

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа
Кафедра «Проектирования и эксплуатации газонефтепроводов»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой
_____ /А.Н. Сокольников
«23» июня 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

23.03.03 – Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов

Применение инновационных методов анализа хлороганических соединений
нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях

Руководитель доцент, канд. техн. наук А.Н. Сокольников

Выпускник Ю. В. Федорова

Красноярск 2020

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме: «Применение инновационных методов анализа хлорорганических соединений нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях»

Консультанты по
разделам:

Экономическая часть

И.В. Шадрина

Безопасность жизнедеятельности

А. Н. Минкин

Нормоконтролер

О.Н. Петров

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа на тему «Применение инновационных методов анализа хлорорганических соединений нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях» состоит из 66 листов расчетно-пояснительной записи, 20 использованных источников, 5 листов графического материала, представленные в виде плакатов.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НЕФТЬ, НЕФТЕПРОДУКТЫ

Работа заключается в анализе методов определения хлорорганических соединений в нефти.

Технологическая часть бакалаврской работы состоит в описание проблемы, негативного влияния хлорорганических соединений (ХОС) на нефтепроводное оборудование. Описаны причины попадания ХОС в нефть, методы обнаружения, основное оборудование для лаборатории.

Приведены расчеты лабораторного анализа на определения хлорорганических соединений в пробе нефти.

В разделе «Безопасность жизнедеятельности» описаны правила безопасности при проведении анализов, основные опасные вещества, которые используются в анализе.

В экономической части работы приведена и рассчитана сравнительная характеристика трех методов определения хлорорганических соединений в нефти и найден самый экономически удачный метод для лаборатории.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	7
1 Как в нефть попадают хлорорганические соединения.....	9
2 Методы обнаружения хлорорганических соединений в нефти	11
Метод микрокулонометрического титрования	12
2.1 Восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А).....	15
2.1.1 Аппаратура.....	15
2.1.2 Реактивы и материалы.....	15
2.1.3 Подготовка аппаратуры.....	16
2.1.4 Проведение испытания.....	16
2.1.5 Обработка результатов	20
2.2 Сжигание и микрокулонометрическое титрование (метод Б).....	20
2.2.1 Аппаратура.....	20
2.2.2 Реактивы и материалы	22
2.2.3 Подготовка аппаратуры.....	23
2.2.4 Проведение испытания.....	24
2.2.5 Обработка результатов	26
2.2.6 Гарантия качества (QA)/контроль качества (QC)	28
2.2.7 Прецизионность и смещение (отклонение).....	28
2.3 Рентгенофлуореосцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В).....	30
2.3.1 Аппаратура.....	30
2.3.2 Реактивы и материалы	31
2.3.3 Подготовка аппаратуры.....	31

2.3.4 Построение градуировочной характеристики.....	33
2.3.5 Проведение испытаний.....	37
2.3.6 Обработка результатов испытаний	37
2.3.7 Прецизионность	38
3 Расчетная часть.....	39
3.1 Анализ №1.....	39
3.2 Анализ №2.....	41
4 Безопасность жизнедеятельности.....	43
4.1 Опасные и вредные производственные факторы в химической лаборатории	43
4.2 Меры предосторожности при работе с хромовой смесью.....	45
4.3 Меры предосторожности при работе с азотной кислотой.....	46
5 Экономическая часть	48
5.1 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А).....	48
5.1.1 Расчет капитальных вложений.	48
5.1.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования.	49
5.1.3 Определение затраченного времени на проведение анализа	50
5.2 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б).	51
5.2.1 Расчет капитальных вложений	51
5.2.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования.	53
5.2.3 Определение затраченного времени на проведение анализа	53

5.3 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для рентгенофлуоресцентной в однодисперсионной спектрометрии (метод В)	55
5.3.1 Расчет капитальных вложений	55
5.3.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования	57
5.3.3 Определение затраченного времени на проведение анализа.	58
5.4 Результаты по трем методам.....	59
Заключение	63
Список сокращений	64
Список использованных источников	65

ВВЕДЕНИЕ

Вне зависимости от месторождения нефть в своем составе содержит различные механические примеси и негативно влияющие на класс нефти и нефтепродуктов компоненты, например, вода, хлорорганические соединения, сера и ее соединения и т.д.

Хлорорганические соединения несут в себе большую опасность, так как, даже после полного удаления, неорганических хлоридов при перегонке наблюдается коррозия ректификационной колонны, трубопровода и оборудования. Это происходит, потому что из органического хлора, содержащегося в нефти, очень легко образуется хлористый водород в результате многих процессов, такие как гидрирование, дистилляция, каталитический крекинг и другие, которые проводят в условиях высокой температуры и давления.

В процессе гидроочистки от сернистых соединений хлорорганические соединения вступают в реакцию с водородом. Продуктом такой реакции является хлороводород, который опасен тем, что при контакте с даже небольшим количеством воды образует раствор соляной кислоты. При проведении каталитического крекинга так же происходит образование сернистой кислоты, которая формируется в результате расщепления хлорорганических соединений в нефти. В основном органический хлор содержится в большем количестве в более вязких нефтяных фракциях. Органические кислоты могут образовываться при контакте нефти, с содержанием хлора, с кислородом воздуха. Поэтому при долгом хранении мазута содержание в нем соляной кислоты увеличивается. Соляная кислота опасный компонент, так как она активно вступает в реакцию со многими металлами в качестве окислителя. При этом образуются соответствующие хлориды, которые способны отравить или резко снизить активность используемых при переработке катализаторов. Помимо этого, хлористый водород, выделяемый хлорорганическими соединениями, реагирует с

аммиаком, который также образуется при очистительном гидрировании из азотсодержащих соединений. В результате получается хлорид аммония, это твердое вещество, которое впоследствии может забивать арматуры, засорять трубопровод и оборудование.

Таким образом, хлор в нефти представляет собой серьезную проблему для переработки нефти и нефтепродуктов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1 Как в нефть попадают хлороганические соединения

ХОС включает любые органические соединения, в которых, хотя бы, один атом водорода замещен на один атом хлора, то есть в структуре присутствует одна и более связь C-Cl.

Низкомолекулярные гомологи хлоралканов, хлоралкенов, арилгалогениды представляют собой прекрасные растворители, которые используют для обезжикивания, растворения парафинов, полимерных соединений. Такие соединения входят в состав большого количества технологических жидкостей, которые применяют при бурении скважин для улучшения работы. Реагенты, используемые для улучшения транспортировке, переработки и хранении также иногда являются источниками хлоридов в нефти.

Проблему хлороганических соединений тогда можно было бы решить, просто убрав реагенты, технологические жидкости и прочее, но хлор входит в состав очень большого количества реагентов:

- буровые добавки;
- эмульгаторы и деэмульгаторы;
- гидрофобизаторы;
- моющие агенты;
- ингибиторы коррозии;
- ингибиторы солеотложений;
- ингибиторы асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО);
- бактерициды;
- пеногасители;
- нейтрализаторы сероводорода;
- ингибиторы гидратообразования;
- депрессоры;

- поглотители кислорода;
- кислотные композиции.

Поэтому убрать все вещества с органическим хлором практически невозможно. При выборе реагента учитываются цена, производительность, совместимость и конечно присутствуют ограничения, связанные с наличием хлорорганики. Предпочтение итак отдается реагентам, в состав которых не входят ХОС. Однако в некоторых случаях полностью их исключить не выходит, ведь применение хлоридов очень способствует повышению эффективности процессов.

Для снижения вязкости и растворения смол при добыче смолисто-асфальтеновых и смолисто-парафиновых фракций используют хлорорганику, для увеличения нефтеотдачи пластов. Так как эти фракции представляют собой коллоидные растворы, обладающие повышенной вязкостью и состоят из высокомолекулярных гетероциклических соединений.

Для промывки бурого оборудования, нефтепроводов и резервуаров также не обойтись без ХОС, так как образование вязких отложений, таких как АСПО, происходит не только в пластах, но и внутри добывающего и транспортирующего оборудования.

Например, для предотвращения определенных видов коррозии (микробиологической коррозии) нефтедобывающего оборудования используют бактерициды, которые подавляют рост анаэробных бактерий. В их составе хлориды четвертичных аминов.

При проблеме солеотложения применяют ингибиторы, в состав которых входят гидрохлориды органических аминов, сахаров.

Таким образом, видно, что полностью избавиться от реагентов с хлорорганическими соединениями невозможно, может быть в будущем и будут найдены новые составы веществ, но пока хлорорганика очень эффективно справляется со своими задачами и проще использовать ее при определенных процессов и убирать из нефти в дальнейшем, чем обойтись без нее совсем.

2 Методы обнаружения хлорорганических соединений в нефти

Так как хлорорганические соединения и неорганические хлориды наносят серьезный вред оборудованию и уменьшают срок его работы существуют методы их определения. Поэтому сырью или поступающую на первичную переработку нефть обязательно анализируют на наличие в ней соединений хлора органических и неорганических. Эти анализы проводят для распределения нефти на классы.

Наиболее распространенными методами определения хлоридов в нефти являются следующие:

- потенциометрия;
- микрокулонометрия;
- рентгенофлуоресцентная спектрометрия;

Метод потенциометрического титрования (аргентометрия)

Метод определения хлорорганических соединений в нефти, описанный в стандартах ГОСТ Р 52247 – 2004 (метод А), ASTM D4929 (method A), UOP 588, позволяет анализировать общее содержание хлора в составе органических молекул. Для проведения данного анализа образец необходимо отмыть от неорганических солей (сульфидов, галогенидов), которые мешают выполнению измерения. Далее проводят реакцию дегалогенирования хлорорганики. Органические хлориды переходят в неорганические соли, количество которых определяют потенциометрическим титрованием.

Установленные стандарты для определения хлорорганических соединений в нефти предполагают, как ручное титрование, так и использование автоматических титраторов (рисунок 1).

Универсальный потенциометрический титратор GT-200 со стеклянным и серебряно/ хлорсеребряным электродами позволяет определять органические хлориды, в полном соответствии с требованиями перечисленных выше стандартов.



Рисунок 1 – Титратор GT-200

Титратор подходит для работы, как с образцами сырой нефти, так и для анализа углеводородов, имеет ряд дополнительных устройств для повышения производительности анализа.

Метод микрокулонометрического титрования

Микрокулонометрический метод определения общего содержания хлорорганических соединений подробно изложен в стандартах: ГОСТ Р 52247-2004 (метод Б), ASTM D4929 (method B), UOP 910, ASTM D5808, UOP 779, EN 14077, ASTM D5194, ASTM D7457.

Методика включает предварительную перегонку, сжигание образца, микрокулонометрическое титрование и расчет суммарного тока, затраченного на восстановление ионов серебра. Присутствие сероводорода и других галогенидов мешает проведению анализа по данной методике.

Автоматический анализатор хлора (рисунок 2) в нефти TOX-300 с кулонометрическим детектором MDC-210 позволяет проводить измерение с целью определения количественного содержания хлорорганических соединений в нефти с точностью до 0,05 мкг/мл (0,05 млн⁻¹), тогда как нижний

предел обнаружения хлора в нефти согласно представленным стандартам составляет 1 млн-1.



Рисунок 2 – Анализатор хлора в нефти ТОХ-300

Еще более низкий предел обнаружения, вплоть до 0,01 млн-1, имеет анализатор модульного типа NSX-2100 с вертикальной или горизонтальной печью и микрокулонометрическим детектором.

