

В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина,  
Т. И. Степанова, А. Г. Вендило, О. В. Стоянов

## CALS-ТЕХНОЛОГИЯ КОМПЬЮТЕРНОГО МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА РАЗЛИЧНЫХ КВАЛИФИКАЦИЙ

*Ключевые слова:* четыреххлористый углерод, компьютерный менеджмент качества, CALS-технологии.

*На основе концепции CALS разработана система компьютерного менеджмента качества четыреххлористого углерода 9 различных квалификаций. Рассмотрены способы определения примесей в четыреххлористом углероде методами: ЯМР-, ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии. Как пример применения системы компьютерного менеджмента качества рассмотрен способ определения примесей нефтепродуктов в природных и сточных водах с помощью четыреххлористого углерода реактивной квалификации.*

*Keywords:* tetrachloromethane, computer quality management, CALS-technologies.

*A system of computer quality management of tetrachloromethane of 9 different qualifications was developed by means of information CALS-technologies. The methods for the determination of impurities in tetrachloromethane were considered (NMR, IR spectroscopy and gas-liquid chromatography). As an example of application of computer quality management system a method for determining petroleum contaminants in natural and waste waters by using tetrachloromethane was considered.*

### Введение

Четыреххлористый углерод (ЧХУ) широко применяется в качестве растворителя при производстве и лабораторной практике, выделении различных масел жиров и смол; служит для получения фреона-12, для очистки и обезжиривания деталей машин и механизмов, печатных плат и микросхем, а также в качестве экстрагента при определении нефтепродуктов в воде (природной, питьевой, сточной и др.) в органическом синтезе, в спектральных исследованиях [1, 2]. Широкий спектр квалификаций предлагает большое количество разнородных параметров и ставит проблему унификации методов контроля качества, разработку единого подхода к аналитическому контролю (мониторингу) сырья, полупродуктов, готовых реактивов при производстве всего ассортимента квалификаций ЧХУ. При решении этой проблемы необходимо обеспечить такое качество данного вещества, которое обуславливает его широкое применение в аналитической химии (спектроскопии) отсутствие собственных СН-связей, что позволит применить его в качестве растворителя-матрицы при анализе органических соединений методом ИК и ЯМР-спектроскопии.

Эффективный аналитический мониторинг различных марок такого важного продукта, как четыреххлористый углерод, требует использования самых современных информационных систем. Наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [3].

В основе концепции CALS лежит комплекс единых информационных моделей, стандартизация способов доступа к информации и ее корректной интерпретации. Ситуация на мировом рынке наукоемкой продукции развивается в сторону полного перехода на компьютерные технологии научных исследований, проектирования, изготовления и сбыта продукции. Отечественная наукоемкая про-

дукция, не имеющая современного компьютерного обеспечения ее жизненного цикла (CALS-стандарт ISO 10303), будет существенно отставать от аналогичной продукции, изготовленной за рубежом в системе новых электронных технологий [4]. В связи с этим, нами проводилось внедрение концепции CALS в биотехнологии [5], нанотехнологии [6], экологические исследования [7], а также при аналитическом мониторинге химических реактивов и особо чистых веществ [8].

### Аналитический мониторинг четыреххлористого углерода

Разработанная нами система аналитического мониторинга химических реактивов и особо чистых веществ, также называемая системой компьютерного менеджмента качества (КМК-система), включает 3 иерархических информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа [9]. На верхнем уровне КМК-системы рассматриваемые квалификации четыреххлористого углерода («Анализируемое вещество») сгруппированы по 4 категории: № 1 «Особой чистоты»; № 2 «Химически чистый»; № 3 «Чистый для анализа» и № 4 «Чистый». Всего нами выпускается ЧХУ 9 квалификаций: «ос. ч 18-4»; «ос.ч ОП-3»; «хч; чда»; «ч»; «хч БХС»; «хч для УФ»; «хч для ЭВС» и «хч для хроматографии». Указанные наименования ЧХУ заложены в информационную структуру разработанной КМК-системы (рис. 1).

