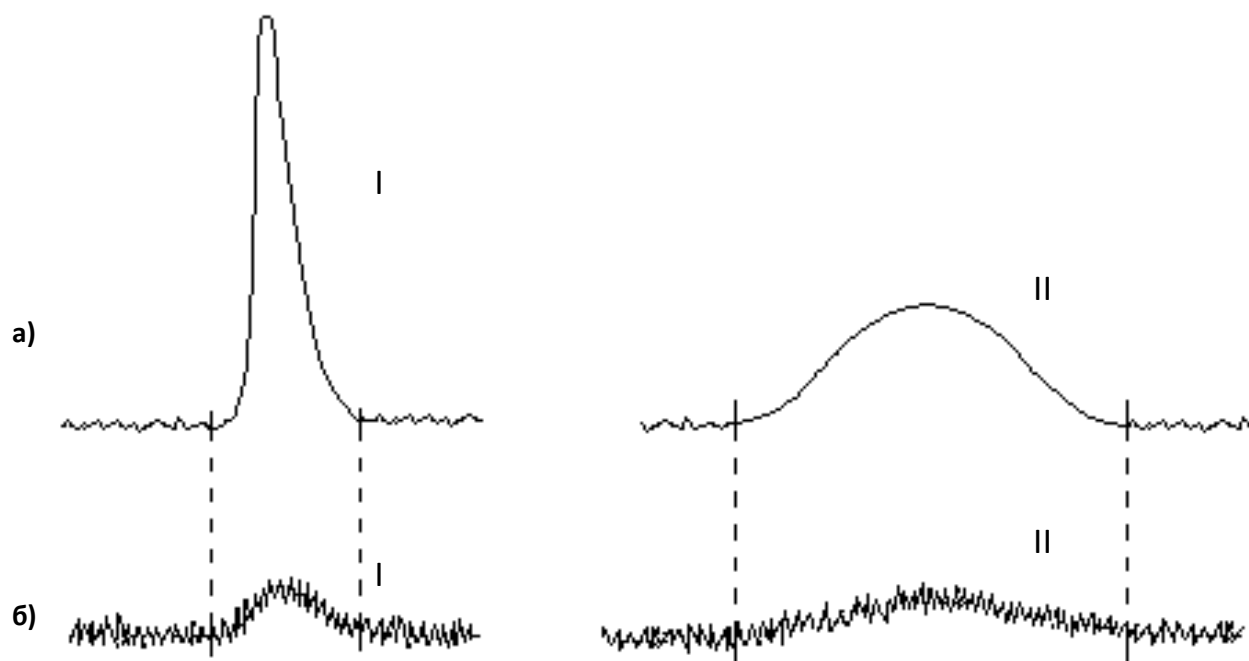


Рисунок 1.4 – Определение минимального содержания вещества в зависимости от формы пика

На рисунке 1.4а приведены два пика, соответствующие компонентам I и II с равными процентными содержаниями в смеси. Формы пиков различны, однако их площади равны. Тогда по формуле (1.1) коэффициенты чувствительности: $K_I = K_{II}$.

Пытаясь определить минимальное регистрируемое содержание компонентов, получают картину, приведенную на рисунке 1.4б. Содержание примесей, коэффициенты чувствительности и площади пиков по-прежнему одинаковы. Однако пик компонента I отчетливо определим, в отличие от пика компонента II. Пик такой формы можно воспринять как флуктуацию нулевой линии и не обнаружить компонент вовсе.

Для увеличения сигнала иногда прибегают к усилению сигнала (рис. 1.5).

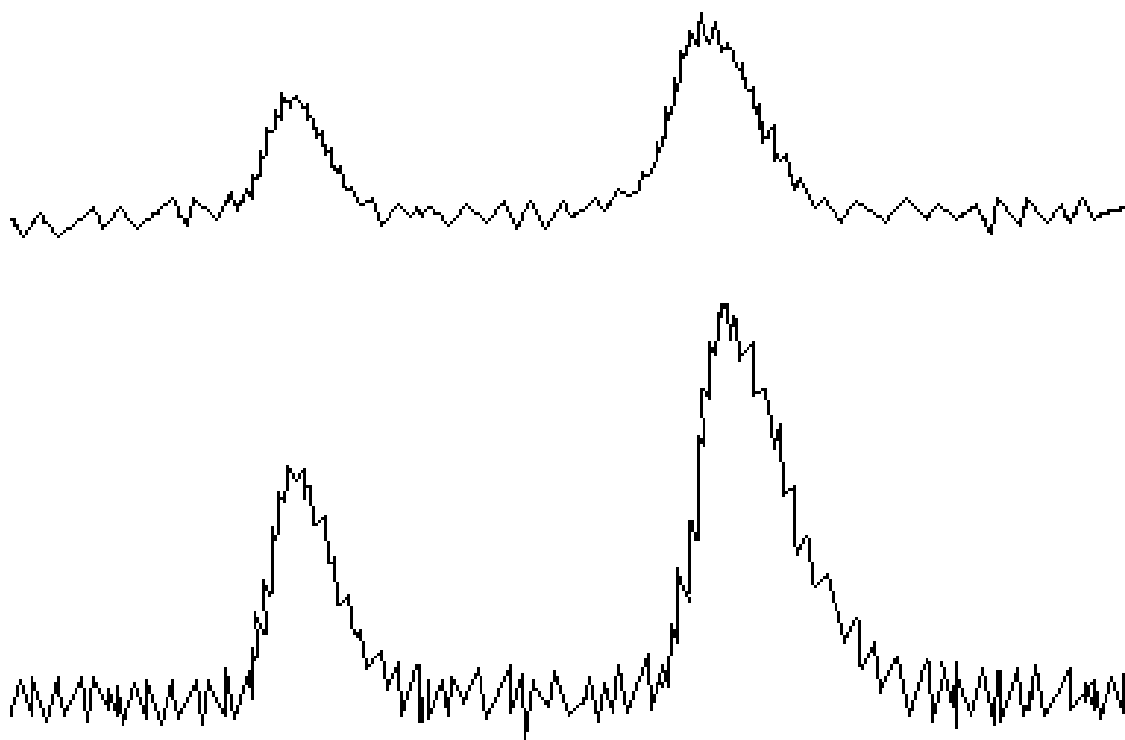


Рисунок 1.5 – Пропорциональность увеличения сигнала и флуктуаций нулевой линии

Но вместе с величиной пика увеличивается и величина флуктуаций. Такие манипуляции не дают никакого эффекта [4].

2) Состояние нулевой линии

На формирование пиков неизбежно влияет состояние нулевой линии. На рисунке 1.6 приведено изображение значительных флуктуаций нулевой линии. В этой ситуации распознавание пиков оказывается затруднительным. Некоторые пики могут быть восприняты как нулевая линия и наоборот.

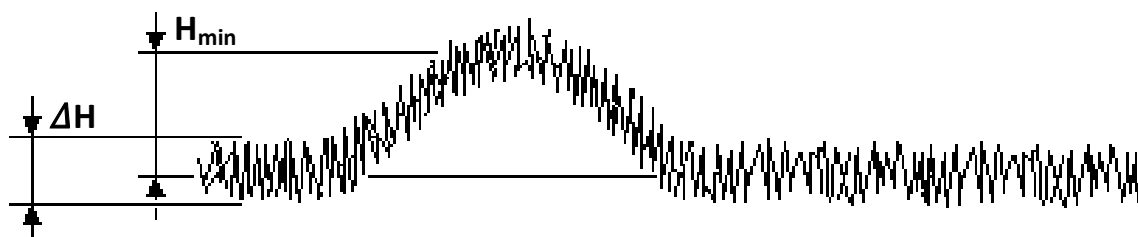


Рисунок 1.6 – Минимальный сигнал на фоне флуктуаций нулевой линии

Усложняет распознавание пиков и дрейф нулевой линии. Например, стабилизация нулевой линии после ввода пробы. Неизбежное изменение скорости потока газа отображается на хроматограмме как срыв и последующий крутой подъем. Пики соответствующие некоторым компонентам появляются на еще не стабилизированной нулевой линии (рис. 1.7а).

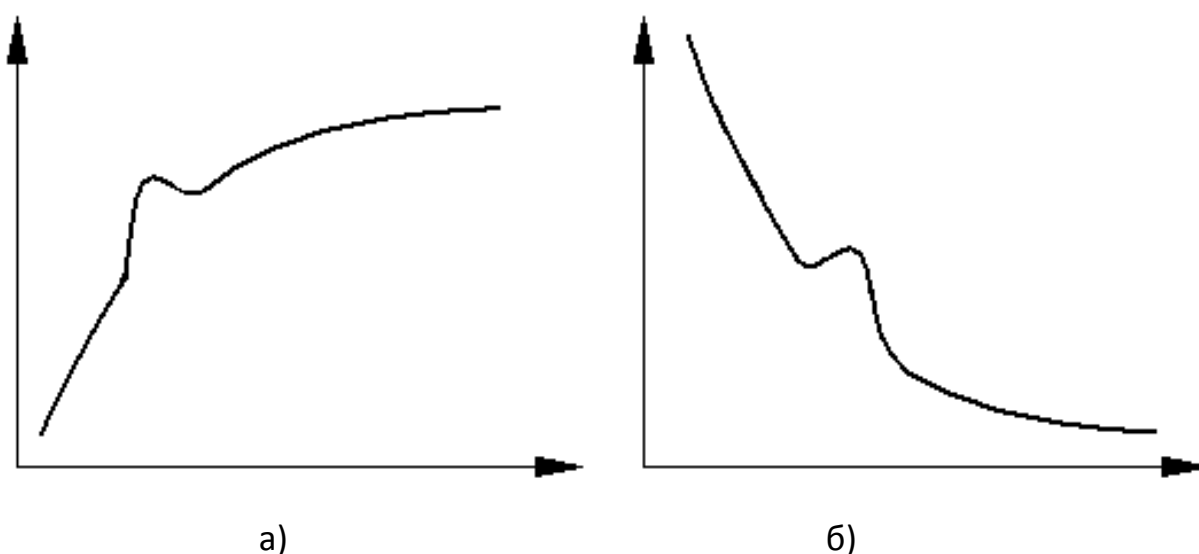


Рисунок 1.7 – Минимальный сигнал на фоне деформации нулевой линии

Также возможны ситуации, когда пик компонента формируется на склоне предыдущего пика (рис. 1.7б). Такая картина формируется, когда количество предыдущего компонента значительно больше и он не успевает полностью покинуть колонку до выхода следующего компонента [5].

3) Линейный диапазон – отношение наибольшего, определяемого содержания вещества к наименьшему, между которыми заключена область линейных показаний детектора. На рисунке 1.8 наглядно видно, что линейный диапазон заключён между точками (а) и (б). Точка (а) соответствует минимальной, а точка (б) максимальной определяемой концентрации при которой сохраняется линейная зависимость между содержанием и откликом детектора.

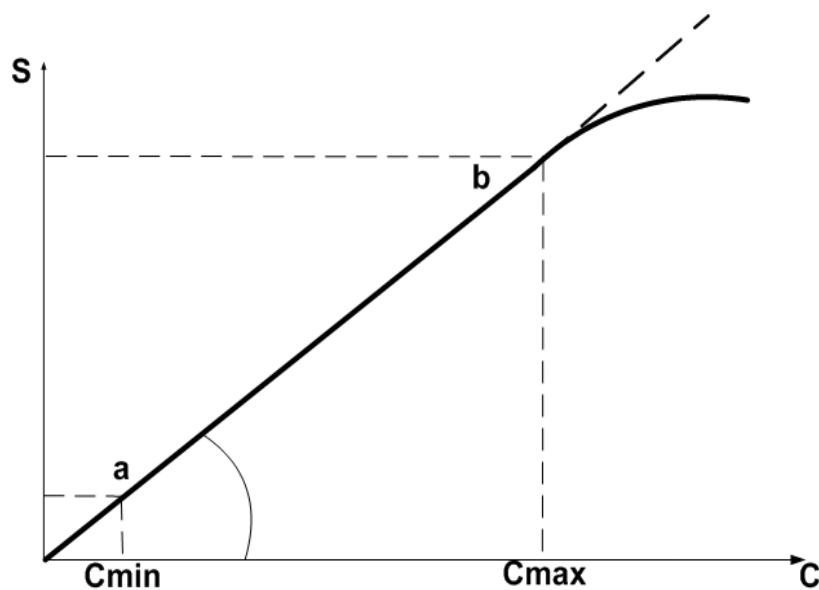


Рисунок 1.8 – Линейный диапазон детектора

Как правило, в области небольших содержаний компонентов всегда наблюдается линейная зависимость [5].

4) Природа формирования сигнала

Детектор может быть чувствителен или не чувствителен к определенным классам веществ. Формирование сигнала определяется различными физико-химическими свойствами веществ и принципом работы детектора. Детекторы, обладающие чувствительностью только к одному или нескольким соединениям, называют селективными или избирательными. Детекторы чувствующие все соединения – универсальные [6].

Предел обнаружения

Ни одна из перечисленных выше характеристик не позволяет в полной мере сравнить детекторы. Для удобства вводится производная характеристика.

Проводя измерения на хроматографе, необходимо знать какое наименьшее содержание компонента сможет определить тот или иной детектор, т.е. какой минимальный пик можно будет распознать на хроматограмме. Из предыдущих рассуждений вытекает, что площадь пика не может быть гарантом его распознавания, гораздо важнее его высота. В таком случае необходим параметр отображающий чувствительность по высоте:

$$K_H = \frac{H}{C}, \quad (1.2)$$

где K_H – коэффициент чувствительности по высоте, мВ/%; H – высота пика, мВ.

Тогда минимальное содержание компонента, которое детектор сможет определить:

$$C_{min} = \frac{H_{min}}{K_H}, \quad (1.3)$$

Эта величина называется пределом обнаружения, с помощью которого удобно сравнивать детекторы между собой.

H_{min} – это высота наименьшего пика, определяемого на хроматограмме, мВ. Существует несколько правил определения этой величины.

В случае, когда на хроматограмме наблюдаются значительные флуктуации (рис. 6) величину минимального определяемого пика принимают равной удвоенной амплитуде флуктуаций:

$$H_{min} = 2\Delta H, \quad (1.4)$$

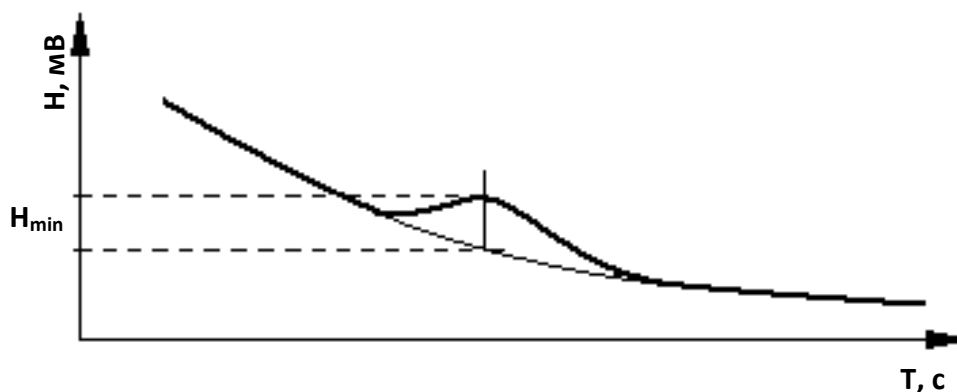


Рисунок 1.9 – Определение высоты пика

В случае, когда нулевая линия претерпевает деформации (дрейф), на хроматограмме прорисовывают минимальный виртуальный пик, который возможно распознать, определяют его высоту, опустив перпендикуляры к оси, и принимают ее за H_{min} (рис. 1.9).

Введенная производная характеристика позволяет сравнить различные детекторы между собой по детектируемым ими компонентам. А в пределах одного детектора сравнить возможность определения различных веществ [6].

1.2.3 Детектор по теплопроводности

Наиболее простым и дешевым считается детектор по теплопроводности. Детектор представляет собой металлический блок с просверленными цилиндрическими отверстиями – камерами. В середину такой камеры (ячейки) помещается чувствительный элемент, в виде металлической нити, скрученной в спираль (рис. 1.10).

Для входа и выхода потока газа из ячеек, организованы специальные соединительные каналы. Ячейка, через которую пропускают чистый газ-

носитель, называется «сравнительной», а другая, в которую поступает газ из разделительной колонки – «рабочей».

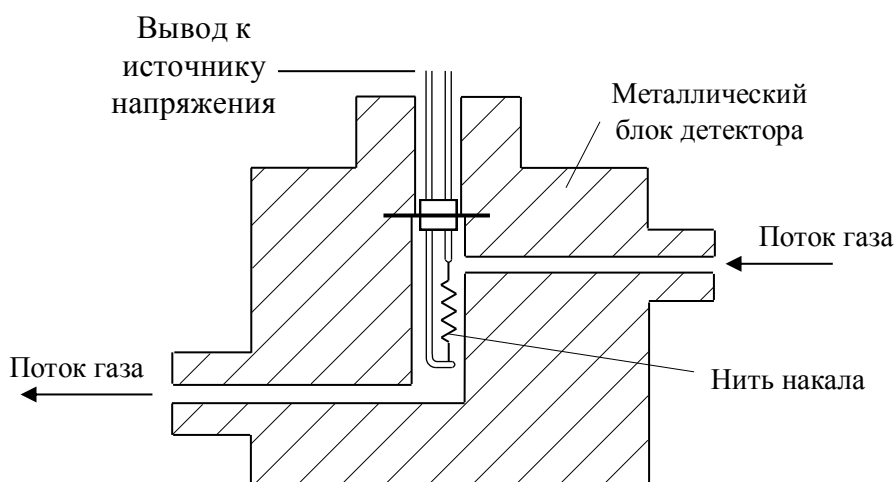


Рисунок 1.10 – Камера детектора по теплопроводности

Работа ДТП основана на регистрации изменения сопротивления чувствительных элементов, за счет изменения теплопроводности газов, проходящих через ячейки.

Нагретая электрическим током нить, теряет постоянное количество теплоты за счет принудительной конвекции и теплопроводности протекающего через нее газа-носителя. При изменении состава газа – наличии в потоке газа-носителя анализируемой смеси, теплопроводность окружающих газов меняется, что сказывается на изменении температуры нити. Материал, из которого выполняется нить, обладает высоким температурным коэффициентом, а это значит, что при изменении температуры, изменится и его электрическое сопротивление.

Для регистрации этого изменения все чувствительные элементы включают в измерительный мост Уинстона. Существует два варианта реализации электрической схемы моста, 2х- и 4х-плечевая, отличающиеся друг от друга только количеством чувствительных элементов. Наибольшую чувствительность и стабильность показаний обеспечивает 4х-плечевое решение (рис. 1.11).

Источник питания для схемы может служить батарея, аккумулятор или электрическая сеть. Источник питания обеспечивает постоянную разность потенциалов в точках А и С, в большинстве случаев равную 12 В.

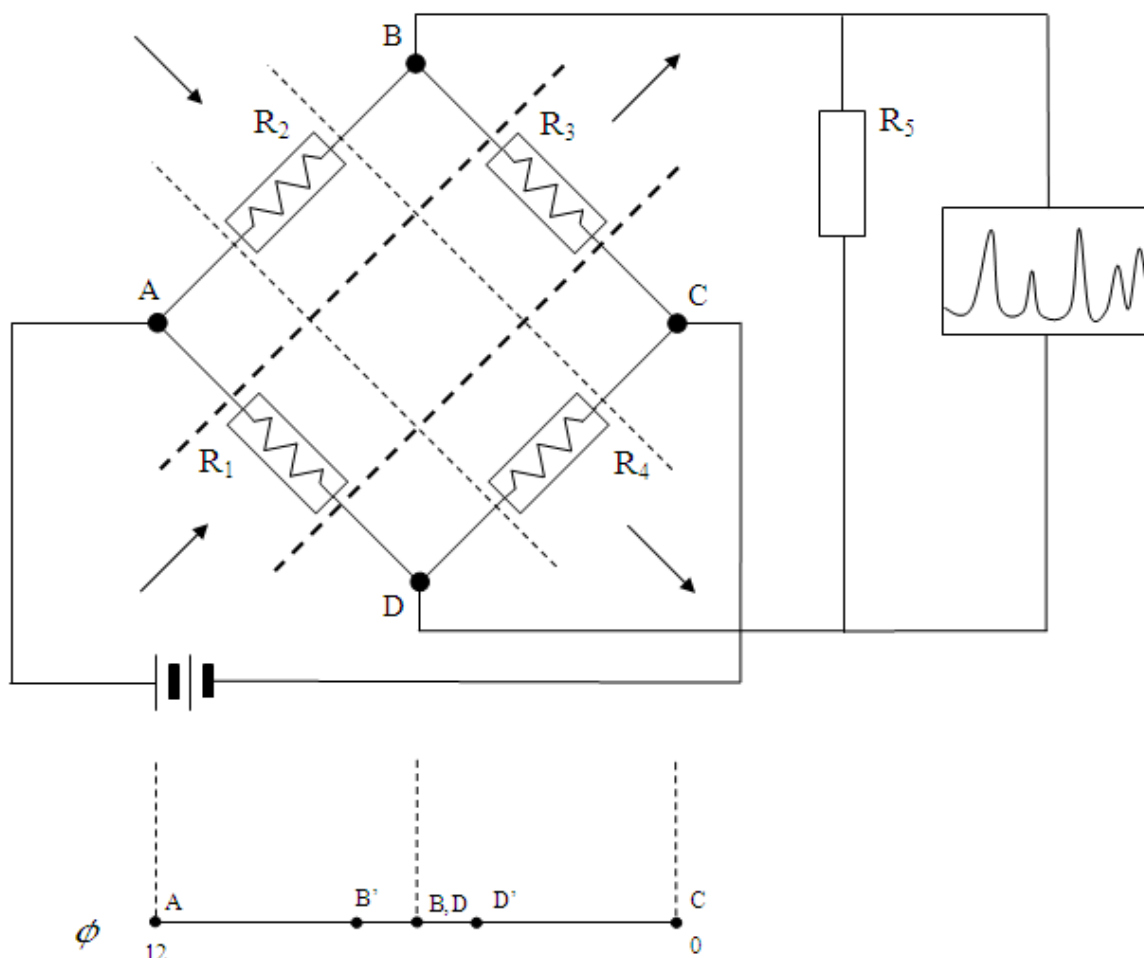


Рисунок 1.11 – Схема моста Уитстона с 4-мя камерами

Через «рабочие» камеры R_1 и R_3 организован поток газа из разделительной колонки, а через «сравнительные» камеры R_2 и R_4 поток чистого газа-носителя. В начальный момент времени наблюдается состояние равновесия, т.е. сопротивления R_1 , R_2 , R_3 и R_4 одинаковы, потенциалы ϕ в точках В и D равны. После введения пробы в поток газа-носителя, состав газа, выходящего из разделительной колонки изменится. Уменьшение теплопроводности газа влечет за собой повышение температур нитей чувствительных элементов в «рабочих» камерах, что в свою очередь приведет к увеличению электрического сопротивления R_1 и R_3 . Неизбежно изменится напряжение на этом участке. Но так как прикладываемое к точкам

А и С напряжение постоянно, изменится лишь значение потенциалов в точках D и B на D' и B' соответственно.

$$U = IR, \quad (1.5)$$

$$U = \Delta\varphi, \quad (1.6)$$

Подключая к этим точкам потенциометр, измеряют величину протекающего электрического тока и выводят в виде аналогового сигнала [7].

ДТП чувствителен ко всем веществам, за исключением самого газа-носителя, обладает хорошей стабильностью и средней чувствительностью. Этот детектор недорогой и простой в обращении.