Рентгенофлуоресцентный метод

Определение хлороганических соединений в нефти также может быть выполнено с помощью рентгеновской флуоресценции. Этот метод был добавлен в стандарт ГОСТ Р 52247 – 2004 (метод В), в 2017 году в стандарте ASTM D4929 появилось дополнение (method C) с описанием этой методики анализа. Кроме того, ГОСТ 33342 – 2015 Метод В содержит ссылку на рентгенофлуоресцентную волнодисперсионную спектрометрию.

По ГОСТ Р 52247 – 2004 образец с добавлением внутреннего стандарта (раствора висмута) облучают с помощью рентгеновской трубки, концентрацию рассчитывают по характеристическому флуоресцентному излучению атомов. Работа рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией основана на принципе дифракции Брэгга. Допустимо аналогичное оборудование с метрологическими характеристиками не хуже указанных в методе.

ГОСТ 33342 – 2015 имеет ссылку на анализатор CLORA (рисунок 3), работающий без внутреннего стандарта висмута. Монохроматических

волнодисперсионный метод определения хлорорганических соединений в нефти имеет ряд преимуществ, например, отсутствие мешающих факторов.



Рисунок 3 – Анализатор хлора в нефти CLORA 2XP

Анализатор хлора в нефти CLORA 2XP, работа которого основана на монохроматическом волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном анализе, превосходит требования указанных выше стандартов, его нижний предел обнаружения соединений хлора составляет 0,07 млн-1. Этот же прибор позволяет выполнять определение низких концентраций серы в нефти.

Таким образом, рентгенофлуоресцентный метод отличается большей точностью и меньшей чувствительностью к влиянию матрицы образца, поэтому подходят для анализа нефти любого класса, типа, группы и вида. Метод потенциометрического титрования ограничен присутствием других органических галогенидов и серосодержащих соединений, поэтому этот способ больше подходит для работы с нефтью первого класса и вида.

2.1 Восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А)

2.1.1 Аппаратура

Электроды.

Для обеспечения точности метода решающими являются очистка и надлежащий уход за электродами. Необходимо следовать инструкциям изготовителя по уходу за электродами.

Электрод стеклянный общего назначения.

Примечание – при непрерывном применении электроды рекомендуется один раз в неделю очищать хромовой смесью (Осторожно. Сильный окислитель; может вызывать сильные ожоги, признан канцерогенным) или другим сильно окисляющим очищающим раствором.

Электрод серебряный – хлорсеребряный, палочного типа или другой, позволяющий получить ту же точность определения.

Титратор потенциометрический, снабженный бюреткой вместимостью 5 см³ или менее и магнитной мешалкой.

2.1.2 Реактивы и материалы

Ацетон, не содержащий соединений хлора.

Бумага индикаторная «Конго красный».

2,2,4-триметилпентан (изооктан), х.ч.

Азотная кислота, раствор массовой долей 5 моль/дм³.

160 см³ концентрированной азотной кислоты растворяют в 200 см³ воды и доливают до 500 см³.

Примечание – осторожно. Кислота коррозионно-агgressивна. Вызывает сильные ожоги.

2-пропанол, не содержащий соединений хлора.

Нитрат серебра, стандартный водный раствор массовой долей 0,01 моль/дм³.

Натрия бифенил, расфасованный в ампулы вместимостью 15 см³.

Для каждого анализа используют полностью содержимое одной ампулы. Одна ампула содержит от 13 до 15 миллиэквивалентов активного натрия. Бифенил натрия обергают от нагревания, но не охлаждают. Перед использованием реактив подогревают приблизительно до 50 °С и тщательно встряхивают, чтобы обеспечить однородность жидкости.

Толуол, не содержащий соединений хлора.

2.1.3 Подготовка аппаратуры

Очищают металлические поверхности пары серебряных – хлорсеребряных электродов мягким моющим средством и чистящим порошком. Ополаскивают электроды дистиллированной водой. Погружают металлические концы в насыщенный раствор хлорида калия.

Один электрод присоединяют к положительному полюсу батареи мощностью 1,6 Вт, а другой – к отрицательному. Несколько раз меняют полярность на несколько секунд, при этом каждый раз очищается и повторно покрывается рецепторный электрод, присоединенный к положительному полюсу.

При достаточном покрытии конец рецепторного электрода становится фиолетовым в результате воздействия света на свежий хлорид серебра.

2.1.4 Проведение испытания

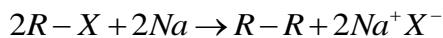
Во избежание загрязнения при проведении испытания следует соблюдать чрезвычайную аккуратность.

Подготовку химической посуды проводят непосредственно перед определением хлоридов. Химическую посуду моют дистиллированной водой,

затем ацетоном. Для запорного крана не применяют хлорсодержащие смазки, например, полимерную смазку на основе трифторхлорэтилена.

Помещают 50 см³ толуола в делительную воронку вместимостью 250 см³ и добавляют содержимое одной ампулы реактива бифенила натрия. Смесь тщательно перемешивают кругообразным движением и добавляют около 30 г взвешенной с точностью до 0,1 г промытой фракции нафты, выделенной из нефти.

Реагент представляет собой аддукт натрия и бифенила в диметиловом эфире этиленгликоля. Фактически этот реагент является раствором металлического натрия в органическом растворителе. Происходящая реакция называется реакцией Вюрга и описывается уравнением



где $R-X$ - органическое соединение хлора, брома или йода

Для определения точной массы, промытой нафты определяют массу емкости из-под образца. Закрывают делительную воронку и тщательно перемешивают содержимое кругообразным вращением.

Полученный раствор или суспензия должны быть сине-зеленого цвета. Если этой окраски нет, то добавляют содержимое еще одной ампулы реактива бифенила натрия до тех пор, пока раствор или суспензия не окрасится в сине-зеленый цвет.

После перемешивания смесь выдерживают 10 мин для завершения реакции, затем добавляют 2 см³ 2-пропанола и, аккуратно вращая, перемешивают при открытой делительной воронке до тех пор, пока цвет раствора не изменится от сине-зеленого до белого, что указывает на отсутствие свободного натрия.

Воронку закрывают и осторожно покачивают, часто сбрасывая давление через запорный кран. Затем добавляют 20 см³ воды и 10 см³ раствора азотной

кислоты массовой долей 5 моль/дм³. Осторожно встряхивают, часто сбрасывая давление через запорный кран.

С помощью индикаторной бумаги «Конго красный» проверяют водную фазу. Если бумага не синеет, то добавляют порциями по 5 см³ раствор азотной кислоты массовой долей 5 моль/дм³ до получения синего цвета.

Водную фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 см³ изооктана, и хорошо встряхивают. Переносят водную фазу в стакан для титрования вместимостью 250 см³.

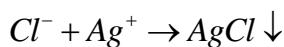
Проводят второе экстрагирование смеси образца с изооктаном 25 см³ воды, подкисленной несколькими каплями раствора азотной кислоты 5 моль/дм³. Переносят второй экстракт в тот же стакан для титрования вместимостью 250 см³. Раствор упаривают на горячей плитке до объема 25...30 см³. Температуру плитки поддерживают несколько ниже температуры кипения жидкости.

Не допускается уменьшать объем экстракта менее 25 см³, так как в этом случае может произойти потеря хлороганических соединений.

Раствор охлаждают и добавляют 100 см³ ацетона и титруют потенциометрически стандартным раствором нитрата серебра 0,01 моль/дм³, используя систему стеклянного и серебряного – хлорсеребряного электродов.

На рисунке 4 показана схема ячейки для потенциометрического титрования.

Происходящая реакция осадительного титрования описывается уравнением



Если имеется в наличии автоматический титратор, используют микробюrette вместимостью 5 см³.

Если титрование выполняют с помощью pH-метра, управляемого вручную, то используют микробюretteку вместимостью 5 см³, которая дает точность показания до второго десятичного знака.

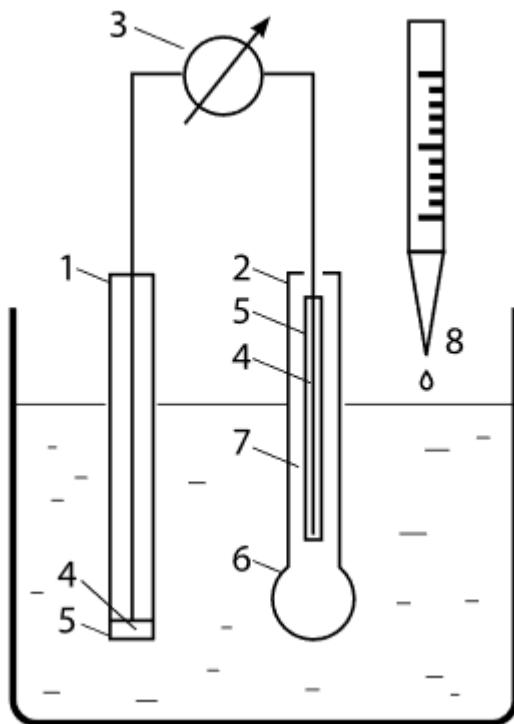


Рисунок 4 – Ячейка для потенциометрического титрования хлоридов: 1 – измерительный электрод; 2 – стеклянный электрод сравнения; 3 – измеритель ЭДС (милливольтметр); 4 – Ag; 5 – AgCl; 6 – стеклянная мембрана; 7 – внутренний раствор сравнения; 8 – титрант-раствор AgNO₃

Для ручного титрования определяют конечную точку титрования путем построения кривых титрования, показывающих зависимость измеренного потенциала от объема использованного раствора нитрата серебра.

Для автоматического титратора конечную точку определяют из средней точки перегиба кривой титрования.

Проводят холостой опыт для каждой группы образцов, используя все реактивы, включая бифенил натрия, и проводя все операции анализа, за исключением ввода образца.

2.1.5 Обработка результатов

16.1 Массовую долю хлорорганических соединений , мкг/г, во фракции нафты вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_B \cdot 35460}{m_h}, \quad (1)$$

где V_2 – объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/дм³, израсходованный на титрование испытуемого образца, см³;

V_1 – объем раствора нитрата серебра 0,01 моль/дм³, израсходованный для холостого опыта, см³;

C_B – массовая доля раствора нитрата серебра, моль/дм³;

m_h – масса испытуемого образца, г;

35460 – коэффициент пересчета.

Массовую долю хлорорганических соединений в пробе нефти можно получить, умножая содержание хлорорганических соединений во фракции нафты, на выход фракции нафты.

2.2 Сжигание и микрокулонометрическое титрование (метод Б)

2.2.1 Аппаратура

Печь для сжигания электрическая температурой 800 °С для окисления хлорорганических соединений.

Трубка для сжигания (пиролизная трубка) из кварца, изготовленная так, чтобы обеспечить перенос полностью испарившегося образца из зоны ввода в зону окисления с помощью инертною газа, где он смешивается с кислородом и сгорает.

Вход в трубку должен иметь мембрану для ввода образца шприцем и боковые ответвления для ввода кислорода и инертного газа. Центральная зона

должна быть достаточного объема, чтобы обеспечить полное окисление образца.

Ячейка для титрования снабжена: парой «измерительный электрод – электрод сравнения» для обнаружения изменений в массовой доле ионов серебра; парой генераторных электродов «анод-катод» для поддержания постоянной массовой доли ионов серебра; входным отверстием для ввода газообразного образца из пиролизной трубки.