В категории № 1 представлены два наименования ЧХУ особой чистоты: «ос.ч 18-4» и «ос. ч ОП-3». ЧХУ марки «ос.ч 18-4» предназначен для очистки и обезжиривания деталей в электронике и радиотехнике. Лимитирующие примеси данной квалификации – это катионы металлов, кислоты, а также вещества, темнеющие под действием серной кислоты и нелетучий остаток (тяжелые углеводороды, асфальтены и др.). ЧХУ квалификации «ос.ч ОП-3» применяется в ИК- и ЯМР-спектроскопии и лимитируется такими показателями, как массовая доля соединений со связями СН и С=С и кислоты.

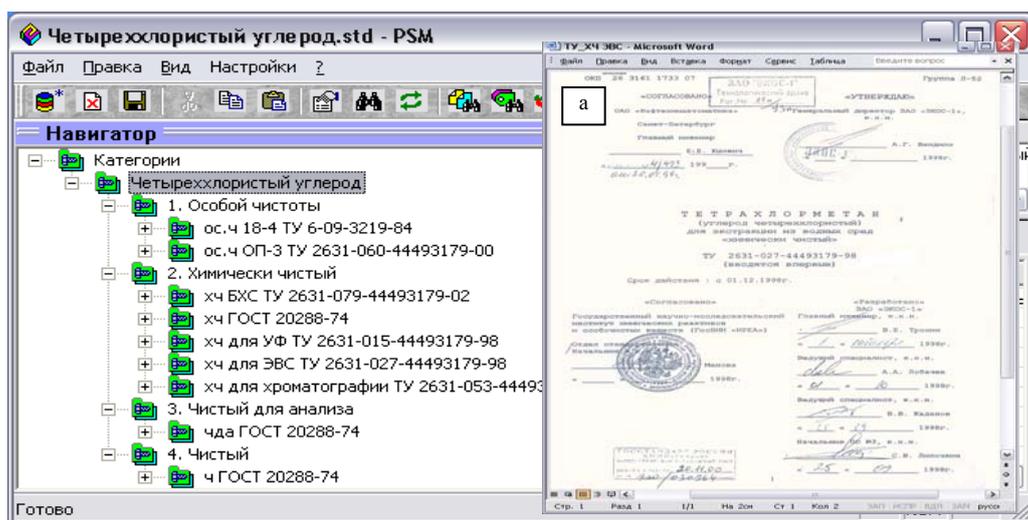


Рис. 1 – Элемент CALS-проекта. Анализируемое вещество: четыреххлористый углерод (а – титульный лист технических условий на ЧХУ «хч для ЭВС»)

В категории № 2 «Химически чистый» представлены 5 наименований ЧХУ: «хч БХС», «хч», «хч для УФ», «хч для ЭВС» и «хч для хроматографии». Четыреххлористый углерод наименования «хч БХС» применяется в аналитической химии нефти как растворитель для анализа нефтепродуктов на содержание хлоридов и серы (лимитирующие примеси: общая сера, хлор, хлориды, кислоты). ЧХУ квалификации «хч» применяется в физико-химических исследованиях, например, при изучении равновесия жидкость-пар, как растворитель и реактив при синтезе, а также в эбулиометрических и криоскопических исследованиях (лимитирующие примеси – это примеси, определяемые хроматографически: углеводороды и их производные). ЧХУ квалификации «хч для УФ» применяется в качестве растворителя в УФ-спектроскопии и элюента для жидкостной хроматографии. Лимитирующим показателем для данного наименования является испытание на оптическую прозрачность. ЧХУ квалификации «хч для ЭВС» (рис. 1а) применяется в качестве экстрагента при выделении из водных сред, в частности, нефтепродуктов. Наиболее важными показателями качества в этом случае будет наличие в реагенте примесных углеводородов и их производных (примеси, определяемые хроматографически). ЧХУ квалификации «хч для хроматографии» применяется в качестве внутреннего стандарта, эталона, стандартной примеси в ГЖХ и лимитируется такими показателями качества, как наличие примесей, определяемых хроматографически.

