

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 обезжиривании 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 продукция, 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], в 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 категориям: № 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-

З»; «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 ИКи 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 применяется 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 концентратомере. 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 концентратомерах 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 C1-C8 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: $C_nH_m + 5Cl_2 \rightarrow CCl_4 + C_{n-1}H_{m-5}Cl + 5HCl$ При более распространенной технологии получения ЧХУ хлорированием метана происходит серия химических реакций, постепенно превращающих метан в соединения с большим содержанием хлора, которые могут быть описаны следующей схемой: $CH_4 \rightarrow CH_3Cl \rightarrow CH_2Cl_2 \rightarrow CHCl_3 \rightarrow CCl_4$. 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: метилен хлористый (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: индустриальные 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-спектроскопия (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-спектроскопии выпускается четыреххлористый углерод для экстракции из водных сред «хч для ЭВС». Для использования ЧХУ в ЯМР-спектроскопии 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-спектроскопии 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 ^1H 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 ^1H ЯМР четыреххлористый 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 ^1H 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 ν_{asCH} с максимумом 2925 cm^{-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 определении 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 нм (2925 см⁻¹) вблизи которой расположены максимумы поглощения $\nu(\text{асс.})$ С-Н связей алифатических и ароматических углеводородов, определение брутто-концентраций которых и является основной задачей при обнаружении нефтепродуктов в воде. Была проведена работа по выявлению хлорорганической примеси наиболее влияющей на ИК-спектр в интересующем нас диапазоне 2925 см⁻¹. По литературным данным спектр поглощения 1,2-дихлорэтана лежит в пределах 2950-2970 см⁻¹, хлороформа – 3010 см⁻¹, трихлорэтилена – 3080-3100 см⁻¹ [11]. В результате было выявлено, что наибольшее влияние на спектр оказывает присутствие 1,2-дихлорэтана, в связи с наличием в этом соединении большего количества связей С-Н. Это приводит к значительному поглощению в области 2925 см⁻¹, 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, оС	Температ. испарит. оС	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													

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 (α_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 α 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 600 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 углеводородов (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 углеводородов 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 CALS-стандарта (ISO 10303) при разработке информационной системы аналитического 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.