Измерительный и анодный электроды и электрод сравнения должны быть серебряными. Катодный электрод должен быть из платиновой проволоки.

Электрод сравнения наполовину погружен в ячейку с насыщенным раствором ацетата серебра. Электролит представляет собой 70 % раствор уксусной кислоты в воде.

Микрокулонометр с регулятором переменного усиления и смещения для измерения разности потенциалов пары «измерительный электрод – электрод сравнения» и сравнения этого потенциала с потенциалом смещения, а также для передачи усиленной разности потенциалов паре генераторных электродов «рабочий – вспомогательный электрод» для восстановления титранта.

Выходной сигнал микрокулонометра должен быть пропорционален генерирующему току. Микрокулонометр может иметь цифровой электроизмерительный прибор и электрическую схему для преобразования этого выходного сигнала непосредственно в нанограммы или микрограммы определяемого хлорида.

Шприц для отбора проб.

Для отбора образца используют микрошприц вместимостью 50 мкл, обеспечивающий подачу от 5 до 50 мкл образца в пиролизную трубку. Для достижения зоны ввода рекомендуется использовать иглу длиной 76,2 или 152,4 мм (3 или 6 дюймов соответственно). В зоне ввода поддерживают температуру приблизительно 500 °C.

Чтобы обеспечить медленный ввод образца в трубку для сжигания с постоянной скоростью ввода, можно использовать шприц-насос или ручное дозирующее устройство. Скорость ввода не должна превышать 0,5 мкл/с.

2.2.2 Реактивы и материалы

Кислота уксусная ледяная.

Аргон, гелий, азот или двуокись углерода высокой степени чистоты, используемые в качестве газа-носителя.

Примечание – газы обычно хранят в баллонах под высоким давлением. При утечке эти газы также снижают содержание кислорода в окружающем воздухе.

Раствор электролита для ячейки - уксусная кислота 70%-ная.

Смешивают 300 см³ воды с 700 см³ ледяной уксусной кислоты и хорошо перемешивают.

Хлорбензол, исходный стандартный раствор 1000 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 500 см³ вводят 1,587 г хлорбензола и доводят до метки, доливая 2,2,4-триметилпентан (изооктан).

Примечание – точную концентрацию хлора в растворе хлорбензола, мг/дм³, можно определить по формуле

$$C_c = \frac{m_{x\delta} \cdot m_1 \cdot 2000}{m_2} \quad (2)$$

где $m_{x\delta}$ – масса взятого хлорбензола, мг;

m_1 – атомная масса хлора;

m_2 – молекулярная масса хлорбензола.

Хлорбензол, стандартный раствор 10 мг/дм³.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ пипеткой вводят 1,0 см³ исходного раствора хлорбензола и доводят объем до метки, доливая 2,2,4- trimetilpentan (изооктан).

Хлорбензол, х.ч.

Регулятор подачи кислорода и газа-носителя двухступенчатый.

Изооктан, 2,2,4-trimetilpentan, х.ч.

Кислород высокой степени чистоты, используемый в качестве реагента.

Ацетат серебра, порошок, очищенный, для насыщенного раствора электрода сравнения.

2.2.3 Подготовка аппаратуры

Устанавливают аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителя.

Рабочие условия описаны в таблице 1:

Таблица 1 – Рабочие условия

Параметр	Значение
Расход кислорода, см ³ /мин	160
Расход газа-носителя, см ³ /мин	40
Температура печи, °С:	
зона ввода	700
центральная и зоны выхода	800
Микрокулонометр:	
напряжение смещения, мВ	240...265
коэффициент усиления	~1200

Оптимизируют напряжение смещения нулевой точки ячейки титрования введением непосредственно в ячейку для титрования 30 мкл воды, используя шприц с иглой длиной 15,2 мм.

Вновь регулируют напряжение смещения нулевой точки, чтобы свести к минимуму эффект разбавления.

2.2.4 Проведение испытания

Шприц вместимостью 50 мкл аккуратно, чтобы не образовалось пузырьков, заполняют приблизительно 30...40 мкл образца промытой фракции нафты. Затем перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости находился на отметке, кратной 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. После введения образца снова перемещают поршень так, чтобы нижний мениск жидкости опустился на соответствующую отметку, кратную 5 мкл, и записывают объем жидкости в шприце. Разность показаний этих объемов равна объему введенного образца.

Альтернативно количество введенного образца определяют по разности масс шприца до и после введения образца. Этот метод обеспечивает большую точность, чем метод отсчета по объему, при условии, что используют весы с погрешностью взвешивания $\pm 0,01$ мг и аккуратно обращаются со шприцем, чтобы получить удовлетворительную повторяемость результатов взвешивания.

Образец вводят в трубку для пиролиза со скоростью не более 0,5 мкл/с.

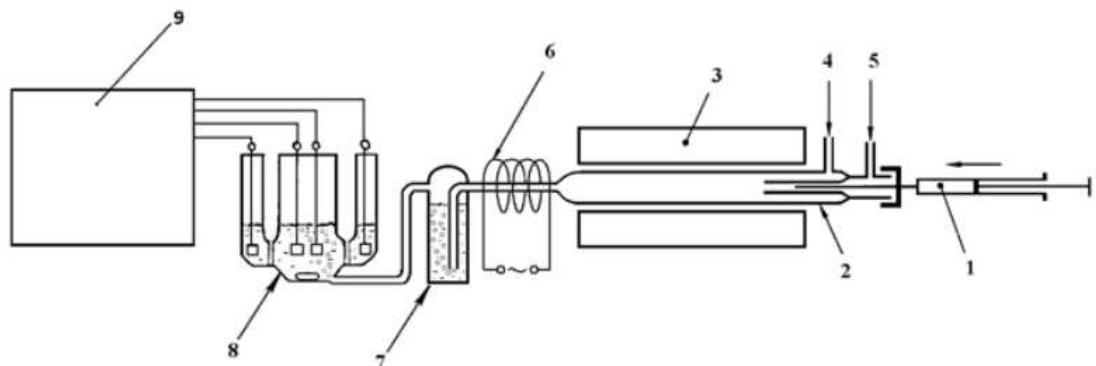


Рисунок 5 – Схема прибора для определения ХОС методом сжигания с последующим кулонометрическим титрованием : 1 – шприц для ввода пробы; 2 – кварцевая пиролизная трубка; 3 – пиролизная печь; 4 – ввод кислорода; 5 – ввод газа-носителя; 6 – обогреваемая газовая линия; 7 – осушитель; 8 – титрационная ячейка; 9 – генератор тока и микрокулонометр

При содержании хлоридов менее 5 мкг/г на результат испытания существенное влияние оказывает значение, полученное в холостом опыте «игла

– мембрана». Для улучшения точности необходимо вставить иглу шприца в горячую зону системы ввода и выждать, пока будет оттитрован холостой опыт (игла - мембрана), до впрыскивания испытуемого или стандартного образца.

Для проб с концентрацией хлора более 25 мкг/г нужно вводить только 5,0 мкл образца.

Проверяют готовность системы к определению, анализируя стандартный раствор, который титруют каждые 4 ч. Система готова к испытаниям, если результаты определения содержания хлора не хуже 85 % установленного для стандартного образца.

Повторяют процедуру измерения на стандартном растворе не менее трех раз.

Ежедневно проверяют систему, проводя холостой опыт с изооктаном.

Вычитают значение результата холостого опыта из значения результатов, полученных как для испытуемого образца, так и стандартного раствора. Как правило, значение в холостом опыте при проверке системы составляет менее 0,2 мкг/г хлорида при однократном проведении холостого опыта.

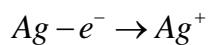
При этом ХОС сгорают с образованием углекислого газа, воды, хлорид- и оксихлорид-ионов:



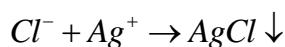
Образовавшиеся при сгорании газы сначала подвергаются осушке, затем поступают в кулонометрическую титрационную ячейку. Для осушки традиционно используется барботер, заполненный концентрированной серной кислотой. Некоторые производители применяют бескислотные осушители.

Титрационная ячейка имеет две пары электродов: генераторную и индикаторную. Генераторная пара представляет собой два серебряных

электрода, при пропускании тока через которые образуются катионы серебра, служащие титрантом для хлоридов:



В ячейке в водной среде происходит реакция不可逆 связывания хлоридов серебром:



2.2.5 Обработка результатов

Массовую долю хлорорганических соединений X, мкг/г, во фракции нафты рассчитывают в соответствии с формулами 3...6.

Для микрокулонометров, на которых снимают показания непосредственно в нанограммах хлорида, массовую долю хлорорганического соединения вычисляют по формуле

$$X = \frac{A}{V_\rho K} - \frac{B}{V_\rho K} \quad (3)$$

или

$$X = \frac{A}{mK} - \frac{B}{mK} \quad (4)$$

где A – показание по шкале анализатора для испытуемого образца;

B – показание по шкале анализатора в холостом опыте;

V – введенный объем испытуемого образца, мкл;

ρ – плотность испытуемого образца, г/см³;

m – масса образца, мг;

K – коэффициент пересчета – отношение массовой доли хлороганического соединения, определенного в стандартном растворе, к известной массовой доле хлороганического соединения в стандартном растворе минус значение, полученное в холостом опыте при проверке системы

$$K = \frac{B_1}{V_\rho C_c} - \frac{B}{V_\rho C_c} \quad (5)$$

где B_1 – показание по шкале анализатора для стандартного раствора хлорбензола, мкг/г;

C_c – концентрация хлора в стандартном растворе хлорбензола, мг/дм³.

Для микроуолонометров с непрерывной записью сигнала на регистрирующем устройстве массовую долю хлороганического соединения вычисляют по формуле

$$X = \frac{S \cdot \pi \cdot 0,367}{R \cdot Y \cdot m \cdot K} - B \quad (6)$$

где S – площадь в соответствующих единицах, указанных в инструкции к аппарату;

P – сигнал, характеризующий чувствительность записывающего устройства по полной шкале, мВ;

$$0,367 = \frac{(35,45 \text{ гCl / экв.})(10^{-3} V / мВ)(10^6 \text{ мкг / г})}{(96500 \text{ кулонов / экв.})};$$

где R – сопротивление, Ом;

Y – эквивалент площади для срабатывания по всей шкале на регистрирующем устройстве в единицах секунда - площадь в секунду;

m – масса образца, г;

K – коэффициент пересчета;

B – показание по шкале анализатора в холостом опыте при проверке системы, мкг/г С

Массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти получают умножением содержания его во фракции нафты на выход фракции нафты.

2.2.6 Гарантия качества (QA)/контроль качества (QC)

Контроль качества испытаний (QC) при анализе контрольного образца проводят для оценки правильности работы прибора и выполнения процедуры испытания.

Если протоколы QA/QC получены в установленных условиях испытаний, то они могут применяться для подтверждения надежности результатов.

2.2.7 Прецизионность и смещение (отклонение)

2.2.7.1 Прецизионность методов

Повторяемость (сходимость)

Расхождение последовательных результатов определений, полученных одним и тем же исполнителем, на одной и той же аппаратуре при постоянных условиях, на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, не должно превышать следующие значения более чем в одном случае из двадцати:

Метод А

При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение вычисляют по формуле

$$r = 0,32 \cdot (X + 0,33)^{0,644} \quad (7)$$

где X – массовая доля хлорорганического соединения, мкг/г.