В категориях № 3 и № 4 («Чистый для анализа» и «Чистый») представлено по одному наименованию ЧХУ: «чда» и «ч». Реагент квалификации «чда» применяется в научных исследованиях, при очистке и подготовке лабораторных приборов, кювет и лабораторной посуды. Для него лимитирующими являются примеси, определяемые хроматографически, кислоты, вещества, темнеющие под действием серной кислоты и нелетучий остаток. ЧХУ квалификации «ч» является технологическим сырьем с гарантированными свойствами и применя-

ется при синтезе фреонов, фтор- и хлорзамещенных углеводородов и др.

Одно из основных направлений применения КМК-системы связано с определением нефтепродуктов (НП) в сточных и природных водах, используя в процессе анализа ЧХУ квалификации «хч для ЭВС». Методика определения нефтепродуктов в воде с использованием тетрахлорметана включает три последовательных этапа (операции): выделение эмульгированных и растворенных нефтяных компонентов из воды экстракцией четыреххлористым углеродом; хроматографическое отделение НП от сопутствующих органических соединений других классов на колонке, заполненной оксидом алюминия; количественное определение массовой концентрации НП по интенсивности поглощения С-Н связей в инфракрасной области спектра на концентратометре. Современное аналитическое оборудование позволяет определять концентрацию нефтепродуктов до 0,0005 мг/л, в то время как по СанПин ПДК нефтепродуктов составляет 0,05 мг/л.

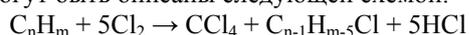
В настоящее время загрязнение воды НП – явление очень распространенное [10]. Промышленные стоки, аварии при нефтеперевозке, стоки с АЗС и автотранспорта – все это приводит к загрязнению поверхностных водотоков. Добыча нефти ведет к значительному загрязнению грунтовых вод. Кроме того, грунтовые воды загрязняются и от фильтрации нефтепродуктов с поверхности. Актуальность определения нефтяных загрязнений постоянно повышается, поскольку нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными загрязняющими веществами антропогенного происхождения, которые в той или иной степени имеют место почти повсеместно. Масштабное загрязнение объектов окружающей среды происходит как сырой нефтью, так и продуктами ее переработки (растворителями, бензинами, смазочными маслами, битумом и т.п.) в процессе добычи, транспортировки и использования данных продуктов.

В двух последних этапах описанной методики определения НП в воде первостепенную роль

играет чистота четыреххлористого углерода, т.к. качественный и количественный примесный состав его имеет большое влияние на ИК-спектрометрию и ГЖХ: содержащиеся в ЧХУ примеси могут ухудшать оптическое пропускание самого реактива в диапазоне длин волн, используемых в концентраторах в качестве экстрагента, и загрязнять хроматографическую колонку. В связи с этим, перед производителями стоят серьезные проблемы при получении четыреххлористого углерода и дальнейшей очистке его от примесей.

Примесный состав технического ЧХУ (сырья для производства химических реактивов) определяется способом его получения. В промышленном масштабе ЧХУ получают следующими методами: хлорированием сероуглерода, хлорированием метана, исчерпывающим хлорированием углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> и их хлорпроизводных, высокотемпературным хлорированием любых углеводородов и их хлорпроизводных при давлении до 20,2 МПа [1]. В настоящее время ЧХУ производится в основном хлорированием метана и высокотемпературным хлорированием углеводородов и их производных.