1.2.4 Пламенно-ионизационный детектор

Пламенно-ионизационный детектор относится к ионизационным детекторам. Принцип работы таких детекторов основан на том, что электропроводность газов прямо пропорциональна концентрации в нем заряженных частиц.

Выходящий из колонки газ смешивается с водородом и сжигается в атмосфере воздуха (кислорода). Ионы и электроны, образованные в пламени попадают в межэлектродное пространство, уменьшают его сопротивление, в результате чего во внешней цепи возникает ток. На рисунке 1.12 приведена принципиальная схема ПИД.

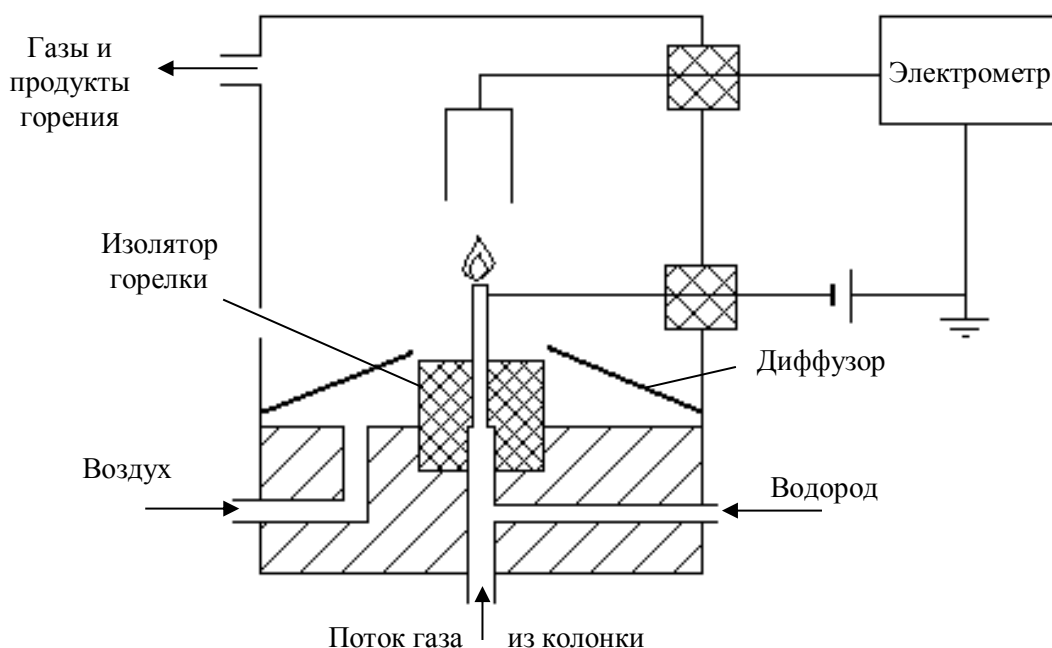


Рисунок 1.12 – Схема пламенно-ионизационного детектора

Молекулы органических веществ вносят потоки газа во внешнюю часть пламени, где кислород отсутствует. Под воздействием высокой температуры они подвергаются разложению (деструкции) до простейших радикалов $-CH$. Эти радикалы во внешней части пламени окисляются с образованием молекулярных ионов и электронов:



Ионы и электроны, образованные в пламени за счёт высокой температуры, попадают в межэлектродное пространство, уменьшают его сопротивление, в результате чего во внешней цепи возникает ток. В камеру подаётся воздух и водород через соответствующие входы. Через горелку (её конец соединён с хроматографической колонкой) подаётся газ-носитель. Работа ПИД зависит от правильного выбора скоростей газов. Необходимо, чтобы соотношение скорости потоков водорода, газа-носителя и воздуха составляло 1 : 1 : 10. Таким образом, если скорость газа-носителя равна 30 мл/мин, то скорость потока водорода должна быть равна 30 мл/мин, а воздуха – 300 мл/мин. Не следует превышать определенного верхнего предела скорости газа-носителя; в противном случае высокая скорость

сжигаемого газа (газ-носитель + водород) может вызвать колебание пламени горелки (что приведет к биениям нулевой линии) или полностью его погасить [4].

Чувствительность ПИД от скорости потока водорода различна для разных соединений, но форма кривой чувствительности имеет общий характер для всех соединений: кривая достигает максимума при скорости водорода около 30 мл/мин.

ПИД имеет наиболее широкий линейный диапазон по сравнению с другими детекторами, получившими распространение. Линейный диапазон составляет $10^6 \div 10^7$. Сочетание высокой чувствительности и широкого линейного диапазона обусловило применение ПИД для анализа микропримесей [5].

ПИД, в отличие от ДТД, обладает:

- избирательной чувствительностью (чувствителен к веществам, которые горят, в основном органические соединения);
- более низким пределом обнаружения (порядка $0,001\% \div 0,0001\%$);
- линейным диапазоном в области более низких концентраций.

1.2.5 Детектор пульсирующего разряда

Рассмотрим устройство и принцип действия детектора пульсирующего разряда (ПРД). Прототипом для его создания послужил гелиевый ионизационный детектор (ГИД). Для полноты картины сначала рассмотрим принцип действия ГИД.

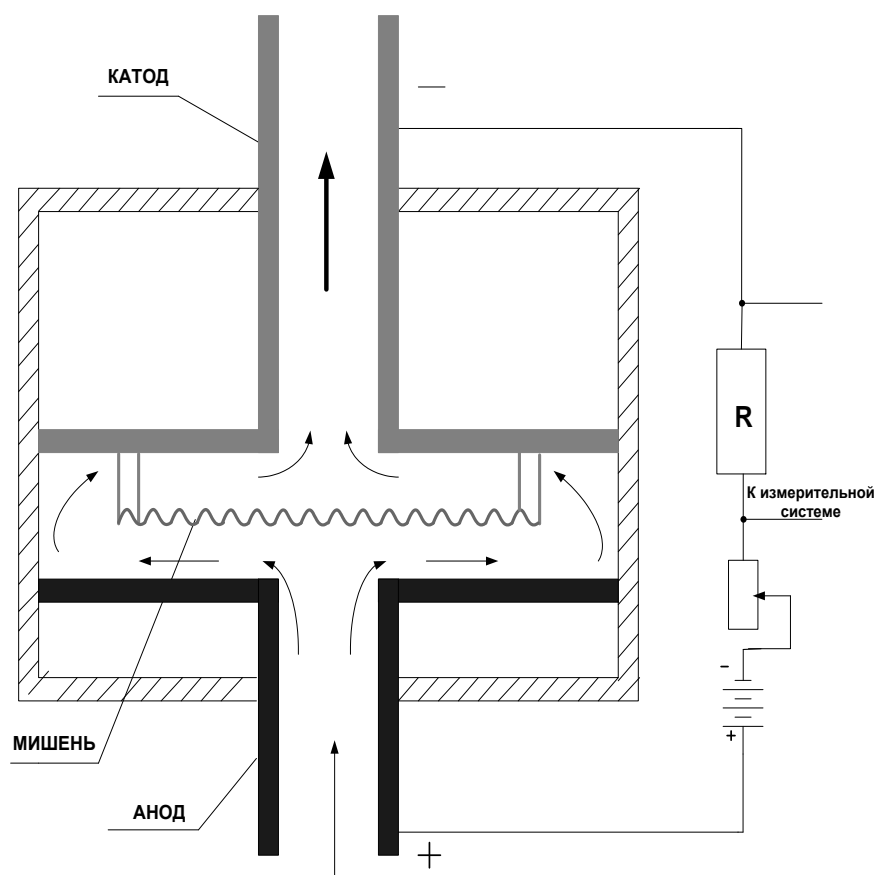


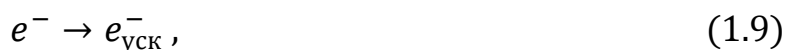
Рисунок 1.13 – Принципиальная схема гелиевого ионизационного детектора.

Гелиевый ионизационный детектор состоит из двух электродов с приложенным потенциалам в диапазоне от 100 до 500 В и тритиевого β -источника – мишени с активностью $1,5 \cdot 10^{10}$ Бк, эмитирующей β -частицы. Оба электрода заключены в корпус через изолирующий материал. Как видно на рисунке 1.13, пространство между анодом и мишенью образует зону ионизации газа.

В момент присутствия в камере только газа-носителя происходит взаимодействие атомов гелия и β -частиц. В результате чего, нейтральный атом гелия испускает электрон и становится положительно заряженным – происходит первичная ионизация.



Образовавшиеся первичные электроны ускоряются электродами до энергии 19 – 21 эВ:



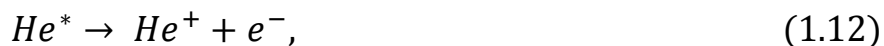
Столкнувшись с атомом гелия, электрон передаст ему часть своей энергии. В свою очередь, получив энергию, атом гелия перейдет в возбужденное энергетическое состояние (метастабильное).



Электроны метастабильного гелия меняют свое положение относительно ядра атома, тем самым создавая электрические дипольные моменты. Такой атом начинает реагировать на внешнее электрическое поле и, более того, притягивать к себе второй такой же атом, образуя двухатомную молекулу.

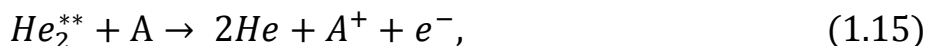


Время жизни такой молекулы не велико и составляет порядка нескольких нс. Также возможен самопроизвольный переход в состояние ионов с испусканием электронов:



Все электроны и ионы, образующиеся в описанных выше реакциях, формируют фоновый ток детектора.

Считалось, что процесс ионизации молекул примесей проходит по следующему механизму. Когда в камеру детектора из колонки поступает смесь газа-носителя и анализируемой смеси, метастабильные атомы гелия начинают взаимодействовать уже с этими молекулами. В результате этого взаимодействия происходит ионизация молекул анализируемого компонента:



Образовавшиеся в этой реакции, ионы и электроны формируют рабочий ток – сигнал детектора [6].

На рисунке 1.14 приведена принципиальная схема ПРД. Как следует из названия, стабильный, маломощный импульсный разряд постоянного тока в гелии используется как источник ионизации.

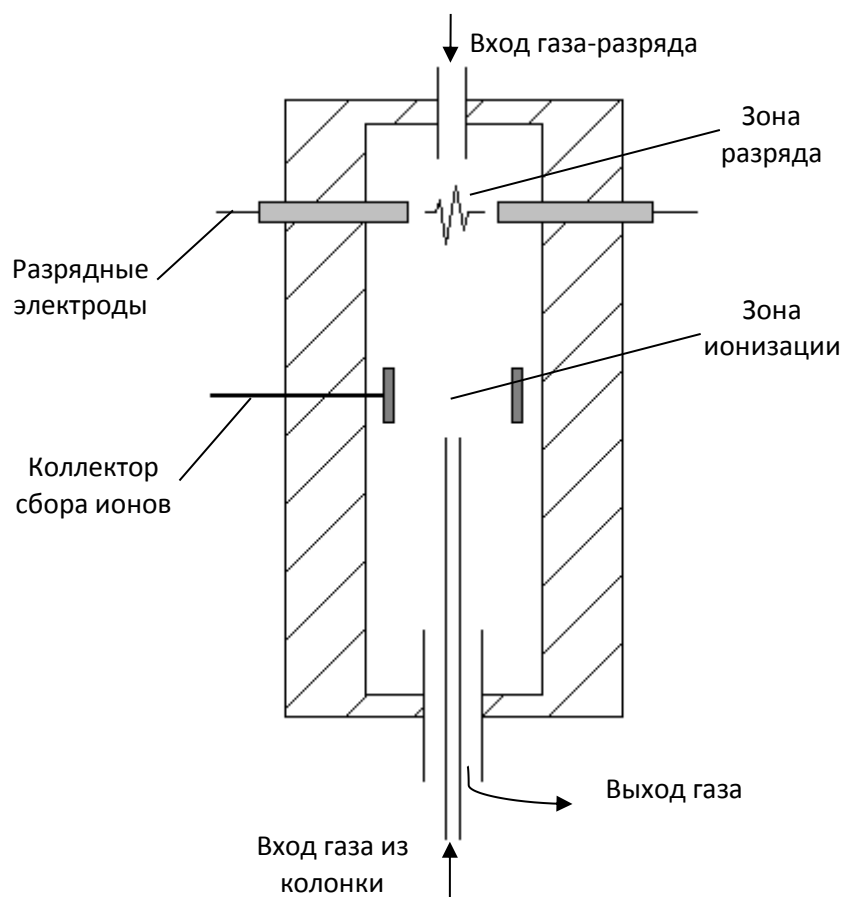


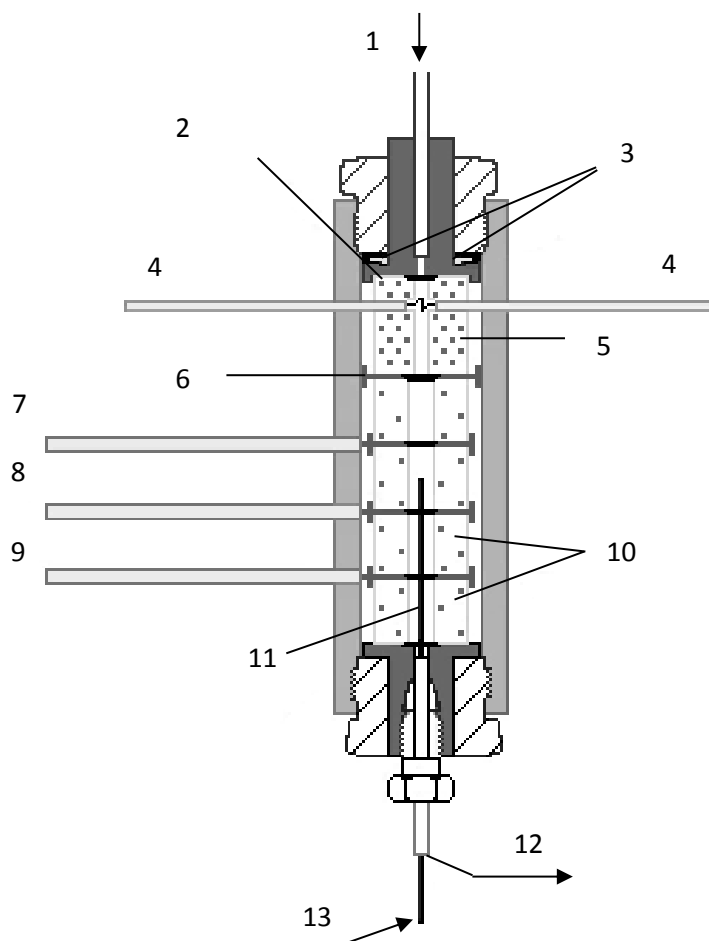
Рисунок 1.14 – Детектор пульсирующего разряда

Два электрода, находящиеся под постоянным напряжением через изолятор вмонтированы в корпус детектора. Пространство между электродами называется зоной разряда, а подаваемый в него гелий – газом-разряда.

Разработчики ПРД представляют механизм ионизации в следующем виде. Аналогично ГИД, в разрядной области происходит первичная ионизация гелия пульсирующим разрядом. Сталкиваясь с первичными электронами гелий переходит в неустойчивое метастабильное состояние, переход из которого в основное сопровождается испусканием фотона с энергией в диапазоне от 13,5 до 17,7 эВ. Это превращение известно так же, как эмиссия Хопфилда.



На рисунке 1.15 приведено конструктивное исполнение ПРД



1 – вход гелия, 2 – разрядная зона, 3 – прижимные шайбы, 4 – разрядные электроды, 5 – кварцевый изолятор, 6 – заземление, 7, 9 – направляющие электроды, 8 – коллектор, 10 – сапфировый изолятор, 11 – насадочная колонка, 12 – выход газа, 13 – вход колонки

Рисунок 1.15 – Конструктивное исполнение ПРД

Поток газа из колонки подается через нижнюю часть в зону ионизации. Высвободившиеся фотоны летят навстречу компонентам смеси. В результате их взаимодействия происходит вторичная ионизация. Образовавшиеся электроны и ионы под действием собираются на поверхность коллектора и формируют выходной сигнал.

Ниже и выше зоны ионизации в камере детектора располагаются направляющие электроды. Создаваемое этими электродами поле фокусирует ионы в направлении собирающего коллектора и не позволяет им разлетаться по всей камере детектора [9].

ПРД обладает маленьким пределом обнаружения (что делает его привлекательным для проведения измерений). Однако для работы такого детектора необходим очень чистый гелий. Разработчики рекомендуют использовать в паре с ПРД очиститель гелия. Ведущий мировой производитель компонентов и аксессуаров для жидкостной и газовой хроматографии – фирма Valco Instruments Co. Inc. предлагает очистители, обеспечивающие чистоту гелия до 99,9999%.

Очиститель Valco обеспечивает содержание примесей H_2O , H_2 , O_2 , N_2 , NO , NH_3 , CO и CO_2 менее 0,000001% (при содержании 0,001% на входе), а также очистку от примесей: CF_4 , CCl_4 , SiH_4 , CH_4 .

Основной элемент очистителя – поглотитель, представляет собой длинную металлическую ленту, скрученную в спираль. Такая форма обеспечивает большую развитость поверхности при небольшом объеме. Материал ленты – не испаряющийся сплав (gettering). Нагревание такого сплава позволяет устранить окисные слои с поверхностей частиц. В тот момент, когда газ проходит через поглотитель (рис. 1.16), происходит хемосорбция активных газообразных примесей (O_2 , H_2O , CO , CO_2 , и N_2) на поверхности сплава [10].

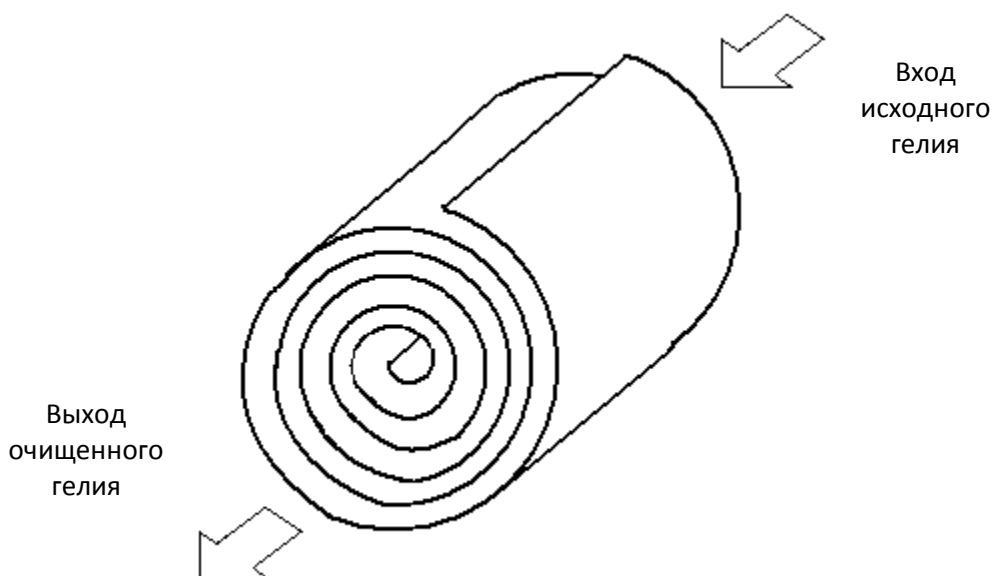


Рисунок 1.16 – Поглотитель примесей

В верхней части корпуса очистителя Valco организованы вход и выход газа (рис. 1.17). Перед тем как попасть в поглотитель, газа проходит через нагревательный блок, в котором происходит повышение его температуры. Изолятор блока позволяет поддерживать высокие температуры. Поглотитель

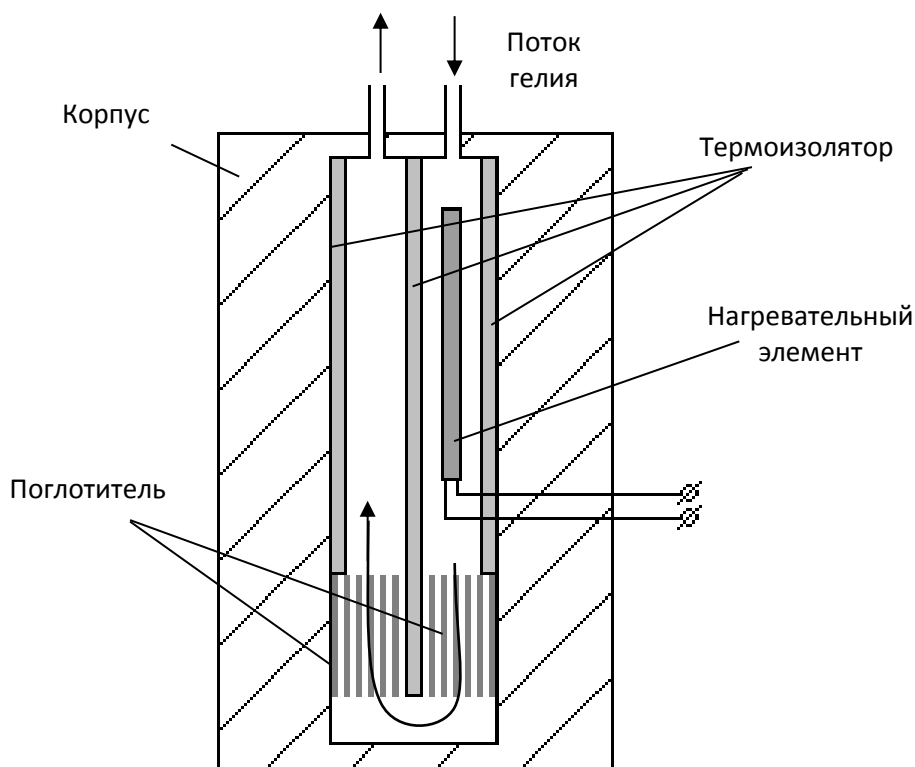


Рисунок 1.17 – Очиститель гелия Valco

Атомы кислорода, углерода и азота в дальнейшем не смогут покинуть поверхность поглотителя (даже при температуре плавления $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) из-за формирования сильных химических связей с атомами сплава. Атомы водорода распространяются равномерно и заполняют большую часть материала.

Первичная и вторичная ионизация в ПРД происходит в двух различных зонах: зоне разряда и зоне ионизации. У ГИД все процессы происходят непосредственно в зоне β -источника, что обуславливает простоту конструкции. Эффективность ионизации, а значит и величина сигнала, зависит напрямую от активности β -источника, которая неизбежно падает со временем, согласно закону радиоактивного распада. Эта особенность ограничивает срок службы ГИД.

2 Экспериментальная часть

Методика работы состояла в определении пределов обнаружения примесей O₂, N₂, Kr, CH₄, CF₄.

Определяемые примеси представляют собой вещества с неполярными молекулами или с молекулами, которые имеют слабо выраженную полярность: кислород (O₂), азот (N₂), криптон (Kr), метан (CH₄), тетрафторид углерода (CF₄).

Для разделения таких примесей применимы насадочные колонки, заполненные цеолитом – пористым материалом. Размер пор подбирается таким образом, чтобы позволить сортировку (разделение) веществ по размерам их молекул (механизм молекулярных сит) [8].

Так как примеси представляют собой вещества различных классов (одно и многоатомные молекулы, инертные газы, фторсодержащее вещество и углеводород), для их детектирования применимы детекторы только универсального действия. К ним относятся детектор по теплопроводности (ДТП), гелиевый ионизационный детектор (ГИД) и детектор пульсирующего разряда (ПРД).

2.1 Исследование возможностей измерительной схемы с применением детектора по теплопроводности

2.1.1 Методика выполнения работы

На рисунке 2.1 приведена схема хроматографической установки на которой выполнялись измерения. В её состав входят следующие системы:

Система обеспечения газами

В качестве газа-носителя используется гелий. При помощи металлических трубок малого диаметра (1мм) – капилляров, организована подача гелия (He) из баллона с вентилем (объём 40 л, давление до 150 кгс/см², чистота газа не хуже чем 99,995 %). Располагающийся дальше по пути следования газа редуктор (Р 1) состоит из 2х камер и обеспечивает

понижение давления газа до $6 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$. Далее регулятор давления (РД) обеспечивает величину рабочего давления на выходе $4 \text{ кг}\cdot\text{с}/\text{см}^2$.

Линия газа-носителя. Часть газа проходит через фильтр с цеолитом (Ф 1) и подается на разделительную колонку. Фильтр очищает газ от посторонних примесей: пара, дыма и пр. Дроссель механический (Д 1) обеспечивает необходимую величину давления для проталкивания газа через функциональные узлы (кран-дозатор, колонка, детектор и тд.) с определенным расходом. Расход газа измеряется на выходе из хроматографа измерителем расхода газа (ИРГ 1), основываясь на выданных им данных, задается величина давления для дросселя.

Линия газа-сравнения гелия. Часть гелия подается в сравнительную камеру ДТП, предварительно пройдя через фильтр с цеолитом (Ф 2) и регулятор расхода газа (РРГ).

Линия обдува крана-дозатора гелием. В специальную полость (кожух) вокруг крана-дозатора (КД) под избыточным давлением, установленным дросселем (Д 2) подается гелий. На выходе величина давления контролируется измерителем расхода газов (ИРГ 2). Такое конструкторское решение позволяет избежать натекания воздуха.

Фильтры, дроссели, регулятор расхода газа и измерители расхода газа входят в состав блока подготовки газов (БПГ).

Система отбора и ввода проб

Баллон с аттестованной газовой смесью (АГС), объём 2 л, давление до $150 \text{ кгс}/\text{см}^2$, состав смеси: O_2 , N_2 , Kr , CH_4 , CF_4 в Xe . На вентиль баллона установлен редуктор (Р 2), давление в камере низкого давления редуктора должно обеспечивать проток газовой смеси через систему пробоотбора. Для визуального контроля расхода газа выходной конец капилляра помещается в заполненную жидкостью колбу.

При работе с пробами ксенона к системе пробоотбора напрямую подсоединяется баллон с пробой, объём 1 л, давление $4 \text{ кгс}/\text{см}^2$.

Ввод АГС в поток гелия, направляющегося в разделительную колонку, осуществляется при помощи крана-дозатора. Кран-дозатор шестипортовый поворотного типа с объём дозы - 1 см³. К корпусу крана-дозатора подведены капилляры, по которым протекает АГС в направлении гидрозатвора (колбы), и капилляры, по которым протекает газ-носитель в направлении колонки. В положении 1 потоки беспрепятственно протекают через подвижный элемент крана-дозатора, не смешиваясь. Положение 2 достигается поворотом подвижной части, происходит рекомбинация входов и выходов капилляров. Объём АГС – доза, отсеченная подвижной частью крана-дозатора, выдувается газом-носителем в разделительную колонку, а после в измерительную камеру детектора и на выход.

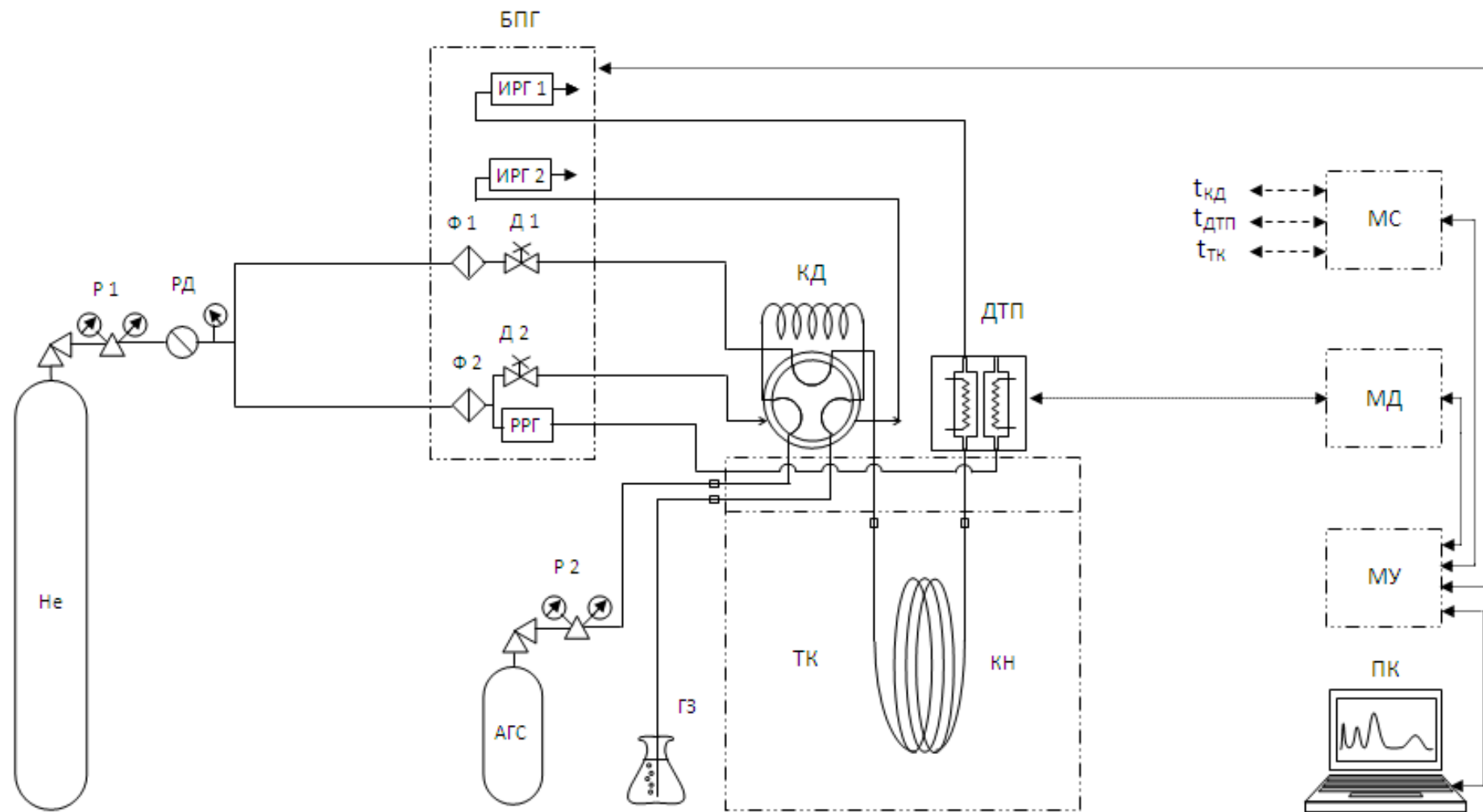
Система термостатирования

Разделительная колонка, детектор и кран-дозатор оснащены термостатами. Установка температуры термостатов и ее поддержание осуществляются посредством модуля силового (МС).

Система разделения веществ и детектирования

Разделение смеси происходит в колонке хроматографической, насадочной (КН). Колонка выполнена из металла, внутренний диаметр 2 мм, длина 6 м, набита твёрдым носителем цеолитом СаА, фракцией 60/80 меш. Далее смесь газа попадает в измерительную камеру ДТП. Детектор оборудован модулем детектора (МД), посредством которого осуществляется питание нитей накала, съём и усиление сигнала, а также преобразование сигнала из аналоговой формы в цифровую и, наоборот, из цифровой в аналоговую.

Управление осуществляется посредством модуля управления (МУ) и персонального компьютера.



He – баллон с гелием, P – редуктор, РД – регулятор давления, Ф – фильтр, БПГ – блок подготовки газов, ИРГ – измерители расхода газов, Д – дроссель, РРГ – регулятор расхода газа, КД – кран-дозатор, ДТП – детектор по теплопроводности, ТК – термостат колонок, КН – колонка насадочная, АГС – баллон с аттестованной газовой смесью, ГЗ – гидрозатвор, МС – модуль силовой, МД – модуль детектора, МУ – модуль управления, ПК – персональный компьютер

Рисунок 2.1 – Схема хроматографической установки с детектором по теплопроводности

Параметры для хроматографирования были взяты из готовой методики по определению примесей в ксеноне, разработанной и применяемой на ПО «ЭХЗ» в ЦЗЛ (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Параметры хроматографирования

Газ-носитель	гелий
Расход газа-носителя	20 см ³ /мин
Расход газа-сравнения	20 см ³ /мин
Расход газа обдува крана-дозатора	30 см ³ /мин
Температура крана-дозатора	80 °С
Температура термостата колонок	80 °С
Температура детектора	80 °С
Питание детектора	5 В

При данных условиях измерений были записаны хроматограммы АГС, содержащие примеси в ксеноне и гелии.

2.1.2 Результаты и их обсуждение

На рисунках 2.2 и 2.3 приведены примеры полученных хроматограмм АГС, содержащей примеси в ксеноне, в обычном и увеличенном масштабах.

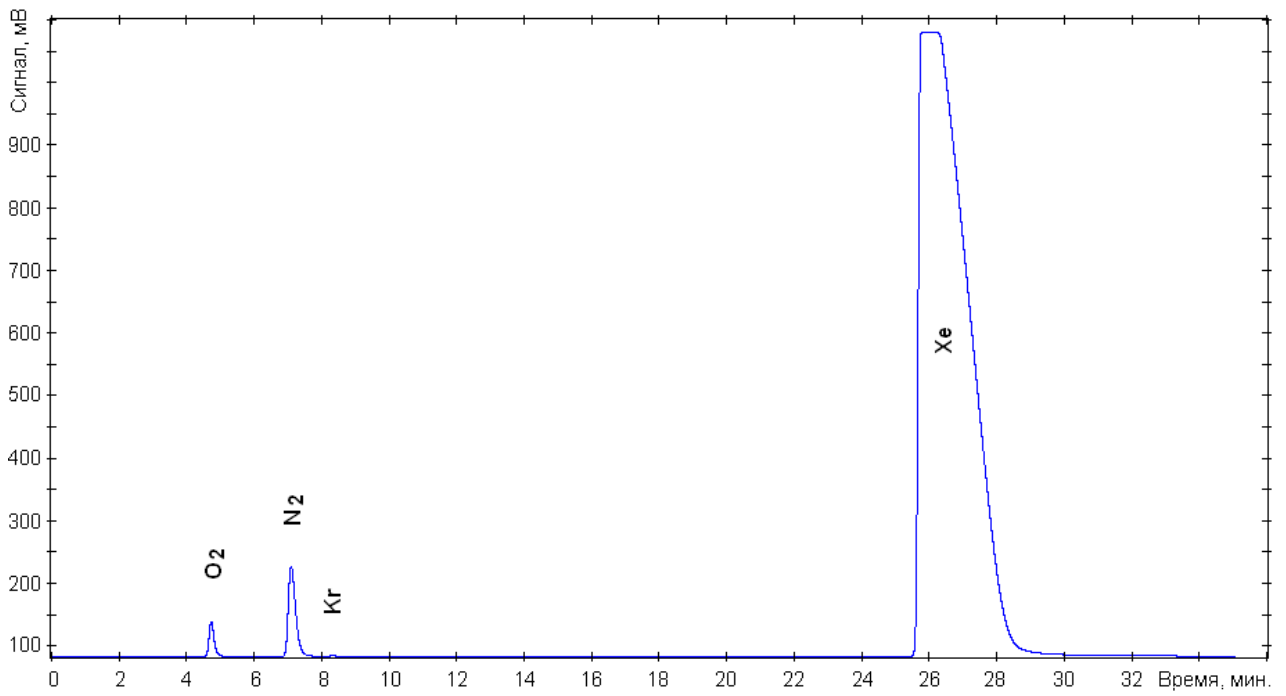


Рисунок 2.2 – Пример хроматограммы АГС: примеси в ксеноне

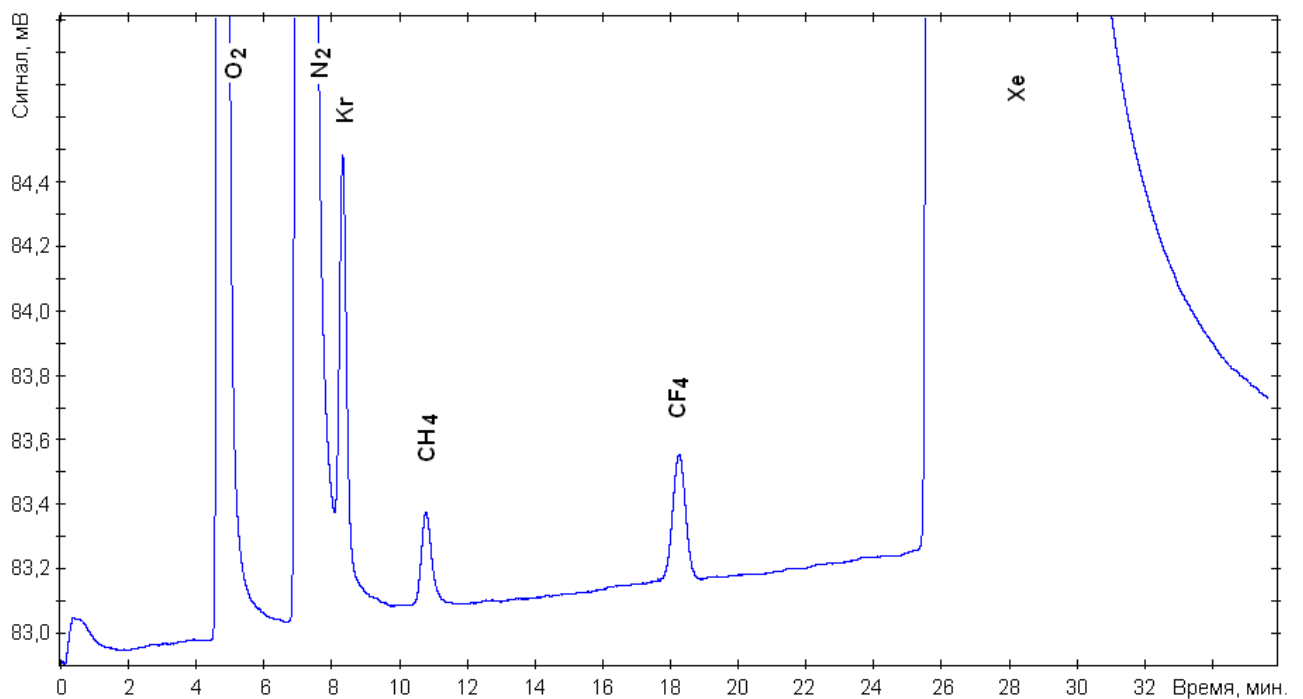


Рисунок 2.3 – Пример хроматограммы АГС: примеси в ксеноне в увеличенном масштабе

Содержание примесей в ксеноне (АГС): O₂ – 0,01 %; N₂ – 0,01 %; Kr – 0,025 %; CH₄ – 0,01 %; CF₄ – 0,01 %.

По полученным хроматограмм было определено время выхода веществ (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Полученные значения времени выхода веществ

№ п/п	Вещество	Время выхода, мин.
1	O ₂	4,73
2	N ₂	7,10
3	Kr	8,33
4	CH ₄	10,78
5	CF ₄	18,26
6	Xe	25,82

Пики примесей регистрируются раньше пика основного вещества (Xe). Пик основного вещества, в данном случае, не оказывает влияния на их формирование.

Пик ксенона имеет наибольшую интенсивность: его задний фронт имеет длинный пологий спад. Влияние такой формы пика на последующие измерения может сказываться при преждевременном вводе следующей пробы. В процессе измерений установили, что для восстановления нулевой линии до первоначального уровня необходимое время продувки хроматографической колонки составляет, как минимум, 30 минут.

Располагая ограниченным временем для проведения практических работ на производственной площадке АО «ПО «ЭХЗ», заниматься длительной стабилизацией прибора не предоставляется возможным. Поэтому было принято решение дальнейшие измерения проводить, используя АГС, содержащую примеси в гелии. Таким образом, время восстановления нулевой линии сократилось, а способность к детектированию примесей не изменилась.

Определение пределов обнаружения примесей

На рисунках 2.4 и 2.5 приведены примеры хроматограмм АГС, содержащей примеси в гелии, в обычном и увеличенном масштабах.

Содержание примесей в АГС: O_2 – 0,01 %; N_2 – 0,01 %; Kr – 0,02 %; CH_4 – 0,01 %; CF_4 – 0,01 %.

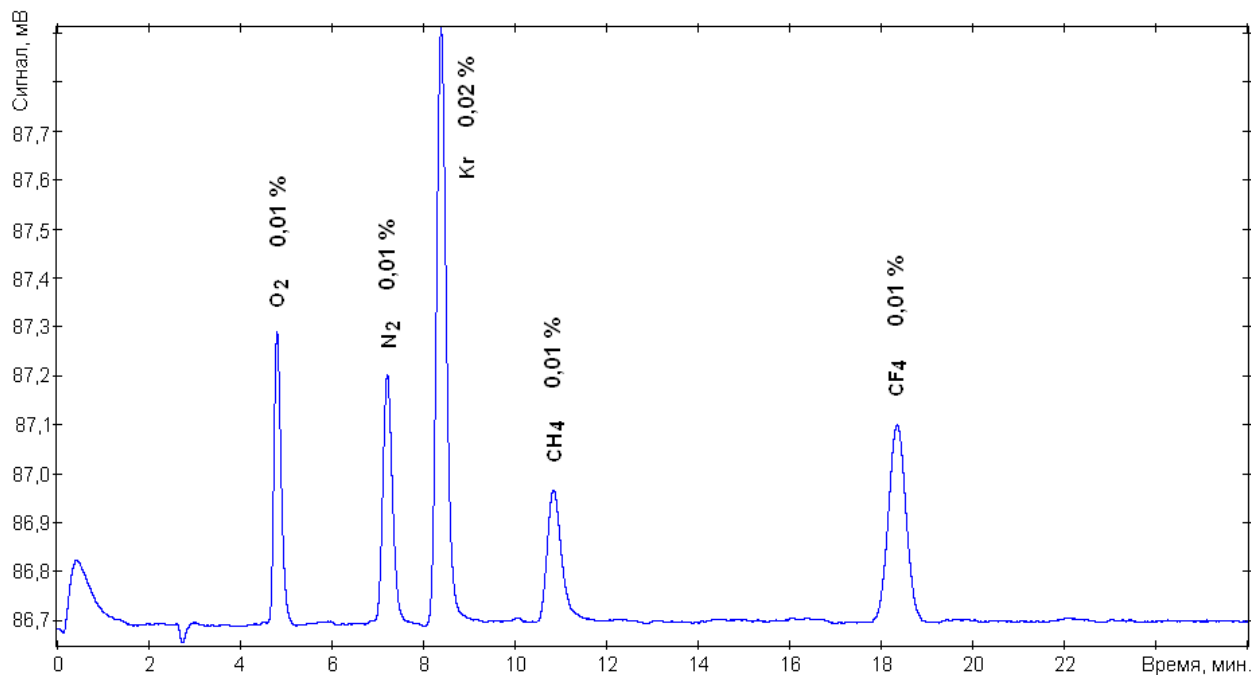


Рисунок 2.4 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии, детектор ДТП

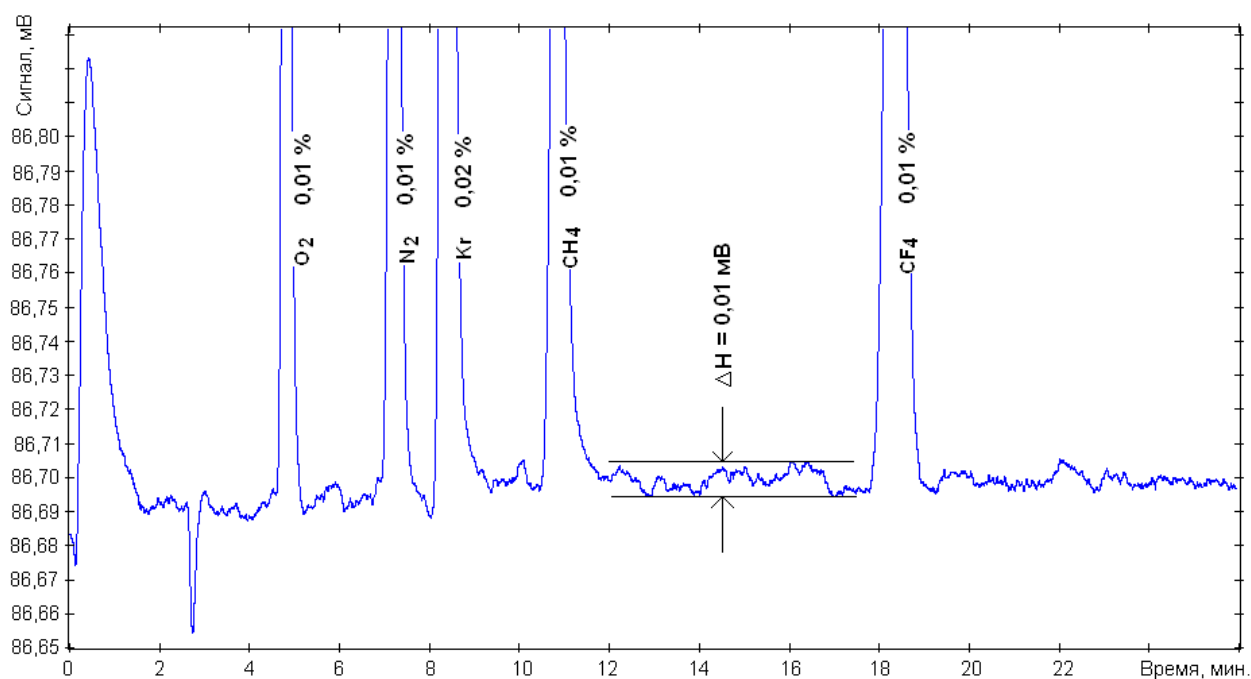


Рисунок 2.5 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии в увеличенном масштабе, детектор ДТП

Предел обнаружения определяется как минимальное содержание примеси, которое может быть определено при данных условиях измерений.

Определение предела обнаружения связано с формированием на хроматограмме условного минимального пика, который должен быть узнаваем, как пик связанный с присутствием примеси.

В данном случае деформации нулевой линии связаны только с её флуктуацией. Следовательно, высота минимального пика принимается равной двойному размаху флуктуаций, определённого перед выходом пика.

Расчёт пределов обнаружения примесей проводили в следующем порядке.

Сначала определяли коэффициенты чувствительности прибора по высоте пиков к каждой примеси по формуле:

$$K_{Hi} = \frac{H_i}{C_i}, \quad (2.1)$$

где: H_i – высота пика примеси, мВ;

C_i – содержание примеси в АГС, %;

K_{Hi} – коэффициент чувствительности прибора по высоте пика, мВ / %.

Затем определили пределы обнаружения примесей по формуле:

$$C_{\min i} = \frac{2\Delta H}{K_{Hi}}, \quad (2.2)$$

где: ΔH – амплитуда флуктуаций нулевой линии перед выходом пика, мВ;

$C_{\min i}$ – предел обнаружения примеси, % [6].

Результаты расчётов, выполненные по хроматограмм на рисунках 2.4 и 2.5, приведены в таблице 2.3.

Результаты определения пределов обнаружения примесей, детектор ДТП

Примесь	$C_i, \%$	$H_i, \text{мВ}$	$K_{H_i}, \text{мВ}/\%$	$2\Delta H, \text{мВ}$	$C_{\min i}, \%$
O ₂	0,01	0,6	60	0,02	0,0003
N ₂	0,01	0,5	50	0,02	0,0004
Kr	0,02	1,2	60	0,02	0,0003
CH ₄	0,01	0,3	30	0,02	0,0007
CF ₄	0,01	0,4	40	0,02	0,0005

Применение детектора ДТП обеспечивает определение O₂, N₂, Kr, CH₄, CF₄ в Хе с пределами обнаружения в 0,0010 %.

Для снижения предела обнаружения до 0,0001 % необходимо подобрать детектор другого типа.

2.2 Исследование возможностей измерительной схемы с применением пламенно-ионизационного детектора

ПИД является избирательным детектором, чувствительным только к органическим веществам. Для проводимых измерений выбрана АГС: органические примеси в гелии. В состав примесей входит метана, по которому и будут сравниваться детекторы.

2.2.1 Методика выполнения работы

Схема измерительной установки.

На рисунке 2.6 приведена схема хроматографической установки, на которой были выполнены измерения. В её состав входят следующие системы.

Система обеспечения газами

Линия подачи воздуха. Безмаслянный компрессор с осушителем (К) обеспечивает подачу воздуха с давлением на выходе 6 кгс/см^2 . Регулятор давления (РД 1) обеспечивает давление на выходе 4 кгс/см^2 . Воздух проходит через фильтр с цеолитом (Ф 1) и регулятор расхода газа (РРГ 1). Фильтр очищает газ от посторонних примесей: пара, дыма и пр. Очищенный воздух подается в камеру детектора.

Линия водорода. Генератор водорода с осушительным фильтром (ГВ) обеспечивает подачу водорода с давлением на выходе 2 кгс/см^2 . Регулятор давления (РД 2) обеспечивает давление на выходе 2 кгс/см^2 . Водород проходит через фильтр с цеолитом (Ф 2) и регулятор расхода газа (РРГ 2). Очищенный водород подается к потоку газа из разделительной колонки и смешиваясь с ним поступает в горелку.

Линия газа-носителя гелия. Гелий, чистотой не хуже чем 99,995 %, поступает из баллона (He) объемом 40 л и давлением до 150 кгс/см^2 . Редуктор (Р 1) обеспечивает давление в камере низкого давления 6 кгс/см^2 , следом стоящий регулятор давления (РД 3) обеспечивает давление на выходе 4 кгс/см^2 . Гелий проходит через фильтр с цеолитом (Ф 2) и регулятор расхода газа (РРГ 3). Далее часть газа подается на разделительную колонку и далее в детектор.

Линия обдува крана-дозатора гелием. Часть гелия, прошедшего через фильтр подается в специальную полость (кожух) вокруг крана-дозатора (КД) под избыточным давлением, установленным дросселем (Д). На выходе величина давления контролируется измерителем расхода газов (ИРГ).

Фильтры, регуляторы расхода газа, дроссель, измеритель расхода газа входят в состав блока подготовки газов (БПГ).

Система отбора и ввода проб

Баллон с аттестованной газовой смесью (АГС) с вентилем, объем 2 л, давление до 150 кгс/см^2 , состав смеси: CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 в He. На вентиль баллона установлен редуктор (Р 2). Давление в камере низкого

давления редуктора должно обеспечивать проток газовой смеси через систему пробоотбора.

При работе с пробами ксенона к системе пробоотбора напрямую подсоединяется баллон с пробой, объём 1 л, давление 4 кгс/см².

Ввод АГС в поток гелия, направляющегося в разделительную колонку, осуществляется при помощи крана-дозатора. Кран-дозатор шестипортовый поворотного типа с объём дозы - 1 см³, оснащён дополнительным кожухом для создания подпора избыточным давлением гелия. Объём АГС – доза, отсеченная подвижной частью крана-дозатора, выдувается газом-носителем в разделительную колонку, а после в камеру детектора и на выход.

Для визуального контроля расхода газа выходной конец капилляра помещается в заполненную жидкостью колбу.

Система термостатирования

Термостаты крана-дозатора, метанатора, детектора, колонок.

Модуль силовой (МС), посредством которого задаются и поддерживаются температуры термостатов.

Система разделения веществ и детектирования

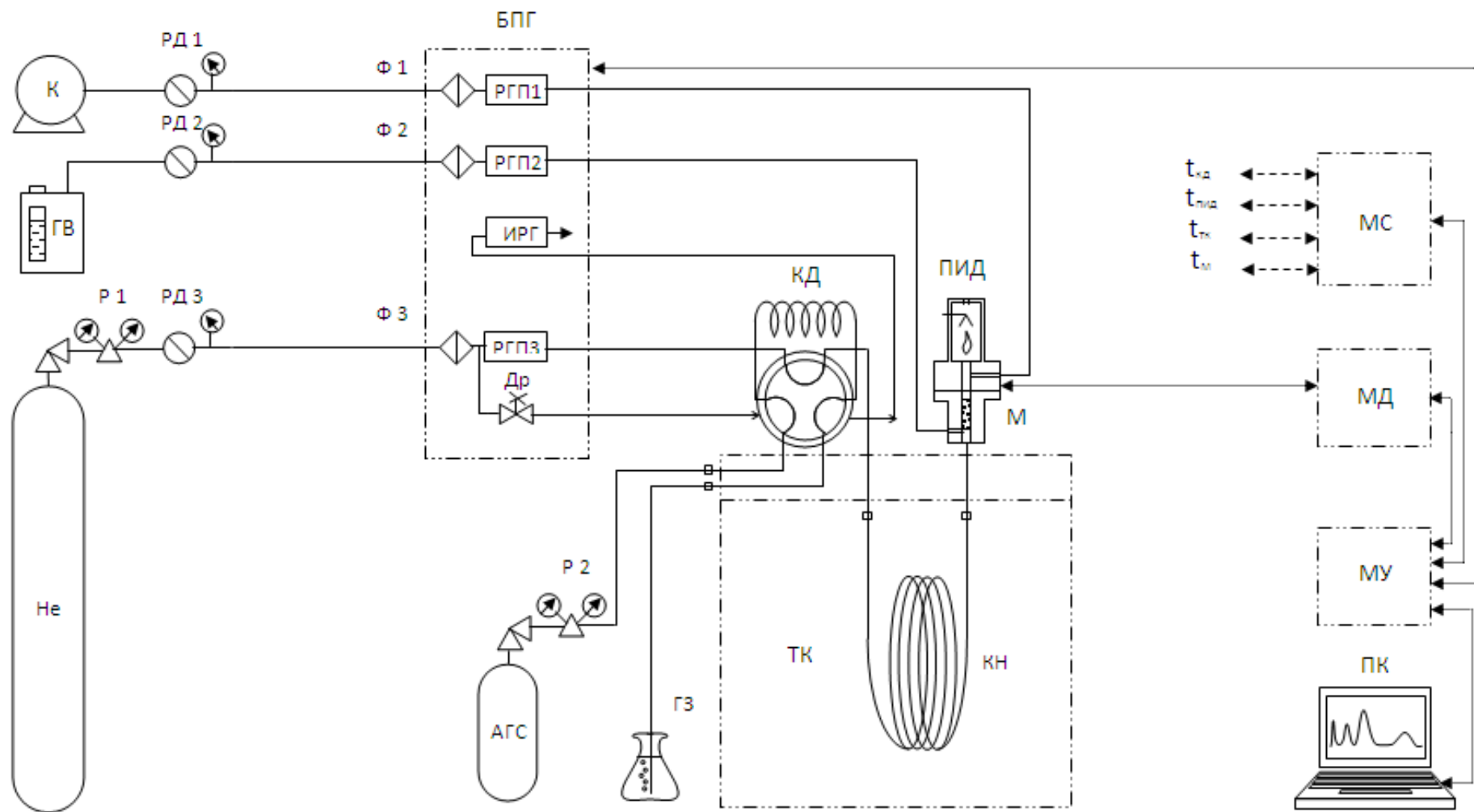
Разделение смеси происходит в колонке хроматографической, насадочной (КН). Колонка выполнена из металла, внутренний диаметр 2 мм, длина 3 м., набита твёрдым носителем Hayesep N, фракция 80/100 меш.,

Далее смесь газа через метанатор (М) подается в горелку ПИД. Детектор оборудован модулем детектора (МД), посредством которого осуществляется питание детектора, съём и усиление сигнала.

Система управления

Регуляторы расхода газа, измеритель расхода газа, модули силовой и детектора в части преобразования сигнала из аналоговой формы в цифровую и из цифровой в аналоговую.

Управление осуществляется посредством модуля управления (МУ) и персонального компьютера.



К – компрессор, ГВ – генератор водорода, He – баллон с гелием, Р – редукторы, РД – регулятор давления, Ф – фильтры, БПГ – блок подготовки газов, РГП – регуляторы расхода газов, ИРГ – измерители расхода газа, Д – дроссели, КД – кран-дозатор, ПИД – пламенно-ионизационный детектор, М – метанатор, ТК – термостат колонок, КН – колонка насадочная, АГС – баллон с аттестованной газовой смесью, ГЗ – гидрозатвор, МС – модуль силовой, МД – модуль детектора, МУ – модуль управления, ПК – персональный компьютер

Рисунок 2.6 – Схема хроматографической установки с пламенно-ионизационным детектором

Параметры хроматографирования

Газ-носитель	гелий
Расход газа-носителя	30 см ³ /мин
Расход воздуха	250 см ³ /мин
Расход водорода	30 см ³ /мин
Расход газа обдува крана-дозатора	30 см ³ /мин
Температура крана-дозатора	50 °С
Температура термостата колонок	50 °С
Температура метанатора	320 °С
Температура детектора	320 °С

При данных условиях измерений были записаны хроматограммы АГС, содержащей примеси в гелии (табл. 2.4).

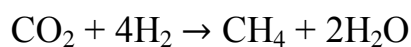
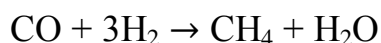
2.2.2 Результаты и их обсуждение

Идентификация веществ

Для определения характеристик хроматографической измерительной установки с применением ПИД использовалась АГС с содержанием примесей в гелии: CO – 0,01 %; CH₄ – 0,005 %; CO₂ – 0,05 %; C₂H₄ – 0,002 %; C₂H₆ – 0,005 %; C₂H₂ – 0,005 %.

ПИД является детектором избирательного действия, применяется для детектирования углеводородов.

Оксид и диоксид углерода, после разделения на хроматографической колонке, восстанавливаются на катализаторе метанатора до CH₄.



Полученные продукты взаимодействия регистрируются ПИД.

На рисунке 2.7 приведён пример хроматограммы АГС, по нему были определены времени выхода веществ.

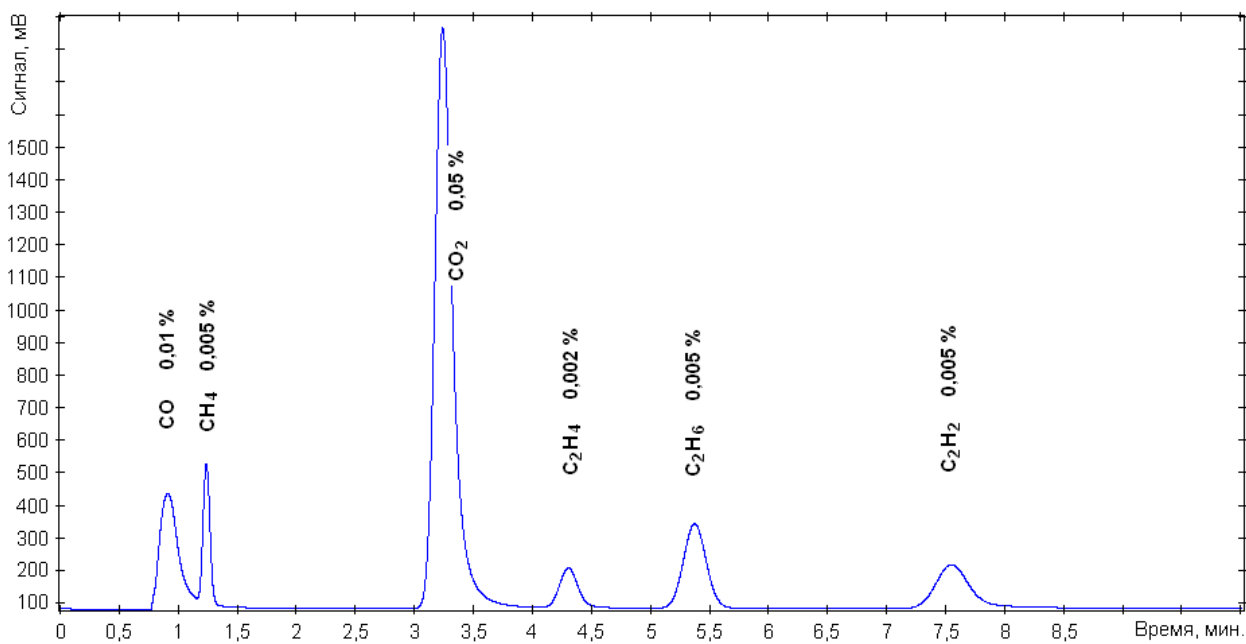


Рисунок 2.7 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии, детектор ПИД

Таблица 2.5

Результаты определения времени выхода веществ

Вещество	Время выхода, мин.
CO	0,91
CH ₄	1,24
CO ₂	3,24
C ₂ H ₄	4,31
C ₂ H ₆	5,78
C ₂ H ₂	7,55

Определение пределов обнаружения примесей

На рисунках 2.8 и 2.9 приведены образцы хроматограмм АГС в увеличенных масштабах.

По указанным хроматограммам проведено определение высоты пиков, соответствующие веществам - примесям (рис. 2.8, 2.9).

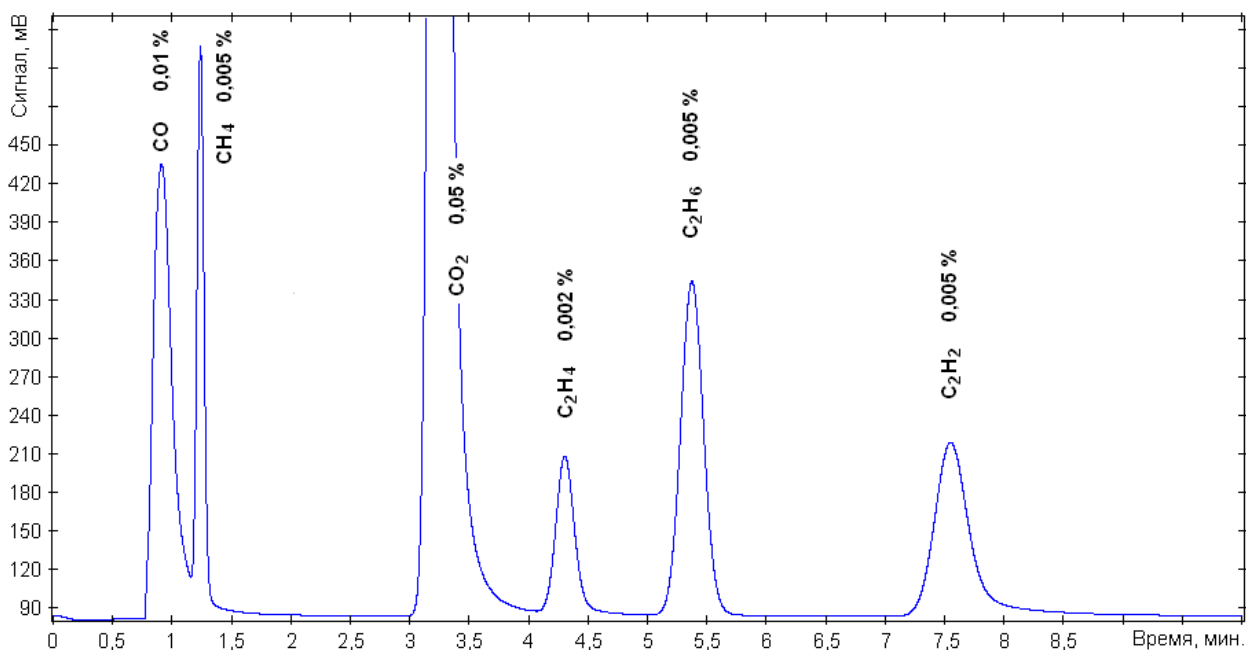


Рисунок 2.8 – пример хроматограммы АГС: примеси в гелии в увеличенном масштабе (1), детектор ПИД

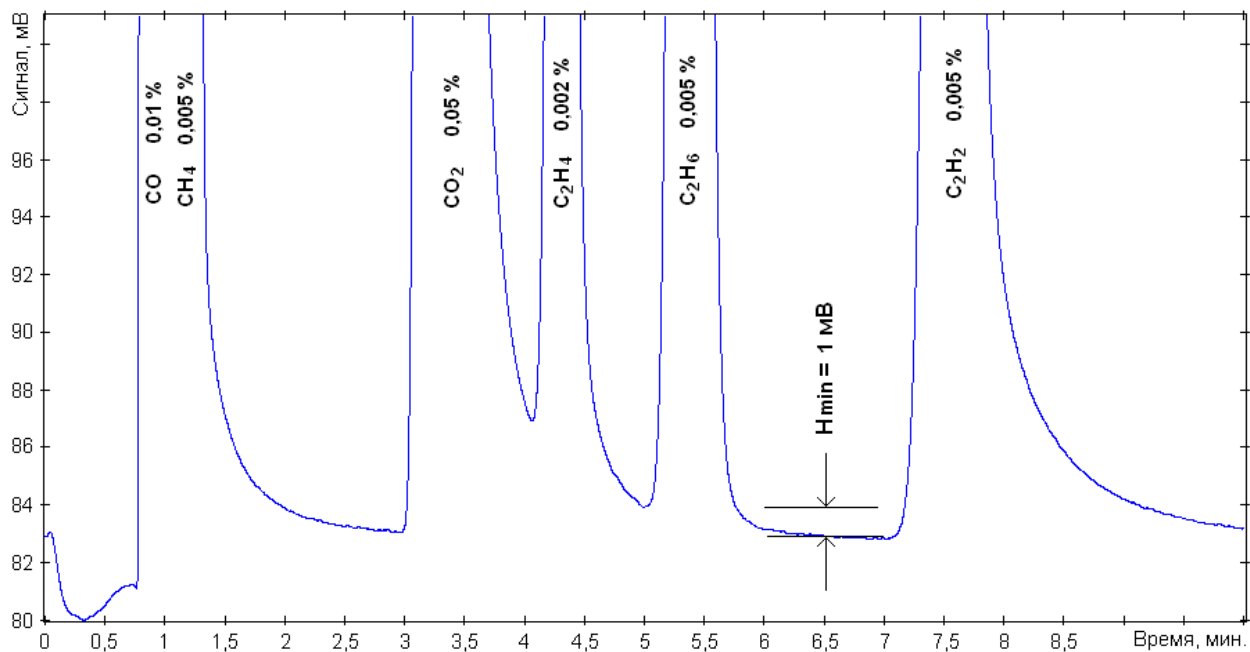


Рисунок 2.9 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии в увеличенном масштабе (2), детектор ПИД

В данном случае нулевая линия относительно стабильна. Определение пределов обнаружения в этом случае сводится к определению минимального пика, который можно распознать, как пик связанный с присутствием примеси.

Коэффициенты чувствительности рассчитали по формуле (2.1).

Затем определили пределы обнаружения примесей по формуле:

$$C_{\min i} = \frac{H_{\min}}{K_{H i}}, \quad (2.3)$$

где: H_{\min} – высота минимального определяемого пика, соответствующего компоненту, в данных условиях, мВ [6];

Для расчетов приняли $H_{\min} = 1$ мВ (рис. 2.9). Результаты расчётов приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

Результаты определения пределов обнаружения примесей, детектор ПИД

Примесь	$C_i, \%$	$H_i, \text{мВ}$	$K_{H i}, \text{мВ}/\%$	$H_{\min}, \text{мВ}$	$C_{\min i}, \%$
СО	0,01	340	32000	1	0,00003
СН ₄	0,005	420	76400	1	0,00001
СО ₂	0,05	1780	33000	1	0,00003
С ₂ Н ₄	0,002	120	58500	1	0,00002
С ₂ Н ₆	0,005	260	47000	1	0,00002
С ₂ Н ₂	0,005	130	26000	1	0,00004

Применение детектора ПИД обеспечивает определение СО, СО₂, СН₄, С₂Н₆, С₂Н₄, С₂Н₂ в Хе с пределами обнаружения в 0,0001 %.

Если брать во внимание исключительно СН₄, то предел обнаружения у ПИД составит 0,00001 %.

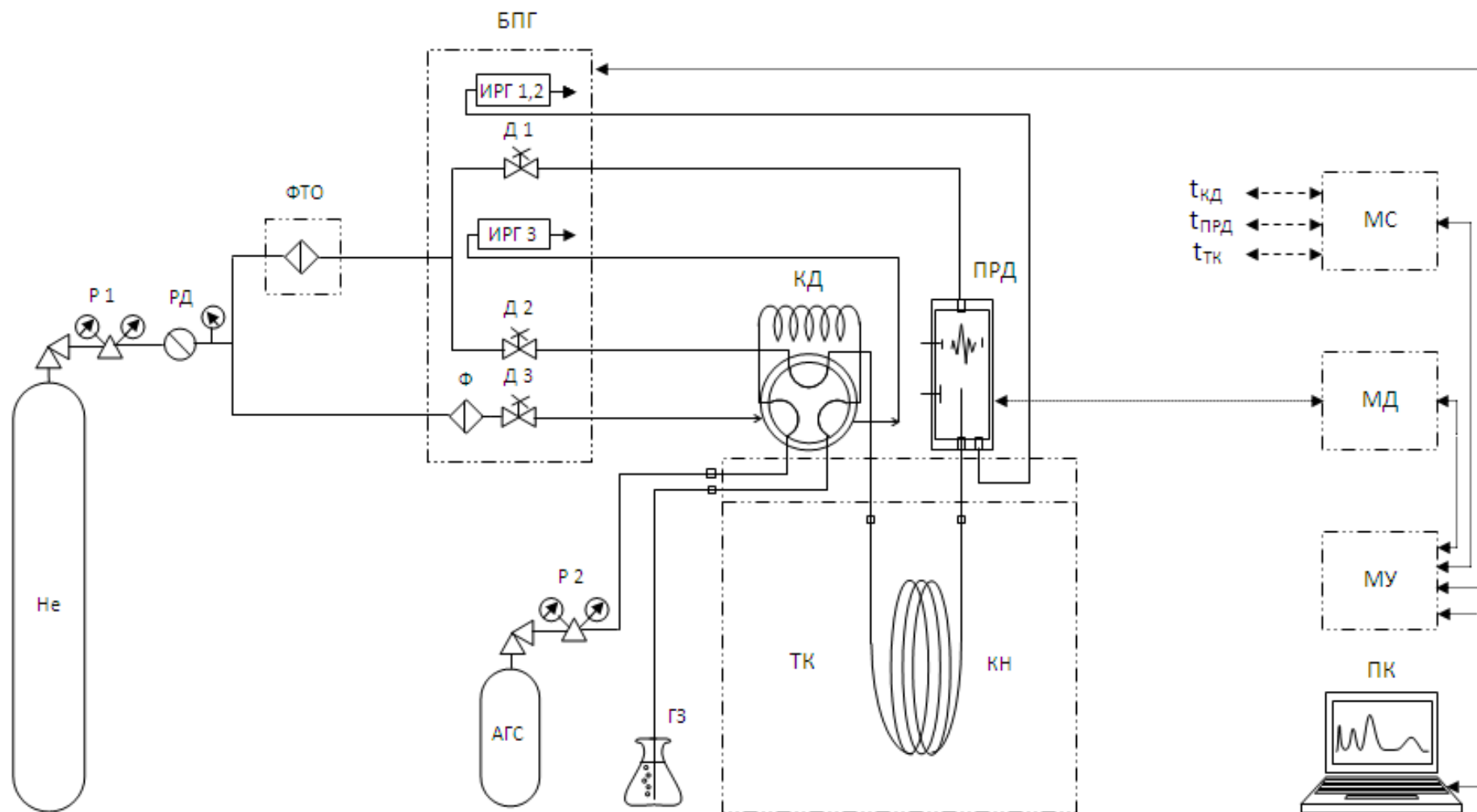
2.3. Исследование возможностей измерительной схемы с применением детектора пульсирующего разряда

2.3.1. Методика выполнения работы

Схема измерительной установки (рис. 2.10), на которой были выполнены измерения, аналогична схеме для предыдущих измерений, что логично, ведь измерения проводились на одном и том же хроматографе. Однако в связи с подключением ПРД вместо ДТП изменилась организация системы подачи газов:

Чистый подаваемый на хроматограф гелий проходит через фильтр термической очистки (ФТО) который обеспечивает чистоту газа на выходе не хуже чем 99,9999 %. Очищенный гелий подается в линию газа-носителя и линию газа-разряда гелия. Газ-разряда подается через верхнюю часть детектора в зону разряда, а газ-носитель вместе с дозой анализируемого вещества из колонки подается через нижнюю часть детектора в камеру. Из детектора потоки отводятся вместе и на выходе контролируются ИРГ 1,2.

Системы отбора и ввода проб, термостатирования и управления аналогичны системам хроматографической установки с детектором по теплопроводности, описанным в п. 2.1.1



He – баллон с гелием, P – редукторы, РД – регулятор давления, ФТО – очиститель гелия, Ф – фильтр, БПГ – блок подготовки газов, ИРГ – измерители расхода газа, Д – дроссели, КД – кран-дозатор, ПРД – детектор пульсирующего разряда, ТК – термостат колонок, КН – колонка насадочная, АГС – баллон с аттестованной газовой смесью, ГЗ – гидрозатвор, МС – модуль силовой, МД – модуль детектора, МУ – модуль управления, ПК – персональный компьютер

Рисунок 2.10 – Схема хроматографической установки с детектором пульсирующего разряда

Для упрощения сравнения характеристик детекторов анализ проводился по той же методике.

Таблица 2.7

Параметры хроматографирования

Газ-носитель	гелий
Расход газа-носителя	20 см ³ /мин
Расход газа-разряда	30 см ³ /мин
Расход газа обдува крана-дозатора	30 см ³ /мин
Температура крана-дозатора	80 °С
Температура термостата колонок	80 °С
Температура детектора	80 °С

При данных условиях измерений были записаны хроматограммы АГС, содержащие примеси в гелии.

2.3.2. Результаты и их обсуждение

Определение пределов обнаружения примесей.

На рисунках 2.11 и 2.12 приведены хроматограммы АГС, содержащей примеси в гелии, в обычном и увеличенном масштабах.

Аттестованная газовая смесь та же, что и использовалась ранее: содержание примесей: O₂ – 0,01 %; N₂ – 0,01 %; Kr – 0,02 %; CH₄ – 0,01 %; CF₄ – 0,01 %.

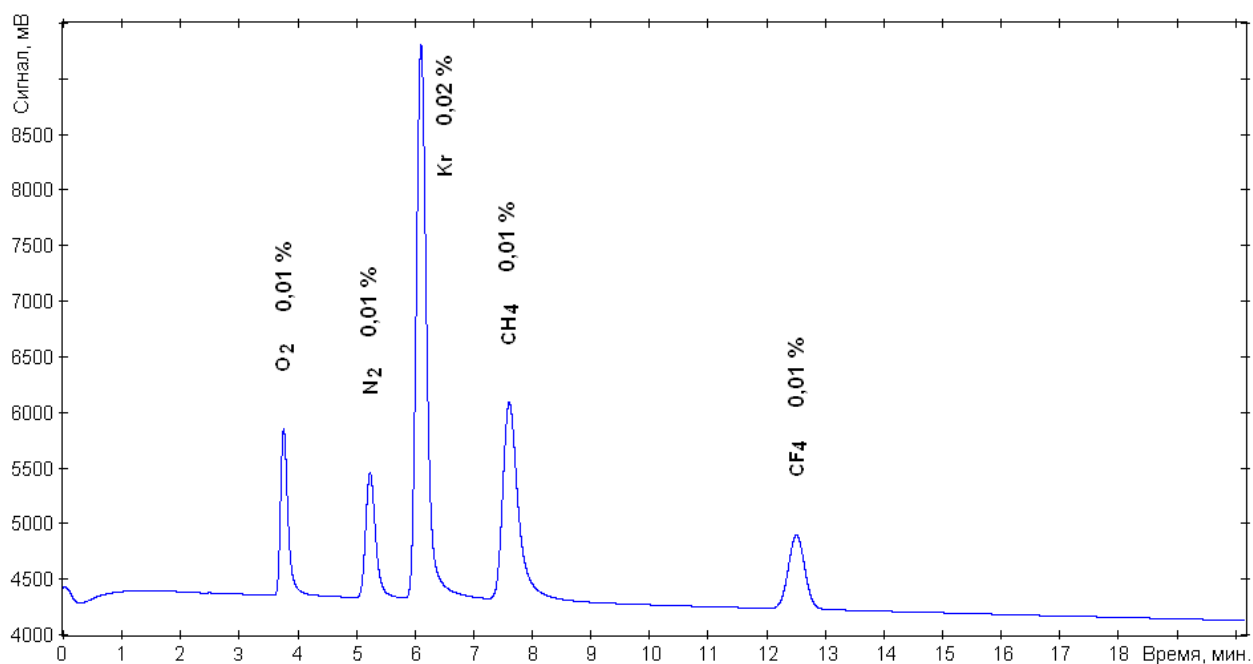


Рисунок 2.11 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии, детектор ПРД

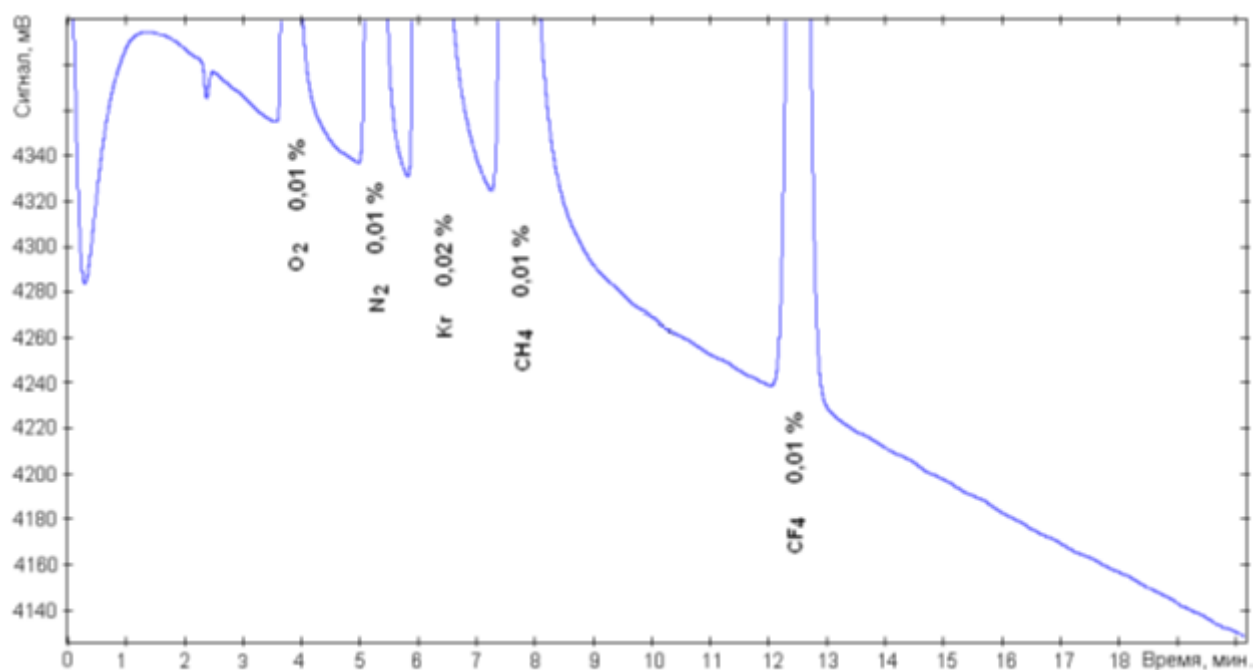


Рисунок 2.12 – Пример хроматограммы АГС: примеси в гелии в увеличенном масштабе, детектор ПРД

На рисунке 2.12 отчетливо видна деформация нулевой линии. Такое поведение объяснимо термической нестабильностью детектора.

Определение пределов обнаружения в этом случае сводится к определению минимального пика, который можно распознать, как пик связанный с присутствием примеси.

Пределы обнаружения рассчитывали по формулам (2.1) и (2.3).

Для определения величины H_{min} для каждой примеси был прорисован виртуальный минимальный пик, который можно увидеть на хроматограмме. Высота пика устанавливалась с помощью опущенных на ось отклика сигнала перпендикуляров. На рисунках 2.13 и 2.14 приведены примеры виртуальных минимальных пиков.

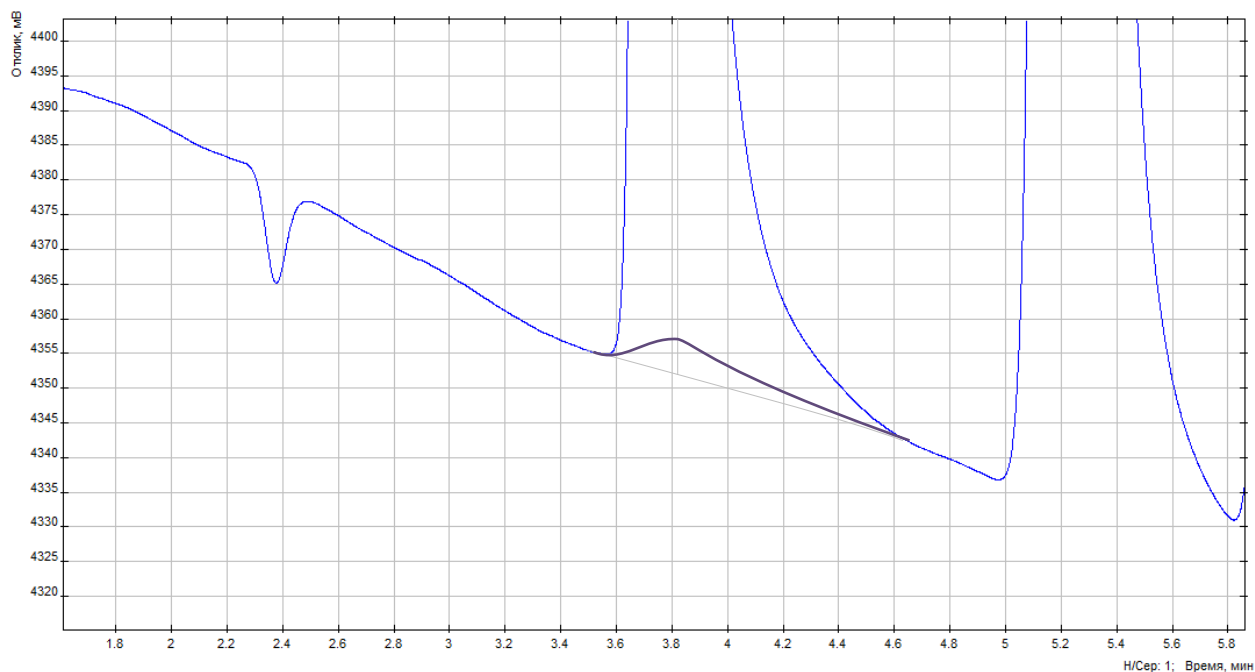


Рисунок 2.13 – Минимальная высота для пика кислорода

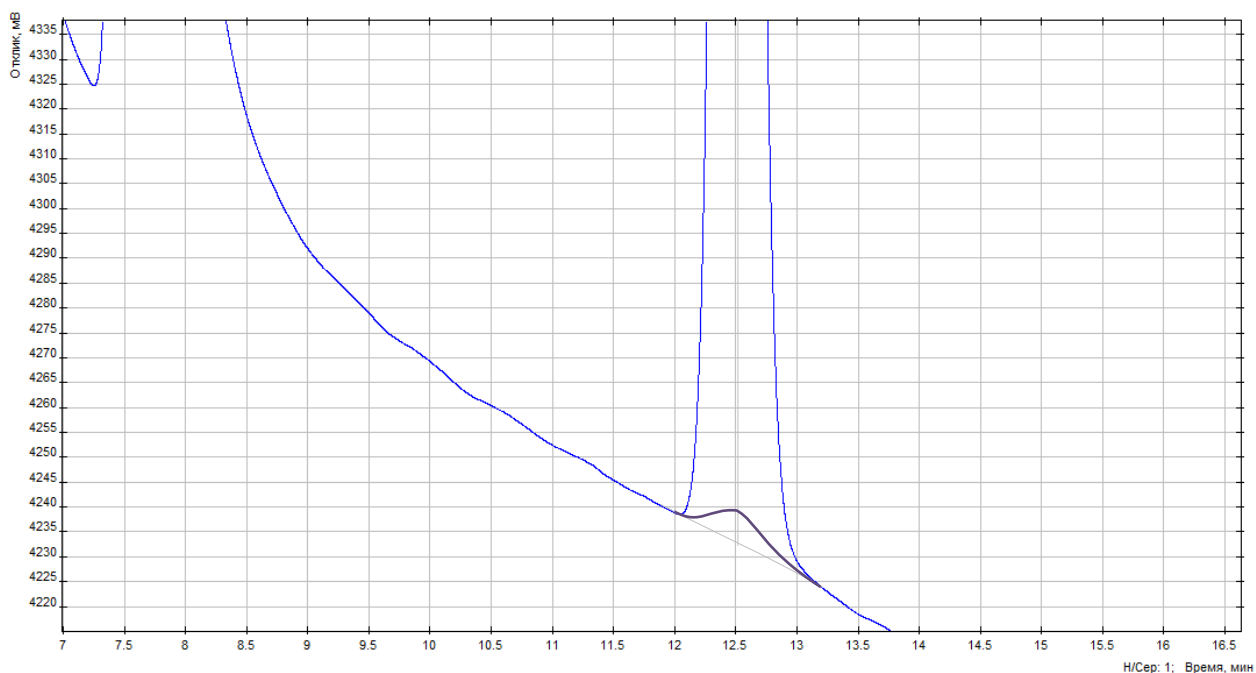


Рисунок 2.14 – Минимальная высота для пика тетрафторид углерода

Результаты расчётов, выполненные по образцам хроматограмм на рисунках 2.11 и 2.12, приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8

Результаты определению пределов обнаружения примесей, детектор ПРД

Примесь	$C_i, \%$	$H_i, \text{мВ}$	$K_{H_i}, \text{мВ}/\%$	$H_{\min}, \text{мВ}$	$C_{\min i}, \%$
O ₂	0,01	1500	150000	6	0,00004
N ₂	0,01	1100	110000	5	0,00005
Kr	0,02	5000	250000	7	0,00003
CH ₄	0,01	1800	180000	7	0,00004
CF ₄	0,01	700	70000	7	0,0001

Применение детектора ПРД обеспечивает определение O₂, N₂, Kr, CH₄, CF₄ в Хе с пределами обнаружения в 0,0001 %.

В случае, когда нижняя граница диапазона определяемых содержаний находится на уровне 0,0010 %, может быть использован наиболее простой – детектор по теплопроводности.

В случае, когда нижняя граница диапазона определяемых содержаний находится на уровне 0,0001 %, может быть использован детектор или пульсирующего разряда. Для использования ПРД необходим газ-носитель – гелий.

Если брать во внимание исключительно CH_4 , то предел обнаружения у пламенно-ионизационного детектора составит 0,00001 %, а у ПРД 0,00004 %. Стоит заметить, что во время измерений на ПРД не был достигнут режим «стабильной нулевой линии», в отличие от измерений проводимых с применением ПИД. Дальнейшая настройка режима измерений ПРД позволит снизить предел обнаружения.

3 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

Для эффективного использования научного потенциала НИР необходимо прилагать усилия не только к непосредственно её разработке, но и к проведению её анализа с точки зрения экономических требований в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения.

Для проведения анализа НИР в области ресурсоэффективности и ресурсосбережения были рассмотрены следующие вопросы:

- оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения;
- планирование процесса управления НИИ;
- определение ресурсной (ресурсосберегающей) и финансовой эффективности исследования.

Научная работа магистранта посвящена исследованию применения детектора пульсирующего разряда в газовом хроматографе для анализа сверхчистых газов.

3.1 Предпроектный анализ

В ходе научной работы проведены измерения аттестованных газовых смесей газовыми хроматографами с использованием различных детекторов. Проведен сравнительный анализ полученных данных и пределов обнаружения.

Все практические работы проводились на производственной площадке ОАО «ПО «ЭХЗ» в г. Зеленогорске. Настоящая тема является актуальной и разрабатываемой на заводе. «ЭХЗ» является одним из основных поставщиком сверхчистого ксенона на мировой рынок. Повышение стоимости производимого продукта за счет его качества – один из приоритетов завода.

3.1.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования настоящей работы был рассмотрен целевой рынок и проведено его сегментирование.

Целевым рынком для результатов проводимых исследований будет являться Госкорпорация «Росатом» и принадлежащие ей промышленные предприятия по получению изотопов и различных газов. Таким предприятиям очень важно выпускать качественный готовый продукт. Газовая хроматография – один из способов контроля качества.

Помимо этого, полученные данные могут заинтересовать проектные институты, так как на их базе проводятся различные исследования и эксперименты (рис. 3.1).

Моделирование и исследование анализа сверхчистых газов на газовом хроматографе с применением детектора пульсирующего разряда		
Предприятия по получению изотопов (необходим прибор, позволяющий проводить высокоточный анализ продукта)	Предприятия по производству различных газов (необходим прибор, позволяющий проводить высокоточный анализ продукта)	Проектные институты (используют сверхчистые газы для различных экспериментов, поиск нейтрино, например)

Рисунок 3.1 – Сфера применения результатов исследования

3.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Данный анализ проведен с помощью оценочной карты, приведенной в табл. 1. За конкурентные товары были выбраны:

- детектор по теплопроводности (К1);
- пламенно-ионизационный детектор (К2);
- гелиевый ионизационный (К3).

Хроматографические детекторы значительно различаются по принципу действия. Сравнение различных детекторов между собой представляет собой сложную задачу. Существуют некоторые общие характеристики:

1. Чувствительность. Эта характеристика количественно выражается коэффициентом чувствительности – отношение величины выходного сигнала детектора к известному значению определяемого компонента.

2. Состояние нулевой линии или помехоустойчивость. На получение результата влияет поведение выходного сигнала. При слишком больших флуктуациях определить величину сигнала не возможно.

3. Простота эксплуатации. Для запуска детектора могут потребоваться различные действия (поджиг газовой горелки для ПИД, получение искры для ПРД и пр.), требующие особенных навыков.

4. Срок службы. Некоторые детекторы обладают строго ограниченным сроком службы из-за присутствия в их конструкции быстро изнашиваемых деталей (ГИД, например, радиоактивный источник).

5. Потребность в дополнительных устройствах. Некоторые детекторы «требуют» наличие вспомогательных устройств в комплекте (ПРД – гелиевый очиститель и пр.).

6. Ширина линейного диапазона – отношение наибольшего, определяемого содержания вещества к наименьшему, между которыми заключена область линейных показаний детектора. Чем шире диапазон, тем больший спектр соединений может анализировать детектор.

Таблица 3.1

Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы				Конкурентоспособность			
		Б _Ф	Б _{К1}	Б _{К2}	Б _{К3}	К _Ф	К _{К1}	К _{К2}	К _{К3}
1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
Технические критерии оценки ресурсоэффективности									
1. Чувствительность (предел обнаружения)	0,21	5	1	4	2	1,05	0,21	0,84	0,42
2. Простота эксплуатации	0,8	4	5	2	3	0,32	0,4	0,16	0,24
3. Помехоустойчивость	0,16	3	4	3	4	0,48	0,64	0,48	0,64
4. Энергоэкономичность	0,02	3	4	1	4	0,06	0,08	0,02	0,08
5. Надежность	0,1	5	5	3	2	0,5	0,02	0,3	0,2
6. Универсальность	0,18	5	5	2	4	0,9	0,3	0,36	0,72
7. Простота конструкции	0,07	1	5	2	3	0,07	0,36	0,14	0,21
8. Потребность в дополнительных устройствах	0,03	2	5	2	4	0,06	0,14	0,06	0,12
9. Срок службы	0,1	5	5	3	1	0,5	0,06	0,3	0,1
10. Ширина линейного диапазона	0,05	4	3	1	4	0,02	0,05	0,05	0,2
Итого	1	37	42	23	31	4,14	3,88	2,71	2,93

Из приведенных конкурентов, универсальными т.е. чувствительными ко всем соединениям являются ДТП и ГИД. ПИД чувствителен только к органическим соединениям, что резко сужает область его применения. ДТП обладает относительно большим пределом обнаружения, что уменьшает его конкурентоспособность относительно ПРД. ГИД, обладающий средним пределом обнаружения, проигрывает в сроке эксплуатации. Принцип его действия основан на способности β -источника испускать частицы, однако активность источника падает со временем по закону радиоактивного распада, что влияет на чувствительность детектора. В случае, когда активность источника упадет достаточно низко – прибор становится более не пригодным для эксплуатации.

Таким образом, ПРД обладает чувствительностью ко всем соединениям, не уступая по пределу обнаружения ПИД, а также является надежным и долговечным устройством. Все перечисленные характеристики позволяют применять ПРД для анализа практически любых газов с обеспечением высокой точности результатов.

3.1.3 FAST-анализ

Проанализируем затраты, связанные с созданием детектора пульсирующего разряда. Разберем детектор на детали и функции выполняемые ими, а также приведем график затрат по каждой из них.

Таблица 3.2

Классификация функций, выполняемых объектом исследования

Наименование детали	Кол-во деталей на узел	Выполняемая функция	Ранг функции		
			Главная	Основная	Вспомогательная
Разрядные электроды	2	1. Создают пульсирующий разряд 2. Ионизируют молекулы	X		
Направляющие электроды	2	Направляют ионы на коллектор		X	
Коллектор	1	1. Принимает ионы 2. Формирует сигнал		X	
Изолятор	2	Изолирует ионы от внешних металлических частей детектора			X
Соединительные гайки	2	Обеспечивают соединение детектора с газовыми трубками			X
Корпус	1	Обеспечивает защиту от окружающей среды			X

Для оценки значимости функций был использован предложенный Блумбергом В.А. и Глуценко В.Ф. метод расстановки приоритетов [11], в основу которого положено расчетно-экспертное определение значимости каждой функции (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Матрица смежности

	Функция 1	Функция 2	Функция 3	Функция 4	Функция 5	Функция 6
Функция 1	=	<	<	<	<	<
Функция 2	>	=	=	<	<	<
Функция 3	>	=	=	<	<	<
Функция 4	>	>	>	=	<	<
Функция 5	>	>	>	>	=	>
Функция 6	>	>	>	>	<	=

Преобразуем матрицу смежности в матрицу количественных соотношений функций (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Матрица количественных соотношений функций

	Функция1	Функция2	Функция3	Функция4	Функция5	Функция 6	ИТОГО
Функция1	1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	3,5
Функция2	1,5	1	1	0,5	0,5	0,5	5
Функция3	1,5	1	1	0,5	0,5	0,5	5
Функция4	1,5	1,5	1,5	1	0,5	0,5	6,5
Функция5	1,5	1,5	1,5	1,5	1	1,5	8,5
Функция 6	1,5	1,5	1,5	1,5	0,5	1	7,5
							36

Далее определим значимость каждой из функций (табл. 3.5).

Таблица 3.5

Значимость функций

Функция	1	2	3	4	5	6
Значимость	0,097	0,139	0,139	0,181	0,236	0,208

Проведем анализ стоимости функций, выполняемых объектом исследования.

Задача данной стадии заключается в том, что с помощью специальных методов оценить уровень затрат на выполнение каждой функции. Сделать это возможно с помощью применения нормативного метода. Расчет

стоимости функций приведен в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Определение стоимости функций, выполняемых ПРД

Наименование детали (узла, процесса)	Количество деталей на узел	Выполняемая функция	Норма расхода, кг	Трудоемкость детали, нормо-ч	Стоимость материала, руб. за г	Заработная плата, руб.	Себестоимость, руб.
Разрядные электроды	2	1. Создают пульсирующий разряд 2. Ионизируют молекулы	0,01	2	40	1000	1400
Направляющие электроды	2	Направляют ионы на коллектор	0,01	2	30	1000	1300
Коллектор	1	1. Принимает ионы 2. Формирует сигнал	0,005	3	30	500	650
Изолятор	2	Изолирует ионы от внешних металлических частей детектора	0,03	1	40	500	1700
Соединительные гайки	2	Обеспечивают соединение детектора с газовыми трубками	0,03	1	20	800	1400
Корпус	1	Обеспечивает защиту от окружающей среды	0,015	1	20	800	1200

Путем суммирования затрат по каждой функции определяем общую стоимость каждой из них. По полученным данным строим функционально-

стоимостную диаграмму (рис. 3.2).

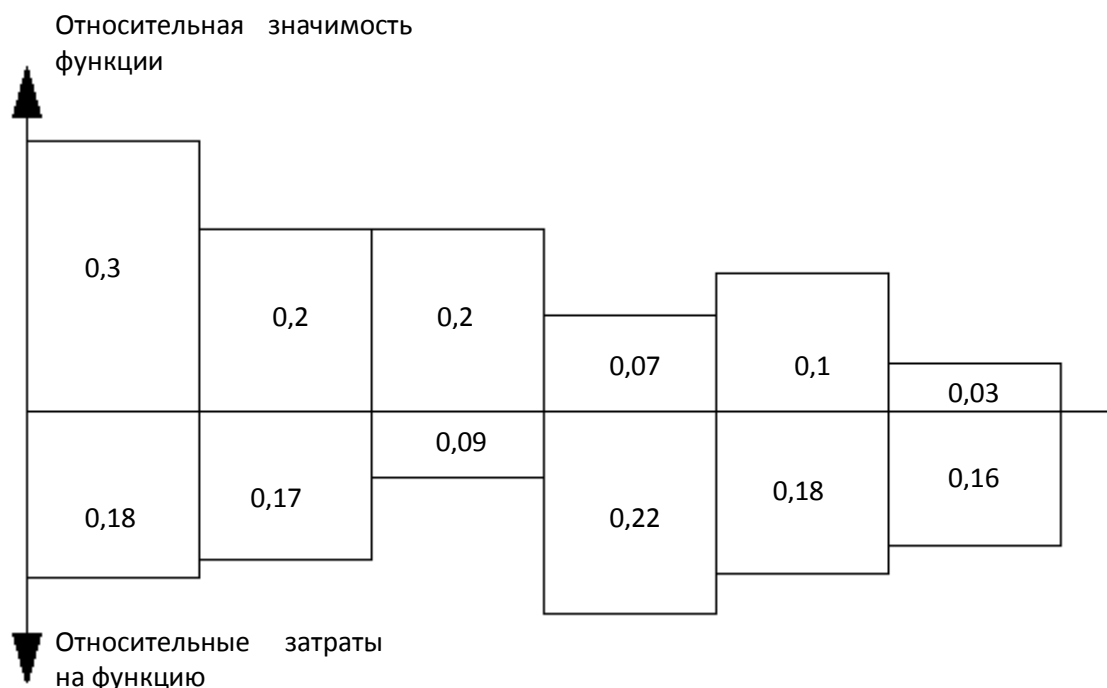


Рисунок 3.2 – Функционально-стоимостная диаграмма

Из построенной диаграммы видна рассогласованность полезности и стоимости 3, 4 и 6-ой функций. Необходимо провести работы по ликвидации данных диспропорций.

Значимость функции 3 позволяет увеличить стоимость детали за счет самого материала и качества его исполнения. Слишком высокая стоимость функции 4 заставляет задуматься о стоимости материала, из которого изготовлен изолятор. Необходимо подобрать более дешевый материал с аналогичными свойствами. Стоимость столь не значительной функции 6 можно уменьшить, также, за счет стоимости материала.

3.1.6 Оценка готовности проекта к реализации

Оценим степень готовности НИР к коммерциализации и выясним уровень собственных знаний для ее проведения. Для этого заполним специальную форму, содержащую показатели о степени проработанности

проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта (табл. 3.7).

Таблица 3.7

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	5	4
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	3
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	5
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	3	1
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	1
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	3	4
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	1
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	3
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	4	4
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	1	1
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	3	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	3	3
15	Проработан механизм реализации научного проекта	3	5
	ИТОГО БАЛЛОВ	45	70

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

$$B_{\text{сумм}} = \sum B_i, \quad (3.1)$$

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

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сумм}}$ позволяет сделать вывод: перспективность научной разработки выше средней, а знания разработчика достаточны для успешной ее коммерциализации.

Разработчику необходимо заполнить пробелы в своих знаниях в области охраны авторских прав и разработке бизнес-планов.

3.2 Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определим изначальные цели и содержание.

Определим внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать между собой и влиять на общий результат научного проекта.

В итоге сформируем устав проекта:

1.Цели и результат проекта. В данном разделе приведем информацию о заинтересованных сторонах проекта (табл. 3.8).

Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ОАО «ПО «ЭХЗ» г. Зеленогорск	Проработка перспективного направления в области анализа производимых газов. По возможности выработка предложений
НИ ТПУ	Усиление контакта с «ЭХЗ», как с потенциальным местом трудоустройства выпускников
Павленко Анастасия Павловна	Написание магистерской диссертации, приобретение потенциального места работы

2. Организационная структура проекта. Определим: кто будет входить в рабочую группу данного проекта; роль каждого участника в данном проекте; функции, выполняемые каждым из участников и их трудозатраты в проекте (табл. 3.9).

Таблица 3.9

Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Павленко Анастасия Павловна, НИ ТПУ, студент	Исполнитель по проекту	Изучение теоретического материала, проведение измерений на приборах, систематизация и обобщение, оформление отчета по проекту	560
2	Зайков Александр Анатольевич, ОАО «ПО «ЭХЗ», инженер ФХМА I категории ХАЛ	Руководитель проекта	Постановка цели и задач, контроль проведения измерений	60
3	Каренгин Александр Григорьевич, НИ ТПУ, доцент ОЯТЦ ИЯТШ	Эксперт проекта	Контроль оформления отчета по проекту, формулировки выводов	10
4	Верховская Марина Витальевна, НИ ТПУ, доцент ОГСН ШБИП	Эксперт проекта	Контроль оформления части проекта «финансовый менеджмент»	3
5	Гоголева Татьяна Сергеевна, НИ ТПУ, ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Эксперт проекта	Контроль оформления части проекта «Социальная ответственность»	3
6	Смирнова Ульяна Александровна, НИ ТПУ, старший преподаватель	Эксперт проекта	Контроль оформления части проекта на английском языке	3
ИТОГО				639

3. Ограничения и допущения проекта.

Таблица 3.10

Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
3.1. Бюджет проекта	283278,45
3.1.1. Источник финансирования	Все измерения и исследования будут происходить на производственной площадке ОАО «ПО «ЭХЗ» с использованием имеющегося на данный момент оборудования в ЦЗЛ
3.2. Сроки проекта:	Все измерения будут выполнены магистрантом и руководителем за время прохождения магистром производственной практики, 29.01.2018 – 11.03.2018
3.2.1. Дата утверждения плана управления проектом	1.02.2018
3.2.2. Дата завершения проекта	14.06.2018
3.3. Прочие ограничения и допущения*	–

3.3 Планирование управления научно-техническим проектом

Для успешного внедрения научных и исследовательских разработок необходимо тщательно подходить к этапам планирования и организации работ.

Однако важно не только разработать ту или иную научную тему, но и провести её анализ с точки зрения экономических требований, т.е. определить затраты на разработку, продолжительность работ, рассмотреть вопрос об экономической эффективности НИР.

Экономическая часть дипломной работы включает в себя рассмотрение следующих вопросов:

- планирование НИР;
- смета затрат.

3.3.1 Иерархическая структура проекта

В процессе создания ИСР структурируется и определяется содержание всего проекта. На рисунке 3.4 представлена Иерархическая структура работ.



Рисунок 3.4 – Иерархическая структура работ.

3.3.2 План проекта

В рамках планирования научного проекта построили календарный и сетевой графики проекта. Линейный график представляется в виде таблицы (табл. 3.11).

Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, календ. дни (рук./инж.)	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение технического задания	3	01.02.2018	03.02.2018	Зайков А.А.
2	Изучение проблемы и подбор литературы	5	4.02.2018	08.02.2018	Павленко А.П.
3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	7	09.04.2018	15.02.2018	Павленко А.П.
4	Календарное планирование работ по теме	2	16.02.2018	17.02.2018	Павленко А.П.
5	Экспериментальные исследования	46 (10/46)	18.02.2018	3.04.2018	Зайков А.А., Павленко А.П.
6	Анализ и обработка полученных результатов	7 (2/7)	4.04.2018	10.04.2018	Зайков А.А., Павленко А.П.
7	Расчет экспериментальных данных	14	11.04.2018	24.04.2018	Павленко А.П.
8	Оценка эффективности полученных результатов	3 (1/3)	25.04.2018	27.04.2018	Зайков А.А., Павленко А.П.
9	Оформление отчета по произведенной работе	16	28.04.2018	13.05.2018	Павленко А.П.
10	Экономика, охрана труда и техника безопасности, часть на английском языке	19	14.05.2018	01.06.2018	Павленко А.П.
11	Подготовка к защите темы	11	02.06.2018	13.06.2018	Павленко А.П.

По результатам построим в виде табл. 3.12 с разбивкой по месяцам и декадам (10 дней) за период времени выполнения научного проекта. При этом на графике различной штриховкой выделены работы в зависимости от исполнителей.

Таблица 3.12

Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№ работ	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал.д н.	Продолжительность выполнения работ													
				Февраль			Март			Апрель			Май			Июнь	
				1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2
1	Составление и утверждение технического задания	руководитель	3	▨													
2	Изучение проблемы и подбор литературы	инженер	5	■													
3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	инженер	7		■												
4	Календарное планирование работ по теме	инженер	2		■												
5	Экспериментальные исследования	руководитель, инженер	46			▨	■	■	■	■							
6	Анализ и обработка полученных результатов	руководитель, инженер	7							▨							
7	Расчет экспериментальных данных	инженер	14								■	■					
8	Оценка эффективности полученных результатов	руководитель, инженер	3									▨					
9	Оформление отчета по произведенной работе	инженер	14										■	■			
10	Экономика, охрана труда и техника безопасности, часть на английском языке	инженер	19											■	■	■	
11	Подготовка к защите темы	инженер	11													■	

▨ Руководитель ■ Инженер

3.3.3 Бюджет научного исследования

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

- материальные затраты;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
- основная заработная плата исполнителей темы;
- дополнительная заработная плата исполнителей темы;
- отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
- затраты научные и производственные командировки.

Затраты на используемые материалы

Основными затратами в данной исследовательской работе являются затраты на аттестованные газовые смеси, электроэнергию и приобретение канцелярских товаров. Результаты расчётов по затратам на материалы приведены в таблице 13.

Эксперименты проводились 30 дней (всего 150 часов), мощность хроматографа 2,5 кВт*час при выходе на рабочий режим и 0,9 кВт*час в рабочем режиме. Для выхода на рабочий режим хроматографу необходим 1 час. Кроме того, для расчетов и оформления пояснительной записки использовался персональный компьютер, мощность блока питания которого равна 0,4 кВт. Длительность использования компьютера составила 6 часов в день в течении 40 дней.

Затраты на электроэнергию рассчитываются по формуле:

$$C_{\text{эл}} = C_{\text{эл}} \cdot P \cdot F_{\text{об}}, \quad (3.2)$$

где $C_{\text{эл}}$ – тариф на промышленную электроэнергию 5,8 руб. за 1 кВт*ч;

P – мощность оборудования, кВт;

$F_{об}$ – время использования оборудования, ч.

$$C_{хром} = 5,8 \cdot (2,5 \cdot 30 + 0,9 \cdot 120) = 1061,4 \text{ руб.}$$

$$C_{эл.ПК} = 5,8 \cdot 0,4 \cdot 240 = 556,8 \text{ руб.}$$

$$C_{эл} = C_{хром} + C_{эл.ПК} = 1061,4 + 556,8 = 1618,2 \text{ руб.}$$

Таблица 3.13

Сырье, материалы, комплектующие изделия и покупные полуфабрикаты

Наименование	Марка, размер	Кол-во	Цена за единицу, руб.	Сумма, руб.
Баллон газовый, АГС (ксенон с примесями)	5л	1	50 000	50 000
Баллон газовый, АГС (водород с примесями)	5л	1	50 000	50 000
Баллон газовый, АГС (водород с органическими примесями)	5л	1	50 000	50 00
Баллон газовый, гелий	40л	1	5000	5 000
Электроэнергия	кВт	279	5,8	1618,2
Всего за материалы				156 618,2
Транспортно-заготовительные расходы (3-5%)				6 264,7
Итого по статье C_m				162 882,9

Затраты на специальное оборудование для экспериментальных работ

Для выполнения экспериментальных работ использовались газовые хроматографы, имеющиеся в химико-аналитической лаборатории «ЭХЗ». Затраты в таком случае рассчитываются, как затраты на амортизационные отчисления:

$$C_A = \frac{C_n \cdot N_A}{K \cdot 100} \cdot T_p, \quad (3.3)$$

Где C_A – сумма амортизационных отчислений;

C_n – стоимость оборудования, руб;

N_A – норма амортизации, %;

T_p – количество дней эксплуатации;

K – количество рабочих дней в году.

Норма амортизации рассчитывается по формуле:

$$N_A = \frac{1}{n} \cdot 100\%, \quad (3.4)$$

где n – заявленный срок эксплуатации оборудования,

Производители газовых хроматографов «Хромос-2000» определяют срок эксплуатации своих хроматографов 15 лет.

$$H_A = \frac{1}{15} \cdot 100\% = 6,6 \%$$

Хроматограф «Хромос-2000», оборудованный ПИД и ДТП использовался в течение 10 дней. Хроматограф «Хромос-2000», оборудованный ДТП и ПРД использовался в течение 20 дней. Количество рабочих дней в 2017 году равно 247.

$$C_{A1} = \frac{C_n \cdot H_A}{K \cdot 100} \cdot T_p = \frac{750000 \cdot 6,6 \%}{247 \cdot 100} \cdot 10 = 2004 \text{ руб.}$$

$$C_{A2} = \frac{C_n \cdot H_A}{K \cdot 100} \cdot T_p = \frac{1000000 \cdot 6,6 \%}{247 \cdot 100} \cdot 20 = 5344 \text{ руб.}$$

Таблица 3.14

Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, тыс.руб.	Сумма амортизационных отчислений, руб.
1	Газовый хроматограф «Хромос -2000», оборудованный ПИД и ДТП	1	750	2004
2	Газовый хроматограф «Хромос-2000», оборудованный ДТП, ПРД и очистителем гелия	1	1000	5344
Итого:				7348

Основная заработная плата

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы оплаты труда. В состав основной заработной платы включается премия, выплачиваемая ежемесячно из фонда заработной платы. Расчет основной заработной платы сводится в табл. 3.15.

Расчет основной заработной платы

№ п/п	Наименование этапов	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн
1	Составление и утверждение технического задания	Инженер	2
2	Изучение проблемы и подбор литературы	Инженер	4
3	Изучение литературы и выбор методов решения проблемы	Инженер	5
4	Календарное планирование работ по теме	Инженер	1
5	Экспериментальные исследования	Инженер, руководитель	37 (30/7)
6	Анализ и обработка полученных результатов	Инженер, руководитель	7 (5/2)
7	Расчет экспериментальных данных	Инженер	10
8	Оценка эффективности полученных результатов	Инженер, руководитель	4 (3/1)
9	Оформление отчета по произведенной работе	Инженер	10
10	Экономика, охрана труда и техника безопасности, часть на английском языке	Инженер	14
11	Подготовка к защите темы	Инженер	8
Итого:			102 (92/10)

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

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (3.5)$$

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

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб}, \quad (3.6)$$

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

$T_{\text{раб}}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн. (табл. 3.17);

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

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_{\text{м}} \cdot M}{F_{\text{д}}}, \quad (3.7)$$

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. (табл. 3.16).

Таблица 3.16

Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер (Я)
Календарное число дней	365	365
Количество нерабочих дней - выходные дни - праздничные дни	104 14	104 14
Потери рабочего времени - отпуск - невыходы по болезни	24 –	24 –
Действительный годовой фонд рабочего времени	223	223

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_{\text{м}} = Z_{\text{б}} \cdot k_{\text{д}} \cdot k_{\text{р}}, \quad (3.8)$$

где $Z_{\text{б}}$ – базовый оклад, руб.;

$k_{\text{д}}$ – коэффициент доплат и надбавок (1,3 для инженера ФХМА);

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

$$T_{ki} = T_{pi} \cdot k_{\text{кал}}, \quad (3.9)$$

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

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

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

Коэффициент календарности определяется по следующей формуле:

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}}}, \quad (3.10)$$

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

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году (с учетом праздничных);

Расчитанные значения в календарных днях по каждой работе T_{ki}

округлены до целого числа:

$$k_{\text{кал}} = \frac{365}{365 - 118} \approx 1,48, \quad (3.11)$$

Определяем число рабочих дней:

$$T_{pi} = \frac{T_{ki}}{k_{\text{кал}}}, \quad (3.9)$$

$$T_{p.\text{рук}} = \frac{10}{1,48} \approx 7 \text{ раб. дней},$$

$$T_{p.\text{инж}} = \frac{92}{1,48} \approx 62 \text{ раб. дней}.$$

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 3.17.

Таблица 3.17

Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Зб, руб	кр	кд	Здн, руб	Тр, раб. дн	Зосн, руб.
Руководитель	48000	1,3	1,3	4074,19	7	28519,33
Инженер	9489	1,3	1	619,55	62	38412,1

Дополнительная заработная плата научно-производственного персонала

В данную статью 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. (в среднем – 12 % от суммы основной заработной платы).

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

$$Z_{\text{доп}} = k_{\text{доп}} \cdot Z_{\text{осн}}, \quad (3.12)$$

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

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

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

В таблице 3.18 приведен расчёт основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 3.18

Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Инженер
Основная зарплата	28519,33	38412,1
Дополнительная зарплата	3422,32	4609,45
Итого по статье Сзп	74963,2	

Отчисления во внебюджетные фонды

Размер отчислений во внебюджетные фонды составляет 30 % от суммы затрат на оплату труда работников, непосредственно занятых выполнением исследовательской работы.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$Z_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (3.13)$$

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

Величина отчислений во внебюджетные фонды составляет:

$$Z_{\text{внеб}} = 0,3 \cdot (31941,65 + 43021,55) = 22489 \text{ руб.}$$

Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование

материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, почтовые и телеграфные расходы, размножение материалов и т.д.

Накладные расходы составляют 12-16 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}} + Z_{\text{внеб}}), \quad (3.14)$$

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

$$Z_{\text{накл}} = 0,16 \cdot (74963,2 + 22489) = 15592,35 \text{ руб.}$$

Формирование бюджета затрат исследовательского проекта

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

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 3.19.

Таблица 319

Калькуляции плановой себестоимости

Наименование статьи затрат	Сумма, руб.
Материальные затраты	170230,9
Затраты на оплату труда исполнителей НИР	74963,2
Страховые отчисления	22489
Накладные расходы	15592,35
Итого	283278,45

По результатам полная плановая себестоимость НИР составляет 283278,45 руб., а время, необходимое для его выполнения, составляет 133 календарных дня.

3.4 Расчет научно-технического эффекта.

Вывод о целесообразности НИОКР сделаем на основе метода бальных оценок.

Сущность этой методики состоит в том, что на основе оценок признаков работы определяется коэффициент научно-технического эффекта НИОКР по формуле:

$$H = \sum_{i=1}^3 k_i \cdot n_i, \quad (3.15)$$

где H – показатель НТУ

k – весовой коэффициент i -го признака НТУ;

n – оценка (в баллах) i -го признака.

Оценки и весовые коэффициенты по каждому из признаков НТУ сведены в таблицу, как и баллы.

Показатель НТУ равен:

$$H = 0,6 \cdot 3 + 0,4 \cdot 6 + 0,2 \cdot (10 + 2) = 6,6$$

Оценка уровня проводится по следующей шкале:

- 1...4 балла - низкий НТУ
- 5...7 баллов - средний НТУ
- 8...10 баллов - сравнительно высокий НТУ
- 11...14 баллов - высокий НТУ

По этой шкале НТУ научно-технической работы соответствует среднему уровню.

Оценка НТУ НИОКР

Признак НТУ	Весовой коэфф.	Балл	Характеристика разработки	Выбранный балл
Уровень новизны	0.6	8...10 5...7 2...4 0	Принципиально новая Новая Относительно новая Не обладает новизной	3
Теоретический уровень результатов	0.4	10 8 6 2 0.5	Установление закона Глубокая разработка проблемы Разработка способа (программы, устройства) Элементарный анализ Изложение опыта	6
Возможность реализации	0.2	Время реализации		10
		10	В течение первых лет	
		4	От 5 до 10 лет	
		2	Свыше 10 лет	
		Масштаб реализации		2
10	Народное хозяйство			
4	Отрасль			
		2	Одно или несколько предприятий	

4 Социальная ответственность

Работы по дипломному проекту проводились в химико-аналитической лаборатории ОАО «ПО «ЭХЗ» в городе Зеленогорск, работа велась с использованием газовых баллонов, источников питания электронно-вычислительной и измерительной аппаратуры. Поэтому организация безопасной и безаварийной работы требует соблюдения производственной дисциплины, уверенности знаний правил эксплуатации и техники безопасности, а также ясного представления об опасностях, которые могут появиться при выполнении работ.

Данный раздел включает в себя: законодательные основы охраны труда, общие требования безопасности труда, требования безопасности работы для работников лаборатории, допуск к работе и требования безопасности при работе с вредными химическими веществами, поведение работников в случае возникновения аварийных ситуаций, меры оказания первой помощи при несчастных случаях.

При составлении раздела, использовались нормативно-правовые документы по охране труда и окружающей среды Российской Федерации, устанавливающие правила, процедуры, критерии и нормативы, направленные на сохранение жизни и здоровья работников в процессе трудовой деятельности.

4.1 Анализ опасных и вредных производственных факторов при работе в лаборатории

Опасным производственным фактором, согласно [12], называется такой производственный фактор, воздействие которого в определенных условиях приводят к травме или другому внезапному, резкому ухудшению здоровья.

Вредным производственным фактором называется такой производственный фактор, воздействие которого, на работающего, в определенных условиях, приводит к заболеванию или снижению трудоспособности.

Научно-исследовательская работа происходила на производственной площадке ОАО «ПО «ЭХЗ». Исследования велись на ПЭВМ, а также использовался газовый хроматограф «Хромос ГХ – 2000».

Производственные условия на рабочем месте характеризуются наличием опасных и вредных факторов, которые классифицируются по группам элементов: физические, химические, биологические, психофизиологические.

Специфика проводимых работ сопряжена с воздействием опасных и вредных факторов, представленных в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Основные элементы производственного процесса, формирующие опасные и вредные факторы

Наименование видов работ и параметров производственного процесса	ФАКТОРЫ ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ		Нормативные документы
	Вредные	Опасные	
Расчёт данных на ПЭВМ. Работа на газовом хроматографе.	–	Электрический ток	ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность
	Воздействие радиации (ВЧ, УВЧ, СВЧ и т.д.)	–	СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. «Гигиенические требования к ПЭВМ и организация работы» СанПиН 2.2.4/2.1.8.055-96 «Электромагнитные излучения радиочастотного диапазона (эми рч)»
		Пожарная опасность	ГОСТ 12.1.004-91 Пожарная безопасность
	Вредные вещества	–	ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества
	–	Газовые баллоны	ПБ 03-576-03

На работника лаборатории, проводящего экспериментальные исследования, могут воздействовать следующие факторы:

Физические:

- температура и влажность воздуха;
- температура оборудования;
- шум;
- статическое электричество;
- электромагнитное поле низкой частоты;
- освещённость;
- наличие излучения.

Химические: вредные вещества (газообразные аргон, азот, тетрафторметан, криптон).

Психофизиологические:

- физическая перегрузка (статическая, динамическая);
- нервно-психические перегрузки (умственные перегрузки, перегрузки анализаторов, монотонность труда, эмоциональные перегрузки).

4.2 Обоснование и разработка мероприятий по снижению уровней опасного и вредного воздействия и устранению их влияния при работе на газовом хроматографе и ПЭВМ

4.2.1 Организационные мероприятия

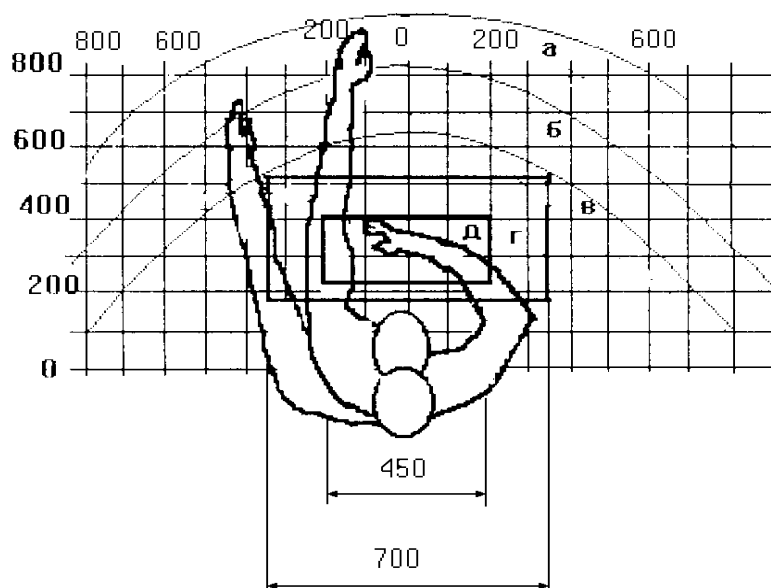
Организация и охрана труда при работе на ПЭВМ, регулируется документами: СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 «Гигиенические требования к ПЭВМ и организации работы».

Общие требования. Продолжительность и организация рабочего дня для сотрудников, работающих с ПЭВМ, определяются правилами внутреннего распорядка университета. В особых случаях продолжительность рабочего дня может быть изменена решением администрации в установленном порядке, при этом ежедневная работа высокой интенсивности и с нервно-эмоциональным напряжением по 12 и более часов не допускается.

4.2.2 Технические мероприятия

Организация рабочего места. Рациональная планировка рабочего места предусматривает четкий порядок и постоянство размещения предметов, средств труда и документации. То, что требуется для выполнения работ чаще должно располагаться в зоне легкой досягаемости рабочего пространства.

Графическое представление зон легкой досягаемости рук изображено на рисунке 4.1.



а – зона максимальной досягаемости рук; б – зона досягаемости пальцев при вытянутой руке; в – зона легкой досягаемости ладони; г – оптимальное пространство для грубой ручной работы; д – оптимальное пространство для тонкой ручной работы

Рисунок 4.1 – Зоны досягаемости рук в горизонтальной плоскости

Оптимальное размещение предметов труда и документации в зонах досягаемости рук: дисплей размещается в зоне а (в центре); клавиатура – в зоне г/д; системный блок размещается в зоне б (слева); принтер находится в зоне а (справа); документация – в зоне легкой досягаемости ладони – в (слева) – литература и документация, необходимая при работе; в выдвижных ящиках стола – литература, не используемая постоянно.

При проектировании письменного стола должны быть учтены следующие требования. Высота рабочей поверхности стола рекомендуется в

пределах от 680 до 800 мм. Высота рабочей поверхности, на которую устанавливается клавиатура, должна быть 650 мм. Рабочий стол должен быть шириной не менее 700 мм и длиной не менее 1400 мм. Должно иметься пространство для ног высотой не менее 600 мм, шириной – не менее 500 мм, глубиной на уровне колен – не менее 450 мм и на уровне вытянутых ног – не менее 650 мм.

Рабочее кресло должно быть подъёмно-поворотным и регулируемым по высоте и углам наклона сиденья и спинки, а также расстоянию спинки до переднего края сиденья. Рекомендуется высота сиденья над уровнем пола от 420 до 550 мм. Конструкция рабочего кресла должна обеспечивать: ширину и глубину поверхности сиденья не менее 400 мм; поверхность сиденья с заглублённым передним краем.

Монитор должен быть расположен на уровне глаз оператора на расстоянии от 500 до 600 мм. Согласно нормам, угол наблюдения в горизонтальной плоскости должен быть не более 45 градусов к нормали экрана. Лучше если угол обзора будет составлять 30 градусов. Кроме того, должна быть возможность выбирать уровень контрастности и яркости изображения на экране.

Должна предусматриваться возможность регулирования экрана:

- по высоте плюс 3 см;
- по наклону от 10 до 20 градусов относительно вертикали;
- в левом и правом направлениях.

Клавиатуру следует располагать на поверхности стола на расстоянии от 100 до 300 мм от края. Нормальным положением клавиатуры является её размещение на уровне локтя оператора с углом наклона к горизонтальной плоскости 15 градусов. Более удобно работать с клавишами, имеющими вогнутую поверхность, четырёхугольную форму с закруглёнными углами. Конструкция клавиши должна обеспечивать оператору ощущение щелчка. Цвет клавиш должен контрастировать с цветом панели.

Рабочие места с персональными компьютерами по отношению к

световым проемам должны располагаться так, чтобы естественный свет падал сбоку, преимущественно слева.

Оконные проемы в помещениях, где используются персональные компьютеры, должны быть оборудованы регулируемыми устройствами типа: жалюзи, занавесей, внешних козырьков и др.

При однообразной умственной работе, требующей значительного нервного напряжения и большого сосредоточения, рекомендуется выбирать неяркие, малоконтрастные цветочные оттенки, которые не рассеивают внимание (малонасыщенные оттенки холодного зеленого или голубого цветов). При работе, требующей интенсивной умственной или физической напряженности, рекомендуются оттенки тёплых тонов, которые возбуждают активность человека.

4.2.3 Условия безопасности работы

Воздух рабочей зоны (микроклимат) производственных помещений определяют следующие параметры: температура, относительная влажность, скорость движения воздуха. Оптимальные и допустимые значения характеристик микроклимата устанавливаются в соответствии с [13] и приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Оптимальные и допустимые параметры микроклимата

Период года	Температура, °С	Относительная влажность, %	Скорость движения воздуха, м/с
Холодный и переходный	23-25	40-60	0,1
Тёплый	23-25	40	0,1

К мероприятиям по оздоровлению воздушной среды в производственном помещении относятся: правильная организация вентиляции и кондиционирования воздуха, отопление помещений. Вентиляция может осуществляться естественным и механическим путём. В помещении должны

подаваться следующие объёмы наружного воздуха: при объёме помещения до 20 м^3 на человека – не менее 30 м^3 в час на человека; при объёме помещения более 40 м^3 на человека и отсутствии выделения вредных веществ допускается естественная вентиляция.

Система отопления должна обеспечивать достаточное, постоянное и равномерное нагревание воздуха. В помещениях с повышенными требованиями к чистоте воздуха должно использоваться водяное отопление. Параметры микроклимата в используемой лаборатории регулируются системой центрального отопления, и имеют следующие значения: влажность – 40 %, скорость движения воздуха – 0,1 м/с, температура летом – от 20 до 25 °С, зимой – от 13 до 15 °С. В лаборатории осуществляется естественная вентиляция. Воздух поступает и удаляется через щели, окна, двери. Основным недостатком такой вентиляции в том, что приточный воздух поступает в помещение без предварительной очистки и нагревания.

Шум и вибрация ухудшают условия труда, оказывают вредное воздействие на организм человека, а именно, на органы слуха и на весь организм через центральную нервную систему. В результате этого ослабляется внимание, ухудшается память, снижается реакция, увеличивается число ошибок при работе. Шум может создаваться работающим оборудованием, установками кондиционирования воздуха, осветительными приборами дневного света, а также проникать извне. При выполнении работы на ПЭВМ уровень шума на рабочем месте не должен превышать 50 дБ.

К средствам индивидуальной защиты относятся защитные очки, щитки, шлемы, защитная одежда (комбинезоны, халаты).

Экран и системные блоки ПЭВМ производят электромагнитное излучение. Основная его часть происходит от системного блока и видеокабеля. Согласно [13] напряженность электромагнитного поля на расстоянии 50 см вокруг экрана по электрической составляющей должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц – 25 В/м;
- в диапазоне частот от 2 кГц до 400 кГц – 2,5 В/м.

Плотность магнитного потока должна быть не более:

- в диапазоне частот от 5 Гц до 2 кГц – 250 нТл;
- в диапазоне частот от 2 кГц до 400 кГц – 25 нТл.

Существуют следующие способы защиты от ЭМП:

- увеличение расстояния от источника (экран должен находиться на расстоянии не менее 50 см от пользователя);
- применение приэкранных фильтров, специальных экранов и других средств индивидуальной защиты.

При работе с компьютером источником ионизирующего излучения является дисплей. Под влиянием ионизирующего излучения в организме может происходить нарушение нормальной свертываемости крови, увеличение хрупкости кровеносных сосудов, снижение иммунитета и др. Доза облучения при расстоянии до дисплея 20 см составляет 50 мкР/час. По нормам [13] конструкция ЭВМ должна обеспечивать мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии 0,05 м от экрана не более 100 мкР/час.

Утомляемость органов зрения может быть связана как с недостаточной освещенностью, так и с чрезмерной освещенностью, а также с неправильным направлением света.

4.3 Требования безопасности при выполнении работ в химических лабораториях

4.3.1 Вредные вещества

Под "использованием вредных веществ" в соответствии с [14] следует понимать любую трудовую деятельность, при которой работник может подвергнуться воздействию химического вещества, включая:

- производство химических веществ;
- обращение с химическими веществами;
- хранение химических веществ;

- транспортировку химических веществ;
- удаление и обработку отходов химических веществ;
- выброс химических веществ в результате производственной деятельности;
- эксплуатацию, ремонт и очистку химического оборудования и контейнеров.

Вредным веществом называется вещество, которое при контакте с организмом человека, в случае нарушения требований безопасности, может вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами, как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующего поколений.

По степени воздействия на организм человека вредные вещества делятся на четыре класса опасности:

- вещества чрезвычайно опасные;
- вещества высоко опасные;
- вещества умеренно опасные;
- вещества мало опасные.

При эксплуатации газового хроматографа в окружающую среду выбрасываются вредные газообразные вещества, такие как оксиды азота и углерода, с концентрацией, не превышающей нормы предельно допустимых концентраций (ПДК), приведенные в таблице 4.3

Таблица 4.3

Нормы ПДК

№	Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
1	Криптон	-	-
2	Метан	7000,0	4
3	Тетрафторметан	3000,0	4
4	Ксенон	-	-
5	Сумма углеводородов	300,0	4

Действие данных вредных веществ на организм человека весьма разнообразно. Большое количество вдыхаемого криптона при недостаточном количестве кислорода может привести к удушью. При вдыхании газовых смесей, содержащих криптон, при давлении более 3,5 атмосфер наблюдается наркотический эффект.

Газ ксенон безвреден, но способен вызвать наркоз (по физическому механизму), а в больших концентрациях (более 80 %) вызывает асфиксию.

Метан нетоксичен и неопасен для здоровья человека. Однако имеются данные, что метан относится к токсическим веществам, действующим на центральную нервную систему.

Накапливаясь в закрытом помещении, метан становится взрывоопасен. Наиболее взрывоопасная концентрация 9,5 %. Проявляет наркотические свойства; наркотическое действие ослабляется малой растворимостью в воде и крови.

Вдыхание тетрафторметана может привести, в зависимости от концентрации, к головной боли, помутнению сознания, тошноте, головокружению и повредить сердечно-сосудистую систему. Длительное воздействие может вызвать серьезные повреждения сердца.

Благодаря своей плотности тетрафторметан может вытеснить воздух, что может привести к удушению в недостаточно проветриваемых помещениях.

Очистка воздуха, загрязненного аэрозолями, газами и парами химических веществ и условия выброса его в атмосферу из систем местных отсосов и общеобменной вентиляции должны соответствовать требованиям [16].

В процессе эксплуатации газового хроматографа, превышения ПДК вредных веществ не происходит.

4.3.2 Правила безопасности при работе с сосудами, работающими под давлением

Баллоны с газами должны быть защищены от атмосферных осадков и солнечных лучей. Хранение в одном помещении баллонов с кислородом и горючими газами запрещается. Располагая баллоны в помещении, следует выбирать место на расстоянии не менее 1 м от радиаторов отопления и других отопительных приборов и печей и не менее 5 м от источников тепла с открытым огнем.

При эксплуатации баллонов находящийся в них газ запрещается расходовать полностью. Остаточное давление газа в баллоне должно быть не менее 0,05 МПа (0,5 кгс/см²). Выпуск газов из баллонов в емкости с меньшим рабочим давлением должен производиться через редуктор, предназначенный для данного газа и окрашенный в соответствующий цвет. Камера низкого давления редуктора должна иметь манометр и пружинный предохранительный клапан, отрегулированный на соответствующее разрешенное давление в емкости, в которую перепускается газ.

Баллоны с ядовитыми газами должны храниться в специальных закрытых помещениях. Для предохранения от падения баллоны должны устанавливаться в специально оборудованные гнезда, клетки или ограждаться барьером. При хранении на открытых площадках разрешается укладывать баллоны с башмаками в штабеля с прокладками из веревки, деревянных брусьев или резины между горизонтальными рядами.

Требования к складам для хранения газовых баллонов:

- ровные полы с нескользкой поверхностью, (для складов баллонов с горючими газами) с поверхностью из материалов, исключающих искрообразование при ударе о них какими-либо предметами;
- оснащение должно отвечать нормам для помещений, опасных в отношении взрывов;
- должны быть вывешены инструкции, правила и плакаты по обращению с баллонами, находящимися на складе;

- должны иметь естественную или искусственную вентиляцию в соответствии с требованиями санитарных норм проектирования.
- для хранения баллонов с взрыво- и пожароопасными газами склады должны находиться в зоне молниезащиты;
- помещение для хранения должно быть разделено несгораемыми стенами на отсеки, в каждом из которых допускается хранение не более 500 баллонов (40 л) с горючими или ядовитыми газами и не более 1000 баллонов (40 л) с негорючими и неядовитыми газами.

4.4 Электробезопасность

Электробезопасность – это система организационных и технических мероприятий и средств, обеспечивающих защиту людей от вредного и опасного воздействия электрического тока, электрической дуги, электромагнитного поля и статического электричества [17].

Анализ опасности электрических сетей практически сводится к определению значения тока, протекающего через тело человека в различных условиях, в которых может оказаться человек при эксплуатации электрических сетей.

При прохождении электрического тока через тело человека могут возникнуть повреждения организма. Действие тока на организм человека может быть местным и общим. Общее (рефлекторное) поражение — электрический удар, представляет для человека наибольшую опасность: нарушается работа центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, что приводит к фибрилляции и параличу сердца, а также к остановке дыхания.

Характер и последствия поражения зависят от величины, частоты и пути прохождения тока; продолжительности воздействия.

Безопасной для человека является величина переменного тока – 10 мА, постоянного – 50 мА, безопасное напряжение 12 В.

Во избежание травматизма следует, соблюдать следующие правила:

- должна быть изучена инструкция по эксплуатации аппаратуры, а перед

каждым включением производился осмотр рабочего места;

- обращать особое внимание на последовательность включений и выключения питания отдельных узлов;
- все узлы комплекса должны быть заземлены через контур заземления;
- контур заземления периодически проверяется на электрическое сопротивление.

Работы на лабораторном оборудовании, в процессе проведения экспериментальных исследований, выполнялись в строгом соответствии требованиям по электробезопасности, все операции выполнялись руководителем, имеющим допуск до работ с напряжениями свыше 1000 В.

4.5 Пожарная и взрывная безопасность

Согласно [18], в зависимости от характеристики используемых в производстве веществ и их количества, по пожарной и взрывной опасности помещения подразделяются на категории А, Б, В, Г, Д. Так как помещение лаборатории по степени пожаровзрывоопасности относится к категории В, т.е. к помещениям с твердыми сгорающими веществами, необходимо предусмотреть ряд профилактических мероприятий.

Возможные причины загорания:

- работа с открытой электроаппаратурой;
- короткие замыкания в блоке питания;
- несоблюдение правил пожарной безопасности;
- наличие горючих компонентов: документы, двери, столы, изоляция кабелей.

Мероприятия по пожарной профилактике разделяются на: организационные, технические, эксплуатационные и режимные.

Организационные мероприятия предусматривают правильную эксплуатацию оборудования, правильное содержание зданий и территорий, противопожарный инструктаж рабочих и служащих, обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности,

издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации.

К техническим мероприятиям относятся: соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения, правильное размещение оборудования.

К режимным мероприятиям относятся, установление правил организации работ, и соблюдение противопожарных мер. Для предупреждения возникновения пожара от коротких замыканий, перегрузок и т. д. необходимо соблюдение следующих правил пожарной безопасности:

- исключение образования горючей среды (герметизация оборудования, контроль воздушной среды, рабочая и аварийная вентиляция);
- правильная эксплуатация оборудования (правильное включение оборудования в сеть электрического питания, контроль нагрева оборудования);
- правильное содержание зданий и территорий (исключение образования источника воспламенения – предупреждение самовозгорания веществ, ограничение огневых работ);
- обучение производственного персонала правилам противопожарной безопасности;
- издание инструкций, плакатов, наличие плана эвакуации;
- соблюдение противопожарных правил, норм при проектировании зданий, при устройстве электропроводов и оборудования, отопления, вентиляции, освещения;
- правильное размещение оборудования;
- своевременный профилактический осмотр, ремонт и испытание оборудования.

При возникновении пожара сообщить руководителю, органам противопожарной безопасности предприятия и приступить к тушению пожара огнетушителем.

При возникновении аварийной ситуации необходимо:

- сообщить руководству (дежурному);
- позвонить в соответствующую аварийную службу или МЧС – тел. 112;
- принять меры по ликвидации аварии в соответствии с инструкцией.

Заключение

1. Проведен обзор и анализ литературных источников по детекторам, применяемым в газовой хроматографии, на основе которого определены наиболее применяемые.

2. Разработана методика определения примесей в газообразном ксеноне. Проведены измерения на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с применением детектора по теплопроводности, пламенно-ионизационного детектора и детектора пульсирующего разряда.

3. Рассчитаны пределы обнаружения примесей, по которым произведен сравнительный анализ детекторов между собой.

В случае, когда нижняя граница диапазона определяемых содержаний находится на уровне 0,0010 %, может быть использован наиболее простой – детектор по теплопроводности, вследствие дороговизны ПРД.

В случае, когда нижняя граница диапазона определяемых содержаний находится на уровне 0,0001 %, может быть использован детектор пульсирующего разряда.

Сравнить пламенно-ионизационный детектор и детектор пульсирующего разряда удалось лишь по метану. Предел обнаружения у пламенно-ионизационного детектора составил 0,00001 %, а у ПРД 0,00004 %. Стоит заметить, что во время измерений на ПРД не был достигнут режим «стабильной нулевой линии», в отличие от измерений проводимых с применением ПИД. Дальнейшая настройка режима измерений ПРД позволит снизить предел обнаружения.

Список публикаций студента

1. Павленко (Морозова) А. П. , Каренгин А. А. Интенсификация тепломассообменных процессов при плазменной обработке диспергированных жидких радиоактивных отходов // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов IV Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 30 Октября-3 Ноября 2017. - Томск: Графика, 2017 - С. 36

2. Павленко (Морозова) А. П. , Каренгин А. Г. Моделирование процесса плазменной обработки азотнокислых экстракционных рафинатов // VII школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Северск, 19-21 Октября 2016. - Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2016 - С. 167

3. Павленко (Морозова) А. П. Моделирование и исследование процесса плазменной обработки азотнокислых экстракционных рафинатов // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов III Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 19-23 Сентября 2016. - Томск: Графика, 2016 - С. 32

4. Павленко (Морозова) А. П. , Каренгин А. Г. Моделирование и исследование процесса обработки азотнокислых экстракционных рафинатов в воздушной плазме // VI Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Томск, 14-16 Октября 2015. - Северск: СТИ НИЯУ МИФИ, 2015 - С. 56

5. Павленко (Морозова) А. П. , Каренгин А. А. , Каренгин А. Г. Моделирование кинетики обработки радиационно-загрязненных водно-солевых отходов в воздушно-плазменном потоке в виде диспергированных горючих водно-солеорганических композиций // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 19-23 Октября 2015. - Томск: Графика, 2015 - С. 40

6. Павленко (Морозова) А. П. , Каренгин А. Г. Моделирование и исследование процесса плазменной обработки радиационно-загрязненных

водно-солевых отходов в виде азотнокислых экстракционных рафинатов // Изотопы: технологии, материалы и применение: сборник тезисов докладов II Международной научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, Томск, 19-23 Октября 2015. - Томск: Графика, 2015 - С. 34

Список использованных источников

1. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии. – М.: Высшая шк., 1987. – 335 с.
2. Столяров Б.В., Савинов И.М., Виттенберг А.Г. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии: Учеб. Пособие для вузов/ Под ред. Б. В. Иоффе. – 3-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1988. – 336 с.: ил.
3. Айвазов Б. В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая шк., 1977.
4. Мак-Нейр Г., Бонелли Э. Введение в газовую хроматографию. Перевод с английского Ревельского И.А.. Под редакцией А.А. Жуховицкого. – М.: Мир, 1970. – 280 с.
5. Гольберд К.А., Вигдергауз М.С. Введение в газовую хроматографию. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1990. – 352 с.: ил.
6. Гиошон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: В 2-х частях. Ч.1: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 582 с.
7. Руководство по эксплуатации: Детектор по теплопроводности. – Дзержинск 2016.
8. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Перевод с английского Клячко А.Л., Мишина И.В., Якерсона В.И. – М.: Мир, 1976. – 782 с.
9. Valco Instruments Co. Inc. «Pulsed Discharge Detector Models D-2 and D-2-I Instruction Manual»
10. Valco Instruments Co. Inc. «Helium Purifier and Nitrogen Purifier Instruction Manual
11. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина З.В. Криницына; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
12. Федеральный закон «Об основах охраны труда» от 17.07.1999 г. № 181-ФЗ.

13. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
14. Конвенция Международной Организации Труда №170 о безопасности при использовании химических веществ на производстве.
15. ГОСТ 12.0.003-74 ССБТ. Опасные и вредные производственные факторы.
16. СНиП 2.04.05. Отопление, вентиляция и кондиционирование.
17. ГОСТ 12.1.038-82 ССБТ. Электробезопасность.
18. Пожаро- и взрывобезопасность промышленных объектов. ГОСТ Р 12.1.004-85 ССБТ Пожарная безопасность.
19. ПБ 03-576-07 «Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением», Госгортехнадзор России от 11.06.2003 № 91.

Приложение А

(справочное)

Determination of trace impurities in high-purity gases on the gas chromatograph
"Chromos GK-1000"

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0АМ6А	Павленко Анастасия Павловна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент ОЯТЦ ИЯТШ	Новоселов И.Ю.			

Консультант – лингвист

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ОИЯ ШБИП	Смирнова У.А.			

A. Introduction

Gas analysis is the process that identifies a qualitative and quantitative composition of gas mixtures.

Conducting gas analytical studies is used to explore the ecological state of the environment (the analysis of natural gases), to control the technological parameters of the chemical, petrochemical and gas industry products, as well as in the search for natural oil and gas deposits. In special cases, gas analysis is used to determine toxic and flammable or explosive gases in the air of industrial premises.

For carrying out gas analysis methods of mass spectrometry, gas chromatography, etc. are used. On an industrial scale, there are entire laboratories equipped with various gas analyzers that serve to control the quality of a product.

The beginning of the chromatography was laid down by the works of the Russian botanist M.S. Tsvet, who published a study "On a new category of adsorption phenomena and their application to biochemical analysis" in 1903 [1]. Describing the principles of the method he proposed, Tsvet wrote: "When filtering a mixed solution through an adsorbent column, the pigments are stratified in the form of separate, differently colored zones. Like the light rays in the spectrum, the various components of the complex pigment are naturally distributed one after another in the adsorbent column and become available to a qualitative definition. I called this colored specimen a *chromatogram*, and the corresponding method of analysis - *chromatographic method*."

In this formulation, Tsvet gave a fairly clear definition of the *adsorption chromatographic assay method*, based on the difference in the adsorption affinity of the analyzed components of the mixture to selected adsorbent. However, Tsvet expressed the idea "to take the chromatographic separation of the mixture of components and other differences of these components among themselves as a basis." For example, solubility of sparingly soluble sediments. The subsequent development of chromatography confirmed the correctness of these ideas.

The method proposed by Tsvet, as it often happened with advanced ideas, was not accepted by his contemporaries and did not find application for a long time.

However, the studies carried out at the time in the field of adsorption, in particular the works of N.D. Zelinsky, N.A. Shilov, M.M. Dubinin, L.K. Lepin, K.V. Chmutov, and M.L. Chepelevetsky, have largely laid the groundwork for the development of chromatography. In 1931, R. Kuhn, A. Winterstein and E. Lederer succeeded in isolating α - and β -carotene from crude carotene using the "Tsvet method", hence demonstrating the value of the chromatographic method.

Classification of chromatography methods

The variety of modifications and variants of the chromatographic method requires their systematization or classification. The classification can be based on various characteristics, namely:

- a) the aggregate state of the phases;
- b) the nature of the elementary act;
- c) the method of relative phase displacement;
- d) hardware design of the process;
- e) the purpose of the process.

However, the most applicable classification is the classification of the aggregate state of the phases [2].

The stationary phase can be solid, while the mobile phase can be liquid or gas. Accordingly, the chromatography is called *liquid-solid* or *gas-solid*.

If both the mobile and stationary phases are liquids, the chromatography is called *liquid-liquid*. If in this case the mobile phase is gas, then the chromatography is *gas-liquid*.

In this work we will discuss gas-solid chromatography. For convenience, the name is shortened to "gas chromatography" [3].

A.1 Gas chromatography

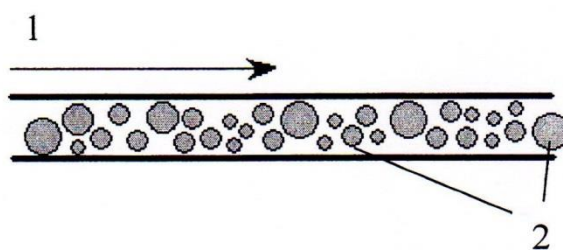
Chromatographic method is one of the most effective physico-chemical methods for separation and analysis of complex mixtures. One of the advantages of this method is the preservation of the molecule integrity during the analysis. Gas chromatography is practically applicable to any volatile compounds [4].

Any kind of chromatography can be defined as a dynamic method for separating a mixture of substances based on a repetitively repeated process of redistribution of components between two immiscible phases, one of which is stationary and the other is mobile.

The stationary phase is a solid adsorbent or suspension of the adsorbent in a liquid, or a liquid applied to the surface of a solid carrier.

The mobile phase is a gaseous mixture flowing (blown) along a layer of a stationary phase.

The process of separation of matter occurs in special separation columns. The column is a long thin tube with small diameter, filled with a stationary phase (Fig. A.1).



1 – carrier gas flow; 2 – sorbent

Figure A.1 – Sorption column

Before starting the analysis, the chromatographic column that contains the stationary phase is continuously washed with a normally non-sorbing (inert) carrier gas, and a small portion of the test mixture is added into this gas at the column inlet. Due to the difference in the physicochemical properties of the components, namely the ability of the molecules to sorb or dissolve, the mixture moving through the column is gradually divided into separate zones of the components [5].

Throughout the length of the column, formation of the so-called separate zones of components is observed. Because of the diffusion processes in the mobile and stationary phases, the boundaries of the zones are blurred so that the maximum concentration of each component turns out in the center of the zone.

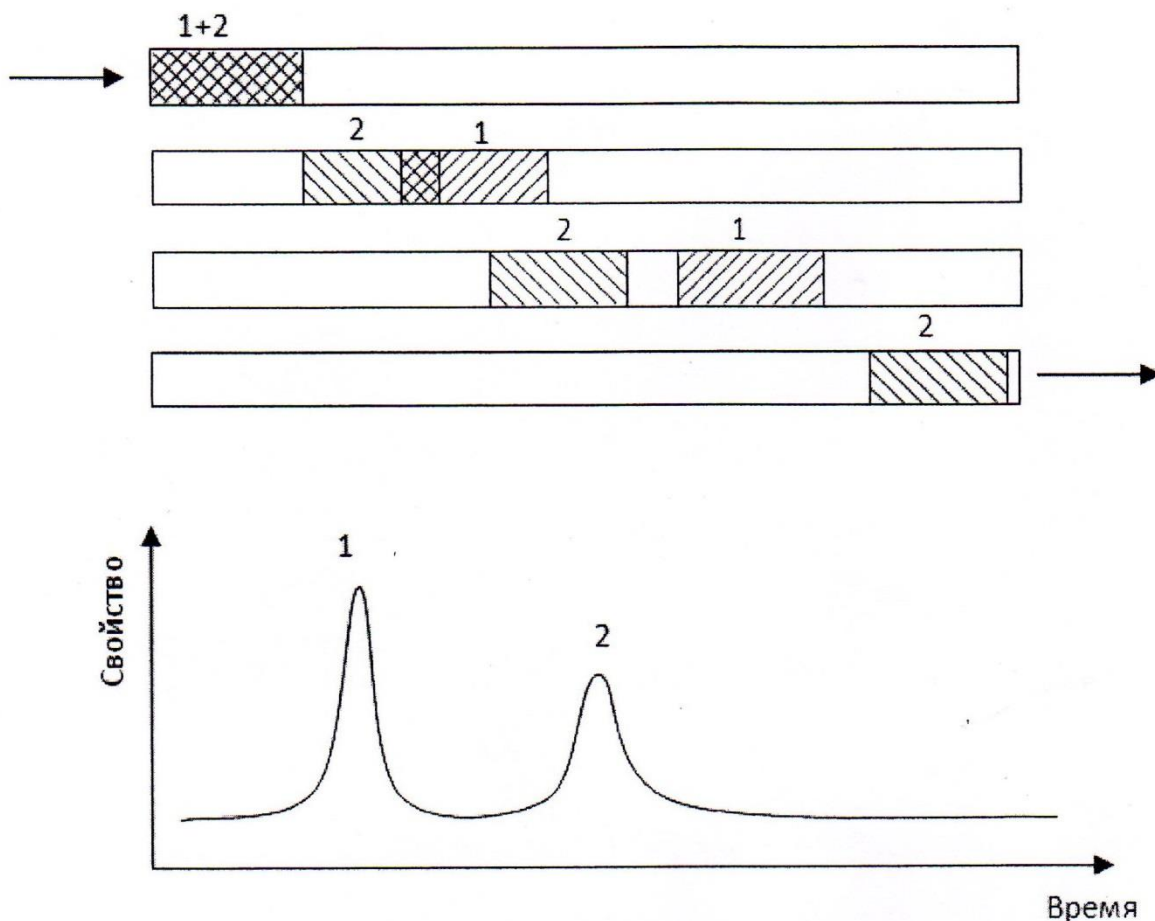


Figure A.2 – The scheme of chromatographic separation

If a change in the time of any physical property of the gas stream is recorded at the outlet of the column, then the chromatogram output curve will be recorded in the form of more or less sharp peaks rising above the zero (baseline) line.

The level of this line at the end of the analysis, as a rule, corresponds with its initial position before the start of the analysis (Fig. A.2).

The release times of the components, counted from the moment the sample is introduced to the moment of registration the top of the peak, give a qualitative characteristic of the analytes.

The comparison of areas (or heights, depending on the type of detector) of chromatographic peaks allows the quantitative determinations to be performed with high accuracy [5].

A.1.1 Examples of separation mechanisms used in chromatography

The separation is based on adsorption or absorption processes and the reverse desorption process.

Adsorption is the process of concentration of a substance (adsorbate) by the surface of a solid or liquid substance called an adsorbent. This mechanism of mixture separation is applicable for polar molecules. The separating column is filled with a polymer material. The surface of this material has a noncompensated positive charge. Figure 3 shows the structure of the polymer material.

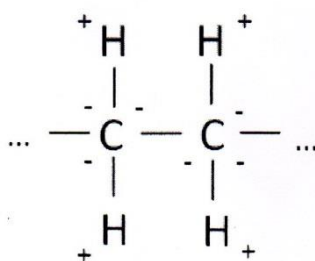
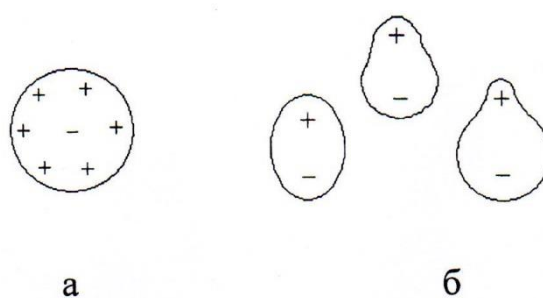


Figure A.3 – The structure of the polymer

Due to the peculiarities of the distribution of positive and negative charges inside the molecules of matter, a positive charge predominantly centers on the surface of the polymer particles (Fig. A.4, a).



a – adsorbent particles; б – molecules of the sample

Figure A.4 – Electronegativity of molecules

The molecules of the analyzed substances also have polar bonds (Fig. A.4, b). Moving above the positively charged surface of the powder, the molecule of the

analyte is attracted by its uncompensated negative charge, then it detaches from the surface and flies further because of the presence of a flow of an inert carrier gas.

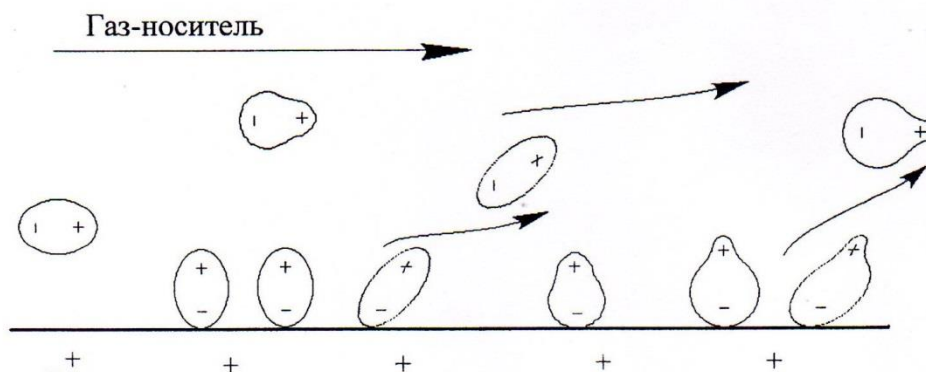
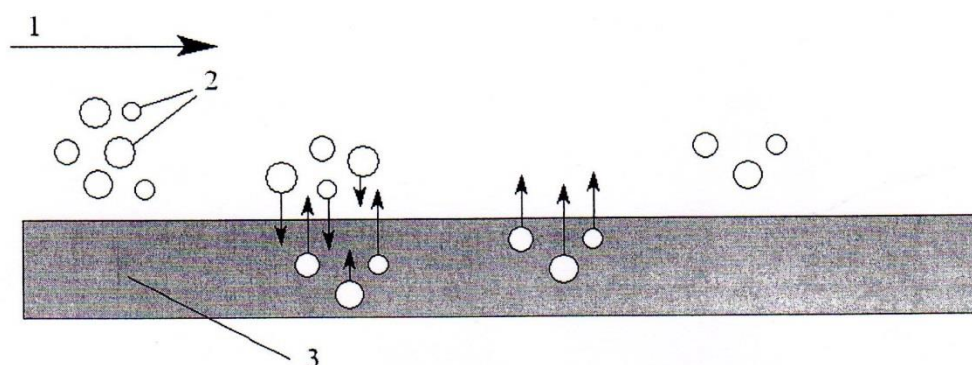


Figure A.5 – Adsorption-desorption process

The number and duration of such acts of interaction with the surface of the adsorbent is determined by the polarity of the molecule. More electronegative molecules "stick" more often and more sustainably, and therefore they move more slowly along the column.

The second mechanism of separation is absorption. Absorption is a selective intake of a substance (absorbate) by the volume of any solid or liquid substance (absorbent) [6].

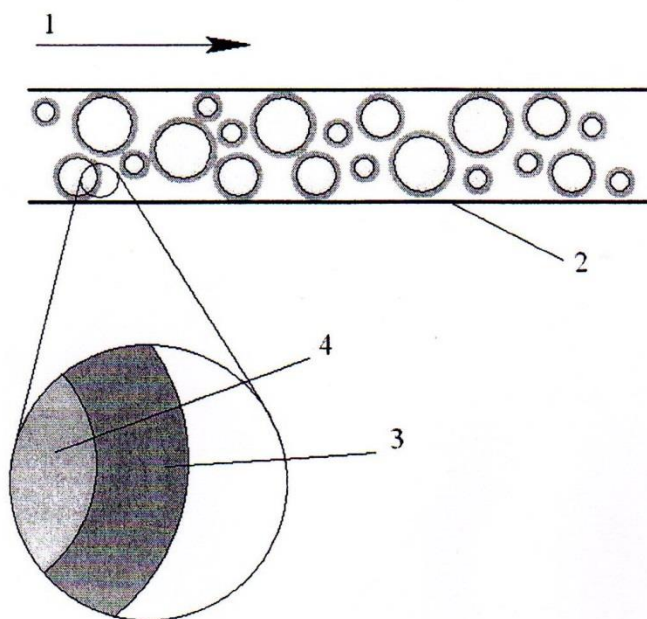


1 – gas flow; 2 – gas molecules; 3 – layer of liquid absorbent

Figure A.6 – Absorption and desorption by liquid

The mechanism of absorption by liquid is shown in Fig. A.6. Flying over the surface of the liquid, part of the gas molecules will penetrate into the thickness of the

layer. If the liquid layer is relatively small, these molecules will move back and fly further.



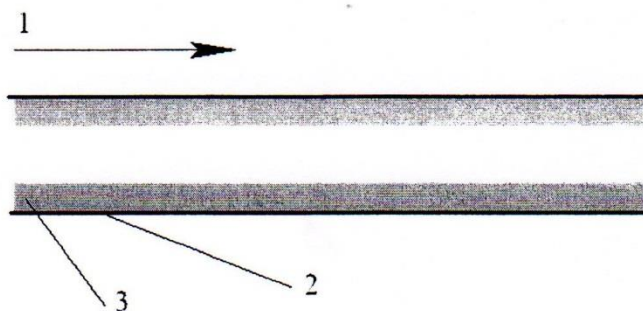
1 – carrier gas flow; 2 – column walls; 3 – layer of liquid absorbent; 4 – solid carrier.

Figure A.7 – Packed column

Two different methods of applying a liquid absorbent layer are used in gas chromatography. The first method is when the liquid is applied to the surface of a solid carrier. The liquid phase is dissolved with special volatile liquids and mixed with dry powder, after that the obtained paste is dried in a drying box. Volatile components evaporate, and a layer of liquid absorbent is formed on the surface of the particles.

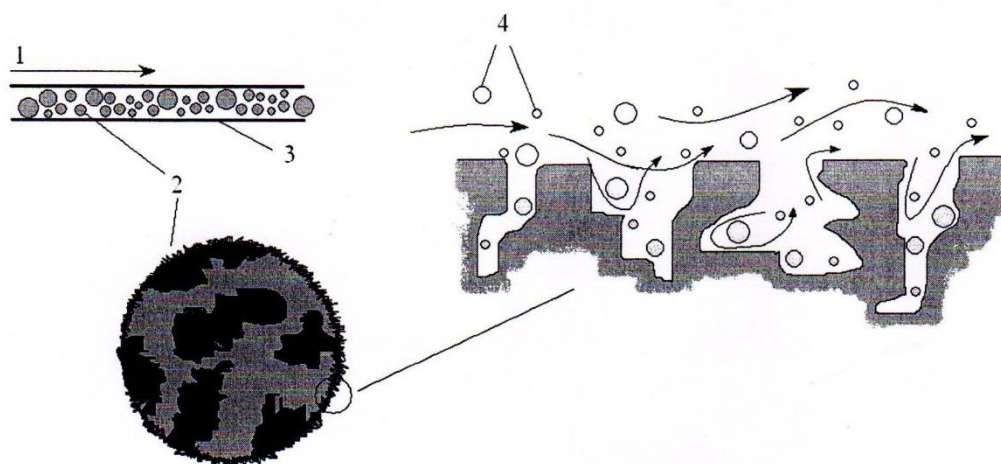
A column filled with such a powder is called a packed column (Fig. A.7).

The second method is when the liquid is applied directly to the column walls. It should be noted that the diameter of such columns is much smaller than that of the packed ones, and the columns themselves are called capillary columns.



1 - carrier gas flow; 2 - column walls; 3 - layer of liquid absorbent

Figure A.8 – Capillary column



1 - carrier gas flow; 2 - zeolite; 3 - column walls; 4 - sample molecules

Figure A.9. Absorption by a solid body

The absorption of molecules by a solid body happens due to the porosity of the absorbent material (zeolites). Passing through the porous material, the substance molecules penetrate into the pores and are "blown out" back by the carrier gas. The heavier the molecule, the deeper it penetrates into the cavity, the more time it will take to fly out and continue to move (Fig. A.9).

A.1.2 The design of the chromatograph

The device for gas chromatographic separation and a chromatogram production is called a gas chromatograph.

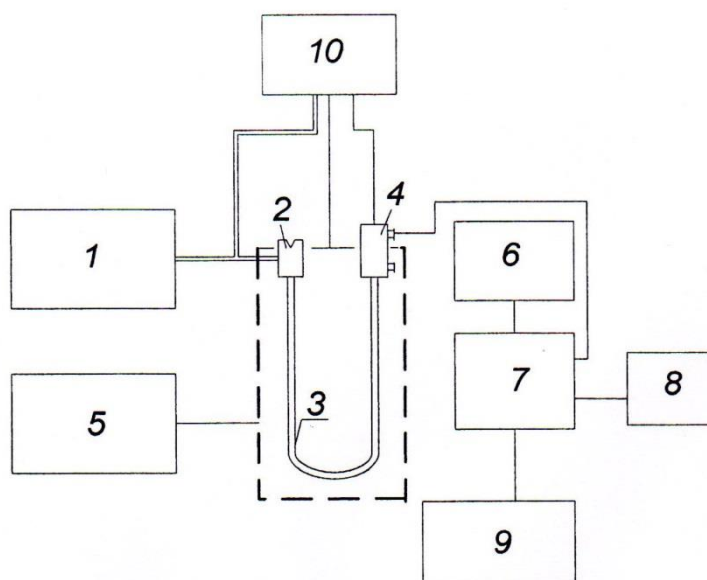
The gas analytical chromatograph is a set of interacting systems intended for carrying out analysis in the optimal chromatographic separation mode of a test

mixture with the purpose of determining its composition. The scheme of the GAC is shown in Figure A.10.

Gas functional connections are shown by a double line, electric ones – by a single line; thermostated elements are enclosed in a dotted outline.

The required temperature conditions of the column, detector and metering devices are achieved by placing them in the appropriate thermostats that are controlled by the thermocontroller. If it is necessary to raise the column temperature, a temperature programmer is used during the analysis.

Thermostats and thermocontroller make up a thermostating system, which can include a device for measuring temperature.



1 - gas preparation system; 2 - metering device; 3 – a column; 4 - detector; 5 - thermocontroller; 6 - power supply unit; 7 - amplifier; 8 – recording device; 9 - integrator or signal processing system of the detector; 10 – measure of parameters of the chromatograph mode (gas flow rate, temperature, detectors power supply)

Figure A.10 - Functional diagram of a gas chromatograph

Installation, stabilization and purification of gas carrier flows and additional gases are performed by the gas preparation system. The metering device allows the introduction of a certain amount of the analyzed mixture in the gaseous state into the carrier gas stream just before the column. The carrier gas stream introduces the

sample into the column, where the mixture is separated into individual constituents. The components to be determined, mixed with a carrier gas are introduced into a detector that converts the corresponding changes in the physical or physicochemical properties of the mixtures into an electrical signal.

In most cases, the metering device is a rotary type sample valve. Flows of the carrier gas and the sample are supplied to the sample valve. In position 1, both flows move directly without mixing through the sample valve along the tubules drilled out in it. At the moment when the sample valve turns around its central axis, the channels inside it "exchange places". In position 2, the flows still move directly through the sample valve. Returning to position 1, the sample valve turns, taking away the contents of its channels with it. Now, the carrier gas will flow again through the channel with the sample, and the remaining volume of the sample in the sample valve will be blown further into the separation column together with it.

The choice of a column length and filling of the sorbent are selected depending on the components being investigated. A detector is also selected.

The ideal detector should have the following properties: high sensitivity to all connections, low noise level, a wide range of indications linearity, insensitivity to changes in flow and temperature, simplicity of design and, in addition, low cost of the device. But in practice such a detector does not exist.

List of sources used

1. Vyakhirev DA, Shushunova AF Manual on gas chromatography. - M .: Higher School., 1987. - 335 p.
2. Stolyarov BV, Savinov IM, Wittenberg AG A guide to practical work on gas chromatography: Proc. A manual for universities / Ed. B. V. Joffe. - 3rd ed., redes. - L .: Chemistry, 1988. - 336 p .: ill.
3. Aivazov B.V. Fundamentals of gas chromatography. - M .: Higher School., 1977.
4. McNeir G., Bonelli E. Introduction to gas chromatography. Translated from English by I.Revelsky. Edited by A.A. Zhukhovitsky. - Moscow: Mir, 1970. - 280 p.
5. Golberd K.A., Wigderhaus M.S. Introduction to gas chromatography. - 3rd ed., redes. and supplemented. - Moscow: Chemistry, 1990. - 352 p .: ill.
6. Giochon J., Guiyemen K. Quantitative gas chromatography for laboratory analysis and industrial control: In 2 parts. Ch.I: Trans. with English. - Moscow: Mir, 1991. - 582 p.