Метод Б

При массовой доле хлорорганических соединений более 1 мкг/г (в пробе исходной нефти) допускаемое расхождение вычисляют по формуле

$$r = 1,01 \cdot (X - 0,17)^{0,467} \quad (8)$$

2.2.7.2 Смещение (отклонение)

Смещение (отклонение) для методов А и Б было продемонстрировано выполнением анализа с использованием известных концентраций различных хлорорганических соединений, введенных методом добавок в различные нефти, значения которых оказались меньше истинного значения. Это происходит, потому что не все летучие компоненты перегоняются из нефти в условиях этого метода испытания. Степень этого отклонения показана на рисунке 6.

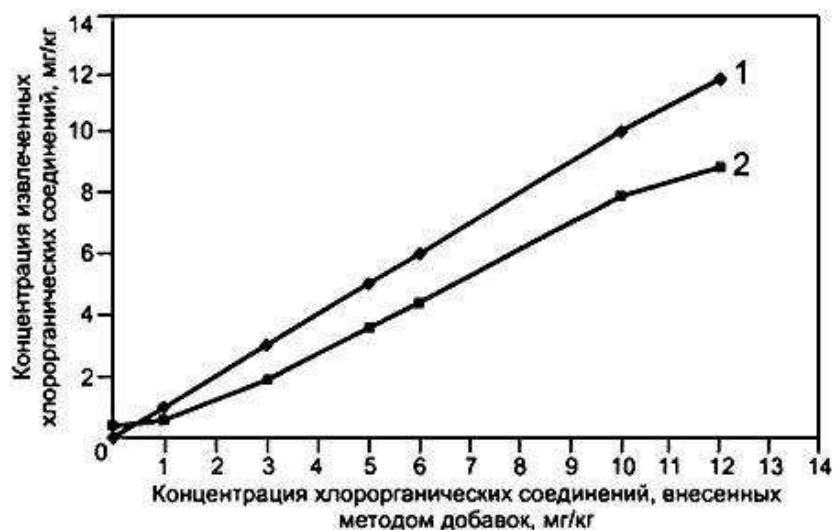


Рисунок 6 – Отклонение измеренных концентраций хлорорганических соединений от концентраций хлорорганических соединений, внесенных методом добавок: 1 – ожидаемая массовая доля хлорорганических соединений; 2 – измеренная массовая доля извлеченных хлорорганических соединений

На рисунке 6 в виде графика приведены значения концентраций извлеченных хлоридов в сопоставлении с известным содержанием хлорорганических соединений, введенных методом добавок.

2.3 Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В)

2.3.1 Аппаратура

Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр с вакуумированной спектрометрической частью в комплекте с компьютером класса не ниже IBM PC AT 386-586, включая программное обеспечение по проведению количественного анализа

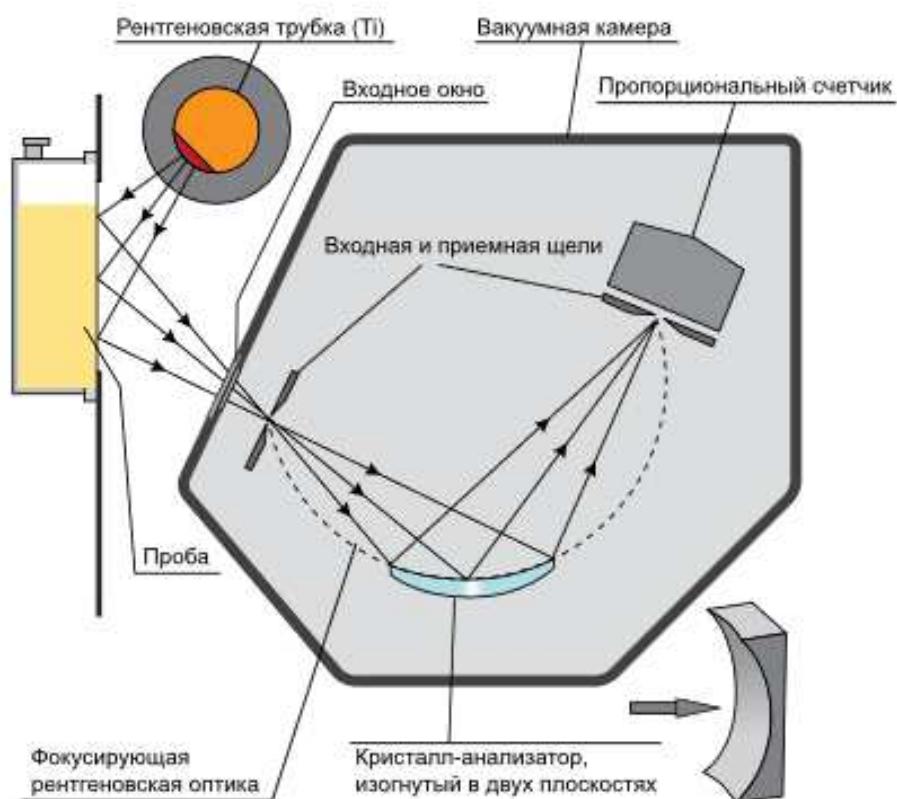


Рисунок 7 – Оптико-метрическая схема анализатора хлора «Спектроскан SWCL»

Весы лабораторные 2-го класса точности.

Стаканчики для взвешивания любого типа или колбы со шлифом вместимостью не менее 50 см³.

Пипетки вместимостью 5, 10, 20 см³ 2-го класса.

Пипетка-дозатор вместимостью 0,1...1,0 см³.

Цилиндр вместимостью 250, 500 см³.

Ультразвуковая баня любого типа.

Кюветы жидкостные фирмы «Спектрон» вместимостью 1 см³.

Примечание – допускается применять другую аппаратуру, не снижающую точность метода.

2.3.2 Реактивы и материалы

Изооктан, х.ч., не содержащий соединений хлора.

Хлорбензол, стандартные образцы ГСО 3308-85 или ГСО 7142 – 95.

Стандартный образец с массовой долей висмута, 5000⁻¹ млн висмута (внутренний стандарт).

Пленка полиэтилентерефталатная марки ПЭТ-КЭ толщиной 5 мкм.

Спирт этиловый ректифицированный технический, не содержащий соединений хлора.

Моющее средство, не содержащее соединений хлора.

Примечание – допускается применять другие реактивы и материалы, не снижающие точность метода.

2.3.3 Подготовка аппаратуры

Подготовка спектрометра

Подготовку спектрометра к работе проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации спектрометра.

Для контроля работы анализатора используют твердотельный контрольный образец КО-GR, поставляемый в комплекте со спектрометром. Контрольный образец КО-GR - керамический диск, содержащий хлор и другие элементы (Mo, Rb, Ge, Cu, Cr, Fe, Ca, S, Si). Контрольный образец КО-GR используют для проверки работоспособности прибора на аналитической линии хлора при включении и в процессе измерения градуировочных и испытуемых образцов. Информация о полученном значении интенсивности сигнала хлора в контрольном образце КО-GR и результате сравнения с интенсивностью аналитической линии хлора предыдущего испытания КО-GR автоматически регистрируется в списке измерений контрольного образца. Допустимым считается изменение интенсивности аналитической линии хлора в образце КО-GR не более чем на 10%. При превышении указанного значения необходимо убедиться в исправности спектрометра.

В таблице 2 приведены условия измерения содержания хлора в контрольном образце КО-GR, градуировочных и испытуемых образцах.

Таблица 2 – Условия проведения измерений массовой доли хлора в контрольном образце КО-GR, градуировочных и испытуемых образцах (рабочие параметры спектрометра: кристалл-анализатор С002; ток 4,0 мА; напряжение 40 кВ)

Элемент и соответствующая ему характеристическая линия в спектре рентгеновской флуоресценции	Длина волны характеристической линии, нм	Экспозиция, с, при испытании	
		образца КО-GR	образца градуировочного или испытуемого
Хлор, Cl Ka	0,4729	30	100
Висмут, Bi Ma	0,5120	-	100
Фон	0,4830	-	50

Подготовка кювет и пипеток

Для очистки кюветы помещают на 5...7 мин в ультразвуковую баню с раствором моющего средства. После ультразвуковой обработки кюветы промывают дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем высушивают на воздухе.

Примечание – очистка кювет является одним из решающих факторов в обеспечении точности метода, поэтому необходимо точно следовать указаниям по их подготовке к использованию.

Очистка пипеток проводится трехкратной промывкой раствором моющего средства. После этого пипетку ополаскивают дистиллированной водой и этиловым спиртом и высушивают.

2.3.4 Построение градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику в диапазоне массовой доли хлора от 0 до 50 млн^{-1} строят с использованием шести градуировочных образцов (ГО-1...ГО-6), приготовленных из шести градуировочных растворов (ГР-1...ГР-6).

2.3.4.1 Приготовление градуировочных растворов

Приготовление раствора хлорбензола в изооктане с массовой долей хлора 200 млн^{-1} .

Рассчитывают количество хлорбензола с учетом содержания основного вещества, указанного в паспорте ГСО. Хлорбензол количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 . Добавляют в колбу 250 см^3 изооктана и тщательно перемешивают. Раствор в колбе доводят до метки изооктаном, закрывают притертой пробкой и снова тщательно перемешивают. Полученный раствор хлорбензола в изооктане содержит 200 млн^{-1} хлора.

Приготовление растворов ГР-1...ГР-6

Градуировочные растворы (ГР-1...ГР-6) с массовой долей хлора 0, 2, 5, 10, 20 и 50 млн^{-1} готовят весовым способом из раствора хлорбензола в изооктане.

Определяют массу каждого из шести стаканчиков с шифрами ГР-1... ГР-6 с точностью 0,001 г. В каждый стаканчик, в соответствии с таблицей 2, при помощи пипеток и пипеток-дозаторов вносят раствор. Затем в стаканчики пипеткой, в соответствии с таблицей 3, но не превышая указанное количество, вносят изооктан, взвешивают, а доведение до требуемой массы изооктана проводят при помощи пипетки-дозатора.

Рассчитывают значение массовой доли хлора, входящего в состав хлорорганического соединения (хлорбензол), в градуировочном растворе $X_{\text{ГР-}i}$ по формуле

$$X_{\text{ГР-}i} = \frac{200 \cdot m_1}{m_1 + m_2} \quad (9)$$

где m_1 – масса раствора, г;

m_2 – масса изооктана, г.

Примечание – градуировочные растворы хранят в плотно закрытых стаканчиках для взвешивания не более 3 сут в темном прохладном месте.

Таблица 3 – Массовая концентрация градуировочных растворов

Шифр градуировочного раствора	Массовая доля хлора, млн	Количество раствора с массовой долей хлора 200 млн ⁻¹ , г	Масса изооктана, г
ГР-1	0,0	0,000	25,000
ГР-2	2,0	0,250	24,750
ГР-3	5,0	0,625	24,375
ГР-4	10,0	1,250	23,750
ГР-5	20,0	2,500	22,500

Приготовление градуировочных образцов

Градуировочные образцы представляют собой градуировочные растворы хлорбензола в изооктане с введенным внутренним стандартом.

Готовят шесть градуировочных образцов с шифрами ГО-1...ГО-6. Для этого в каждый стаканчик, содержащий $(25\pm0,1)$ г одного из градуировочных растворов (ГР-1...ГР-6) добавляют $(2,50\pm0,1)$ г.

Содержимое стаканчиков тщательно перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин. Стаканчики закрывают крышкой.