При получении ЧХУ высокотемпературным хлорированием углеводородов и их производных примесный состав продукта будет зависеть от выбранного исходного сырья. Химические превращения могут быть описаны следующей схемой:



При более распространенной технологии получения ЧХУ хлорированием метана происходит серия химических реакций, постепенно превращающих метан в соединения с большим содержа-

ем хлора, которые могут быть описаны следующей схемой:



Результатом процесса является смесь, состоящая из метилхлорида, дихлорметана, хлороформа и тетрахлорметана. Так как в исходном сырье имеются примеси различных углеводородов (этан, этилен и др.), то в результате их хлорирования образуются и другие примесные компоненты (1,2-дихлорэтан, трихлорэтилен, перхлорэтилен и др.). После дистилляционного разделения веществ основными примесями ЧХУ являются: метилхлористый (до 0,025 % масс.); 1,2-дихлорэтан (до 0,54 % масс.); хлороформ (до 0,01 % масс.); трихлорэтилен (до 0,3 % масс.); перхлорэтилена (до 0,5 % масс.); массовая доля кислот (в пересчете на HCl) до 0,005 % масс.

К вносимым примесям, оказывающим значительное влияние на качество продукта, относятся: промышленные масла и смазки, используемые в процессе изготовления и подготовки транспортной тары; вещества, образующиеся в результате деструкции уплотнительных и прокладочных материалов под воздействием ЧХУ. Путем подбора емкостного оборудования, используемого для доставки и хранения сырья, этот класс примесей удалось исключить.

На втором уровне иерархии («Показатели качества») для каждого из рассматриваемых веществ проводится структурирование и группировка в соответствии с требованиями по качеству (рис. 2).

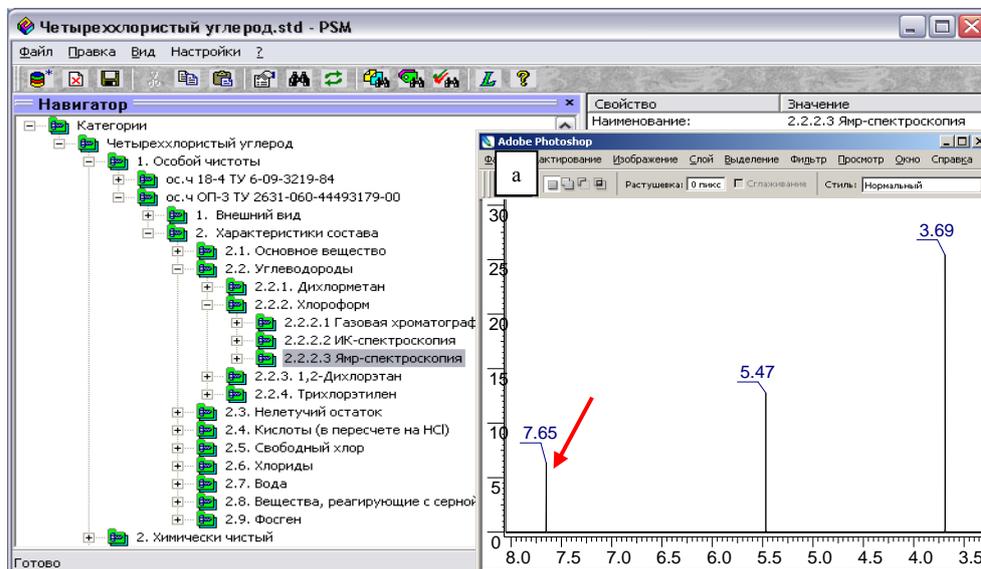


Рис. 2 - Элемент CALS-проекта. ЯМР-спектрометрия (а - ЯМР-спектр поглощения ЧХУ, содержащего примеси хлороформа и дихлорметана)

В каждом конкретном случае требования к чистоте продукта и необходимость определения тех или иных показателей определяются особенностями применения реактива. Так для использования ЧХУ в ИК-спектрологии выпускается четыреххлористый углерод для экстракции из водных сред «хч для ЭВС». Для использования ЧХУ в ЯМР-спектрологии выпускается четыреххлористый

углерод особой чистоты «ос.ч. ОП-3». В рамках разработанного нами CALS-проекта приведены показатели качества для ЧХУ марки «ос.ч ОП-3» (рис. 2). Так, подкатегория № 1 «Внешний вид» содержит сведения о результатах испытаний образца по данному показателю, подкатегория № 2 «Характеристики состава» в свою очередь имеет 9 подкатегорий 2-го уровня: 2.1 – «Основное вещество»,

2.2 – «Углеводороды», 2.3 – «Нелетучий остаток», 2.4 – «Кислоты (в пересчете на HCl)», 2.5 – «Свободный хлор», 2.6 – «Хлориды», 2.7 – «Вода», 2.8 – «Вещества, реагирующие с серной кислотой» и 2.9 – «Фосген».

На 3-м уровне иерархии рассматриваются аналитические методы анализа соответствующих показателей качества. Здесь рассматриваются методы анализа с указанием ГОСТа, ОСТа, ТУ. В каждой подкатегории представлены результаты проведенных испытаний по указанному показателю качества. Так, в подкатегории 2.2 «Углеводороды» выделены 4 подкатегории, соответствующие определяемым для данной квалификации ЧХУ примесным дихлорметану (подкатегория 2.2.1), хлороформу (2.2.2), 1,2-дихлорэтану (2.2.3) и трихлорэтилену (2.2.4). Для каждого из указанных углеводородов перечислены методы их определения: для хлороформа это газовая хроматография (подкатегория 2.2.2.1), ИК-спектроскопия (2.2.2.2) и ЯМР-спектроскопия (2.2.2.3) (рис. 2-а).

### Определение примесей в ЧХУ методом ЯМР-спектросметрии

В качестве исходного сырья для очистки ЧХУ для анализа сточных вод на нефтепродукты был выбран ЧХУ получаемый по технологии хлорирования метана, производства Волгоградского ОАО «Химпром». Метод  $^1\text{H}$  ЯМР особенно удобен для определения состава и количества водородсодержащих органических микропримесей в четыреххлористом углероде. Метод отличается высочайшей чувствительностью и, в отличие от хроматографии и ИК-спектроскопии, позволяет определять более низкое содержание примесей, а также определять их состав.

В спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР четыреххлори-

стый углерод используется как неполярный растворитель при анализе органических соединений. Важной особенностью чистого ЧХУ является отсутствие собственных сигналов в спектре. Именно это и позволяет с высокой точностью проводить определение примесей в ЧХУ без добавления дейтерированных растворителей, которые могут загрязнить пробу, что приведет к неверным результатам анализа.

Четыреххлористый углерод содержит органические примеси (хлороформ, дихлорметан, дихлорэтан и др.), почти все из которых могут быть количественно и качественно идентифицированы методом  $^1\text{H}$  ЯМР. Так в спектре хлороформа присутствует один сигнал в области 7,65 м.д., а в спектре дихлорметана сигнал от протонов находится в области 5,47 м.д. Дихлорметан также дает один синглетный сигнал в области 3,69 м.д., который не расщепляется в дублет в связи с сильным индуктивным эффектом атомов хлора (рис. 2-а). Это позволяет легко интерпретировать полученные результаты. Интегральная интенсивность сигналов позволяет судить о количестве той или иной примеси или определять их суммарное количество.

### Определение примесей в ЧХУ методом ИК-спектроскопии

В ИК-спектроскопии ЧХУ используется для экстракции нефтепродуктов из водных сред с последующим количественным определением последних по полосе  $\nu_{\text{asCH}}$  с максимумом  $2925\text{ см}^{-1}$ .

На данный момент для контроля содержания в сточных водах промышленных предприятий растворенных и эмульгированных нефтепродуктов используется методика, заключающаяся в экстракции примесей из воды четыреххлористым углеродом и дальнейшем их определением на ИК-фотометрах типа АН-1,2,3 (рис. 3).