2.3.4.2 Построение градуировочной характеристики

Заполнение кювет

Перед заполнением градуировочным образцом с кюветы снимают металлическое кольцо и дважды промывают ее градуировочным образцом, используя для заполнения пипетку или пипетку-дозатор, также дважды промытые градуировочным образцом.

Отрезают 5 см полиэтилентерефталатной пленки, не касаясь центральной части ее поверхности. При помощи пипетки или пипетки-дозатора кювету заполняют градуировочным образцом до образования небольшого (не более 1 мм высотой) мениска. Закрывают пробу пленкой и закрепляют пленку на кювете при помощи алюминиевого кольца, добиваясь равномерного натяжения пленки. При неравномерном натяжении пленки или при наличии пузырьков воздуха в кювете пленку снимают, доливают градуировочный образец в кювету и повторно закрывают пробу другим куском пленки. Удаляют остатки градуировочного образца с нижней стороны кюветы фильтровальной бумагой. Заполненную кювету помещают в кюветодержатель, который помещают в пробозагрузочное устройство спектрометра.

Проведение измерений с использованием градуировочных образцов

Измерение массовой доли хлора в каждом из шести градуировочных образцов проводят двукратным последовательным измерением градуировочного образца с использованием двух разных кювет. Заполнение каждой кюветы градуировочным образцом производят непосредственно перед

измерением. Каждому образцу присваивают свой шифр – ГО-п-т, где п – номер градуировочного образца, т – номер аликвоты градуировочного образца.

Перед измерением градуировочных образцов проводят измерение контрольного образца КО-GR и автоматически регистрируют интенсивность сигнала на аналитической линии хлора.

Измерение градуировочных образцов проводят в порядке увеличения в них массовой доли хлора. Градуировочный образец ГО-1 вносят в две разные кюветы и получают два образца для измерений, которым присваивают шифры ГО-1-1 и ГО-1-2. Устанавливают в кюветное отделение анализатора кюветодержатель с контрольным образцом КО-GR и кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1, включают режим измерения. По окончании измерения режим «Измерение» автоматически выключается, после чего вынимают кюветодержатель с измеряемым образцом ГО-1-1. Результат измерения содержания хлора в образце ГО-1-1 фиксируется на экране монитора автоматически. Затем также проводят измерение образца ГО-1-2.

Измерения градуировочных образцов ГО-2 - ГО-6 проводят в полном соответствии с процедурой измерения градуировочного образца ГО-1.

Контрольный образец КО-GR остается в кюветном отделении на протяжении всего эксперимента.

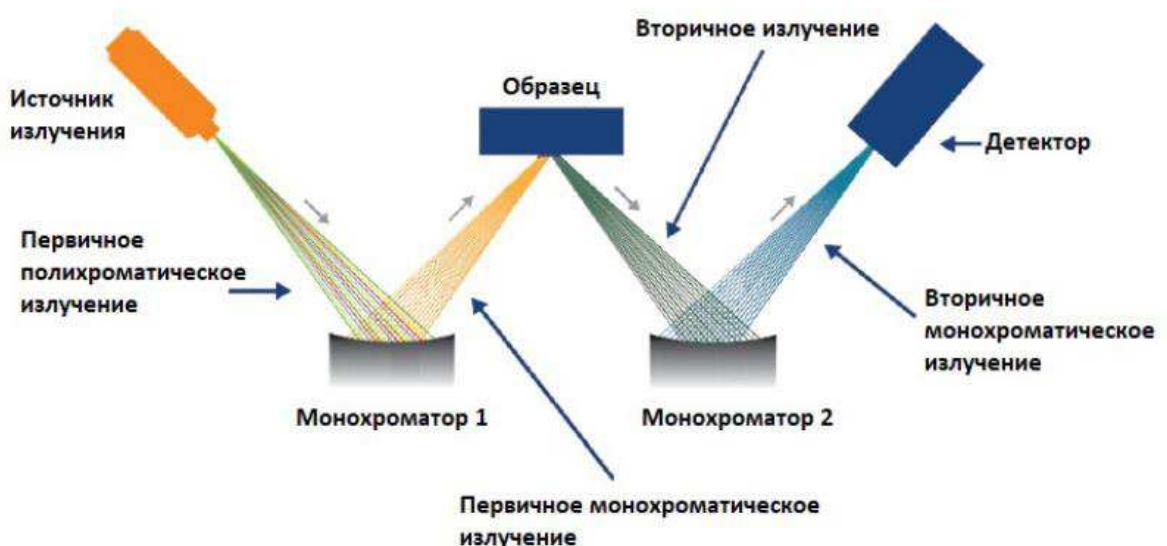


Рисунок 8 – Принципиальная оптическая схема монохроматического волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора

По результатам измерений градуировочных образцов в автоматическом режиме строится градуировочная характеристика.

При постоянной эксплуатации спектрометра построение градуировочной характеристики проводят два раза в месяц.

2.3.5 Проведение испытаний

Подготовка пробы

В испытуемый образец свежеотогнанной и промытой нафты массой $(25,0 \pm 0,1)$ г вводят $(2,5 \pm 0,01)$ г внутреннего стандарта и тщательно перемешивают чистой стеклянной палочкой.

Заполняют две кюветы.

Испытание образца нафты проводят в соответствии с изложенными пунктами. Автоматически регистрируют два результата измерения сигнала хлора, полученные при испытании образца в двух кюветах. Рассчитывают единичный результат испытания, мкг/г(млн⁻¹), как среднеарифметическое двух последовательных результатов измерений одного испытуемого образца в двух кюветах.

2.3.6 Обработка результатов испытаний

Массовую долю хлорорганических соединений, мкг/г (млн⁻¹), во фракции нафты рассчитывают, как среднеарифметическое двух единичных результатов по формуле

$$X = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (10)$$

где X_1 и X_2 – единичные результаты испытаний.

Массовую долю хлорорганических соединений в исходной пробе нефти рассчитывают умножением содержания их во фракции нафты на выход фракции нафты.

2.3.7 Прецизионность

Прецизионность метода определена статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний. Показатели прецизионности метода установлены для содержания хлора во фракции нефти, выкипающей до 204 °C, в диапазоне от 5 до 50 млн⁻¹.

Примечание – показатели прецизионности установлены на спектрометре «Спектроскан МАКС GV» (Россия) с использованием стандартного образца висмута

Повторяемость (сходимость)

Расхождение между последовательными результатами определений, полученными одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре при постоянно действующих условиях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, могут превышать 1,3 млн⁻¹ только в одном случае из двадцати.

Воспроизводимость

Расхождение между двумя единичными и независимыми результатами испытания, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, могут превышать 2,0 млн⁻¹ только в одном случае из двадцати.

3 Расчетная часть

3.1 Анализ №1

Определение хлороганических соединений по ГОСТ Р 52247 – 2004.

Время отбора пробы 04:20

Проба № 1629

Внешние условия Аналитического зала хлороганических соединений в нефти:

$$t = 21,2^\circ C$$

$$\text{Относительная влажность} = 40\%$$

$$P = 98,1 \text{ кПа}$$

Характеристики пробы представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристики пробы

Объем нефти, см ³	500,0	500,0
Масса нефти, г	417,4	418,1
Масса приемного цилиндра, г	159,9	160,0
Масса приемного цилиндра с нафтой, г	249,4	250,0
Масса нафты, г	89,5	90,0
Объем нафты, см ³	110,0	110,0
Плотность нафты, г/см ³	0,8136	0,8181

СИ: анализатор ESC 3000 зав. № 2007.252

Готовность системы к определению, при содержании хлора не хуже 85 %,
 $(X_{co}/CO) * 100$

$$X_{co1}=3,59 \text{ ppm}$$

$$X_{co2}=3,37 \text{ ppm}$$

$$X_{co3}=3,48 \text{ ppm}$$

Условия удовлетворительны:

$$\frac{\overline{X}_{co}}{CO} \cdot 100 = \frac{3,48}{3,74} \cdot 100 \quad (11)$$

$$\overline{X}_{co} \quad 93\% > 85\%$$

Таблица 5 – Массовая доля ХОС для проб

Массовая доля хлорорганических соединений в нафте, ppm	0,36	0,36
--	------	------

0,36 округляем 0,4

$$\overline{X} = (0,4 \pm -) \text{ ppm.} \text{ менее } 1$$

Результат контрольной процедуры, ppm

$$r_k = X_{\max} - X_{\min} = 0,36 - 0,36 = 0 \quad (12)$$

Предел повторяемости, ppm

$$r_u = 1,01 \cdot (\overline{X} - 0,17)^{0,467} = 1,01 \cdot (0,4 - 0,17)^{0,467} = 0,508 \quad (13)$$

Заключение по результатам контроля повторяемости

$r_k \leq r_u = 0 \leq 0,508$ условие выполняется

3.2 Анализ №2

Определение хлорорганических соединений по ГОСТ Р 52247 – 2004

Время отбора пробы 04:25

Проба № 1654

Внешние условия Аналитического зала хлорорганических соединений в нефти:

$$t = 22,0^{\circ}C$$

Относительная влажность = 46%

$$P = 96,9 \text{ кПа}$$

Характеристики пробы представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики пробы

Объем нефти, см ³	500,0	500,0
Масса нефти, г	419,8	421,0
Масса приемного цилиндра, г	160,0	158,9
Масса приемного цилиндра с нафтой, г	260,8	259,0
Масса нафты, г	100,8	100,1
Объем нафты, см ³	142,0	142,0
Плотность нафты, г/см ³	0,7099	0,7049

СИ: анализатор ESC 3000 зав. № 2007.252

Готовность системы к определению, при содержании хлора не хуже 85%,
 $(X_{\text{co}}/\text{CO}) * 100$

$$X_{\text{co1}}=3,53 \text{ ppm}$$

$$X_{\text{co2}}=3,57 \text{ ppm}$$

$$X_{\text{co3}}=3,48 \text{ ppm}$$

Условия удовлетворительны:

$$\frac{\overline{X}_{co}}{CO} \cdot 100 = \frac{3,53}{3,74} \cdot 100$$

$$\overline{X}_{co} \quad 95\% > 85\%$$

Таблица 7 – Массовая доля ХОС для проб

Массовая доля хлорорганических соединений в нафте, ppm	0,82	0,94
--	------	------

$$0,9 - 0,1 = 0,8; \text{ холостая} = 0,12 \text{ ppm}$$

$$\overline{X} = (0,8 \pm -) ppm. \text{ менее } 1$$

Результат контрольной процедуры, ppm

$$r_k = X_{\max} - X_{\min} = 0,94 - 0,82 = 0,12$$

Предел повторяемости, ppm

$$r_l = 1,01 \cdot (\bar{X} - 0,17)^{0,467} = 1,01 \cdot (0,8 - 0,17)^{0,467} = 0,813$$

Заключение по результатам контроля повторяемости

$r_k \leq r_l = 0,12 \leq 0,813$ условие выполняется

4 Безопасность жизнедеятельности

4.1 Опасные и вредные производственные факторы в химической лаборатории

Работы с вредными производственными факторами в лаборатории:

- работы при повышенных и пониженных температурах;
- работы с химическими и биологическими веществами;
- работы в нервно-эмоциональных условиях и т.д.