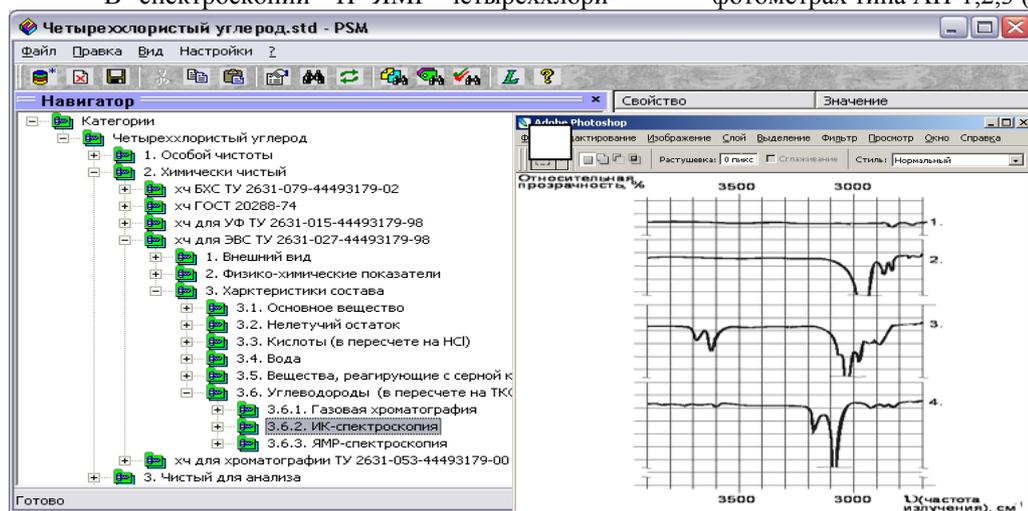


Рис. 3 – Элемент CALS-проекта. ИК-спектроскопия (а - спектры поглощения ЧХУ (1), с примесью 1,2-дихлорэтана (2), хлороформа (3), трихлорэтилена (4))

У ИК-фотометра АН-2 в качестве рабочей используется частота  $3,48\text{ нм}$  ( $2925\text{ см}^{-1}$ ) вблизи которой расположены максимумы поглощения  $\nu(\text{асс.})\text{ C-H}$  связей алифатических и ароматических углеводородов, определение брутто-концентраций которых и является основной задачей при обнару-

жении нефтепродуктов в воде. Была проведена работа по выявлению хлорорганической примеси наиболее влияющей на ИК-спектр в интересующем нас диапазоне  $2925\text{ см}^{-1}$ .

По литературным данным спектр поглощения 1,2-дихлорэтана лежит в пределах  $2950\text{--}2970\text{ см}^{-1}$

<sup>1</sup>, хлороформа – 3010 см<sup>-1</sup>, трихлорэтилена – 3080-3100 см<sup>-1</sup> [11]. В результате было выявлено, что наибольшее влияние на спектр оказывает присутствие 1,2-дихлорэтана, в связи с наличием в этом соединении большого количества связей С-Н. Это приводит к значительному поглощению в области 2925 см<sup>-1</sup>, если концентрация примеси более 0,02% масс. Остальные примеси в интересующем нас диапазоне не накладываются и не оказывают влияние

на аналитическую чистоту (рис. 3-а).

### Определение примесей в ЧХУ методом ГЖХ

В таблице 1 представлены данные о сравнении эффективности разделения примесей в ЧХУ методом ГЖХ на различных неподвижных фазах и при различных температурах колонок и испарителя.

**Таблица 1 – Параметры хроматографического анализа примесей в ЧХУ**

Обозначение	Характеристики	Температ. колонки, °С	Температ. испарит. °С	Селективность разделения примесей относительно основного вещества				
				ТХЭ	ПХЭ+ТХМ		ДХЭ	ДХМ
А	Полисорб 1	170	170	1,31	ПХЭ	ТХМ	1,18	0,44
					2,79	0,81		
Б	Апиезон L	80	150	1,33	-		0,76	
В	ТКФ	90	170	1,68	ПХЭ	ТХМ	1,82	0,68
					2,95	1,35		
Г	ПЭГ-300	60	150	1,93	ПХЭ	ТХМ	3,13	1,33
					2,15	2,4		
Д	ПЭГ-300	50	150	2,27	2,72	2,98		1,46
Е	ПЭГ-1000	60	170	2,09	2,57		3,55	1,35
Ж	ПЭГ-1000	70	170	1,98	2,41		3,22	1,30
К	ПЭГ-1000	80	170	1,88	2,29		2,95	1,26

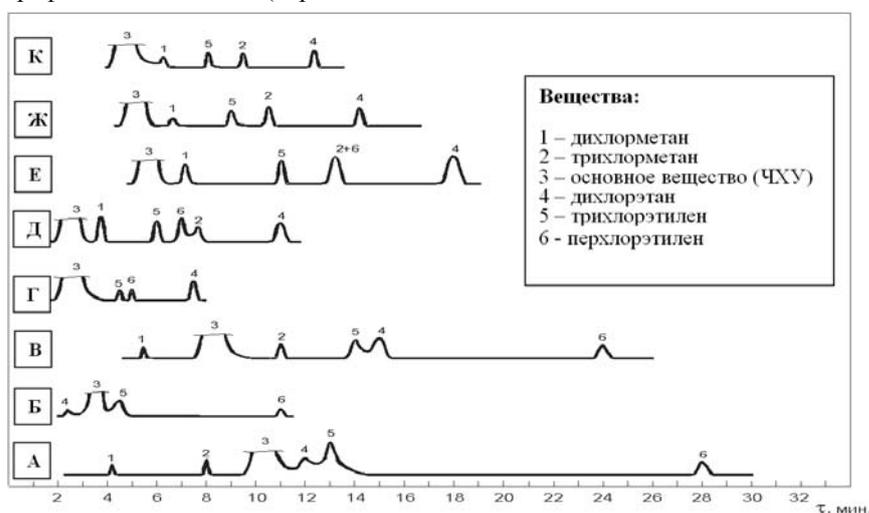
В качестве неподвижных фаз использовались полиэтиленгликоль (ПЭГ-1000, ПЭГ-300), Апиезон L, трикрезилфосфат (ТКФ) и Полисорб 1. Были использованы колонки из нержавеющей стали диаметром 3 мм и длиной 3-4 м.

В качестве меры селективности использовано отношение скорости перемещения компонентов ( $\alpha_k$ ) анализируемой смеси в хроматографической колонке от момента ввода смеси в хроматограф до выхода максимума данного пика:  $\alpha_k = t_{m2}/t_{m1}$ , где  $t_{m2}$  – время выхода примесного компонента,  $t_{m1}$  – время выхода основного вещества (ЧХУ).

Селективность, определяемая способностью хроматографической системы (сорбент и подвижная

фаза) делить данную пару соединений, зависит от природы жидкой фазы, процента нанесения на твердый носитель, условий анализа и плотности упаковки сорбента в колонке. Знание параметров  $\alpha$  позволяет рационально подходить к выбору условий хроматографического анализа в зависимости от решаемой задачи.

На рисунке 4 показаны схематические изображения полученных хроматограмм разделения смесей, содержащих ЧХУ (3) и примесные компоненты: дихлорметан (1), трихлорметан (2), дихлорэтан (4), трихлорэтилен (5) и перхлорэтилен (6).



**Рис. 4 - Хроматограммы разделения смесей на различных колонках**

На основе сравнительного анализа было выявлено, что лучшее разделение происходит на колонке 3,0×4000 мм, при использовании в качестве неподвижной фазы 10% ПЭГ-1000, носитель – динохром Н с размером частиц 0,25–0,315 мм, температура термостата колонки 60° С (рис. 4).