Таблица 8 – Анализ опасных и вредных производственных факторов химической лаборатории

Производственные факторы	Источники, места и причины возникновения	Нормируемые показатели и значения	Фактические показатели	Основные средства защиты
Электрический ток	Электроустановки, оборудование с электроприводом	0,1mA	0,1mA	Заземление
Пожароопасность	Электрооборудование, оборудование с высокой температурой, реагенты	Противопожарное водоснабжение, пожарные щиты, изоляция		
Аномальное освещение	Затемнение оборудованием	KEO=1 E=100 ЛК	KEO=1 E=80ЛК	Естественное и искусственное освещение

Окончание таблицы 8

Производственные факторы	Источники, места и причины возникновения	Нормируемые показатели и значения	Фактические показатели	Основные средства защиты
Острые кромки	Режущий и колючий инструмент, осколки хрупких материалов	Соблюдение техники безопасности, средства индивидуальной защиты		
Химически-опасные вещества, термо и хим. ожоги	Химические реагенты, горячая вода, пар	Вытяжка, средства индивидуальной защиты		
Влажность	На рабочих местах	40...60%	20...30%	Вентиляция
Загазованность рабочей зоны	Утечки токсичных газов и паров из негерметичного оборудования, испарения из открытых емкостей и при проливах	Вытяжка, средства индивидуальной защиты		
Попадание ядов на кожные покровы, слизистые, желудочно-кишечный тракт	Заполнение емкостей, распыление жидкостей Ошибка при применении жидкостей, умышленные действия	Средства индивидуальной защиты, вытяжка, соблюдение техники безопасности		

В особенности лаборанты сталкиваются с вредными химическими веществами. Для проведения анализа на хлороганические соединения, необходимо использовать химические реагенты, самые воздействующие на организм лаборанта хромовая смесь и азотная кислота.

4.2 Меры предосторожности при работе с хромовой смесью

Используется в Восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А) при очистке электродов.

Для приготовления высокоактивной композиции берется концентрированная серная кислота, в которую добавляют дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ в форме порошка. Количество бихромата калия не должно превышать 5 % по массе кислоты.

Фарфоровый стакан со смесью нагревают на водяной бане до полного растворения калия хрома. После охлаждения до 40°...50 °C (температура наивысшей технологической эффективности средства) состав готов к применению.

Срок службы смеси достаточно большой. Цвет раствора может быть показателем пригодности. Как только смесь хрома приобретает устойчивый темно-зеленый цвет, ее использование прекращается. Химическая активность такого раствора недостаточна для эффективного удаления загрязнений с посуды и оборудования.

Меры предосторожности

Смесь хрома является сильным реагентом. Его воздействие на кожу и одежду может быть смертельным, поэтому к нему следует относиться с особой осторожностью. Ни в коем случае при мытье длинных трубок (бюretок, пипеток и т. д.) Нельзя втягивать хромовую смесь ртом!

Смесь хрома не следует использовать в случаях загрязнения лабораторного оборудования такими веществами, как керосин, воск, парафин,

минеральные масла и другие продукты перегонки нефти. В этих случаях для удаления остатков следует использовать пар или органические растворители.

Если метанол или этанол попадает в смесь хрома, происходит быстрая реакция окисления, что делает композицию непригодной для дальнейшего использования. В результате химической реакции образуется сульфат хрома $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, который придает раствору цвет, отличный от исходного (зеленый – при комнатной температуре раствора, фиолетовый – при охлаждении). Хромовая смесь при обработке оборудования, загрязненного соединениями бария, не применяется. Осадок сернокислого бария очень тяжело удаляется со стенок посуды.

В случае контакта смеси хрома с кожей или одеждой, немедленно промойте пораженный участок большим количеством воды, затем обработайте участок контакта с кислым бикарбонатом натрия или аммиаком.

При лабораторной работе со смесью хрома использование средств защиты органов дыхания обязательно.

4.3 Меры предосторожности при работе с азотной кислотой

Используется в восстановление бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А) в качестве реагента.

Обычно применяемая на практике концентрированная азотная кислота содержит 65...70% HNO_3 (максимальная плотность 1,4 г / см³); кислота смешивается с водой в любом соотношении.

Концентрированная азотная кислота – негорючая легковоспламеняющаяся жидкость по ГОСТ 12.1.044, сильный окислитель. При контакте со многими материалами вызывает их самовозгорание, сильно дымит на воздухе, выделяет оксиды азота и пары азотной кислоты, которые образуют туман с влагой воздуха, растворяются в воде на неопределенное время. Пары азотной кислоты в 2,2 раза тяжелее воздуха.

Меры предосторожности

Концентрированная азотная кислота вызывает сильные ожоги при контакте с кожей.

Пары азотной кислоты и оксидов азота раздражают верхние дыхательные пути, вызывают конъюнктивиты и влияют на роговицу глаза.

Концентрированные азотная кислота и оксиды азота классифицируются как вещества средней опасности (3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007). Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров азотной кислоты и оксидов азота в воздухе рабочей зоны производственных помещений - 2 мг/м по ГОСТ 12.1.005.

Помещения, в которых проводят работы с концентрированной азотной кислотой, должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией.

Средствами индивидуальной защиты являются фильтрующий противогаз с коробкой марок В, М, БКФ с фильтром для защиты от азотной кислоты по ГОСТ 12.4.121, кислотостойкая одежда в соответствии со стандартными чтобы предотвратить ожог, работайте с концентрированной азотной кислотой в резиновых перчатках. В то же время обращение с азотной кислотой менее опасно, чем, например, с серной, она быстро испаряется. Брызги азотной кислоты следует смыть большим количеством воды, а ещё лучше смочить раствором соды.

Дымящаяся азотная кислота частично разлагается при хранении под воздействием тепла и света, чем выше температура и чем больше концентрация кислоты, тем быстрее происходит разложение. В связи с этим хранят её в прохладном и тёмном месте. Выделяющийся диоксид азота растворяется в кислоте и придает ей коричневый цвет. Разбавленную кислоту легко приготовить, вылив в воду концентрированную кислоту.

Разбавленная азотная кислота хранится и транспортируется в контейнере из хромированной стали, концентрируется – в алюминиевом контейнере, т.к. концентрированная кислота пассивирует алюминий, железо и хром за счет образования нерастворимых оксидных пленок: небольшие количества хранятся

в стеклянных бутылках. Азотная кислота разъедает резину. Поэтому бутылки должны быть с притёртыми или полиэтиленовыми пробками.

5 Экономическая часть

В экономической части дипломной работы рассчитаем затраты на проведение трех самых популярных анализовна обнаружение хлорорганических соединений: Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А), Сжигание и микрокулонометрическое титрование (метод Б), Рентгенофлуоресцентная волнодисперсионная спектрометрия (метод В), а также будет проведено сравнение этих методов.

5.1 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А).

5.1.1 Расчет капитальных вложений.

К капитальным вложениям относятся затраты на приобретение лабораторного оборудования, необходимого для анализа по методу А.

Для удобства все данные по затратам на оборудование сведем в таблицу 9.

Таким образом, общие затраты на приобретение оборудования для Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А) составили 622227 рублей.

Таблица 9 – Капитальные вложения по методу А

Наименование оборудования	Требуемое количество, шт	Цена за ед., тыс.руб.	Стоимость, тыс.руб.	Источник цен
Электрод стеклянный	1	3,557	3,557	https://www.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=1543&Full=1
Электрод серебряный - хлорсеребряный	1	3,557	3,557	https://www.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=1543&Full=1
Титраторпотенциометрический	1	615,113	615,113	https://hannarus.ru/catalog/titrator-obshchego-naznacheniya/hi901c2-02-potentsiometricheskiy-titrator-2-izmeritelnykh-vykhoda-1-dozir-modul-25-ml-meshalka/
Итого для метода А			622,227	

5.1.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования.

Затраты на текущий ремонт ($Z_{t.p.}$) определяются по проценту от стоимости оборудования, требующего восстановления, с использованием следующей формулы:

$$Z_{t.p.} = 0,05 \cdot CT_O, \quad (14)$$

где CT_O – стоимость оборудования для исследования, которое подлежит ремонту, руб.;

0,05 – процентный коэффициент стоимости ремонтных работ.

Ремонту подлежит не все вышеперечисленное оборудование, требующееся для анализа по методу А, высчитаем его стоимость:

$$622,227 - 3,557 - 3,557 = 615,113 \text{ тыс. рублей}$$

Для метода А подставим величины в формулу (14):

$$Z_{m.p.} = 0,05 \cdot 615113 = 30755,65 \text{ руб. для метода А}$$

5.1.3 Определение затраченного времени на проведение анализа

Определим трудоёмкость проведения анализа Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А).

Все операции сведем в таблицу, для удобства. По фактическим замерам на проведение анализа получены следующие данные (таблица 10).

Таблица 10 – Перечень выполняемых операций и их продолжительность по методу А

Наименование операции	Длительность, час
Приготовление раствора азотной кислоты	0,1
Подогрев Бинефила натрия	0,4
Очистка электродов	0,17
Погружение электродов в раствор	0,01
Присоединение электродов	0,05
Меняют полярность	0,01
Моют химическую посуду	0,2
Готовят аддукт натрия	0,018
Выдерживают 10 минут	0,17
Вносим в раствор 2-пропанол и перемешиваем	0,018
Покачивают воронку, сбрасывая давление	0,05
Проверяют водную фазу и добавляют азотную кислоту	0,1
Переносим водную фазу и встряхивают с изооктаном	0,03

Окончание таблицы 10

Наименование операции	Длительность, час
Упаривают раствор	0,1
Охлаждают раствор	0,2
Титруют	0,2
Итого для метода А	1,826

Из расчетов видно, что на анализ методом А необходимо 1,826 часов.

Исходя из этого определим, сколько всего анализов можно провести в год:

$$N_{Г.ПР} = \frac{F_{\phi}}{t}, \quad (15)$$

где F_{ϕ} – эффективный годовой фонд рабочего времени (в 2020 году число рабочих дней составляет 248 дней);

t – затраченное время на проведение испытаний одной пробы, дн.

$$N_{Г.ПР} = \frac{248}{0,07} = 3542 \text{ анализа по методу А.}$$

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}=3542$ анализа по методу А.

5.2 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б).

5.2.1 Расчет капитальных вложений

К капитальным вложениям относятся затраты на приобретение лабораторного оборудования, необходимого для анализа по методу Б.

Для удобства все данные по затратам на оборудование сведем в таблицу 11.

Таблица 11 – Капитальные вложения по методу Б

Наименование оборудования	Требуемое количество, шт	Цена за ед., тыс.руб.	Стоимость, тыс.руб.	Источник цен
Печь для сжигания	1	121,553	121,553	https://www.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=1344&Full=1
Пиролизная трубка	1	5,802	5,802	https://nauka-shop.ru/catalog/product/view/339/19253
Комплект для титрования	1	187,75	187,75	https://krasnoyarsk.tiu.ru/p171291387-komplekt-dlya-avtomaticheskogo.html
Анализатор, микрокулонометр	1	1252,89	1252,89	https://krasnoyarsk.ank-ndt.ru/catalog/laboratornye-pribory-i-oborudovanie/pribory-kontrolja-kachestva-i-analizatory-nefteproduktov/analizator-sery-i-khlora-spektroskan-clsw-v-nefteproduktakh
Микрошприц	1	15,203	15,203	https://dv-expert.org/laboratornoe-oborudovanie/mikroshprits
Итого для метода Б			1583,178	

Таким образом, общие затраты на приобретение оборудования для Сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б) составили 1583178 рублей.

5.2.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования.

Затраты на текущий ремонт ($Z_{t.p.}$) определяются по проценту от стоимости оборудования, требующего восстановления, с использованием следующей формулы:

$$Z_{m.p.} = 0,05 \cdot CT_O, \quad (16)$$

где CT_O – стоимость оборудования для исследования, которое подлежит ремонту, руб.;

0,05 – процентный коэффициент стоимости ремонтных работ.

Ремонту подлежит не все вышеперечисленное оборудование, требующееся для анализа по методу Б, высчитаем его стоимость:

$$1583,178 - 5,802 - 187,75 - 15,203 = 1374,423 \text{ тыс. рублей}$$

Для метода Б подставим величины в формулу (16):

$$Z_{m.p.} = 0,05 \cdot 1374423 = 68721,15 \text{ руб. для метода Б}$$

5.2.3 Определение затраченного времени на проведение анализа

Определим трудоёмкость проведения анализа Сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б).

Все операции сведем в таблицу, для удобства. Все операции сведем в таблицу, для удобства. По фактическим замерам на проведение анализа получены следующие данные (таблица 12)

Таблица 12 – Перечень выполняемых операций и их продолжительность по методу Б

Наименование операции	Длительность, час
Приготовление электролита	0,03
Приготовление хлорбензола	0,03
Устанавливают аппаратуру в соответствии с инструкциями	0,04
Оптимизируют напряжение	0,02
Шприц заполняют нафтой	0,01
Высчитывают объём жидкости в шприце	0,02
Вводят образец	0,005
Проверяют готовность системы	0,1
Повторяют измерение	16
Высчитывают результат	0,2
Итого метод Б	16,455

Из расчетов видно, что на анализ методом Б необходимо 16,455 часов.
Исходя из этого определим, сколько всего анализов можно провести в год:

$$N_{Г.ПР} = \frac{F_{\phi}}{t}, \quad (17)$$

где F_{ϕ} – эффективный годовой фонд рабочего времени (в 2020 году число рабочих дней составляет 248 дней);

t – затраченное время на проведение испытаний одной пробы, дн.

$$N_{Г.ПР} = \frac{248}{0,68} = 364 \text{ анализа по методу Б.}$$

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}= 364$ анализа по методу Б.

5.3 Расчет капитальных вложений, эксплуатационных затрат и затрачиваемого времени для рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии (метод В)

5.3.1 Расчет капитальных вложений

К капитальным вложениям относятся затраты на приобретение лабораторного оборудования, необходимого для анализа по методу В.

Для удобства все данные по затратам на оборудование сведем в таблицу 13.

Таблица 13 – Капитальные вложения по методу В

Наименование оборудования	Требуемое количество, шт	Цена за ед., тыс.руб.	Стоимость, тыс.руб.	Источник цен
Рентгенофлуоресцентный волнодисперсионный спектрометр	1	3110,485	3110,485	https://krasnoyarsk.tiu.ru/p271072080-rentgenofluorescentnyj-spektrometr-analizator.html
Весы лабораторные	1	15,700	15,700	https://www.deshewyevesy.ru/vesy/laboratornye-i-analiticheskie-vesy/vesy-laboratornye-massa-vk-300.html?utm_source=yandex.market&utm_medium=cpc&utm_campaign=54%7CВесы+лабораторные&utm_content=Macca-K&utm_keyword=2136&ymclid=15924035541835905133500002

Продолжение таблицы 13

Наименование оборудования	Требуемое количество, шт	Цена за ед., тыс.руб.	Стоимость, тыс.руб.	Источник цен
Колбы	6	0,770	4,620	http://cmyk-shop.ru/shop/product/kolba-ploskodonnaya-na-1000-ml-so-shlifom-29-32?utm_source=market.yandex.ru&utm_term=1106460441&ymclid=15924031970411488704300001
Пипетки	6	1,350	8,100	https://5drops.ru/catalog/laboratornaya_posuda/mernye_pipetki/pipetka_mernaya_1_1_2_1_tip_1_1ml/?ymclid=15924032857761913234100002
Пипетка-дозатор	6	2,070	12,420	https://5drops.ru/catalog/raskhodnye_materialy_dlya_laboratorii_i_analizov/dozatory_pipetatory/dozator_pipetka_mekhanicheskaya_1_kan_post_obema_economy_500_ml/?ymclid=15924033382397050035700001
Цилиндр	6	1,250	7,500	https://5drops.ru/catalog/laboratornaya_posuda/mernye_tsilindry/tsilindr_mernyy_s_nosikom_na_steklyannom_osnovanii_isp_1_kl_1_na_10_ml-1103704881/?ymclid=15924033829740398219600004

Окончание таблицы 13

Наименование оборудования	Требуемое количество, шт	Цена за ед., тыс.руб.	Стоимость, тыс.руб.	Источник цен
Ультразвуковая баня	1	7,880	7,800	https://magazinlab.ru/banja-vodjanaja-ut-4301e.html
Кюветы	7	0,697	4,879	https://nsk.nv-lab.ru/catalog_info.php?ID=31&Full=1
Итого для метода В			3171,504	

Таким образом, общие затраты на приобретение оборудования для Рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии (метод В) составили 3171504 рублей.

5.3.2 Расчет эксплуатационных затрат на текущий ремонт оборудования

Затраты на текущий ремонт ($Z_{t.p.}$) определяются по проценту от стоимости оборудования, требующего восстановления, с использованием следующей формулы:

$$Z_{m.p.} = 0,05 \cdot CT_O, \quad (18)$$

где CT_O – стоимость оборудования для исследования, которое подлежит ремонту, руб.;

0,05 – процентный коэффициент стоимости ремонтных работ.

Ремонту подлежит не все вышеперечисленное оборудование, требующееся для анализа по методу В, высчитаем его стоимость:

$$3171,504 - 4,620 - 8,100 - 7,500 - 4,879 = 3146,405 \text{ тыс.рублей}$$

Для метода В подставим величины в формулу (18):

$$Z_{m.p.} = 0,05 \cdot 3146405 = 157320,25 \text{ руб. для метода В}$$

5.3.3 Определение затраченного времени на проведение анализа.

Определим трудоёмкость проведения анализа Рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии (метод В).

Все операции сведем в таблицу, для удобства. Все операции сведем в таблицу, для удобства. По фактическим замерам на проведение анализа получены следующие данные (таблица 14)

Таблица 14 – Перечень выполняемых операций и их продолжительность по методу В

Наименование операции	Длительность, час
Готовят спектрометр к работе	0,5
Очистка лабораторной посуды	0,5
Готовят градуировочные растворы	0,15
Заполняют кюветы	0,6
Повторяют измерение	1
Стоят градировочную характеристику	0,01
Готовят образец	0,02
Заполняют кюветы	0,1
Повторяют испытание	0,1
Рассчитывают результат	0,05
Итого метод В	3,03

Из расчетов видно, что на анализ методом В необходимо 3,03 часов. Исходя из этого определим, сколько всего анализов можно провести в год:

$$N_{Г.ПР} = \frac{F_{\phi}}{t}, \quad (19)$$

где F_{ϕ} – эффективный годовой фонд рабочего времени (в 2020 году число рабочих дней составляет 248 дней);

t – затраченное время на проведение испытаний одной пробы, дн.

$$N_{Г.ПР} = \frac{248}{0,12} = 2066 \text{ анализа по методу В.}$$

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}= 2066$ анализов по методу В.

5.4 Результаты по трем методам

В данной части работы рассчитываются затраты на оборудование, затраты по времени и количество работников необходимое для проведения одного анализа одним методом. Далее сравнивается какой из методов будет экономически выгоднее из трех.

Общие затраты на приобретение оборудования для Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А) составили 622227 рублей. Затраты на приобретение оборудования для Сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б) составили 1583178 рублей. Затраты на приобретение оборудования для Рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии (метод В) составили 3171504 рублей. Самым не затратным по оборудованию будет метод А, это наглядно видно на диаграмме.

Сравним метод А и Б по времени на один анализ, так как метод В в несколько раз дороже по оборудованию.

Для проведения анализа по методу А необходимо 1,826 часов в день. На анализ методом Б тратиться 16,455 часов день.

Значит анализов по методу А можно сделать намного больше, чем анализов по методу Б.

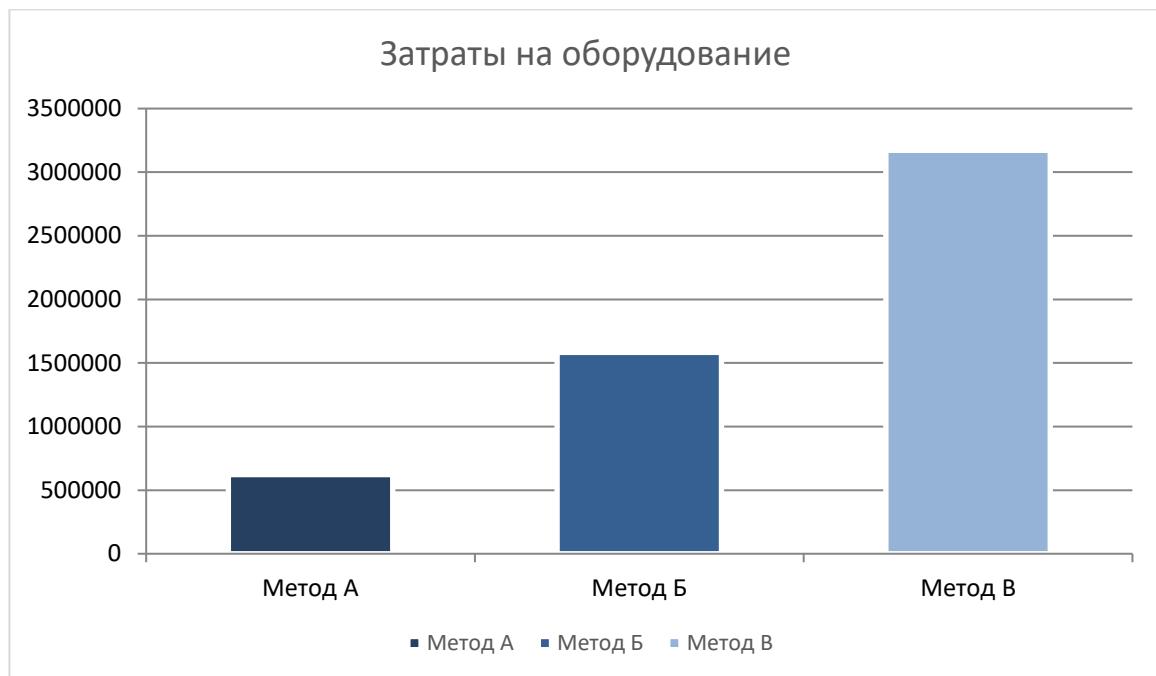


Рисунок 9 – Диаграмма капитальных затрат

Сравним метод А с методом В.

При методе В тратиться 3,03 часа в день. Для проведения анализа по методу А необходимо 1,826 часов в день. Анализ А почти в 1,5 раза быстрее.

Это наглядно видно на таблице 14.

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}= 3542$ анализа по методу А.

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}= 364$ анализа по методу Б.

Исходя из количества рабочих дней в году, годовая программа составит $N_{Г.ПР}= 2066$ анализов по методу В.

Таблица 14 – Сравнительная характеристика трех анализов по времени их выполнения и количеству анализов в год.

Вид анализа	Количество в год	Время на выполнение одного анализа, ч
Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А)	3542	1,826
Сжигания и микрокулонометрического титрования (метод Б)	364	16,455
Рентгенофлуоресцентной волнодисперсионной спектрометрии (метод В)	2066	3,03

Для всех трех методов необходима одна квалификация лаборанта, а значит одна ставка при любом методе.

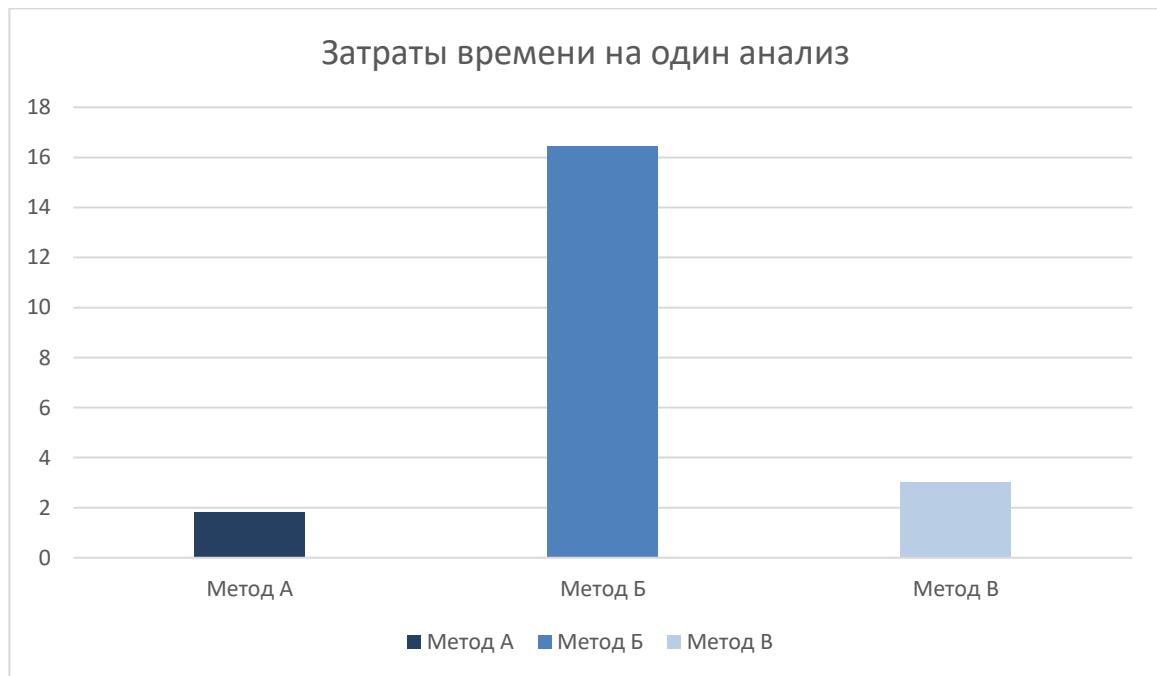


Рисунок 10 – Диаграмма затрат времени на один анализ

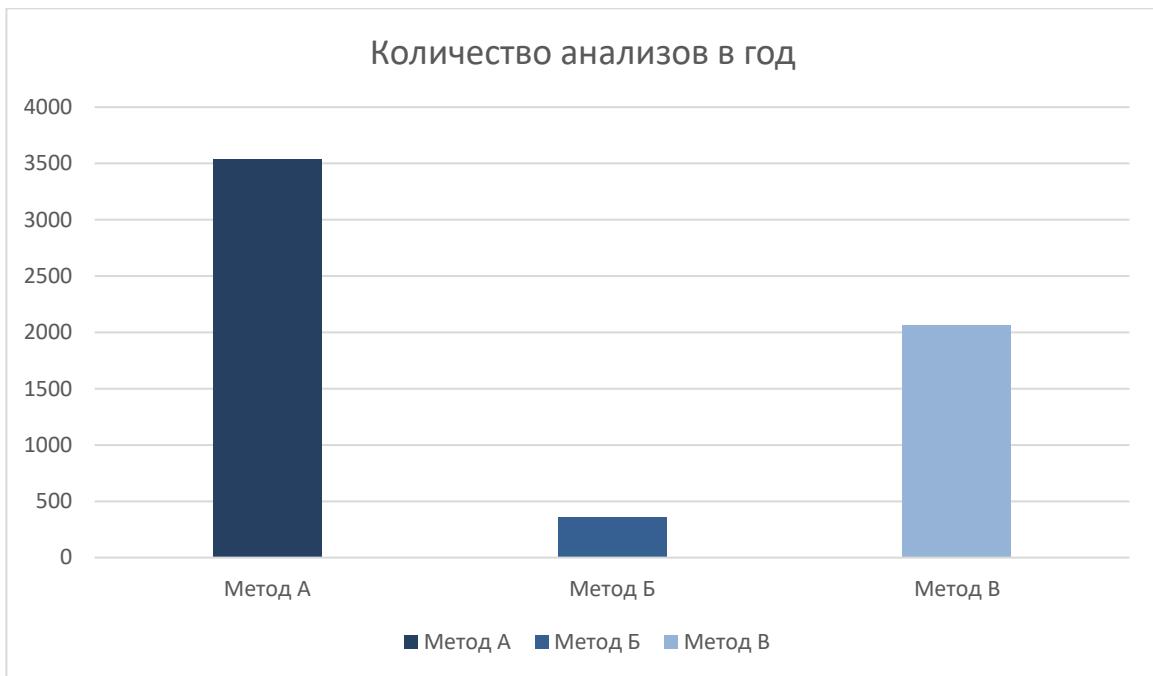


Рисунок 11 – Диаграмма сравнения количества анализов в год

На диаграмме наглядно видно, что метод Восстановления бифенилом натрия с последующим потенциометрическим титрованием (метод А) наиболее выгоден по трем критериям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было описано, в чем проблема содержания ХОС в нефти, какие существуют методы обнаружения хлорорганических соединений в нефти, их описание, как они применяются в аналитических лабораториях. Были описаны три основных метода анализа, проведено их экономическое сравнение.

В расчетной части работы приведем наглядный пример, как в лаборатории проводят анализ на хлорорганические соединения, какие данные получаются в итоге.

Преждевременное обнаружение хлорорганических соединений позволяет определить причину их появления в нефти и вовремя провести необходимые действия для уменьшения их количества.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ХОС – хлорорганические соединения

АСПО – ингибиторы асфальтосмолопарафиновых отложений

Х.Ч. – химически чистый

ЭДС – электродвижущая сила

ГСО – государственные стандартные образцы

ПДК – предельно допустимая концентрация

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 ГОСТ 1770 – 74 (ИСО 1042 – 83, ИСО 4788 – 80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – Введ. 01.01.1976. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 21 с.

2 ГОСТ 2517 – 2012 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. – Введ. 01.03.2014. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 35 с.

3 ГОСТ 25336 – 82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры – Введ. 01.01.1984. – Москва : Стандартинформ, 2009. – 102 с.

4 ГОСТ 31378 – 2009 Нефть. Общие технические условия. – Введ. 01.07.2002. – Москва : Стандартинформ, 2012. – 17 с.

5 ГОСТ 31873 – 2012 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб. – Введ. 01.03.2014. – Москва : Стандартинформ, 2014. – 31 с.

6 ГОСТ 33342 – 2015: Нефть. Методы определения органического хлора. – Введ. 01.01.2017. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 19 с.

7 ГОСТ Р 52247 – 2004 Нефть. Методы определения хлороганических соединений. – Введ. 01.01.2005. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 26 с.

8 ГОСТ 12.1.007 – 76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. – Введ. 01.01.1977. – Москва : Стандартинформ, 2007. – 5 с.

9 ГОСТ 12.0.003 – 2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация. – Введ. 01.03.2017. – Москва : Стандартинформ, 2016. – 9 с.

10 ГОСТ 12.1.005 – 88 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – Введ. 01.01.1989. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 49 с.

11 ГОСТ 12.1.004 – 91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования. – Введ. 01.07.1992. – Москва : Стандартинформ, 2006. – 64 с.

12 ППБ-01-93 Правила пожарной безопасности в РФ. Введ. 31.12.1994. – Москва :Инфра-М, 1994. – 144 с.

13 ГОСТ 12.1.010 – 76 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Взрывобезопасность. Общие требования. – Введ. 01.01.1978. – Москва : Московский печатник, 2003. – 5 с.

14 ГОСТ 12.1.044 – 2018 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – Введ. 01.05.2019. – Москва : Стандартинформ, 2018. – 195 с.

15 ГОСТ 12.4.121 – 2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Противогазы фильтрующие. Общие технические условия. – Введ. 01.03.2016. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 7 с.

16. Богомолов А.И. Химия нефти и газа: Учебное пособие под ред. Проскурякова В.А., Драбкина А.Е - 3-е изд., доп. и исп.-СПб: Химия, 1995 – 448с.

17. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и газа. – Учебное пособие: Химия, 2001. – 568 с.

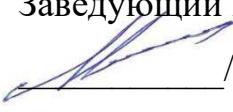
18. Земенков Ю.Д., Маркова Л.М., Прохоров А.Д., Дудин С.М. Сбор и подготовка нефти и газа: учебник / Земенков Ю.Д., Маркова Л.М., Прохоров А.Д., Дудин С.М. – Москва: Академия, 2009 – 158 с.

19. Макаров Г.В. Охрана труда в химической промышленности: Учебное пособие под ред. Макарова Г.В. – Москва: Химия, 1989. – 476 с.

20. Полищук Ю.М., Ященко И.Г. Физико-химические свойства нефтей: статистический анализ пространственных и временных изменений/ Полищук Ю.М., Ященко И.Г. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2004. – 109 с.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт нефти и газа
Кафедра «Проектирования и эксплуатации газонефтепроводов»

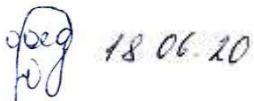
УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой

/А.Н. Сокольников
«23» июня 2020 г.

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

23.03.03 – Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов

Применение инновационных методов анализа хлороганических соединений
нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях

Руководитель  19.06.20 доцент, канд. техн. наук А.Н. Сокольников

Выпускник  18.06.20 Ю. В. Федорова

Красноярск 2020

Продолжение титульного листа бакалаврской работы по теме: «Применение инновационных методов анализа хлорорганических соединений нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях»

Консультанты по
разделам:

Экономическая часть

И.В. Шадрина

Безопасность жизнедеятельности

А. Н. Минкин

Нормоконтролер

О.Н. Петров

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа на тему «Применение инновационных методов анализа хлорорганических соединений нефти и нефтепродуктов в аналитических лабораториях» состоит из 64 листов расчетно-пояснительной записи, 21 использованных источников, 5 листов графического материала, представленные в виде плакатов.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА, ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, НЕФТЬ, НЕФТЕПРОДУКТЫ

Работа заключается в анализе методов определения хлорорганических соединений в нефти.

Технологическая часть бакалаврской работы состоит в описание проблемы, негативного влияния хлорорганических соединений (ХОС) на нефтепроводное оборудование. Описаны причины попадания ХОС в нефть, методы обнаружения, основное оборудование для лаборатории.

Приведены расчеты лабораторного анализа на определения хлорорганических соединений в пробе нефти.

В разделе «Безопасность жизнедеятельности» описаны правила безопасности при проведении анализов, основные опасные вещества, которые используются в анализе.

В экономической части работы приведена и рассчитана сравнительная характеристика трех методов определения хлорорганических соединений в нефти и найден самый экономически удачный метод для лаборатории.