Значительный интерес представляет наложение результатов анализа различными методами. На основе статистических данных анализа ЧХУ методом ГЖХ и ИК была исследована зависимость концентрации углеводов (мг/л), определенных на концентратомере Ан-2, от концентрации 1,2-дихлорэтана (% масс.) в ЧХУ. Анализ полученной зависимости выявил ее линейный характер в исследуемом диапазоне концентраций – от 0 до 0,16 % масс. дихлорэтана. Кроме того, было обнаружено, что при концентрации 1,2-дихлорэтана менее 0,02 % масс. содержание углеводов будет удовлетворять требованиям технических условий на ЧХУ «хч для ЭВС».

Полученный результат позволяет подтвердить вывод, что основное влияние на качество ЧХУ оказывает 1,2-дихлорэтан, являющейся лимитирующей примесью. Исходя из полученного результата возможно использовать более быстрый метод анализа содержание 1,2-дихлорэтана на концентратомере Ан-2 (занимает 1-2 минуты против 15-20 минут методом ГЖХ без пробоподготовки).

Ввод, редактирование и анализ информации по показателям качества ЧХУ и методам контроля (ЯМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия и газожидкостная хроматография) проводился в комплексе PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на который нами приобретена лицензия (APL-3451631-01). Применение SALS-стандарта (ISO 10303) при разработке информационной системы аналитиче-

ского мониторинга повышает качество, и оперативность аналитических исследований. В конечном итоге, выбранная информационная технология позволяет создать эффективную, соответствующую международным стандартам систему аналитического мониторинга такого важного химического вещества, как четыреххлористый углерод.

## Литература

1. Ю.А. Трегер, Л.М. Карташов, Н.Ф. Кришталь *Основные хлороорганические растворители*, М.: Химия, 1984, 224 с.
2. Н.К. Куцева Н., А.В. Карташова, А.В. Чамаев, *Журн. анал. химии*, **60**, 8, 886-893 (2005)
3. А.М. Бессарабов, А.Н. Афанасьев *Химическая технология*, **3**, 3, 26-30 (2002)
4. A. Saaksvuori, A. Immonen *Product Lifecycle Management*, 3rd edition, Springer, 2010. 257p
5. А.М. Бессарабов, Р.М. Малышев, А.Ю. Демьянюк, *Теорет. основы химич. технологии*, **38**, 3, 343-348 (2004)
6. А.М. Бессарабов, М.Я. Иванов, А.В. Квасюк, *Рос. Нанотехнологии*, **7**, 1-2, 20-23 (2012)
7. A. Bessarabov, M. Zhekeyev, R. Sandu, A. Kvasyuk, T. Stepanova, *Chemical Engineering Transactions*, **26**, 513-518 (2012)
8. А.М. Бессарабов, О.А. Жданович, А.М. Ярошенко, G.E Zaikov, *Oxidation Communications*, **30**, 1, 206–214 (2007)
9. А.М. Бессарабов, О.А. Жданович, *Неорг. Материалы*, **41**, 11, 1397-1404 (2005)
10. А.Г. Витенберг, Л.А. Конопелько, Ю.Г. Добряков, И.Б. Максакова *Журн. аналитич. химии*, **66**, 8, 859-869 (2011)
11. Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Афвольтер, *Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных*. Пер. с англ. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006, 438 с.

© **В. Е. Трохин** – канд. хим. наук, дир. Научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ МТХ); **А. М. Бессарабов** – д-р техн. наук, проф., зам. дир. по науке, НЦ МТХ, [bessarabov@nc-mtc.ru](mailto:bessarabov@nc-mtc.ru); **Л. В. Трынкина** – зав. лаб., НЦ МТХ; **Т. И. Степанова** – аспирант, НЦ МТХ; **А. Г. Вендило** – канд. хим. наук, доц., ген. дир. НЦ МТХ; **О. В. Стоянов** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru).