

**Акционерное общество
Научный центр «Малотоннажная химия»**

На правах рукописи

**ТРЫНКИНА
Любовь Владимировна**

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
SALS-СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО
МОНИТОРИНГА ПРОИЗВОДСТВА ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

**05.13.06 – Автоматизация и управление технологическими
процессами и производствами
(химическая технология; нефтехимия и нефтепереработка; биотехнология)**

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:
доктор технических наук,
проф. **Бессарабов А.М.**

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
Глава 1 Основные элементы автоматизации аналитического мониторинга химических реактивов и особо чистых веществ.....	17
1.1 Аналитический мониторинг в научно-производственном кластере для выпуска материалов реактивной квалификации и особой чистоты.....	18
1.2 Анализ автоматизированных систем аналитического мониторинга	21
1.3 Управление промышленным производством химических реактивов и особо чистых веществ по результатам аналитического мониторинга	23
1.4 Компьютерная поддержка автоматизированной системы аналитического мониторинга на основе CALS-технологии.....	32
1.5 Автоматизированная система разработки технических условий для химических реактивов и особо чистых веществ.....	39
Глава 2 Автоматизированная база данных по методам анализа и аналитическому оборудованию в технологии особо чистых веществ.....	44
2.1 Подсистема базы данных «Определение основного вещества».....	44
2.1.1 Газовая хроматография.....	45
2.1.2 Хромато-масс-спектрометрия.....	48
2.1.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография	49
2.2 Подсистема базы данных «Определение катионов металлов»	51
2.3 Подсистема базы данных «Определение анионов».....	54
2.4 Подсистема базы данных «Определение взвешенных частиц».....	55
2.5 Автоматизированные системы управления аналитическими приборами в технологии получения особо чистых веществ.....	57

Глава 3 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты.....	64
3.1 Систематизация основных характеристик ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты.....	64
3.2 Разработка структуры автоматизированной базы данных по органическим растворителям ХР и ОСЧ (на примере класса «кетоны»).....	66
3.3 Системный анализ структуры автоматизированной КМК-системы для ассортимента органических растворителей.....	70
3.4 Систематизация методов анализа и аналитического оборудования для КМК-системы органических растворителей особой чистоты.....	77
Глава 4 Автоматизация экологического мониторинга четыреххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты.....	85
4.1 Разработка КМК-системы для аналитического мониторинга ЧХУ.....	85
4.2 КМК-система ЧХУ. Подсистема по ЯМР-спектromетрии.....	91
4.3 КМК-система ЧХУ. Подсистема по ИК-спектроскопии и ГЖХ.....	93
Глава 5 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты.....	100
5.1 Систематизация целевых продуктов и их характеристик.....	101
5.1.1 Структура базы данных (карта технического уровня) для азотной кислоты.....	103
5.1.2 Структура базы данных (карта технического уровня) для серной кислоты.....	106
5.1.3 Структура базы данных (карта технического уровня) для фтористоводородной кислоты.....	110
5.1.4 Структура базы данных (карта технического уровня) для фосфорной кислоты.....	113

5.1.5 Структура базы данных (карта технического уровня) для соляной кислоты.....	115
5.2 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга неорганических кислот особой чистоты.....	118
5.2.1. Автоматизируемые подсистемы анализируемых неорганических кислот особой чистоты с показателями качества.....	118
5.2.2 Автоматизированные подсистемы по методам анализа и приборам для КМК-системы неорганических кислот особой чистоты.....	121
Выводы.....	126
Список литературы.....	129
Приложение.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы.

В последнее время промышленное производство химических реактивов и особо чистых веществ (ХР и ОСЧВ) характеризуется значительным повышением требований заказчика к качеству продукции. При этом существенно увеличилось число анализируемых параметров и выросли требования к методам аналитического контроля ХР и ОСЧВ. Решение данной задачи (аналитического мониторинга) возможно только на основе современной автоматизированной системы компьютерного менеджмента качества (КМК-системы).

КМК-система (так же как и LIMS - Laboratory Information Management System) является составной частью АСУ предприятия и предназначена для автоматизации управления, обработки и хранения информации о работе аналитической лаборатории. Она позволяет: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации и интегрированных данных в диспетчерские системы и системы планирования ресурсов предприятия; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории (персонала, приборов и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований, автоматизируя расчет методик измерения, формирование отчетности и составление документов о качестве.

Наиболее перспективной автоматизированной системой компьютерной поддержки аналитического мониторинга ХР и ОСЧВ является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта). Внедрение концепции CALS приводит к существенной экономии ресурсов и сокращению сроков работ, что вызывает на мировом рынке наукоемких технологий переход многих разработчиков на стандарты CALS.

Основные разделы диссертации выполнялись в рамках следующих проектов:

- гранта РФФИ № 16-07-00823 от 3 февраля 2016 года (2016-2018 гг.) «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности»;
- договора Евразийской экономической комиссии №Н-16/98 от 7 ноября 2014 года «Исследование международного опыта государств-членов Таможенного союза и Единого экономического пространства, регулирующих выпуск химических веществ ...»;
- государственных контрактов Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники...» № 02.513.12.3072 «Разработка методов получения высокочистых кислот и окислителей ...» и № 02.513.12.3073 от 7 августа 2009 года «Разработка методов получения высокочистых неорганических кислот с контролируемым содержанием взвешенных частиц»;
- государственных контрактов Министерства промышленности и торговли РФ №16.1СА. 12.8003 (ФЦП «Разработка импортозамещающих материалов и малотоннажной химии для вооружения, военной и специальной техники...»), № 16208.4442018.13.013 от 30 мая 2017 года (по Государственной программе РФ: «Развитие оборонно-промышленного комплекса» шифр НИР «Поверхность-2», тема НИР засекречена), № 14411.9990019.13.075 от 31.07.2014 «Разработка рекомендаций по развитию малотоннажной химии для обеспечения высокотехнологичных отраслей промышленности особо чистыми веществами и химреактивами»;
- государственных контрактов Федерального космического агентства (Госкорпорация «Роскосмос») по Федеральной целевой программе «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011-2020 годы» № 177-К239/15/174 от 27 июля 2015 года «Разработка промышленной технологии получения аммония азотнокислого» (2015-2017 гг.) и № 187-Л106/16/286 от 5 декабря 2016 года «Разработка технологии получения высокочистых оксида гафния и оксида циркония».

Степень разработанности темы исследования рассматривается по следующим направлениям: ХР и ОСЧВ; автоматизированные системы разработки и управления химико-технологическими производствами; CALS-технологии.

Основные вопросы теории и практики химии ОСЧВ рассмотрены в трудах ученых ИХВВ РАН (Девярых Г.Г., Чурбанова М.Ф. и др.), ИОНХ РАН (Кулова Н.Н., Севастьянова В.Г., Федорова В.А. и др.), ФГУП «ИРЕА» (Аллахвердова Г.Р., Блюма Г.З., Голуба А.Е., Гринберга Е.Е., Ефремова А.А., Иванова М.Я., Рябенко Е.А., Сокола В.А., Факеева А.А., Шалумова Б.З. и др.), а также и других отечественных ученых (Грибова Б.Г., Карпова Ю.А. и др.).

Создание автоматизированных систем разработки и управление технологическими производствами связано с именами следующих советских и российских ученых: В.В. Авсеев, С.М. Айзин, Т.Н. Гартман, М.Б. Глебов, Л.С. Гордеев, И.Н. Дорохов, А.Ф. Егоров, В.В. Кафаров, Э.М. Кольцова, В.Ф. Корнюшко, В.В. Макаров, В.В. Меньшиков, Н.В. Меньшутина, В.П. Мешалкин, В.Н. Писаренко, Е.В. Писаренко, В.Л. Перов, Т.В. Савицкая, А.Э. Софиев, В.А. Фалин, М.Ю. Фенина и др.

Разработка и внедрение в России информационных CALS-технологий проводятся в основном для оборонной промышленности и отражено в публикациях следующих специалистов: А.Г. Кабанова, А.Н. Давыдова, М.В. Овсянникова, В.В. Барабанова, С.И. Роткова, Е.В. Судова, П.С. Шильникова, В.И. Дмитрова и др. В химии работы по CALS-технологиям связаны с именами следующих ученых ФГУП «ИРЕА» и АО Научный центр «Малотоннажная химия»: Афанасьев А.Н., Бессарабов А.М., Глушко А.Н., Демьянюк А.Ю., Жданович О.А., Заколодина Т.В., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л., Поляков А.В., Пономаренко А.Н., Санду Р.А., Степанова Т.И.

Цель работы.

Состоит в разработке на основе информационных CALS-технологий автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества для промышленного производства ассортимента органических растворителей и

неорганических кислот ХР и ОСЧВ. При выполнении работы решаются следующие **задачи**:

1. Разработка методологии принятия решений для управления промышленным производством химических реактивов и веществ особой чистоты по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов.

2. Разработка структуры, алгоритмического и программного обеспечения автоматизированных систем аналитического мониторинга для протокола применения «Технические условия» (ТУ) на ХР и ОСЧВ.

3. Разработка автоматизированной базы данных современных методов анализа и аналитического оборудования для определения показателей качества ХР и ОСЧВ.

4. Разработка автоматизированных КМК-систем:

- аналитического мониторинга для ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты, выпускаемых на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» (427 марок);
- аналитического и экологического мониторинга для ассортимента марок четыреххлористого углерода (9 марок);
- аналитического мониторинга для ассортимента неорганических кислот особой чистоты (18 марок).

Объект исследования.

Химические реактивы и особо чистые вещества (ассортимент органических растворителей и неорганических кислот), характеризующиеся специфическими для данной области исследования показателями качества, которые рассматриваются во взаимосвязи с квалификацией анализируемых веществ и областью применения.

Предмет исследования.

Автоматизированные системы компьютерного менеджмента качества ХР и ОСЧВ, разрабатываемые в процессе исследования на основе информационных CALS-технологий.

Научная новизна.

Проанализированы системные взаимосвязи показателей качества рассматриваемых нами ХР и ОСЧВ с областями применения, а также с основными российскими и зарубежными квалификациями этого объекта исследований.

На примере научно-производственного комплекса, включающего Научный центр «Малотоннажная химия» и промышленное предприятие АО «ЭКОС-1», сформулированы основные цели и задачи аналитического мониторинга в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества».

Разработана методология принятия решений для управления промышленным производством химических реактивов и веществ особой чистоты по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов (на примере производственного комплекса АО «ЭКОС-1»).

Разработана методология и математические модели для расчета основных режимных характеристик ректификационной очистки (флегмовое число, процент предгона от объема загрузки) в зависимости от концентрации лимитирующей примеси в исходном сырье (примесь воды в изопропиловом спирте особой чистоты, примесь 1,2-дихлорэтана в четыреххлористом углероде химической чистоты для экстракции из водных сред).

В рамках типовой структуры «Технические условия» разработана архитектура автоматизированной системы компьютерного менеджмента качества ХР и ОСЧВ в следующих информационных сечениях: анализируемое вещество; показатели качества; методы анализа; аналитическое оборудование. Разработана структура показателей качества по 4-м информационным кластерам: основное вещество, катионы металлов, анионы, взвешенные частицы.

Разработана структура и алгоритмическое обеспечение автоматизированной базы данных по методам анализа и аналитическому оборудованию, используемых в технологии получения химических реактивов и особо чистых веществ.

Структура информации по каждому прибору включает в себя описание важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю (химику-аналитику) для выбора аналитического оборудования. Проанализированы программные и технические средства автоматизированных систем управления аналитическими приборами.

Для компьютерного менеджмента качества 16 классов органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты (427 марок) разработана архитектура автоматизированной системы аналитического мониторинга. Проанализирована взаимосвязь показателей качества с соответствующими областями применения.

Разработана архитектура КМК-системы ассортимента четыреххлористого углерода (ЧХУ) реактивной квалификации и особой чистоты (9 марок). В рамках КМК-системы проанализирована возможность определения с помощью ЧХУ «хч для ЭВС» нефтепродуктов в сточных и природных водах. Для автоматизированного экологического мониторинга нефтепродуктов в рамках КМК-системы проведены дополнительные экспериментальные исследования методами ГЖХ, ИК и ЯМР. Выявлена и применена в КМК-системе линейная зависимость лимитирующей в ЧХУ примеси 1,2-дихлорэтана от концентрации нефтепродуктов.

На основе карт технического уровня предложена структура автоматизированных баз данных по выпускаемым на АО «ЭКОС-1» неорганическим кислотам особой чистоты (18 марок). Разработана архитектура автоматизированной системы для компьютерного менеджмента качества неорганических кислот особой чистоты с использованием современных методов анализа и аналитического оборудования.

Все полученные научные результаты представляют новизну и соответствуют мировому уровню.

Теоретическая значимость.

Результаты работы являются составным элементом дальнейшего развития

теории и практики применения автоматизированных CALS-систем компьютерного менеджмента качества в наиболее перспективных секторах науки и техники.

Заложенные в ходе разработки методологические основы позволят создать автоматизированные КМК-системы аналитического мониторинга для других классов материалов (синтетические лекарственные материалы, геосинтетические материалы, противогололедные материалы и др.).

Полученные в работе методологические и теоретические обобщения позволяют оперативно разрабатывать технические условия на ХР и ОСЧВ, а также снизить влияние «человеческого фактора» при оценке результатов аналитического мониторинга.

Теоретические подходы систематизации и автоматизации компьютерного менеджмента качества ХР и ОСЧВ могут быть использованы для процесса обучения студентов в области аналитической химии, химии особо чистых веществ, автоматизированных систем управления, информационных технологий, экологического мониторинга и др.

Практическая значимость.

Разработан типовой автоматизированный CALS-проект на технические условия для объекта исследований ХР и ОСЧВ.

Разработан программный комплекс и заполнена автоматизированная база данных по современным методам анализа и аналитическому оборудованию, используемому в технологии получения ХР и ОСЧВ.

На базе информационных CALS-технологий разработаны 3 программных комплекса компьютерного менеджмента качества для автоматизированного аналитического мониторинга органических растворителей, неорганических кислот и ассортимента марок ЧХУ реактивной квалификации и особой чистоты.

По результатам автоматизированного аналитического мониторинга осуществляется на АО «ЭКОС-1» производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей (89 наименований, 427 марок) и

неорганических кислот (5 наименований, 33 марки) реактивной квалификации и особой чистоты.

По результатам автоматизированного экологического мониторинга ЧХУ компания «Нефтехимавтоматика-СПб» (С.-Петербург) в паспортах на концентратомеры серии «АН» указывает, выпускаемый нами ЧХУ «хч для ЭВС», как экстрагент для определения нефтепродуктов в сточных и природных водах.

С помощью созданных автоматизированных КМК-систем разработано более 100 методик и технических условий на органические растворители и неорганические кислоты реактивной квалификации и особой чистоты для нужд промышленного комплекса АО «ЭКОС-1» и АО Научный центр «Малотоннажная химия».

Программные модули автоматизированных CALS-систем вошли в отчетную документацию по Государственным контрактам Российского фонда фундаментальных исследований, Евразийской экономической комиссии, Минобрнауки России, Минпромторга России и Государственной корпорации «Роскосмос».

Методология и методы диссертационного исследования.

В работе используется методология структурного и системного анализа, а также компьютерного менеджмента качества. При создании автоматизированных программных комплексов применялось проблемно-ориентированное программирование на основе CALS-технологий по программе PDM STEP Suite Enterprise Edition (PSS-EE), на которую нами приобретена лицензия (APL-3451631-01). Для заполнения информационных баз данных используются самые современные аналитические методы и аналитические приборы в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества». В рамках типовой структуры «Технические условия» используется методология компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ в основных информационных сечениях.

Положения выносимые на защиту.

1. Разработанная методология принятия решений и математические модели для управления промышленным производством химических реактивов и особо чистых веществ по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов.

2. Разработанная архитектура, алгоритмическое и программное обеспечение автоматизированных систем аналитического мониторинга для протокола применения «Технические условия» на ХР и ОСЧВ.

3. Разработанная автоматизированная база данных современных методов анализа и аналитического оборудования для определения показателей качества химических реактивов и особо чистых веществ.

4. Разработанная автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга для ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты, выпускаемых на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1».

5. Разработанная автоматизированная КМК-система аналитического и экологического мониторинга для ассортимента марок четыреххлористого углерода.

6. Разработанная автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга для ассортимента неорганических кислот особой чистоты, выпускаемых на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1».

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность научных и практических результатов, приведенных в диссертации, связана с применением современных аналитических методов измерения и сертифицированных аналитических приборов, использованием наиболее перспективной системы компьютерной поддержки (CALS-технология), методов структурного и системного анализа, а также реализацией результатов работы. Теория базируется на анализе и обобщении литературных и экспериментальных данных в области химии и технологии ХР и ОСЧВ.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих журналах: «Chemical Engineering Transactions», «Известия МГТУ «МАМИ», «Ремонт, восстановление, модернизация», «Вестник технологического университета», «Нефтепереработка и нефтехимия», «Промышленные АСУ и контроллеры», «Все материалы. Энциклопедический справочник», «Вестник Саратовского государственного технического университета», сборниках научных трудов «Успехи в химии и химической технологии». Материалы докладывались и обсуждались на конгрессах, симпозиумах и конференциях: 12th International Chemical and Biological Engineering Conference – CHEMPOR-2014 (Porto, Portugal, 2014); 20, 23th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA-2012, 2018 (Prague, Czech Republic, 2012, 2018); 16 th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES'2013 (Rhodes, Greece, 2013); XIX, XX Mendeleev congress on general and applied chemistry (Volgograd, 2011; Ekaterinburg, Russia, 2016); 14, 15, 16-я конференция «Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (Н. Новгород, 2011; 2015, 2018); 24-30-я Международная научная конференция «Математические методы в технике и технологиях» (ММТТ 24-30), (Пенза, 2011; Волгоград, 2012; Н.Новгород, 2013; Тамбов, 2014; Саратов, 2015; С.-Петербург, 2016; Минск, 2017); VI–XII United Congress of Chemical Technology of Youth «УСЧТ 2011-2017» (Москва, 2011 - 2017); 25, 26, 28, 29-ая Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (РЕАКТИВ-2011; 2012, 2014, 2015, 2016), (Уфа, 2011; Минск, 2012; Уфа, 2014; Новосибирск, 2015; Уфа, 2016); IV Молодежная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии» (Москва, 2011); XIV Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2012» (Тула, 2012); Седьмая международная конференция «Управление развитием крупномасштабных систем», MLSD'2013 (Москва, 2013); 2-й Симпозиум «Новые высококачественные материалы» (Н.-Новгород, 2013); XII - XIV Международная научная конференция

«Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2012-2014); 17-й всероссийский симпозиум «Стратегическое планирование и развитие предприятий» (Москва, 2016); Российско-Швейцарский семинар «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей» (Москва, 2016).

Личный вклад автора.

Автором, совместно с научным руководителем поставлены цели и задачи, выбраны объекты и методы исследований. Автором: разработана структура и алгоритмическое обеспечение автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества; разработана процедура принятия решений для управления технологическим производством по результатам анализа исходного сырья и полупродуктов; освоены самые современные методы анализа и приборы; проведены все необходимые экспериментальные исследования и интерпретация полученных результатов; разработаны более 100 ТУ на ХР и ОСЧВ, выпускаемые АО «ЭКОС-1». Результаты экспериментальных исследований, описание аналитических методов и характеристик аналитических приборов занесены в информационные базы автоматизированных систем компьютерного менеджмента качества.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.13.06: п. 2 «Автоматизация контроля и испытаний»; п. 3 «Методология, научные основы и формализованные методы построения автоматизированных систем управления производствами (АСУП)»; п. 9 «Методы эффективной организации и ведения специализированного информационного и программного обеспечения АСУП, включая базы и банки данных»; п. 11 «Методы модификации и эксплуатации обеспечивающих подсистем АСУП, включающие задачи управления качеством»; п. 20 «Разработка автоматизированных систем научных исследований».

Публикация результатов исследования.

По теме диссертации опубликовано 55 печатных работ, из них 17 статей (10 в журналах, рекомендуемых ВАК), 2 публикации в базе Scopus; 38 тезисов докладов на международных конференциях. Общий объем опубликованных работ – 14,2 печатных листа.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка литературы (160 наименований) и приложения, включающего акты внедрения результатов работы. Диссертация изложена на 152 страницах, включая 45 рисунков и 19 таблиц.

Глава 1 Основные элементы автоматизации аналитического мониторинга химических реактивов и особо чистых веществ

В создаваемой нами автоматизированной системе аналитического мониторинга область применения ХР и ОСЧВ диктует следующие кластеры характеристик: номенклатура и предельно допустимое содержание примесей; максимально допустимое содержание контролируемых примесей; физико-химические свойства целевых продуктов. Все эти параметры находятся в соответствующих разделах создаваемой системы компьютерного менеджмента качества [1]. Для оптимального выбора рассматриваемых данных характеристик необходимо проанализировать и систематизировать основные качественные характеристики в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества».

В настоящее время отсутствует общая классификация ХР по чистоте. На практике «химически чистым считают вещество наивысшей возможной степени очистки при данном уровне развития науки и техники» [2]. «Существующая в РФ квалификация химических реактивов базируется на положении о присвоении реактивам квалификации, принятом в СССР» [3], в том числе на требованиях ГОСТ 13867-68 «Продукты химические. Обозначение чистоты» [4]. В соответствии с ГОСТ 13867-68, по степени чистоты ХР и ОСЧВ делят на 3 группы: I – ОСЧВ; II – ХР; III – технические продукты [4].

Ниже в табличной форме приведены обозначения чистоты продуктов в соответствии с ГОСТ 13867-68.

Таблица 1.1 Обозначения чистоты продуктов в соответствии с ГОСТ 13867-68

Группа	Под-группа	Маркировка по уровню чистоты		Обозначение в цвете на потребительской упаковке или этикетке
		Полное	Сокращённое	
I	1	Особо чистый	ос. ч.	Жёлтая
II	2	Чистый для анализа	ч. д. а.	Синяя

	3	Чистый	ч.	Зелёная
	4	Химически чистый	х. ч.	Красная
III	5	Сырой	сырой	---
	6	Технический	техн.	---
	7	Очищенный	оч.	Серая

Марка особо чистых веществ обозначается буквами «осч» и следующими двумя цифрами: 1-я это количество примесей, 2-я это со знаком минус сумма содержания примесей [5]. Количество контролируемых примесей может быть любым, но некоторые кислоты, соли и биологические реактивы имеют более 20 анализируемых характеристик [6]. Следует отметить, что применяемые в других странах системы стандартизации и квалификации ХР и ОСЧВ имеет существенные отличия [7].

1.1 Аналитический мониторинг в научно-производственном кластере для выпуска материалов реактивной квалификации и особой чистоты

Основным российским производителем химических реактивов и особо чистых веществ является наш завод АО «ЭКОС-1». Мы производим более четырехсот химических продуктов: органические растворители, кислоты, химические реактивы всех квалификаций, реагенты для промышленной водоподготовки, текстильно-вспомогательные вещества, препараты для профессионального клининга, прачечных и химчисток.

Основой АО «ЭКОС-1» является производственный комплекс (рис. 1.1) в городе Старая Купавна (Московская область). На заводе организован непрерывный лабораторный контроль от поставки сырья до отгрузки готовой продукции. Парк оборудования в лабораториях физико-химического и спектрального анализа используется для автоматизации рутинных операций при различных видах исследований, что позволяет минимизировать влияние человеческого фактора на результат исследования и оптимизировать сроки выполнения анализа.



Рис. 1.1 Производственная площадка АО «ЭКОС-1»
(Старая Купавна, Московская область)

Аналитический отдел ПАО научный центр "Малотоннажная химия" совместно с аналитической службой АО «ЭКОС-1» (рис. 1.2) осуществляет: разработку общих подходов к анализу реактивов и высокочистых веществ, выявление методов анализа основных групп примесей, разработку оптимальных алгоритмов анализа реактивов и высокочистых веществ, сырья и полупродуктов.

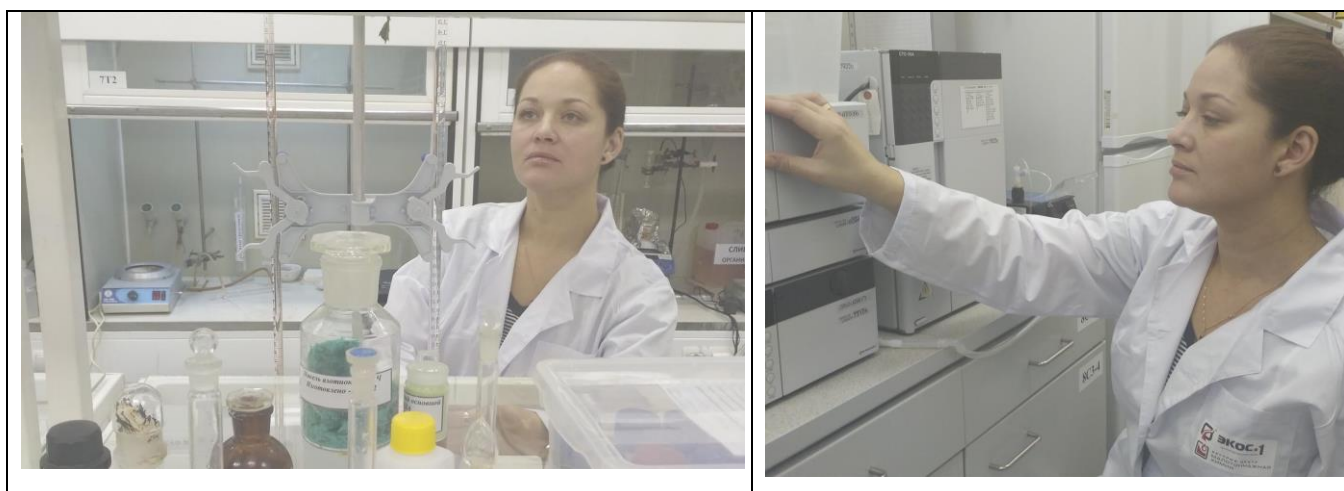


Рис. 1.2 Лабораторно-аналитический комплекс ПАО Научный центр
«Малотоннажная химия» и АО «ЭКОС-1»

Аналитические лаборатории производственного комплекса соответствуют требованиям технической компетенции МИ 2427-2016 (с изм. № 1) «Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация. Оценка состояний измерений в испытательных, измерительных лабораториях и лабораториях производственного и аналитического контроля» (рис. 1.3). Система менеджмента качества АО «ЭКОС-1» соответствует требованиям ГОСТ ISO 9001-2011 (ISO 9001:2008).



Рис. 1.3 Свидетельство Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии о состоянии измерений в лаборатории АО «ЭКОС-1»

За почти 30 лет мы создали развитую производственную инфраструктуру и систему логистики. «Экос-1» поставляет продукцию по всей России и на экспорт. Наша дилерская сеть представлена в 14 городах России. По результатам нашей работы предоставляются поэтапные отчеты, аналитические методики, разрабатываются технические условия и регламенты производства. Основные достижения исследователей публикуются в научных изданиях и защищаются патентами.

1.2 Анализ автоматизированных систем аналитического мониторинга

Как уже отмечалось в актуальности данной работы промышленное производство химических реактивов и особо чистых веществ характеризуется существенным ростом требований к качеству продукции. В то же время существенно увеличилось число параметров, определяющих качество продукта, и выросли требования к методам анализа ОСЧВ. Решение этих задач возможно только с применением КМК-систем [8].

КМК-система (так же как и LIMS - Laboratory Information Management System) является составной частью АСУ Предприятия и предназначена для автоматизации управления, обработки и хранения информации о работе аналитической лаборатории [9]. Она позволяет: улучшить аналитический контроль качества продукции; гарантирует оперативное предоставление корректной лабораторной информации и интегрированных данных в диспетчерские системы и системы планирования ресурсов предприятия; повышает эффективность использования ресурсов лаборатории (персонала, приборов, и реагентов); сокращает время выполнения аналитических исследований, автоматизируя расчет методик измерения, формирование отчетности и составление документов о качестве [10].

В настоящее время в Российской Федерации LIMS -системы не получили еще широкого распространения, и не приобрели для потенциальных потребителей статуса мощного класса самостоятельных продуктов, как например MES-системы, SCADA-системы или системы бухгалтерского учета. Однако в развитых странах LIMS-системы применяются очень активно [11]. Причем LIMS рассматриваются не просто как средство облегчения лабораторного рутинного труда, но и как основа обновления и пересмотра структуры деятельности современных предприятий. Тенденция развития наукоемкого производства и состояние нормативной базы во многих отраслях (пищевая промышленность, фармацевтика, малотоннажная химия и др.) такова, что полноценное и точное ее исполнение будет практически затруднено без применения LIMS-систем [12].

Рассмотрим основные функциональные возможности предоставляемые

LIMS аналитическим лабораториям [13, 14]: отслеживать и сообщать о невыполненных заказах по образцам/методам; регистрировать запросы на работы; получать и записывать аналитические данные; планировать работы; отслеживать качество всех аналитических работ; утверждать аналитические данные для клиентского выпуска; печатать аналитические таблицы; печатать и записывать аналитические отчеты и счета; защищать доступ к любым данным; отслеживать и локализовать записи для образцов; отслеживать и сообщать о любых проверках качества в лаборатории; осуществлять управление лабораторией по направлениям финансовой и производственной статистики, а также клиентской информации.

В диссертации Жданович О.А. [15] проведены комплексные исследования для создания системы мониторинга качества ОСЧВ. Выделены внешние и внутренние факторы, оказывающие влияние при создании системы (рис. 1.4).

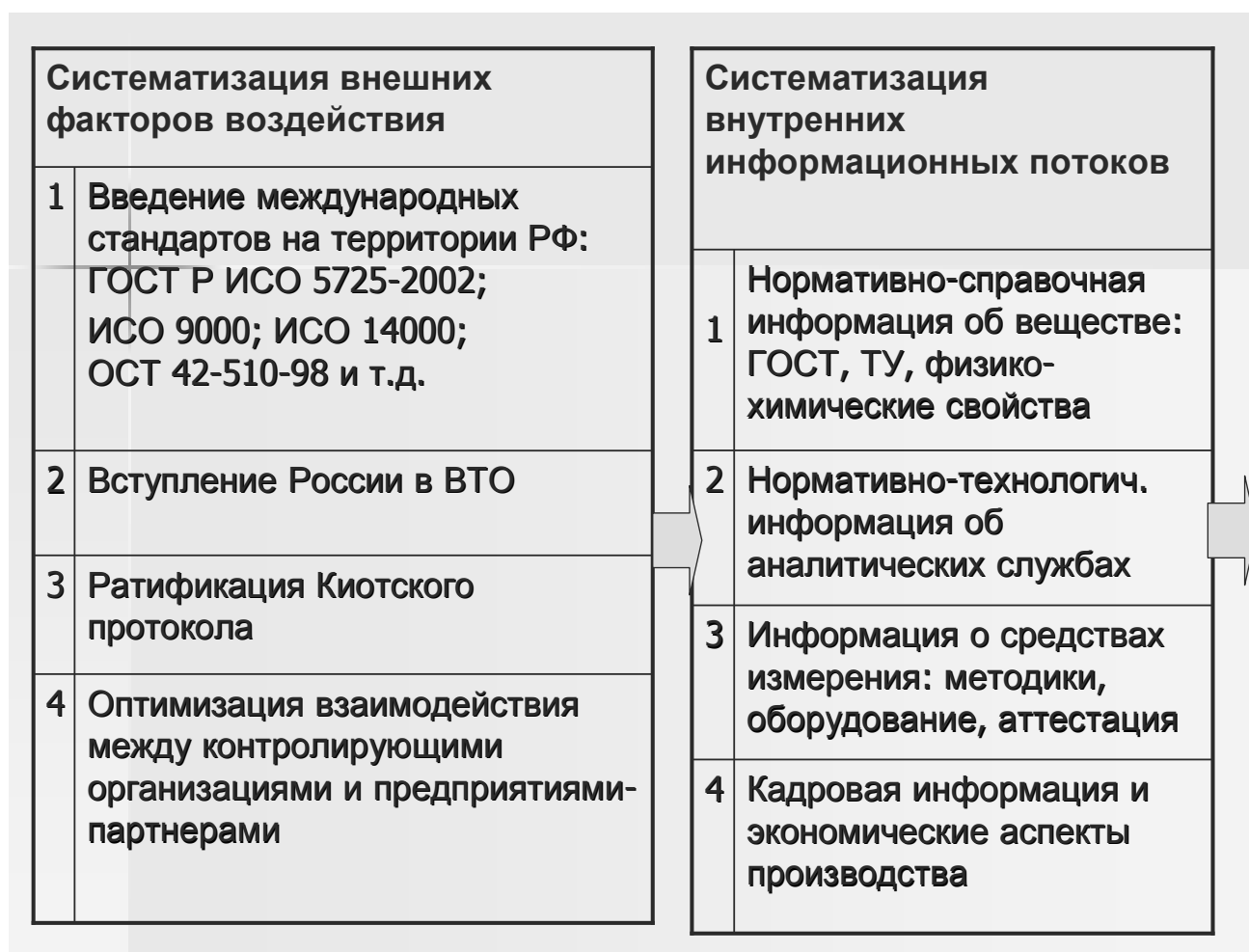


Рис. 1.4 Основные факторы, оказывающие влияние на создание КМК-систем

В настоящее время вопрос создания системы менеджмента качества и соответствия GMP (Good Manufacturing Practice) для производителей лекарственных средств является одним из первостепенных, что связано с рядом законодательных актов, запрещающих с 2007 года работу предприятий, производящих лекарственные препараты (включая реактивы для фармацевтической промышленности) без соответствующего документа, подтверждающего соответствие GMP [15].

На АО «ЭКОС-1» LIMS-система (КМК-система) используется не только для решения задач на уровне предприятия, как полноправный элемент АСУП (автоматизированная система управления предприятием), но также для управления технологическим производством (АСУТП - автоматизированная система управления технологическими процессами) (рис. 1.5).

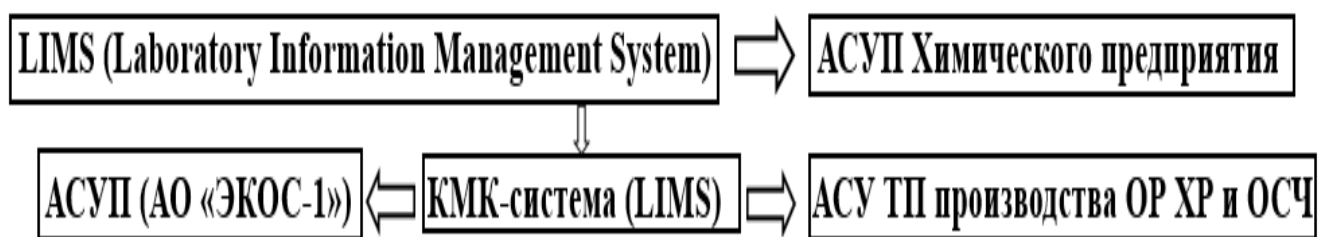


Рис. 1. 5 Управление производством на основании аналитического мониторинга

Управление производством базируется на аналитическом мониторинге исходного сырья и полупродуктов основной технологической цепочки. Рассмотрим основные примеры этих задач управления на нашем производственном комплексе АО «ЭКОС-1».

1.3 Управление промышленным производством химических реактивов и особо чистых веществ по результатам аналитического мониторинга

Нами предложены два функциональных блока для управления промышленным производством на АО «ЭКОС-1» по результатам лабораторных исследований (рис. 1.6):



Рис. 1.6 Блок схема управления производством АО «ЭКОС-1» на основе КМК-системы органических растворителей различных квалификаций

1. Управление по результатам анализа сырья согласно паспорта поставщика и действующей нормативной документации, принятой в АО «ЭКОС-1».
2. Управление по результатам анализа полупродуктов в процессе производства химических реактивов и материалов особой чистоты.

По первому варианту управления «по результатам анализа сырья» нами предложены и используются в разрабатываемой КМК-системе на АО «ЭКОС-1» три условных перехода процедуры принятия решения:

1.1. Если в результате лабораторного анализа поступившего сырья (например, технической квалификации) полученные показатели качества будут не соответствовать «Паспорту поставщика», то согласно «Договора» данное сырье

возвращается поставщику. Хотя нередко этот вариант решения принимается по какому-то лимитирующему показателю. Одним из наиболее часто применяемых показателей качества является «внешний вид». Например, если в «Паспорте поставщика» указан показатель «бесцветная, прозрачная жидкость», а фактически мы имеем мутную и опалесцентную жидкость, то сырье сразу же возвращается поставщику.

1.2. Если в результате анализа сырья показатели качества будут существенно выше характеристик «Паспорта поставщика» и нормативной документации АО «ЭКОС-1», то данное сырье поступает на склад для получения в дальнейшем продуктов более высокой квалификации.

1.3. Если в результате лабораторного анализа поступившего сырья полученные показатели качества соответствуют паспорту поставщика и нормативной документации АО «ЭКОС-1», то возникает ситуация, при которой изменение некоторых показателей качества сырья может существенно повлиять на режимные характеристики технологических процессов (например, ректификации).

Управление основным процессом очистки – ректификацией осуществляется по 2-м режимным характеристикам: флегмовое число и процент предгона от объема загрузки (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Технологические режимы ректификационной очистки изопропилового спирта различных квалификаций

Квалификация изопропилового спирта	Флегмовое число	Объем предгона, л	% предгона от объема загрузки
чистый	4	90	7,5
химически чистый	8	170	14,0
ХЧ без хлора и серы	8	300	25,0
особой чистоты	15	200	17,0

В качестве примера (табл. 1.3) приведены режимные характеристики ректификационной очистки в технологии получения изопропилового спирта различных квалификаций. Как видно из таблицы флегмовое число варьируется от 4 (изопропиловый спирт, чистый) до 15 (особой чистоты). Процент предгона меняется от 7,5 % (изопропиловый спирт, чистый) до 25 (химически чистый без хлора и серы).

Управление ректификацией по результатам лабораторного анализа сырья рассматриваем на примере изопропилового спирта особой чистоты. Лимитирующей примесью в сырье является массовая доля воды. В таблице 3.2 приведены режимные характеристики процесса ректификационной очистки в зависимости от массовой доли воды в исходном сырье.

Таблица 1.3 – Технологические режимы ректификационной очистки изопропилового спирта особой чистоты в зависимости от сырья

Массовая доля воды в сырье, %	Флегмовое число	Объем предгона, л	% предгона от объема загрузки
0,1	2	50	4,2
0,12	5	70	5,8
0,15	8	90	7,5

Из таблицы 1.3 видно, что при изменении массовой доли примеси от 0,1 % до 0,15 % (что соответствует «Паспорту поставщика») флегмовое число ректификационной очистки меняется от 2 до 8, а процент предгона варьируется от 4,2 % до 7,5 %. Это говорит о том, что лабораторный анализ может существенно снизить ресурсо-энергетические затраты и позволить спрогнозировать оптимальный технологический режим.

Приведенные в таблице 1.3 зависимости флегмового числа и процента предгона от концентрации примеси воды были аппроксимированы аналитически линейным уравнением (рис. 1.7).

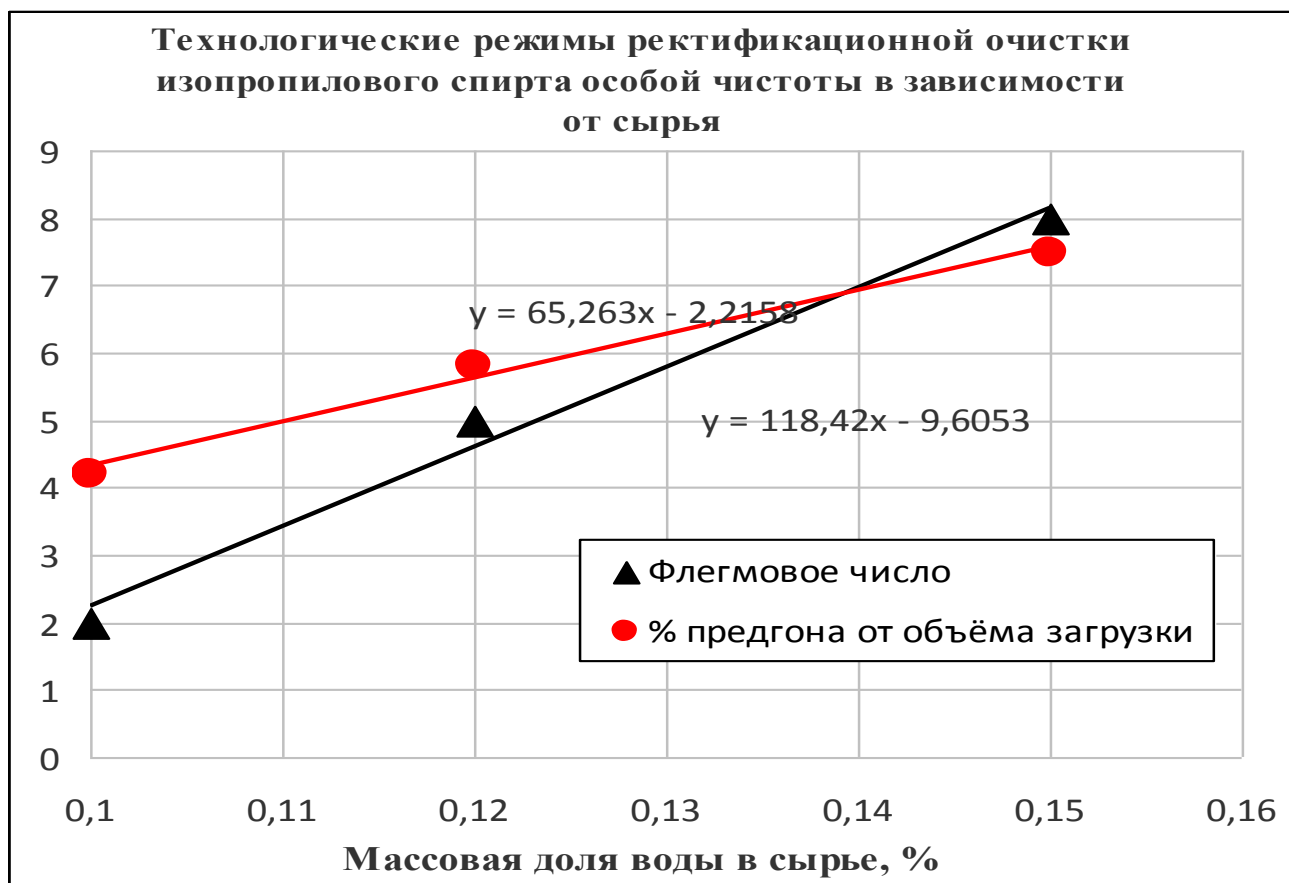


Рис. 1.7 Моделирование зависимости флегмового числа и процента предгона от концентрации примеси воды

В результате обработки по методу наименьших квадратов получены линейные модели флегмового числа (F) и процента предгона (P) от концентрации примеси воды (X₁):

$$F = 118,42 \cdot X_1 - 9,605 \quad (1.1)$$

$$P = 65,26 \cdot X_1 - 2,216 \quad (1.2)$$

В производственной практике АО «ЭКОС-1» используются целые значения флегмового числа. Поэтому после сырьевого анализа примеси воды в изопропиловом спирте рассчитывается флегмовое число ректификационной очистки (F_r) по следующей модели:

$$F_r = |118,42 \cdot X_1 - 9,605| + 1 \quad (1.3)$$

Было проведено сравнение экспериментальных режимных характеристик с параметрами, полученными по математическим моделям (табл. 1.4). Анализ показал, что относительная ошибка определения флегмового числа по модели

(1.1) колеблется от 2 до 12 %. Относительная ошибка при расчете процента предгона по модели (1.2) находится в интервале от 0,9 до 3,1 %.

Таблица 1.4 – Экспериментальный и расчетные режимы ректификационной очистки изопропилового спирта особой чистоты в зависимости от сырья

X_1	$F_{\text{эксп.}}$	$F_{\text{расч.}}$	$\Delta F, \%$	$P_{\text{эксп.}}$	$P_{\text{расч.}}$	$\Delta P, \%$
0,1	2	2,24	-12,0	4,2	4,31	-2,6
0,12	5	4,61	7,8	5,8	5,62	3,1
0,15	8	8,16	-2,0	7,5	7,57	-0,9

Еще одним примером управления является анализ сырья при ректификационной очистке четыреххлористого углерода «химически чистый для экстракции из водных сред». Лимитирующей примесью в данном случае является массовая доля 1,2- дихлорэтана в исходном сырье (табл. 1.5).

Таблица 1.5 – Технологические режимы ректификационной очистки четыреххлористого углерода «ХЧ для ЭВС» в зависимости от сырья

Массовая доля 1,2-дихлорэтана в сырье, %	Флегмовое число	Объем предгона, л	% предгона от объема загрузки
0,12	2	50	8,1
0,17	3	50	8,1
0,23	5	70	11,3
0,28	8	90	14,5
0,33	8	90	14,5
0,41	12	110	17,7
0,54	15	200	32,3

Из таблицы 1.5 видно, что при изменении массовой доли примеси от 0,12 % до 0,54 % флегмовое число ректификационной очистки меняется от 2 до 15, а процент предгона варьируется от 8,1 % до 32,3 %. Это говорит о существенном влиянии лабораторного анализа сырья на технологический режим.

Приведенные в таблице 1.5 зависимости флегмового числа и процента предгона от концентрации примеси 1,2-дихлорэтана были аппроксимированы аналитически линейным уравнением (рис. 1.8).

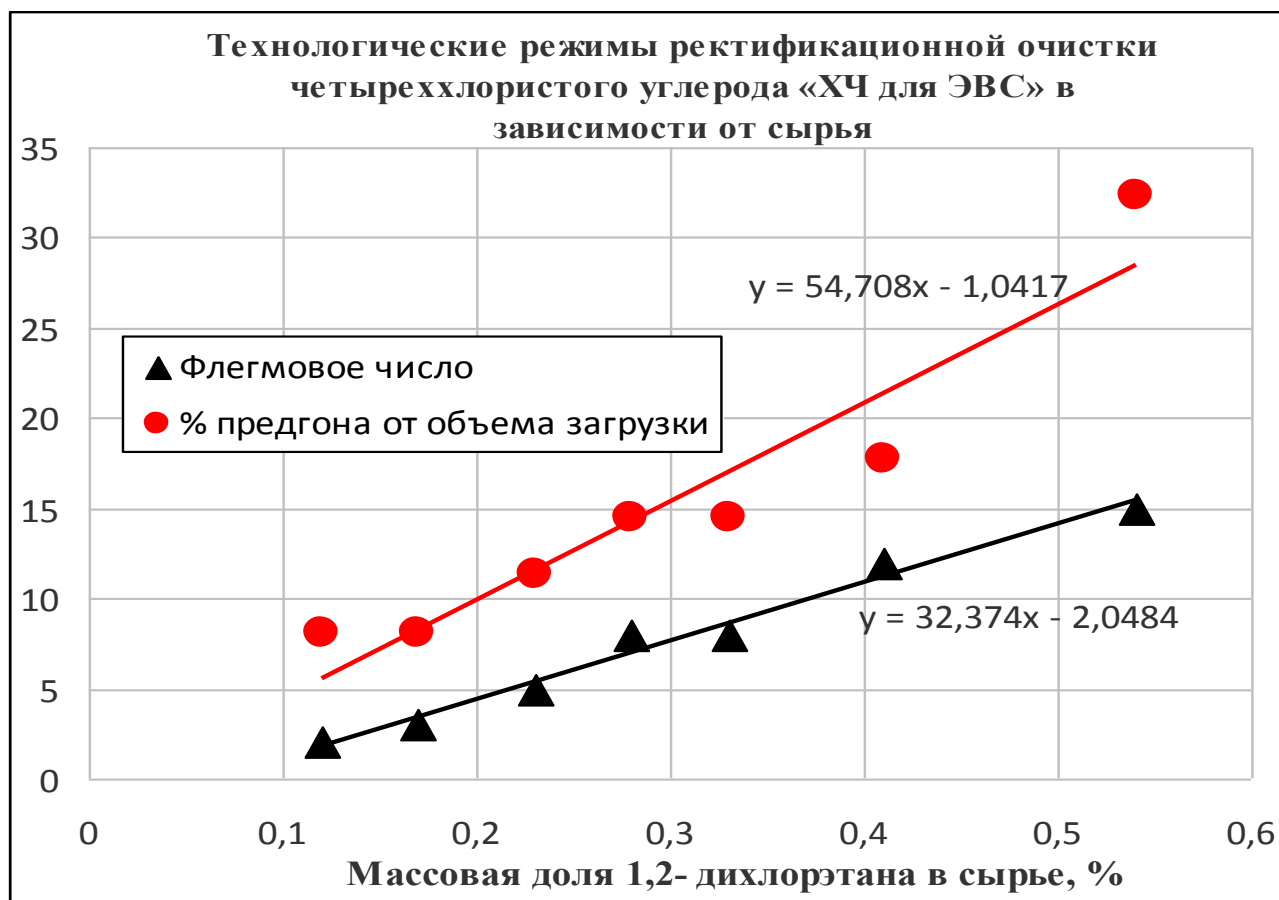


Рис. 1.8 Моделирование зависимости флегмового числа и процента предгона от концентрации примеси 1,2- дихлорэтана

В результате обработки по методу наименьших квадратов получены линейные модели флегмового числа (F) и процента предгона (P) от концентрации примеси 1,2- дихлорэтана (X_2):

$$F = 32,37 \cdot X_2 - 2,048 \quad (1.4)$$

$$P = 54,71 \cdot X_2 - 1,042 \quad (1.5)$$

В производственной практике АО «ЭКОС-1» используются целые значения флегмового числа. Поэтому после сырьевого анализа примеси воды в изопропиловом спирте рассчитывается флегмовое число ректификационной очистки (F_r) по следующей модели:

$$F_r = |32,37 \cdot X_2 - 2,048| + 1 \quad (1.6)$$

Для процесса ректификационной очистки четыреххлористого углерода «ХЧ для ЭВС» было проведено сравнение экспериментальных режимных характеристик с параметрами, полученными по математическим моделям (табл. 1.6). Анализ показал, что относительная ошибка определения флегмового числа по модели (1.4) колеблется от 2,9 до 15,3 %. Относительная ошибка при расчете процента предгона по модели (1.5) находится в интервале от 1,9 до 31,8 %.

Таблица 1.6 – Экспериментальные и расчетные режимы ректификационной очистки четыреххлористого углерода «ХЧ для ЭВС» в зависимости от сырья

X_2	$F_{\text{эксп.}}$	$F_{\text{расч.}}$	$\Delta F, \%$	$P_{\text{эксп.}}$	$P_{\text{расч.}}$	$\Delta P, \%$
0,12	2	1,83	8,5	8,1	5,52	31,8
0,17	3	3,46	-15,3	8,1	8,26	-1,9
0,23	5	5,40	-8,0	11,3	11,54	-2,1
0,28	8	7,02	12,2	14,5	14,27	1,5
0,33	8	8,63	-7,8	14,5	17,01	-17,3
0,41	12	11,22	6,5	17,7	21,38	-20,8
0,54	15	15,43	-2,9	32,3	28,50	11,7

По второму варианту управления «по результатам анализа полупродуктов» нами предложен и используются в КМК-системе на АО «ЭКОС-1» еще один условный переход процедуры принятия решения. Так как многие производства органических растворителей включают в себя несколько стадий глубокой очистки, то в технологические регламенты нами заложен лабораторный анализ

показателей качества после каждой стадии с последующим управляющим решением:

- анализируемое вещество соответствует показателям качества целевого продукта, расфасовывается в потребительскую тару и направляются на склад готовой продукции;

- анализируемое вещество не соответствует показателям качества и направляется на доочистку;

В качестве примера рассмотрим на АО «ЭКОС-1» объединенное производство двух классов органических растворителей: алифатических углеводородов и петролейных эфиров реактивной квалификации. В разработанную гибкую технологию (разработчики к.т.н. Трохин В.Е., н.с. Казаков А.А. и др.) входят три выпускающих модуля очистки: предварительной ректификация, точная ректификация и финишная ректификация. [16].

После проведения предварительной ректификации производится аналитический мониторинг проб предгона и основных товарных фракций, по результатам которого принимается управляющее решение о квалификации указанных продуктов. Фракции с содержанием целевого углеводорода (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) не менее 95% масс. направляются на установку точной ректификации, а предгон и остальные фракции по показателям качества – на соответствующие петролейные эфиры. Если они проходят квалификацию как товарный продукт, то расфасовываются в потребительскую тару и направляются на склад [16].

После проведения процесса точной ректификации производится анализ проб предгона и основных товарных фракций, по результатам которого принимается решение о квалификации указанных продуктов. Фракции с содержанием целевого углеводорода (пентана, гексана, гептана, нонана, изооктана, декана) не менее 95% масс. направляются на установку точной ректификации, а предгон и остальные фракции по показателям качества – на соответствующие петролейные эфиры. Если они проходят квалификацию как товарный продукт, то расфасовываются и направляются на склад готовой

продукции [16]. Все эти управляющие воздействия должны приниматься на основе информации обработанной в системе компьютерного менеджмента качества.

1.4 Компьютерная поддержка автоматизированной системы аналитического мониторинга на основе CALS-технологии

В работе Жданович О.А. [15] был проведен «маркетинговый анализ существующих коммерческих программных продуктов (рис. 1.9), созданных для управления информацией в аналитической лаборатории (LIMS-системы). Оценка эффективности внедрения LIMS-систем проводилась по следующим основным критериям: затраты на приобретение лицензий, затраты на разработку, внедрение и сопровождение системы. В случае использования готовой системы затраты на разработку представляют собой затраты на доработку до требуемого уровня функциональности» [15] с применением элементов экспертных систем [17].



Рис. 1.9 Маркетинговый анализ этапов организации аналитического мониторинга качества ХР и ОСЧВ

«По всем критериям (рис. 1.9) были отмечены существенные недостатки: высокая стоимость исходных программных продуктов; значительные затраты на доработку системы и обучение персонала; слабая адаптированность системы к специфике технологии химических реактивов и особо чистых веществ, а также отсутствие базы нормативно-технической и справочно-методической документации» [15].

Поэтому нами было решено разрабатывать собственную автоматизированную «систему аналитического мониторинга на основе наиболее перспективной системы компьютерной поддержки CALS-технологии (Continuous Acquisition and Life cycle Support — непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта)» [15]. «По данным западных аналитиков, применение CALS-технологий позволяет экономить десятки миллиардов долларов в год и сократить сроки проведения всех работ на 15–20%» [18].

Опыт развития систем компьютерной поддержки в России убедительно показывает, что наряду с необходимостью для промышленного производства аппаратурно-технологической поддержки все большее значение приобретает обеспечение необходимыми информационными ресурсами для дальнейшего развития. Эти пункты реализуемы только при наличии комплексного подхода к созданию и распространению информации и информационной поддержки на всех этапах жизненного цикла (ЖЦ) как производства, так и самой продукции. В настоящее время для решения данной проблемы все чаще применяется методология, базирующаяся на концепции CALS [19]. Процесс внедрения данных технологий способствует увеличению прибыли и экономии ресурсов за счет оптимизации планирования, постановки и контроля за выполнением задач разной сложности, а также внедрения электронного документооборота на различных стадиях производства. В связи с чем, эти технологии и отдельные их компоненты широко применяются в промышленности развитых стран.

Концепция CALS или ИПИ (информационная поддержка процессов жизненного цикла изделий) – это подход не только к производству, но и к

проектированию наукоёмкой и высокотехнологичной продукции с использованием компьютерной техники и информационных технологий на всех этапах жизненного цикла [20].

Зарождение и дальнейшее становление концепции CALS приходится на 80-е годы XX-го века в США [21]. Сначала эта разработка была представлена как система стандартов описания процессов на всех этапах жизненного цикла (рис. 1.10). Понятие «жизненный цикл» (ЖЦ) включает в себя следующие основные этапы: маркетинг; разработка и проектирование; вопросы материально-технического снабжения; подготовка и разработка технологических процессов; технологическое производство; вопросы контроля и испытания продукции; упаковка и хранение; реализация готовой продукции; монтаж оборудования и эксплуатация; техническое обслуживание оборудования; утилизация отходов.



Рис. 1.10 Схема системы информационной поддержки жизненного цикла изделия (ИПИ-CALS)

В рассматриваемой структуре (рис. 1.10) концепции ИПИ-CALS основными инвариантными понятиями являются: параллельный инжиниринг; интегрированная логистическая поддержка; управление конфигурацией, потоками работ, изменениями структур, ИИС, проектом и данными об изделии; электронный документооборот (+ЭЦП); анализ и реинжиниринг бизнес-процессов. Все вышеперечисленные понятия и внутрискруктурные процессы применимы на разных стадиях жизненного цикла изделия, таких как: изучение реализуемости; определение и анализа потребности готовой продукции; разработка и проектирование; определение требований; производство; эксплуатация и поддержка; утилизация.

Также, для улучшения качественных и количественных показателей на разных этапах ЖЦ изделия, необходимо внедрение интегрированной информационной среды (ИИС – ЕИП) с применением различных систем и программных комплексов (CAE/CAD/CAM, PDM, MRP/ERP, LSA/LSAR, WF, SADT и др.), соответствие заявленным стандартам и разделение на многопрофильные рабочие группы [22].

В НИЦ «CALS-технология» предложена структура CALS (рис. 1.11), в которой система управления данными об изделии (PDM) взаимодействует с «интегрированной системой управления предприятием (ERP), системой автоматизированного проектирования (CAD, CAM, CAPP) и системой интегрированной логистической поддержки (ИЛП)» [23].



Рис. 1.11 Схема взаимодействия между различными системами, составляющими CALS

PDM STEP Suite регламентирована стандартом ISO 10303 STEP и выполняет следующие функции: управление технологическими, конструкторскими и эксплуатационными данными; управление конфигурациями и корректировкой; управление данными о качестве; управление логистическими данными; управление проектами и взаимодействием потоков работ; обмен данными между участниками ЖЦ; взаимодействие с системами CAD/CAM/ERP; функции PDM STEP Suite; ведение справочников и классификаторов [24].

Выполнение основной функции PDM STEP Suite «Управление конструкторскими и технологическими данными» включает в себя: управление конструкторскими данными; представление структуры изделия (технологическая, конструкторская и др.), а также различных вариантов структуры изделия в сетевой или древовидной форме; формирование и сравнение подетального и полного состава; назначение элементам изделия или всему изделию соответствующих характеристик в основных используемых единицах измерения; установление связи между изделием и другими документами различных компьютерных форматов [25].

Концепция CALS применяется как для работы с электронным представлением информации, так и с формализованными информационными моделями, которые описывают продукт, технологии и регламенты его производства и методики применения. Согласно данной концепции, для экономии ресурсов, затрачиваемых на обработку всех необходимых информационных объектов, данные модели создаются, существуют и обрабатываются в интегрированной информационной среде.

Новый информационный объект добавляется в соответствующую информационную среду (уже существующую, или же новую, отличную от всех имеющихся) и не требует, как дублирования на последующих этапах, так и внесения в него каких-либо изменений в процессе обмена. При необходимости внесения изменений в объект, он рассматривается, как новая информационная единица и требует повторения вышеописанных операций.

При разработке и реализации интегрированной системы информационной поддержки ЖЦ учитывается ряд параметров. К ним относятся: сопоставление альтернатив для совершенствования бизнес-процессов; анализ текущего состояния среды, в которой реализуется жизненный цикл изделия и др.

Общая методика изменения бизнес-процессов при применении концепции CALS на предприятии включает в себя следующие этапы [26, 27]: подробное описание необходимости изменений и их поэтапное внесение; обучение и повышение квалификации работников; определение промежуточных целей и методик оценки результатов (определение метрик); планирование рабочих процессов; создание временных многофункциональных рабочих групп для параллельного решения актуальных задач.

Стоит отметить, что CALS-технологии также имеют ряд определённых недостатков. Например, «с увеличением сложности изделий и применением для их разработки современных компьютерных систем, значительно увеличивается объем данных об изделии; увеличение количества участников проекта по разработке изделия приводит к возникновению серьезных проблем при обмене информацией между ними» [28]. Также, увеличение информационных объемов способствует увеличению потребности в расширении каналов для обмена информационными ресурсами, увеличению информационных хранилищ и поддержанию их в стабильном состоянии, что приводит к росту затрат на внедрение новых технологий [26].

Несмотря на эти недостатки, сегодня «наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология и отечественная наукоемкая продукция, не имеющая современного компьютерного обеспечения ее жизненного цикла (CALS-технология) будет существенно отставать и экономически и качественно от аналогичной продукции, изготовленной на западе в системе новых электронных технологий» [29]. Кроме того, Российская Федерация является полноправным членом Международной организации по стандартизации (ИСО), вследствие чего вся используемая нормативная база должна соответствовать принятым международным соглашениям. Особенно

остро встала проблема контроля качества производимых ОСЧВ и ХР в свете вступления России во Всемирную торговую организацию (ВТО), одним из требований которого является унификация методов контроля продукции, а также введение комплекса стандартов по статистической обработке результатов исследований (ГОСТ Р ИСО 5725-2002) [30].

В России работы по CALS-технологиям проводятся в основном в оборонных отраслях промышленности [31]. Внедрение CALS в химической промышленности уже в течение 17 лет проводится практически сотрудниками ФГУП «ИРЕА» и ПАО Научный центр «Малотоннажная химия» [32, 33]. Эти работы проводились в двух основных направлениях: создание объектно- и проблемно-ориентированных систем CALS-систем [34].

Разработка проблемно-ориентированных систем проводилась кандидатами технических наук Жданович О.А. и Афанасьевым А.Н. В работе Афанасьева А.Н. [35] был создан протокол применения для исходных данных на проектирование. «В работе Жданович О.А. был создан протокол применения системы компьютерного менеджмента качества» [36] для аналитического мониторинга.

Основной класс работ был связан с объектно-ориентированными системами. Это разработка исходных данных на проектирование золь-гель технологии биохимического синтеза в работе Демьянюка А.Ю. [37], плазмохимический синтез наноматериалов в работе Пономаренко А.Н. [38], гибкая технология утилизации отходов фосфорной промышленности в работе Заколадиной Т.В. [39], и системы компьютерного менеджмента качества для аналитического и экологического мониторинга продуктов дорожной химии в работе Глушко А.Н. [40].

Следует отдельно отметить одну из последних принципиально новую проблемно-ориентированную диссертационную работу Степановой Т.И. [41]. Автором впервые разработка CALS-систем проводилась в самой современной программной среде PSS-EE. Были разработаны и внедрены типовые протоколы применения для такого вида нормативно-технической документации, как технологические регламенты. В нашей работе основное внимание уделяется

другому важнейшему виду нормативно-технической документации – техническим условиям [41, 42].

1.5 Автоматизированная система разработки технических условий для химических реактивов и особо чистых веществ

Технические условия (ТУ) являются основным видом документов на создаваемую продукцию [41]. Их разрабатывают на изделие, материалы и т.п.; на несколько конкретных изделий, материалов, веществ (групповые ТУ) [42]. Кроме того, технические условия составляются на многие конкретные марки и модели товаров. Типичными объектами выпуска по ТУ являются изделия, выпускаемые мелкими сериями, изделия сменяющегося ассортимента, изделия, осваиваемые промышленностью на основе новых рецептур или технологий. При этом, требования технических условий не должны противоречить требованиям технических регламентов [43].

Технические условия разрабатывают на конкретную продукцию (изделия) или группу продукции серийного (массового) производства, предназначенную для поставки (реализации) потребителю, в случае, если отсутствуют национальные, межгосударственные стандарты или стандарты отрасли вида технические условия, распространяющиеся на эту продукцию, а также при необходимости дополнения или ужесточения требований, установленных в этих стандартах. Технические условия также разрабатываются и на опытные партии (опытные образцы) новой (модернизированной) продукции при разработке и постановке этой продукции на промышленное производство в соответствии с требованиями ГОСТ Р 15.201.

В основу структуры автоматизированной системы аналитического мониторинга была положена типовая схема (протокол применения) для ТУ на ХР и ОСЧВ [44], а также межгосударственный стандарт [43].

Типовая структура баз данных включает в себя вводную часть и 8 основных информационных категорий (рис. 1.12): «технические требования (1); требования безопасности (2); требования охраны окружающей среды (3); правила приемки

(4); методы контроля (5); транспортирование и хранение (6); указания по эксплуатации (7); гарантии изготовителя (8)» [41]. В каждую категорию входит комплект соответствующей документации в электронном виде.

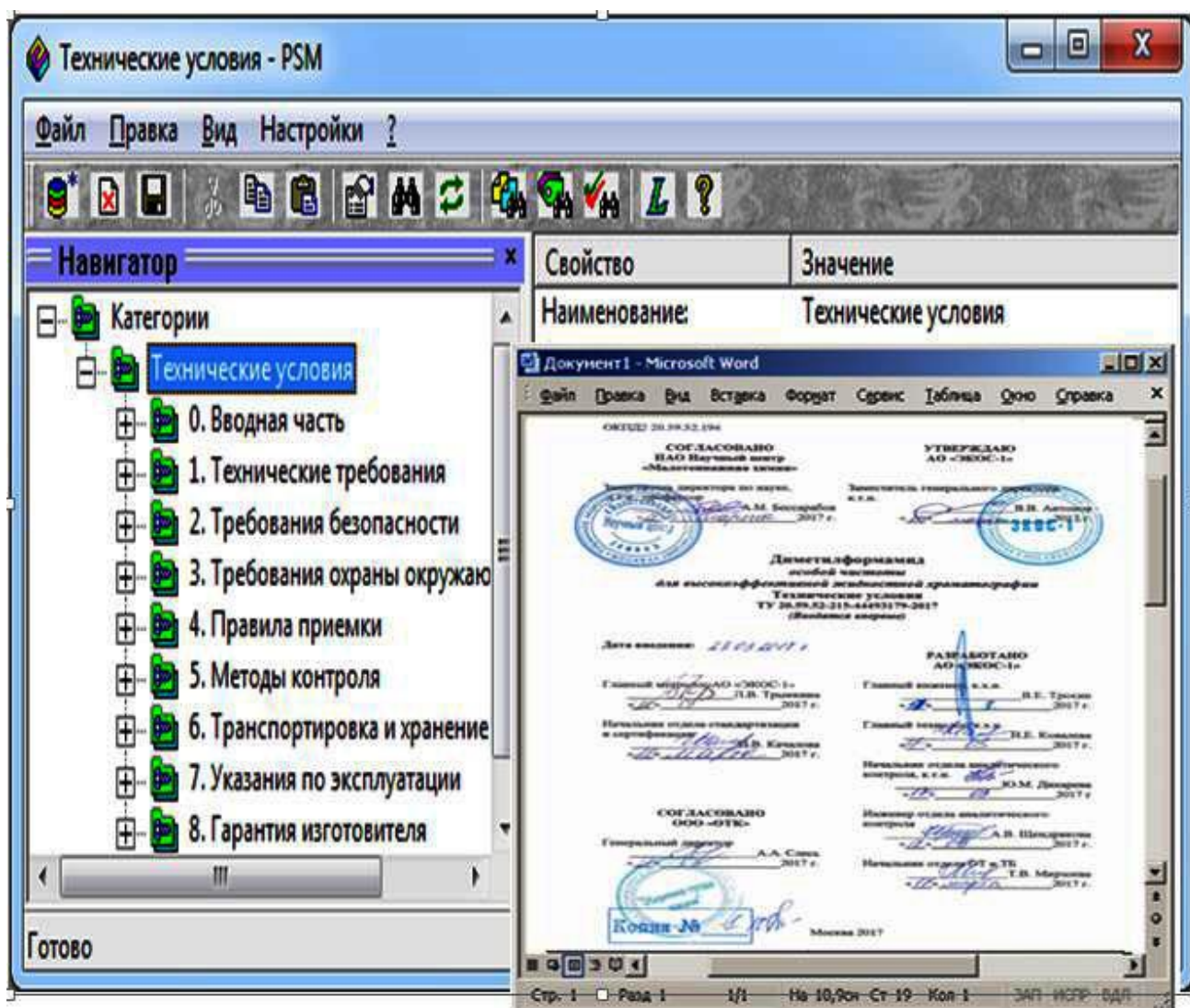


Рис. 1.12 Информационный CALS-проект ТУ на примере диметилформамида ОСЧ (титальный лист ТУ)

В CALS-проекте приведен титульный лист технических условий на диметилформамид особой чистоты для высокоэффективной жидкостной хроматографии (рис. 1.12-а).

Категория CALS-проекта «Вводная часть» (рис. 1.13) включает в себя область применения продукции, ее наименование и назначение, а также условия эксплуатации. Для CALS-проекта созданы типовые формы. Вводная часть начинается типовой формой: «Настоящие ТУ распространяются на», далее

наименование продукции, а вслед за этим в виде типовой формы «предназначенной для» идет описанием области применения.

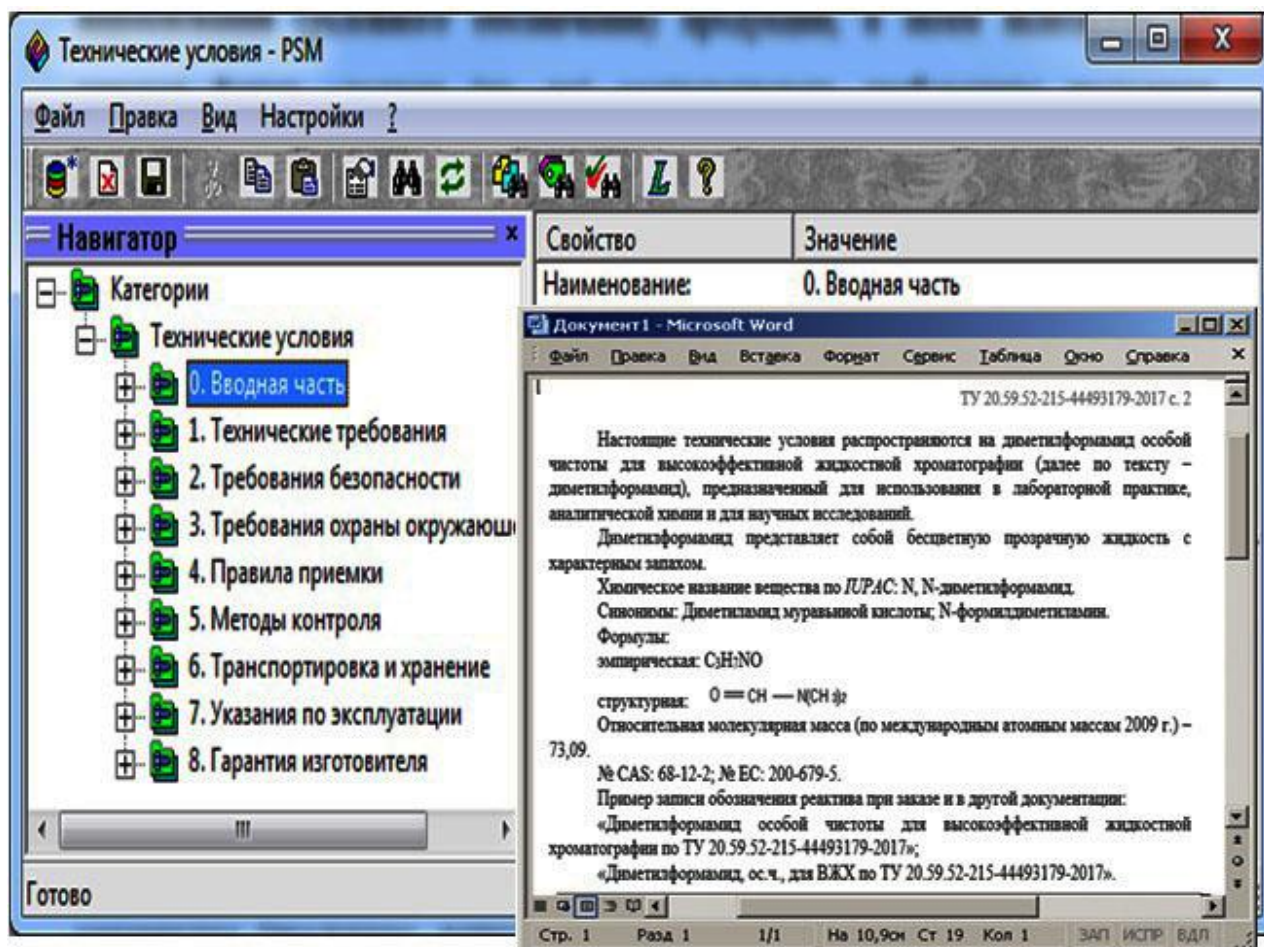


Рис. 1.13 Информационный CALS-проект ТУ на примере категории «Вводная часть»

В работе [42] приведено описание всех информационных категорий. «Категория № 1 CALS-проекта (Технические требования) состоит из следующих подкатегорий (рис. 1.13): основные параметры и характеристики (свойства), требования к сырью, материалам, покупным изделиям, комплектность, упаковка и маркировка» [42].

«В категории «Правила приемки» (рис. 1.14) указывают порядок контроля продукции, порядок и условия предъявления и приемки продукции органами технического контроля предприятия-изготовителя и потребителем (заказчиком), размер предъявляемых партий, необходимость и время выдержки продукции до начала приемки, сопроводительную предъявительскую документацию, а также

порядок оформления результатов приемки» [44].

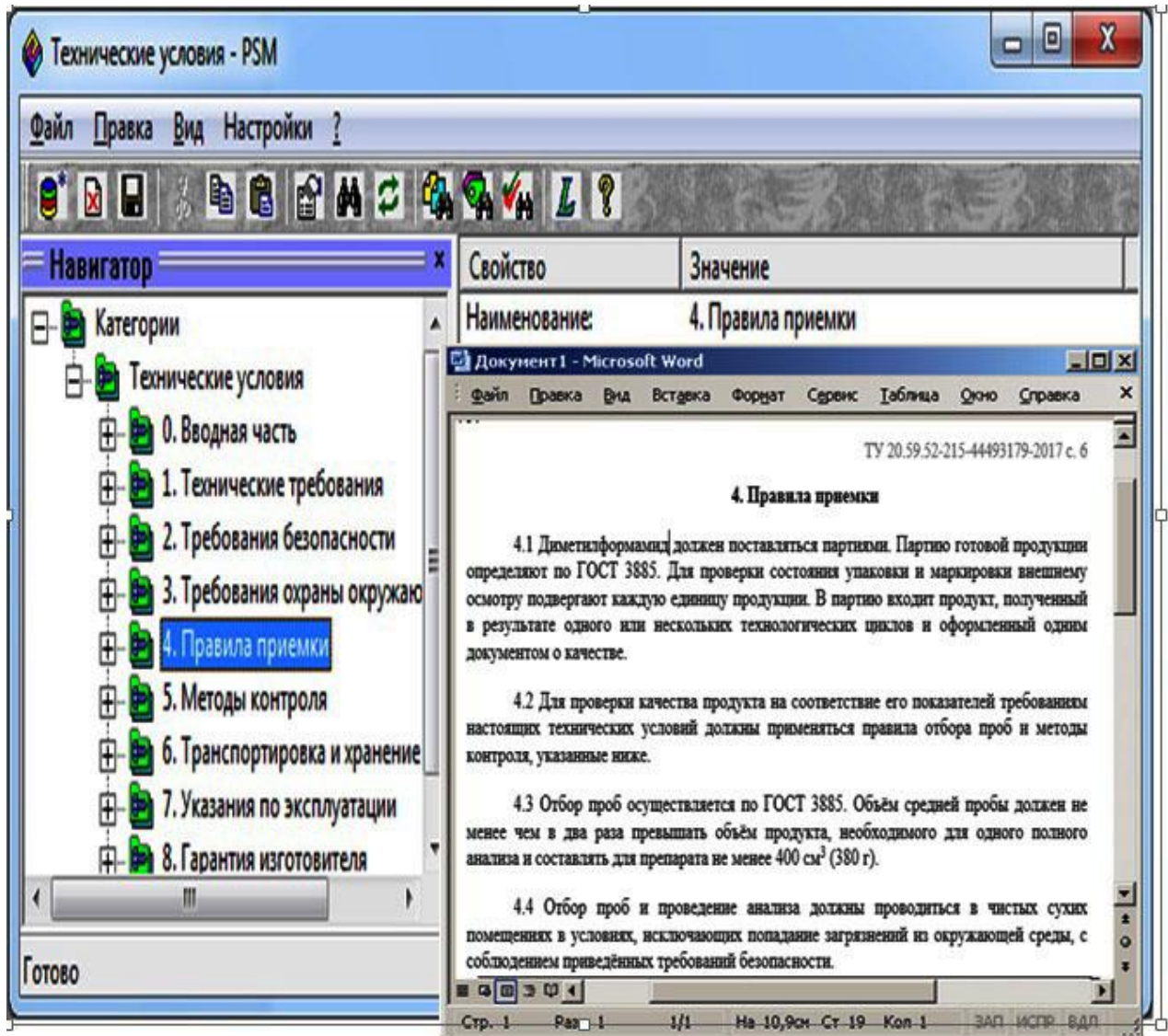


Рис. 1.14 Информационный CALS-проект ТУ на примере категории «Правила приемки».

«В категории CALS-проекта «Указания по эксплуатации» приводят указания по установке, монтажу и применению продукции на месте ее эксплуатации (применения); требования к условиям охлаждения с указанием, при необходимости, критериев и методов контроля; возможность работы в других средах; особые условия эксплуатации и др. В последней категории CALS-проекта «Гарантии изготовителя» (рис. 1.15) устанавливаются права и обязанности изготовителя по гарантиям в соответствии с действующим законодательством» [44].

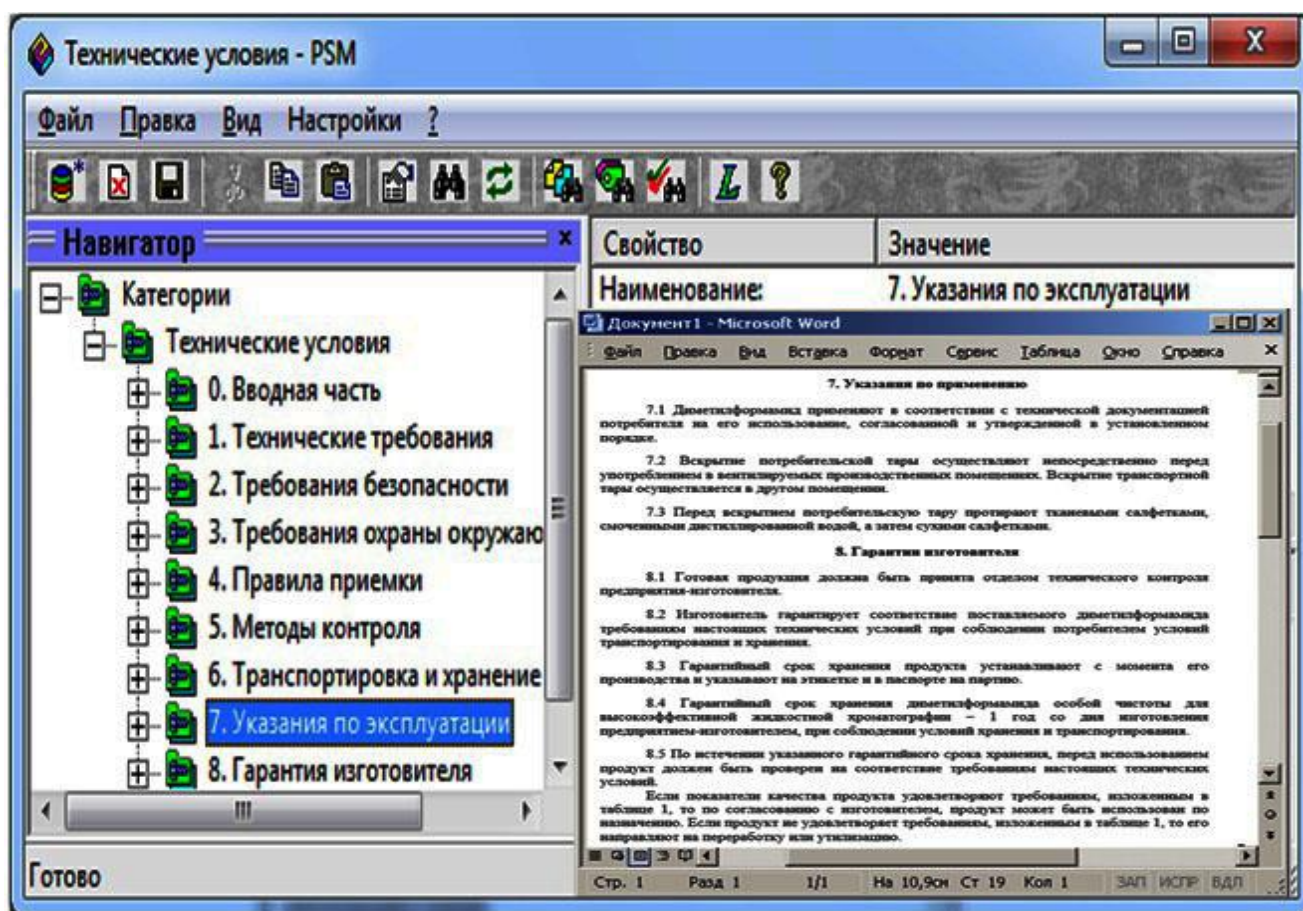


Рис. 1.15 Информационный CALS-проект ТУ на примере категорий «Указания по эксплуатации», «Гарантии изготовителя».

Для информационной поддержки 5-й категории технических условий (методы контроля) используется разработанная нами CALS-система компьютерного менеджмента качества (КМК-система) [46-50]. «Система осуществляет ввод, обработку и хранение информации об основных элементах аналитического мониторинга: перечень объектов для контроля (классификатор веществ); сведения об используемых аналитических методах (включая предварительные этапы – отбор пробы и подготовка ее к анализу); сведения об эксплуатации используемых приборов; метрологическое обеспечение работы; блок нормативно-технической документации» [50]. В рамках КМК-системы нами разработана автоматизированная база данных по методам анализа и аналитическому оборудованию [51].

Глава 2 Автоматизированная база данных по методам анализа и аналитическому оборудованию в технологии особо чистых веществ

Для информационного обеспечения системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и веществ особой чистоты была разработана автоматизированная база данных методов анализа и приборов, используемых в технологии особо чистых веществ (по максимальному уровню качества). Вся информация была структурирована нами по 4-м основным кластерам показателей качества: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы [51-53].

2.1 Подсистема базы данных «Определение основного вещества»

Методы определения основного вещества [54-55] в ОСЧВ: газовая хроматография [55], хромато-масс-спектрометрия [56-57] и высокоэффективная жидкостная хроматография рис (2.1) [57-58].



Рис. 2.1 Структура базы данных аналитических методов и приборов

Все эти 3 аналитических метода являются подкатегориями CALS-системы, по которым сгруппированы соответствующие им аналитические приборы (рис. 2.2). Приборы имеют дополнительную поисковую классификацию, связанную со страной и фирмой - производителями аналитического оборудования.

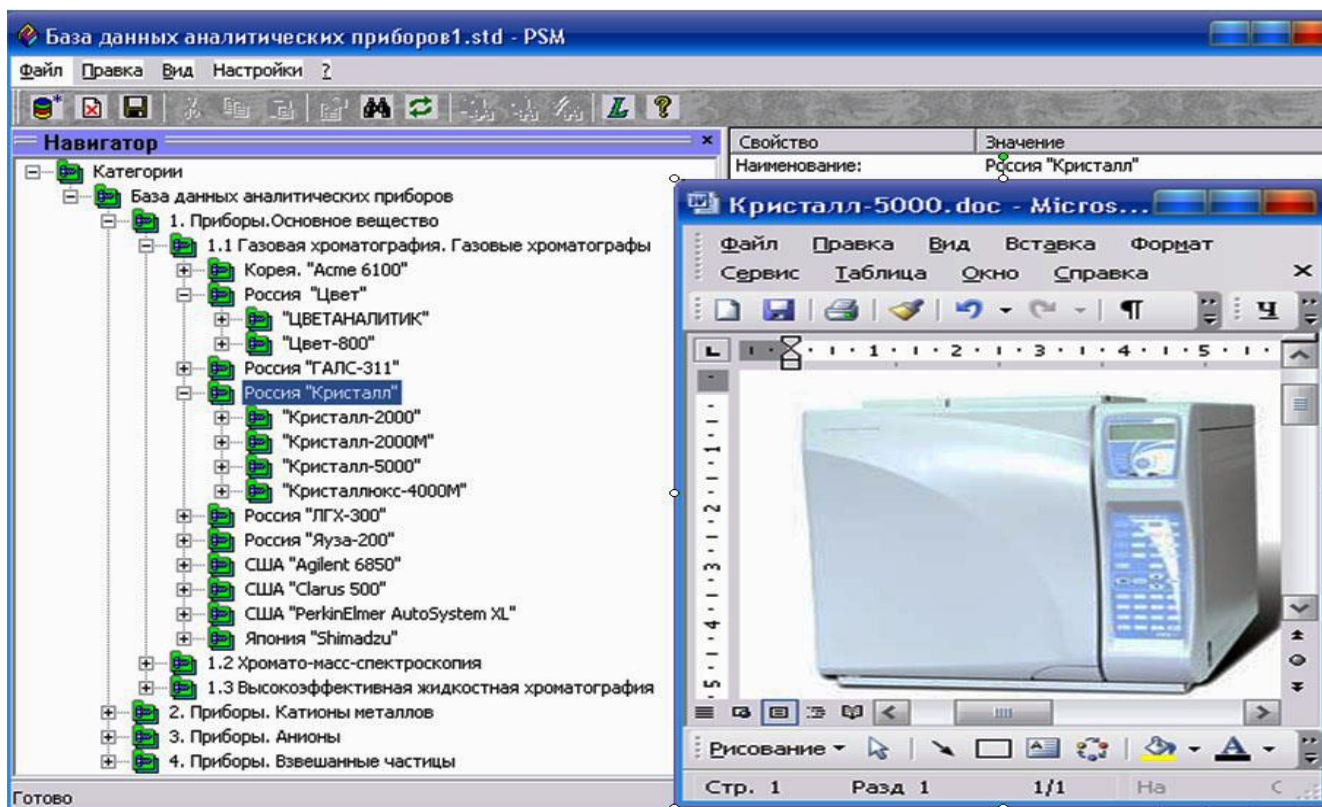


Рис. 2.2 CALS-система база данных аналитических приборов. Газовая хроматография: хроматограф «Кристалл-5000»

В приведенном на рис. 2.2 элементе CALS-проекте рассматривается определение основного вещества методом газовой хроматографии [59]. Из ассортимента газовых хроматографов приведен российских хроматограф «Кристалл-5000».

2.1.1 Газовая хроматография

«Газовая хроматография — разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ, протекающий через неподвижную фазу с большой поверхностью. В качестве подвижной фазы используют водород, гелий, азот, аргон, углекислый

газ. Газ-носитель не реагирует с неподвижной фазой и разделяемыми веществами. Различают газо-твёрдофазную и газо-жидкостную хроматографию. В первом случае неподвижной фазой является твёрдый носитель (силикагель, уголь, оксид алюминия), во втором — жидкость, нанесённая на поверхность инертного носителя. Разделение основано на различиях в летучести и растворимости (или адсорбируемости) компонентов разделяемой смеси» [60, 61].

Данный метод используют для анализа жидких и газообразных они должны удовлетворять требованиям: летучесть, термостабильность, инертность, лёгкость получения. Этим условиям удовлетворяют органические вещества, что позволяет газовую хроматографию использовать в качестве серийного метода [62].

Основными приборами являются газовые хроматографы. Все приборы в базе данных газовых хроматографов разбиты на подкатегории (рис. 2.3): «Страна производитель/Фирма».

The image shows a screenshot of a database application. On the left, a 'Навигатор' (Navigator) pane displays a tree structure of categories for gas chromatography, including 'Категории', 'Газовая хроматография', and 'Кристалл-5000'. The main area shows a table with columns for 'Детектор' (Detector), 'Предел детектирования' (Detection limit), and 'Температура' (Temperature). A diagram of a gas chromatograph is shown with numbered components (1-13) and a legend below it.

Детектор	Предел детектирования	Температура
ПИД	$2 \cdot 10^{-12}$ г/с по гептану	до 400°C
ПФД	$2 \cdot 10^{-12}$ г/с по гептану	до 300°C
ЭЗД		
ТИД		
ФИД		
ДТП		

Блок-схема газового хроматографа: 1-баллон с сжатым газом; 2-блок подготовки газа - носителя; 3-регулятор расхода газа; 4-измеритель расхода газа; 5-фильтр; 6-микрошприц для введения пробы; 7-испаритель; 8-хроматографическая колонка; 9-термостат; 10-детектор; 11-самописец; 12-интегратор; 13-цифропечатающее устройство.

Рис. 2.3 База данных аналитических приборов. Газовая хроматография:
а – блок-схема газового хроматографа; б - таблица типов детекторов

Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя предлагают

серии приборов: Япония (Shimadzu) - GC2010, GC2014; Россия (Цвет) - Цвет-800, «ЦВЕТАНАЛИТИК»; Россия (Кристалл) – Кристалл-2000, Кристалл-2000М, Кристаллюкс-4000М, Кристалл 5000. Все остальные производители выпускают единичные марки газовых хроматографов: Корея, Асме-6100; США, Agilent 6850; США, Clarus 500; США, PerkinElmer AutoSystem XL; Россия, ГАЛС-311; Россия, Яуза-200; Россия, ЛГХ-3000.

Для каждого газового хроматографа рассматриваются следующие основные узлы (рис.2.3-а): 1- баллон с «сжатым газом; 2 - блок подготовки газа - носителя; 3 - регулятор расхода газа; 4 - измеритель расхода газа; 5 - фильтр; 6 - микрошприц для введения пробы; 7 - испаритель; 8 - хроматографическая колонка; 9 - термостат; 10 - детектор; 11 - самописец; 12 - интегратор; 13 - цифрорпечатающее устройство» [62].

По каждому из рассматриваемых узлов в базу данных могут быть занесены дополнительные информационные подкатегории. Например, «для обнаружения изменений в составе газа, прошедшего через колонку, предназначен детектор. Он непрерывно измеряет концентрацию компонентов на выходе их из хроматографической колонки и преобразует концентрацию в электрический сигнал, который регистрируется самопишущим прибором» [64]. В CALS-систему занесены следующие основные типы детекторов (рис. 2.3): ДТП (детектор по теплопроводности), ПИД (пламенно-ионизационный детектор), ЭЗД (детектор электронного захвата), ТИД (термоионный детектор), ФИД (фотоионный детектор), ПФД (пламенно-фотометрический на фосфор или серу). Характеристики детекторов представлены в таблице (рис. 2.3-б), являющейся элементом CALS-проекта [63, 64, 65].

Все современные газовые хроматографы устанавливают одновременно до трех испарителей и четырех детекторов. Встроенная функция самодиагностики поддерживает постоянное сохранение характеристик оптимальной настройки и обеспечения качества измерений в соответствии с требованиями GLP/GMP для задач высокой сложности в нефтехимической, фармацевтической и химической промышленности, контроле пищевых продуктов и др. [66, 67].

2.1.2 Хромато-масс-спектрометрия

«Хромато-масс-спектрометрия – метод анализа смесей главным образом органических веществ и определения следовых количеств веществ в объеме жидкости. Метод основан на комбинации двух самостоятельных методов - хроматографии и масс-спектрометрии. С помощью первого осуществляют разделение смеси на компоненты, с помощью второго - идентификацию и определение строения вещества, количественный анализ. Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами («Хромасс»)» [68]. Все приборы в базе данных хромато-масс-спектрометров также разбиты по подкатегориям (рис. 2.4): «Страна производитель/Фирма».

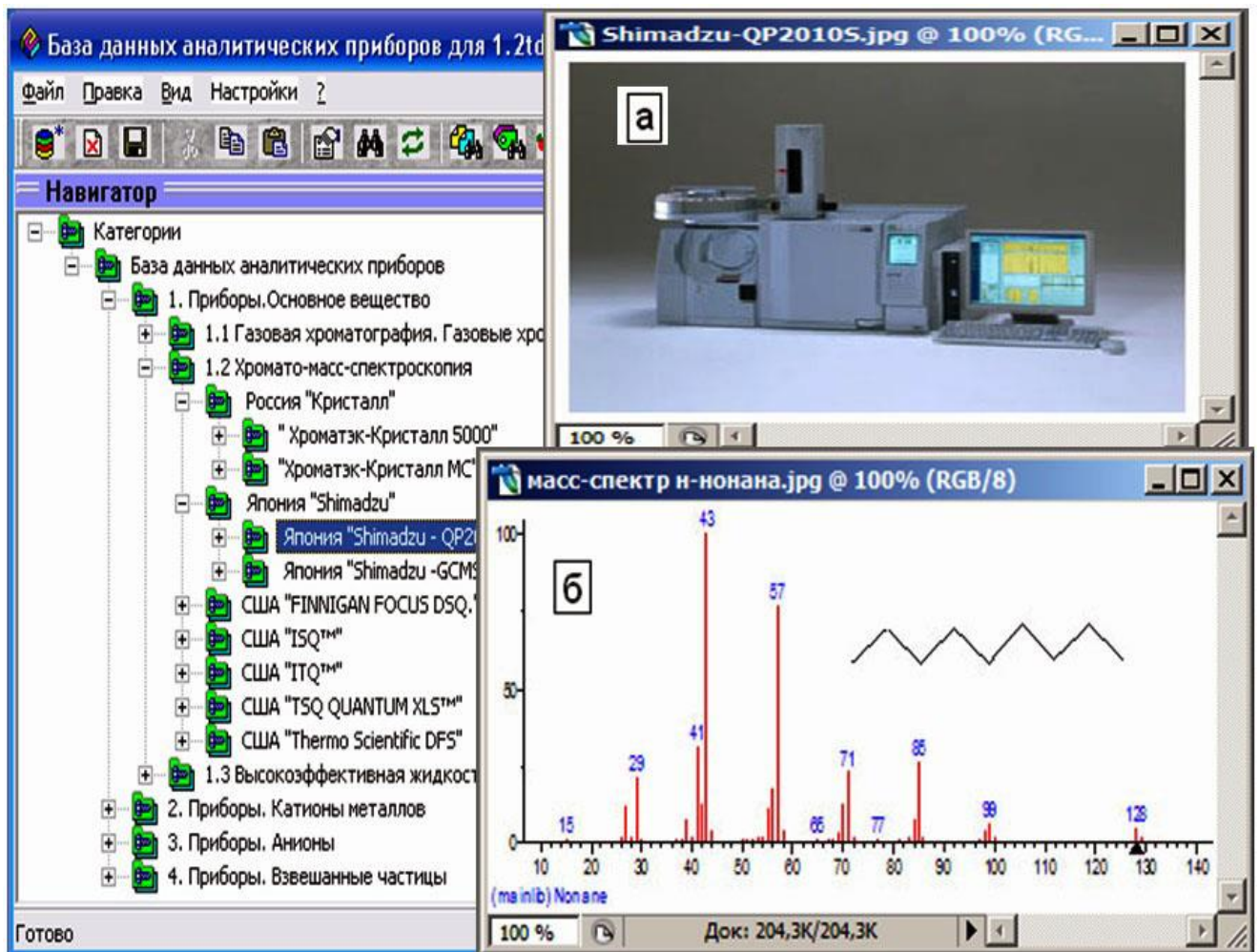


Рис. 2.4 CALS-система базы данных аналитических приборов. Хромато-масс-спектрометрия: а – Shimadzu-QP2010S; б - масс-спектр н-нонана

Из всей совокупности разработчиков только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – QP2010S (рис. 2.4-а), GCMS-QP2010; Россия (Кристалл) – Хроматэк-Кристалл 5000» в комплекте с масс-спектрометрическим детектором (МСД) DSQII, Хроматэк-Кристалл МС. Все остальные 5 из рассматриваемых основных приборов производятся в США различными фирмами: Thermo Scientific «DFS», TSQ QUANTUM XLS™, ITQ™, ISQ™, FINNIGAN FOCUS DSQ. В современных масс-спектрометрах, вместо квадрупольного анализатора используется компьютер, поэтому обработка хроматограмм и масс-спектров производится автоматически» [68].

Не все ХР и ОСВЧ можно разделить на компоненты при помощи газовой хроматографии для этого существует метод жидкостной хроматографии [67]. Комбинацию жидкостных хроматографов с масс-спектрометрами называют ЖХ/МС (LC/MS).

2.1.3 Высокоэффективная жидкостная хроматография

«Второй вариант хромато-масс-спектрометрии заключается в сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с масс-спектрометрией. Метод предназначен для анализа смесей труднолетучих, полярных веществ, не поддающихся анализу методом газо-жидкостной хроматографии» [68]. Из всей совокупности разработчиков приборов для ВЭЖХ, представленных в базе данных (рис. 2.5), только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – LCMS-2010, Jasco; Россия (Химавтоматика) – ЦветЯуза 01, ЦветЯуза 02, ЦветЯуза 03, Яуза-100; Все остальные 6 из рассматриваемых основных приборов производятся в России, США и Южной Корее различными фирмами: Россия (Люмекс) - ЛЮМАХРОМ; Россия (Цвет) - Цвет-4000; Россия (Милихром) - Милихром-5; Корея (YoungLinInstrument) - YL9100; США (PerkinElmer) - Turbo LC Plus; США (Agilent) - Agilent 1200 Series.

Отличительной особенностью ВЭЖХ от остальных методов жидкостной хроматографии является применение высокого давления при пропускании

подвижной фазы через колонку (<250 бар) и микрозернистого сорбента для разделения вещества в колонке длиной от 2 до 30 см. [69].

Блок-схема жидкостного хроматографа (рис. 2.5-а) содержит набор составных частей присутствующих в любой хроматографической системе. Процентное содержание компонентов рассчитывают, в зависимости от величины сигнала, определяют с помощью детектора [69]. Обработка данных осуществляется с помощью программного обеспечения «Мультихром» и персонального компьютера (7) (рис. 2.5-а).

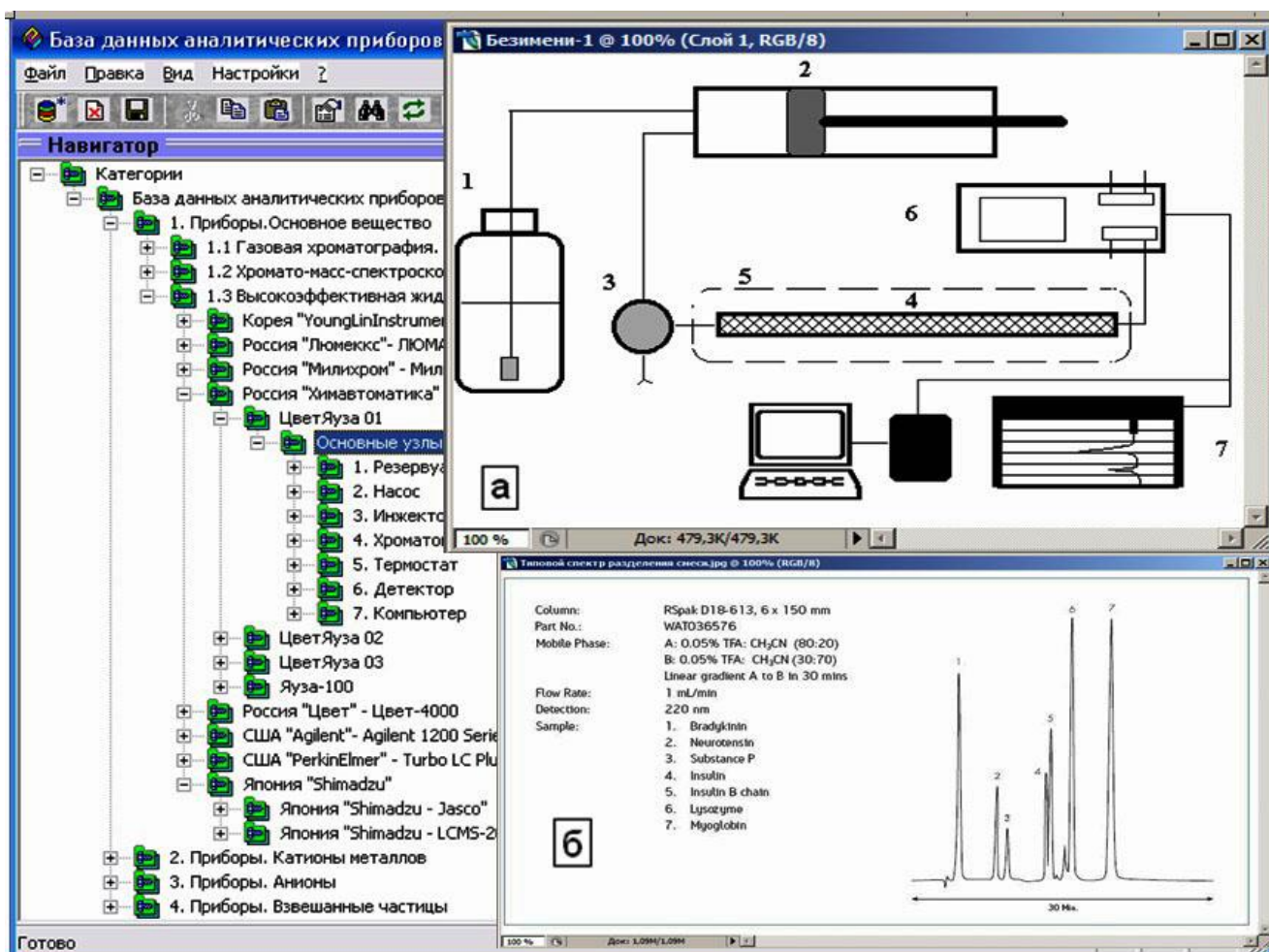


Рис. 2.5 CALS-система базы данных аналитических приборов. Высокоэффективная жидкостная хроматография: а - блок-схема жидкостного хроматографа; б – спектр разделения смеси

Программное обеспечение позволяет: управлять с клавиатуры компьютера хроматографом, детектором, насосом и дозатором, а также регистратором

информации; редактировать параметры измерения и обработки; проводить серийные анализы одновременно на нескольких длинах волн с параллельным отображением регистрируемых хроматограмм на экране дисплея и оперативным управлением с клавиатуры ходом эксперимента; проводить серийные анализы автоматическим изменением параметров, автоматически обрабатывать полученные результаты и оптимизировать их; детально просматривать все хроматограммы или отдельные их части в графическом и цифровом формате; выполнять специальную математическую обработку полученных данных, завершающуюся расчетом процентного состава смесей; вести на магнитных носителях библиотеку обработанных и необработанных хроматограмм; получать твердые копии графической и цифровой информации; иметь возможность альтернативных конфигураций окон, автоматический сдвиг хроматограммы при просмотре таблицы компонентов, стили печати и т. д.; выполнять тонкую настройку алгоритмов детектирования; применять метод расчета тест-колонок; осуществлять многоуровневую калибровку; выполнять расчет пиков по группам; проводить статистическую оценку воспроизводимости результатов анализов; автоматизировать работы по архивированию хроматограмм [70].

2.2 Подсистема базы данных «Определение катионов металлов»

В современной наукоемкой промышленности требуются особо чистые вещества с содержанием катионов металлов на уровне 10^{-6} - 10^{-8} % масс. Присутствие катионных примесей выше этого уровня приводит к снижению качества изделий для микроэлектроники, волоконной оптики и др.

Методы анализа микропримесей катионов металлов: атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП); атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС) и масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) (рис. 2.6). Эти данные методы представляют собой виды масс-спектрометрии, которые отличаются повышенной чувствительностью и определяют микропримеси металлов (а также некоторые неметаллы) до 10^{-10} % масс. [71, 72].

Масс-спектрометрия с источником ионов в виде индуктивно-связанной аргонной плазмы (МС-ИСП) признана наиболее универсальным методом анализа элементного и изотопного состава вещества. Данный метод нашел широкое применение в анализе ультраследовых конц. элементов, а также при анализе широкого диапазона концентраций катионов металлов, для анализа всего диапазона концентраций большинства элементов в самых разнообразных образцах (химия, экология, металлургия). Приборами этого метода анализа являются масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой (рис.2.6).



Рис. 2.6 База данных аналитических приборов. Катионы металлов. МС-ИСП:
а – PerkinElmer, Elan DRC-e; б - система ввода образца; в - интерфейс для экстракции ионов

Из всей совокупности разработчиков МС-ИСП 3 производителя предлагают серии приборов: США (PerkinElmer) – Elan DRC-e (рис. 2.6-а), Elan DRC II, Elan 9000; Австралия (Varian) - 810-MS, 820-MS; США (Agilent Technologies) –

Agilent 7700, Agilent 7700x, Agilent 7700s. Только один производитель выпускает единичную марку: США, Thermo Electron Corporation – Xseries 2. Основные узлами приборов МС-ИСП являются: система ввода образца (рис. 2.6-б), ионный источник, интерфейс для экстракции ионов (рис. 2.6-в), ионная оптика (ячейка DRC или CCT), масс-анализатор, детектор ионов, система насосов [73].

Областью применения МС-ИСП - анализ жидких образцов [74]. МС-ИСП может определять элементы с атомной массой от 7 до 250, то есть от Li до U и определить содержание от нанограмм/л до 10-100 мг/л. Также ИСП используется в атомно-эмиссионных спектрометрах (АЭС-ИСП) [74] (рис. 2.6). Из всей совокупности разработчиков АЭС-ИСП только два производителя предлагают серии приборов: США (Thermo Electron Corporation) - iCAP 6000-ASTM D 5185, iCAP 6000-ASTM D 5184, iCAP 6000-ASTM D 4951; США, (Teledyne Leeman Labs) - PRISM ICP, PRODIGY ICP, Profile Plus. Все остальные производители выпускают единичные марки АЭС-ИСП: США, PerkinElmer-Optima 7000DV; Япония Shimadzu-ICPE 9000.

Что касается последнего метода – ААС [75-76], то все семь основных разработчиков атомно-абсорбционных спектрометров предлагают серии приборов: Россия (Квант) - КВАНТ-2 КВАНТ-2А, КВАНТ-2АТ; Россия (Люмекс) - МГА-915М, МГА-915МД; Австралия (GBS) -933 Plus, 933 Prospector, Avanta E, Avanta PM, Avanta Ultra Z; Австралия (Varian) SpectrAA-50, SpectrAA-50B, SpectrAA-55, SpectrAA-55B, SpectrAA-140, SpectrAA-240, SpectrAA-240FS, SpectrAA-240G, SpectrAA-240Z, SpectrAA-280FS, SpectrAA-280Z, AA DUO; Япония (Shimadzu) -AA-6300, AA-6800; США (PerkinElmer) - AAnalyst 200, AAnalyst 400 (189-900 нм) с пламенной атомизацией, AAnalyst 600 с пламенной и печной атомизацией, AAnalyst 700 с пламенной и печной атомизацией, AAnalyst 800, FIMS - автоматизированный со встроенной проточно-инжекционной системой; Германия (Analytik Jena) -ContrAA 300 (189-900 нм) с пламенным атомизатором, ContrAA 700 (190-900 нм) с пламенным и электротермическим атомизатором, novAA-330.

2.3 Подсистема базы данных «Определение анионов»

Для каждого потребителя существует свои требования к примесным характеристикам, и такие примеси, как анионы, играют важную роль в современной промышленности. Содержание примеси анионов лимитируется на уровне $1-5 \cdot 10^{-4}$ % масс. и существенно влияет на качество выпускаемой продукции в таких областях промышленности, как тонкий органический синтез, химический анализ, микроэлектроника и др.

Основным приборным методом анализа микропримесей анионов является ионная хроматография (рис. 2.7) – «разновидность ионообменной хроматографии, в которой разделяемые ионы определяют в проточном, как правило, кондуктометрическом детекторе» [77, 78].

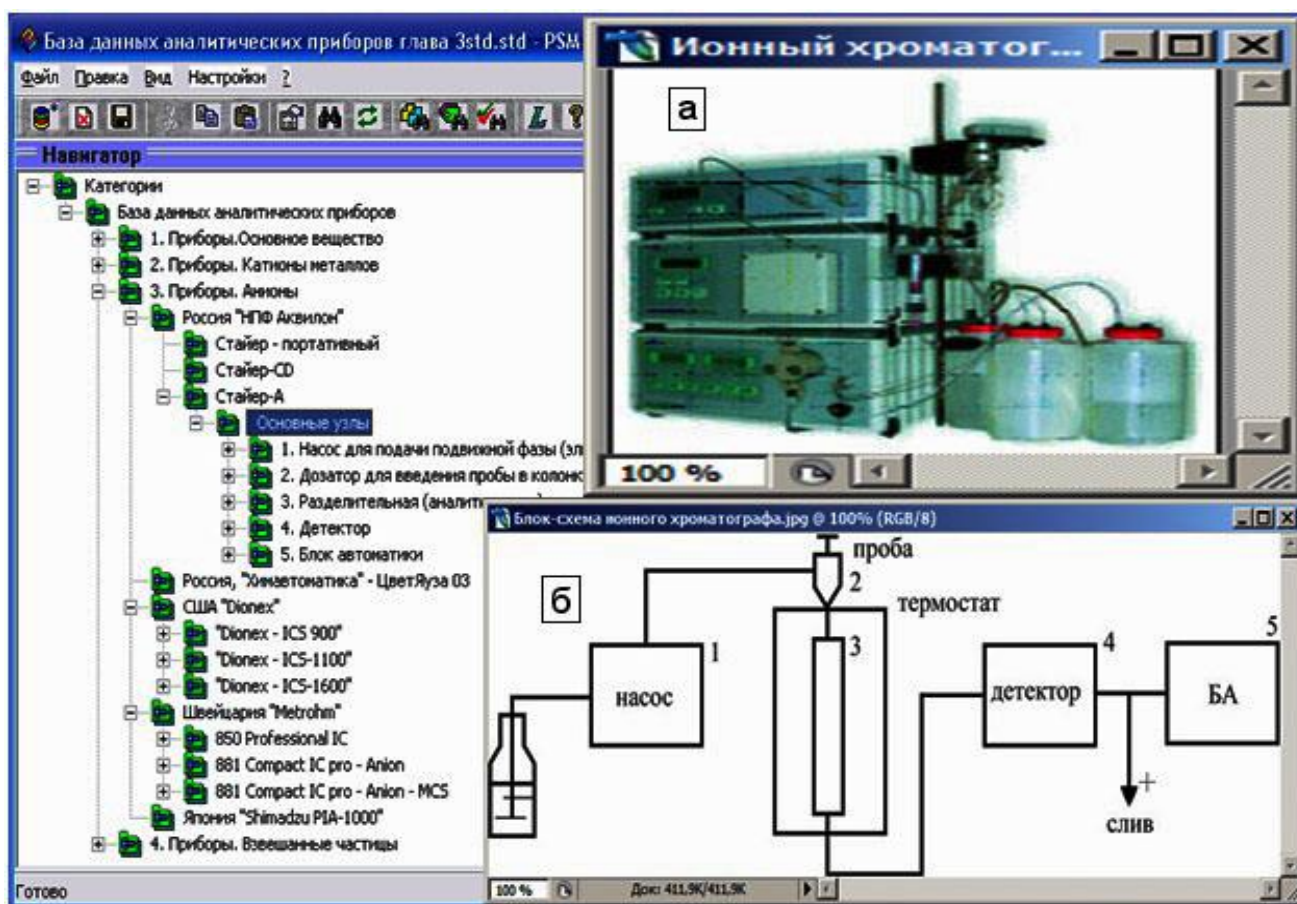


Рис. 2.7 База данных аналитических приборов. Определение анионов:
а- ионный хроматограф «Стайер-А», б – блок-схема ионного хроматографа

В его состав входят пять узлов (рис. 2.7-б): насос для подачи подвижной фазы (элюента) через колонку (1); дозатор для введения пробы в колонку (2);

разделительная (аналитическая) колонка (3); детектор (6)- устройство для получения аналитического сигнала, пропорционального концентрации определяемого компонента (4); блок автоматики, служащий для преобразования аналитического сигнала в форму, необходимую для автоматического управления и расчета концентрации искомого аналита (5).

Из всей совокупности разработчиков только 3 производителя предлагают серии приборов (рис. 2.7): США (Dionex) - ICS 900, ICS-5000, ICS-1100, ICS-1600, ICS-2100, ICS-3000; Россия (НПФ Аквилон) - Стайер-CD, Стайер-А (рис. 2.7-а), Стайер – портативный; Швейцария (Metrohm) - 850 Professional IC, 881 Compact IC pro – Anion, 881 Compact IC pro – Anion – MCS. Все остальные производители выпускают единичные марки ионных хроматографов: Россия, Химавтоматика, ЦветЯуза 03; Япония, Shimadzu- PIA-1000.

В классическом варианте ионной хроматографии используются две хроматографические колонки [79]. В первой колонке присутствует катионит, а во второй - анионит в ОН-форме; элюент (соляная кислота) превращается в H_2O . Таким образом, в кондуктометрический проточный детектор попадает раствор, электропроводность которого обусловлена главным образом исследуемыми ионами. Использование разбавленного элюента позволяет обходиться без второй колонки (так называется ионная хроматография без подавления), но чувствительность анализа ниже. Ионная хроматография используется для определения ионов (хлориды, бромиды, нитраты, сульфаты, фосфаты и др.) и неорганических кислот.

2.4 Подсистема базы данных «Определение взвешенных частиц»

В современной промышленности требуются особо чистые вещества с содержанием взвешенных частиц на уровне 0,5 мкм - 20 частиц/см³; 0,2 мкм-50 частиц/см³ (средний товарный продукт для микроэлектроники). В перспективе потребитель планирует ужесточить требования для микрочастиц 0,1 мкм - 3 частицы/см³; 0,2 мкм – 1 частица/см³. Присутствие взвешенных частиц выше этого уровня приводит к снижению качества изделий для микроэлектроники,

волоконной оптики и др. [80].

Самым распространенным методом анализа взвешенных частиц является метод лазерной дифракции рассеянного света. В настоящее время он является стандартом измерения во многих отраслях науки и промышленности. Основными приборами для данного анализа являются лазерные анализаторы микрочастиц (рис. 2.8).

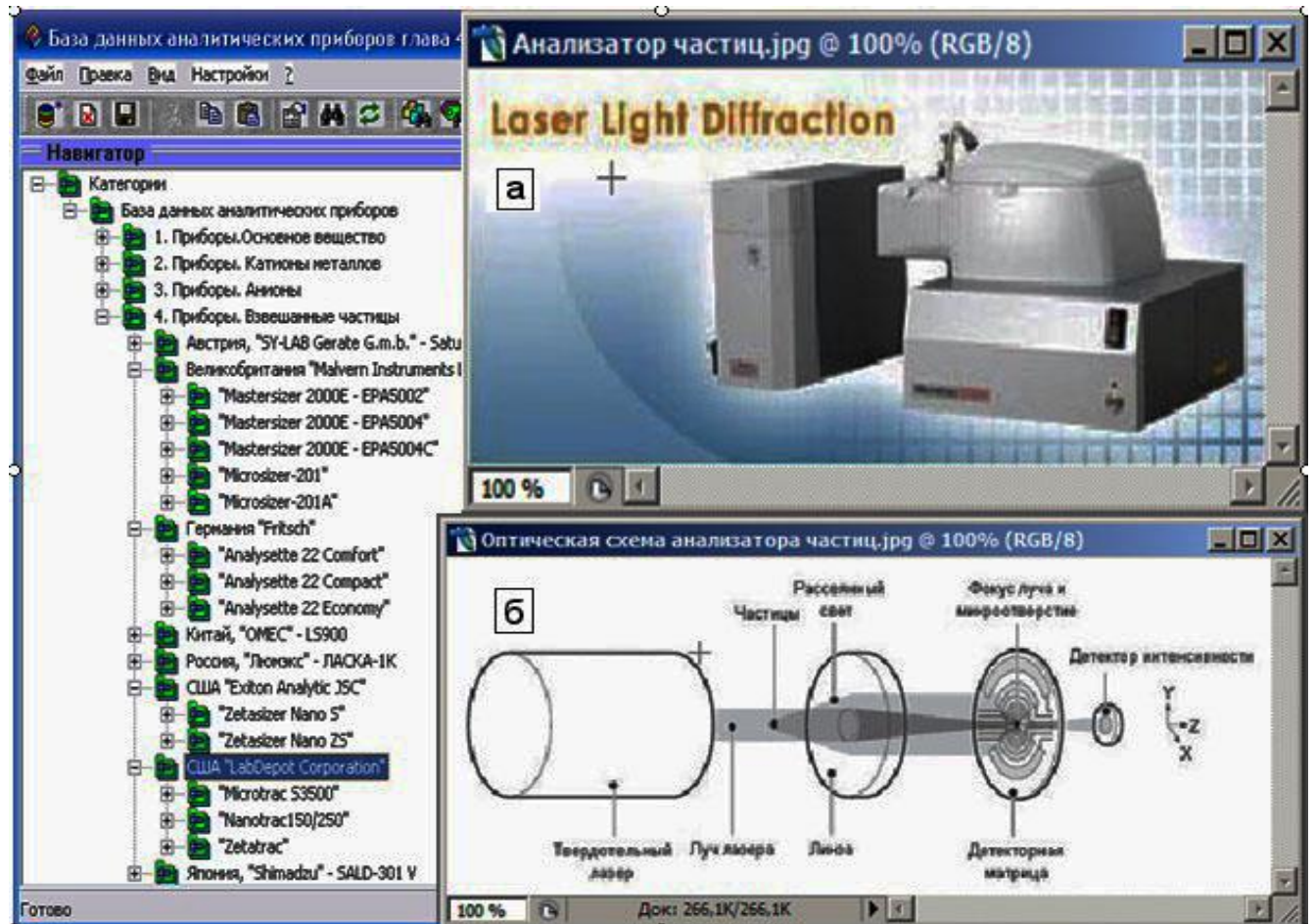


Рис. 2.8 База данных аналитических приборов. Определение взвешанных частиц:
а – LabDepot Corporation - Microtrac S3500; б – оптическая схема

Анализ выпускаемых лазерных анализаторов показал, что из всей совокупности разработчиков 4 производителя предлагают серии приборов: США (LabDepot Corporation) - Microtrac S3500 (рис. 2.8-а), Nanotracs 150/250, Zetatracs; США (Exiton Analytic JSC) - Zetasizer Nano S, Zetasizer Nano ZS; Германия (Fritsch) - Analysette 22 Comfort, Analysette 22 Compact, Analysette 22 Economy; Великобритания (Malvern Instruments Ltd) - Mastersizer 2000E EPA5002,

Mastersizer 2000E - EPA5004, Mastersizer 2000E - EPA5004C, Mastersizer 2000E - EPA5007, Mastersizer 2000E - EPA5007C, Mastersizer 2000E - EPA5011, Микросайзер 201, Микросайзер-201А, Микросайзер-201А, Микросайзер-201С, Микросайзер-201С, Суперсайзер-203. Все остальные производители выпускают единичные марки лазерных анализаторов микрочастиц: Китай, OMEC-LS900; Россия, Люмэкс-ЛАСКА-1К; Австрия, SY-LAB Gerate G.m.b. - Saturn DigiSizer 5200; Япония, Shimadzu - SALD-301 V.

Суть метода состоит в том (рис. 2.8-б), что луч лазера освещает ансамбль частиц, например, цемента, которые диспергированы в прозрачном газе, например, воздухе [81]. Самой полной и строгой теорией светорассеяния является теория Ми, ее расчёты основаны на уравнений Максвелла. Некоторые измерительные приборы проводят расчёт распределения с учётом некоторых допущений и ограничений, например, нормальное распределение или распределение Розина-Раммлера. Система Insitac производит вычисление распределения без каких-либо ограничений, касательно его специфики, и, таким образом, способна вычислять распределения произвольной формы [81].

2.5 Автоматизированные системы управления аналитическими приборами в технологии получения особо чистых веществ

Автоматизированная система управления аналитическим оборудованием для метода газовой хроматографии [82]. Применяемая в методе гибкая автоматизированная система для отбора и ввода образцов из разных газовых потоков позволяет исследовать многокомпонентные смеси.

Система предназначена для анализа широкого спектра веществ и применяется для определения загрязнителей поверхностных, сточных и питьевых вод, контроля качества лекарственных препаратов, пищевых продуктов, для целей экологического и санитарного контроля.

Управление кранами при помощи встроенного контроллера как последовательно, так и индивидуально позволяет получить гибкую автоматизированную систему для отбора и ввода образцов из разных газовых

потоков, позволяющую исследовать многокомпонентные смеси за один ввод пробы с переключением колонок, а при надобности и с автоматической обратной продувкой. Возможно использование с разными сменными аналитическими устройствами. Один компьютер имеет возможность выполнять работу в реальном времени с несколькими аналитическими блоками (до восьми), помимо этого, обрабатывать сигналы от газовых хроматографов и управлять работой. Обмен информации между аналитическими блоками, хроматографом и компьютером осуществляется по стандартным интерфейсам RS-232, USB. Хроматограф может управляться с расстояния. Возможно использование различных сменных аналитических модулей.

Контроллер - центральный блок, который управляет всеми элементами системы. Интегратор подвергает обработке выходной сигнал: определяет высоту пика, площадь пика и время удерживания. Управление режимами работы и обработки выходной информации производится через ПК типа IBM PC со специальным ПО для Windows.

Автоматизированная система управления аналитическим оборудованием для метода хромато-масс-спектрометрии. Представляет собой автоматизированную многоцелевую измерительную систему, состоящую из масс-спектрометра, газового хроматографа и персонального компьютера.

Технология работы системы основана на использовании методов масс-спектрометрии, режиме линейного программирования температуры колонок. и следующих методов: изотермического режима газожидкостной, газо-адсорбционной хроматографии. Хроматографические детекторы гарантируют получение информации об исследуемых веществах по площади пиков, амплитуде и времени удерживания. Масс-спектрометрический детектор увеличивает возможности анализа благодаря получению дополнительной спектральной информации.

Управление режимами работы осуществляется с помощью контроллера масс-спектрометрического детектора, компьютера и контроллера хроматографа. Один компьютер имеет возможность работать с несколькими (в зависимости от количества COM, USB портов) комплексами одновременно. С помощью

встроенного контроллера хроматографа с 24 - разрядным АЦП и компьютера производится управление режимами работы хроматографа и измерение сигналов.

Компьютер и ПО дают возможность осуществлять обработку выходной информации, идентификацию, самодиагностику комплекса и автоматический расчет исследуемых соединений. Существует возможность подключить к контроллеру хроматографа энергонезависимую память, служащую для сохранения данных анализа при работе без компьютера (при работе с компьютером информация дублируется на CF), предотвращающую потери информации из-за сбоя в процессе их передачи с хроматографа на компьютер. Позволяет обрабатывать получаемые данные, контролировать и задавать режимы анализа.

Автоматизированная система управления аналитическим оборудованием для метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Технология действия системы основывается на разделении смесей веществ в хроматографической колонке и последующем их детектировании.

Гарантирует: одновременный и независимый сбор данных в режиме реального времени; измерение концентраций и идентификацию компонентов анализируемых смесей; идентификацию компонентов анализируемой смеси по абсолютному или относительному времени удерживания; отображение реального аналогового сигнала детектора хроматографа по всем каналам независимо от режима работы (самописец). Ввод цифровых сигналов в ПЭЭЗМ по стандартному интерфейсу RS-232C; количественный расчет результатов анализа методами нормализации площадей, внутреннего стандарта или абсолютной калибровки, а также реализацию любого метода расчета хроматограмм и отображения полученной информации; калибровку как по одной точке, так и многоуровневую (многоточечную) с использованием нелинейных и линейных зависимостей.

В аналитическом блоке находится контроллер, который управляет режимом анализа и осуществляет связь с ПК. ПО осуществляет: отображение хроматограммы в режиме реального времени, количественную обработку хроматограммы, сбор и хранение хроматографической информации, поступающей с детектора.

Дозирование проб производится ручным краном-дозатором. Разделение

происходит на хроматографических колонках, которые расположены в термостате аналитического блока. В зависимости от комплектации детекторами, хроматографы имеют следующие модификации: с кондуктометрическим детектором, с амперометрическим детектором, с кондуктометрическим и амперометрическим детекторами.

Работающее в среде Windows ПО целиком автоматизирует управление хроматографом и масс – спектрометром и предлагает такой широкий спектр возможностей: автоматическая детекция подключенных систем и блоков; непрерывная самодиагностика состояния прибора для обеспечения воспроизводимости результатов и защиты системы в случае проблем с электропитанием, неполадок или прекращения подачи азота; автокалибровка и автонастройка с помощью встроенной шприцевой системы; упрощенная установка параметров измерений и количественного анализа при помощи вспомогательной функции, которая обеспечивает повышенную производительность при любых изменениях; «внутриисточниковая фрагментация» для идентификации исследуемых соединений и получения надежной структурной информации; многоуровневая структура страхования данных и аудита, которая соответствует самым строгим административным требованиям; полная поддержка диодно-матричного детектора с более развитыми аналитическими функциями; легкая и быстрая замена источника ионизации без надобности перенастройки; программирование хода анализа, охватывая метод детекции, одновременные измерения в режимах сканирования спектра и мониторинга отдельных ионов, параметры ионизации и полярности ионов.

Персональный компьютер, цветной сенсорный экран и специализированное программное обеспечение осуществляют: выбор и установку оптимальных условий измерения, управление работой спектрометра, а также обработку полученных результатов, их архивацию, хранение и вывод на печать. Программа проводит тестирование разных элементов прибора, оперативное выявление неисправностей, а также поддерживает осуществление аналитических методик для конкретных видов анализов. Система, управляемая и контролируемая компьютером, состоит из блока спектрометра, системы регистрации спектра на матричном детекторе и источника

возбуждения спектра.

Многофункциональное ПО с различным уровнем сложности управления процессом анализа, от простых рутинных измерений до исследовательских, позволяет надежно исследовать даже пробы с большим количеством определяемых и влияющих элементов, позволяет легко и быстро оптимизировать работу под конкретную задачу.

Совместимое с Windows программное обеспечение основано на принципах "рабочих листов".

Автоматизированная система управления аналитическим оборудованием для определения анионов в химических реактивах и ос.ч. веществах. Обеспечивает управление устройствами для электролитической пробоподготовки, такими, как кондиционер пробы и водоочиститель. Разработана для быстрого, комфортабельного запуска и стабильной, надежной работы.

Автоматизированная пробоподготовка для онлайн фильтрации, удаления матрицы или для предконцентрирования образцов при анализе на следовом уровне. Прецизионная автоматика всех операций от пробоподготовки до анализа дает возможность уменьшить возможность возникновения ошибок и погрешностей. Включение автоинжектора SIL-10Ai в комплектацию позволяет целиком автоматизировать подачу образца, если необходимо изучить образцы в больших количествах. Система гарантирует полную автоматизацию для множества подобных способов пробоподготовки с дополнительными кранами-переключателями и специальных электролитических устройств пробоподготовки для онлайн фильтрации, предконцентрирования образцов при анализе на следовом уровне, или для удаления матрицы.

- Система начального уровня, специально для рутинного использования
- ПО для полного контроля и качественного интегрирования.
- Интегрированные валидационные функции IQ/OQ/PQ для обеспечения качественных результатов.
- Поддержка различных автосамплеров для автономной работы.

Программное обеспечение дает возможность создавать новые методы на компьютере, без применения хроматографа, а также переносить их из аналитических в капиллярные форматы и обратно, гарантировать полный контроль и цифровой сбор информации.

Автоматизированная система управления аналитическим оборудованием для определения взвешенных частиц в химических реактивах и особо чистых веществах [83]. Используется для установления распределения частиц по размерам в эмульсиях, порошках, суспензиях при помощи метода лазерной дифракции, для контроля технологических процессов и качества продукции в пищевой и алюминиевой промышленности, в производстве керамики, абразивных материалов и цементов, в порошковой металлургии, а также для исследования в экологии, биологии, медицине и других сферах науки.

Прецизионная автоматика всех операций от пробоподготовки до анализа обеспечивает уменьшение шанса возникновения ошибки и погрешности. Автоматизация измерений при помощи опционального автотитратора.

Для регистрации, управления и анализа результатов измерений все приборы стандартно поставляются с соответствующим ПО, легко поддающемуся изучению, в большей степени дающему возможность интуитивно управлять всем процессом измерения.

Высокочастотный лотковый питатель, управляемый электроникой, в блоке диспергирования в сухой среде и в блоке подачи пробы без диспергирования гарантирует автоматическую регулярную подачу порошкообразных проб в измерительную ячейку.

Блок подачи пробы без диспергирования создан для измерения агломератов сухого порошка или хорошо сыпучих, крупнозернистых материалов, размер которых необходимо измерить без диспергирования. В данном блоке высокочастотный лотковый питатель, управляемый электроникой, направляет пробу в приемную воронку блока, откуда она без измельчения попадает прямым путем в измерительную ячейку и измеряется в лазерном луче. Далее встроенная вытяжная система гарантирует автоматическое удаление пробы из измерительной ячейки.

Применяемое нами в автоматизированном комплексе аналитического прибора специальное программное обеспечение основывается на использовании реляционной базы данных, надежно сохраняющей все записи пользователя, параметры и результаты. Заранее заданные стандартные операционные процедуры Standard Operating Procedures (SOP) распоряжаются множеством стандартных процессов измерения. Можно абсолютно спокойно разрабатывать свои собственные процедуры SOP. Генератор отчетов позволяет создавать свои отчеты по измерениям так, как это необходимо. Возможно элементарное подключение к локальной компьютерной сети.

Глава 3 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты

Среди веществ особой чистоты, востребованных в различных отраслях народного хозяйства (научные исследования, промышленное производство, обеспечение образовательного процесса) высокочистые растворители занимают одно из ведущих мест, как по величине ассортимента, так и по разнообразию физико-химических свойств [84].

Высокочистые растворители и растворители реактивной квалификаций применяются при очистке поверхностей и для растворения различных загрязнений в электронной, электротехнической и радиопромышленности; тонком органическом и фармацевтическом синтезе, требующих использования технологических сред, реагентов и вспомогательных веществ с гарантированными свойствами [84]. Органические растворители нашли применение при получении красок, пластмасс, смол, синтетических волокон, клеев, для создания определенной технологической среды и т.д. [85].

Одним из основных видов выпускаемой АО «ЭКОС-1» продукции являются органические растворители. Учитывая значимость высокочистых органических растворителей для науки и промышленности нами была разработана отдельная автоматизированная система компьютерного менеджмента качества, охватывающая весь широкий ассортимент, выпускаемый АО «ЭКОС-1».

3.1 Систематизация основных характеристик ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты

Для разработки меню автоматизированной КМК-системы органических растворителей реактивной и особой чистоты необходима систематизация основных характеристик, относящихся как к «объекту исследования», так и к «предмету исследования». «Объектом исследования» является широкий ассортимент органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты [87].

Одной из особенностей ассортимента высокочистых растворителей является наличие разноплановых линеек продуктов, которые можно объединить по одному или нескольким признакам, обеспечивающим возможность широкого применения в аналогичных процессах, требующих изменения или оптимизации условий применения: кетоны с различными температурами кипения – ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон; ароматические углеводороды: бензол, толуол, о-ксилол (п-ксилол); спирты; петролейные эфиры, алифатические углеводороды. Особое место занимают бифункциональные растворители, проявляющие свойства различных классов соединений: моноэтаноламин (амин и спирт), этилцеллозольв (спирт и простой эфир), хлорированная ароматика, циклогексиламин (циклоалкан и амин), и др. [87].

Для производителя, осуществляющего производство и исследования в области производства растворителей – реактивов и особо чистых веществ большое значение имеет создание системы аналитического контроля, включающего комплекс химических, физико-химических, инструментальных методов контроля сырья, готового продукта, промежуточных продуктов, создание базы данных результатов анализа, отнесенной с базой данных по технологическим процессам производства, базой данных по поставщикам сырья [88]. Также необходимо учитывать, что методы анализа во многих случаях необходимо увязывать с методами принятыми у потребителей продукции, налаживанию с ними межлабораторного контроля и согласования результатов.

При этом важно, принимая во внимание разнообразие ассортимента, унифицировать по возможности методы аналитического контроля, аналогичные для различных классов соединений, а также то, что некоторые продукты часто присутствуют в других продуктах в виде примесей (спирты в простых и сложных эфирах, алифатические углеводороды друг в друге, хлорорганические продукты), это может позволить в первую очередь сократить время анализа и упростить подготовку персонала, сделать ее более универсальной. Проведенный системный анализ позволил структурировать эту задачу на основных уровнях иерархии [89].

Аналитический мониторинг органических растворителей (реактивной

квалификации и особой чистоты) присутствует на основных стадиях жизненного цикла изделия [41]:

- обеспечение НИР, ОТР и ОКР при разработке технологии поставки продукта на производство;
- анализ сырья полупродуктов и готового продукта при производстве и эксплуатации;
- сопровождение и арбитраж при реализации и использовании.

В определенном смысле можно говорить об элементах аналитического мониторинга на стадии маркетинговых исследований и выдачи технических требований (ТТ) к химическому реактиву (особо чистому веществу) потому, что определение параметров качества не имеет смысла без их аналитического подтверждения [90]. Химический и физико-химический анализ предъявляет свои высокие требования, так как от качества используемых реагентов зависит точность и высокопроизводительность его результатов; использование в научных исследованиях должно обеспечивать получение прогнозируемого результата и надежность полученных результатов и выводов [91].

Система аналитического мониторинга, осуществляющая компьютерного менеджмента качества (КМК-система), включает 4 основных блока: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы [92]. На первом этапе разработки структуры автоматизированной базы данных нами проводилась систематизация взаимодействия информационных полей анализируемых органических растворителей с соответствующими им показателями качества.

3.2 Разработка структуры автоматизированной базы данных по органическим растворителям ХР и ОСЧ (на примере класса «кетоны»)

Широкий ассортимент органических растворителей, выпускаемый АО «ЭКОС-1», включает в себя 16 химических классов. Поэтому мы рассмотрим разработку структуры автоматизированной базы данных на примере одного класса – кетоны. К органическим растворителям в разрабатываемой нами системе

класса кетонов относятся ацетон, метилэтилкетон, метилизобутилкетон, циклогексанон. В промышленности кетоны используют как растворители, фармацевтические препараты и для изготовления различных полимеров [93]. Кетоны могут быть получены окислением алкенов (кислородом в присутствии солей палладия и озоном), спиртов и гидратацией алкинов. Промышленное значение имеет метод гидроформилирования алкенов (оксосинтез) [94]. Из-за наличия различных способов получения органических растворителей класса кетонов и различного используемого исходного сырья, будет варьироваться примесный состав каждого из рассматриваемых нами кетонов как реактивной квалификации, так и особой чистоты.

Структура базы данных полностью соответствует разработанной нами карте технического уровня. Эти структуры мы отдельно рассматриваем для кетонов реактивной квалификации (табл. 3.1) и особой чистоты (табл. 3.2). Кетоны реактивной квалификации представлены четырьмя широко применяемыми продуктами: ацетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон и циклогексанон реактивной квалификации.

Таблица 3.1 – Структура базы данных (карта технического уровня) для органических растворителей класса кетонов реактивной квалификации

№	Наименование	Ацетон хч для УФ, хч, чда, ч, бхс хч	Метилэтил- кетон хч,ч	Метилизо- бутилкетон хч,ч	Циклогекса- нон ч, чда
1	Внешний вид	Испытание	Испытание	Испытание	Испытание
2	Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,50-99,8	99,0-99,5	99,0-99,5	99,0
3	Массовая доля воды, %, не более	0,1-0,4	0,1-0,2	0,1-0,2	0,1-0,2
4	Массовая доля спиртов, %, не более	0,05	-	-	-
5	Массовая доля кислот в пересчете на уксусную к-ту (CH ₃ COOH), %, не более	0,0012-0,002	0,0005-0,001	0,01-0,005	0,02
6	Массовая доля нелетучего	0,0005	0,002-0,0005	0,001-0,005	0,05

	остатка, %, не более				
7	Массовая доля альдегидов в пересчете (CH ₂ O),%, не более	0,002	-	-	-
8	Массовая доля щелочей в пересчете на аммиак (NH ₃),%, не более	0,001	-	0,002	-
9	Массовая доля веществ, восстанавливающих перманганат калия, %, не более	0,0006-0,0001	0,0001	0,0004	-
10	Массовая доля веществ, нерастворимых в воде	Испытание	-	-	-
11	Оптическая прозрачность (пропускание) T, %, не менее следующих значений при λ (нм) 330 335 340 345 350	10 50 80 90 98	-	-	-
12	Массовая доля общей серы, %, не более	0,0001	-	-	-
13	Массовая доля хлоридов, %, не более	0,0001	-	-	-
14	Плотность при 20 ⁰ C, г/см ³	0,789-0,791	0,804-0,807	0,790-0,802	0,944-0,948
15	Показатель преломления η ²⁰ _d , в пределах	1,3580-1,3610	-	1,3940-1,3970	-
16	Температура кипения при 760 мм рт.ст. ⁰ C	-	-	114-118	153-157

Для органических растворителей класса кетонов особой чистоты нами разработана структура базы данных (карта технического уровня) на примере трех продуктов: ацетон, метилизобутилкетон и метилэтилкетон особой чистоты.

Эти структуры мы отдельно рассматриваем для кетонов реактивной квалификации (табл. 3.1) и особой чистоты (табл. 3.2). Кетоны особой чистоты представлены тремя применяемыми продуктами: ацетон, метилизобутилкетон и метилэтилкетон.

Таблица 3.2 - Структура базы данных (карта технического уровня) органических растворителей класса кетонов особой чистоты

№	Наименование	Ацетон ос.ч 9-5, ос.ч.13-5	Метилэтилкетон ос.ч 9-5	Метилизобутилкетон ос.ч 9-5
1	Внешний вид	испытание	испытание	испытание
2	Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,75	99,5	99,8
3	Массовая доля альдегидов в пересчете на формальдегид, %, не более	0,001	-	-
4	Массовая доля воды, %, не более	0,1-0,2	0,1	0,05
5	Массовая доля щелочей в пересчете на аммиак, %, не бол	0,0001-0,0002	-	0,001
6	Массовая доля кислот (в пересчете на CH_3COOH),%,не более	0,002	0,0005	0,002
7	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,0005	0,0005	0,0005
8	Вещества, восстанавливающие KMnO_4 , не более	0,0001-0,00006	0,0001	0,0002
9	Массовая доля метилового спирта, %, не более	0,04	-	-
10	Массовая доля катионов металлов, %, не более			
11	Алюминий	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}
12	Бор	1×10^{-5}	-	-
12	Железа	-	1×10^{-6}	-
13	Барий	-	1×10^{-6}	1×10^{-6}
14	Железо	1×10^{-6}	-	1×10^{-6}
15	Марганец	1×10^{-6}	1×10^{-6}	-
16	Медь	1×10^{-6}	1×10^{-6}	-
17	Никель	1×10^{-6}	1×10^{-6}	-
18	Свинец	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}
19	Кальций	-	-	1×10^{-6}
20	Кобальт	-	-	1×10^{-6}
21	Кадмий	-	-	1×10^{-6}
22	Серебро	1×10^{-6}	-	-
23	Цинк	1×10^{-6}	1×10^{-6}	-
24	Ртуть	-	-	1×10^{-6}
25	Фосфор	1×10^{-6}	-	-
26	Мышьяк	5×10^{-6}	-	-

27	Натрий	1×10^{-5}	-	-
28	Калий	1×10^{-5}	-	-
29	Фосфор	1×10^{-5}	-	-
30	Плотность при 20 ⁰ С, г/см ³ в пределах	0,790-0,792	-	-
31	Показатель преломления при 20 ⁰ С	1,3585-1,3600	-	-

В таблицах 3.1 и 3.2 показано, что для метилизобутилкетона, метилэтилкетона и циклогексанона не регламентируются такие показатели качества как массовая доля спиртов и альдегидов, а в ацетоне такие примеси определяют. Это обусловлено способами получения растворителей.

Проведенная систематизация органических растворителей класса кетонов позволила сформировать структуру КМК-системы. На верхнем уровне будут рассматриваться органические растворители класса кетонов следующих квалификаций: химически чистый для УФ-спектроскопии, химически чистый, чистый для анализа, чистый, химически чистый без хлора и серы, особой чистоты 9-5, особой чистоты 13-5, причем для каждой квалификации на втором уровне будут рассматриваться следующие показатели качества: основное вещество, спирты, вода, нелетучий остаток, кислотность, щелочность, альдегиды, вещества нерастворимые в воде, оптическая прозрачность, хлориды, общая сера, плотность, показатель преломления, температура кипения, вещества восстанавливающие KMnO_4 , алюминий, бор, железо, марганец, медь, никель, свинец, кальций, цинк, кобальт, кадмий, серебро, ртуть, фосфор, мышьяк, натрий, калий, фосфор [95].

3.3 Системный анализ структуры автоматизированной КМК-системы для ассортимента органических растворителей

На верхнем уровне структуры рассматриваются анализируемые органические растворители, которые группируются по следующим 16 классам (рис. 3.1): кетоны; алифатические углеводороды; ароматические углеводороды; петролейные эфиры; простые эфиры; сложные эфиры; спирты, ароматические спирты; многоатомные спирты; хлорорганические растворители; ароматические

хлорированные углеводороды; амиды; нитрилы; циклоалканы; алициклические амины; бифункциональные растворители.



Рис. 3.1 Структура КМК-системы. Первый уровень «Анализируемые вещества»

Кроме того, на этом уровне некоторые классы растворителей могут включать в себя соответствующие подклассы. Например, бифункциональные растворители группируются по следующим 5 подклассам: эфир/спирт; амин/спирт; кетон/спирт; гетероцикл/амин; гетероцикл/амид. На 3-м подуровне находятся соответствующие анализируемые органические растворители [96].

В разработанном нами CALS-проекте на 1-м уровне КМК-системы (анализируемые вещества) на примере амин/спирта (рис. 3.2) рассматриваются два выпускаемых нами растворителя: моноэтаноламин и этаноламин. На рисунке

3.2-а приведена таблица основных физико-химических характеристик моноэтаноламина [92].

The image shows a screenshot of a software interface titled "CALS-проект - PSM". On the left, a "Навигатор" (Navigator) pane displays a tree structure of categories. The main window shows a Microsoft Word document titled "Документ1 - Microsoft Word" with a table of properties for Monoethanolamine.

Свойство	Значение
Наименование:	1. Моноэтаноламин
МОНОЭТАНОЛАМИН	
Химическая формула	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
Класс соединения	<u>Аминоспирт</u>
Внешний вид	Густая маслянистая жидкость, допускается желтоватый оттенок
Характеристики	Смешивается с водой во всех отношениях, обладает сильными щелочными свойствами.
Молярная масса	61,08 г/моль
Плотность	1,012 г/см ³
Показатель преломления	1,4541
Температура плавления	10,3 °C
Температура кипения	170 °C
Температура вспышки	93 °C
Температура самовосп.	450 °C
ПДК, мг/м ³	1
Растворимость, г в 100 г гептана (25 °C)	0,6
Рег. номер CAS	141-43-5

Рис. 3.2 CALS-проект КМК-системы органических растворителей.

Подкатегория «Анализируемые вещества» (а. Моноэтаноламин).

Среди множества требующихся различным отраслям народного хозяйства химических реактивов и особо чистых веществ органические растворители занимают одно из ведущих мест как по величине ассортимента, так и по разнообразию физико-химических свойств.

Конкретное применение того или иного химического реактива или особо чистого вещества определяется требованиями потребителя и в конечном счете его качеством. Качество анализируемой продукции взаимосвязано с двумя

понятийными категориями: полезность и свойство продукции при чем, свойство соответствует объективным характеристикам объекта, а полезность – способность продукции приносить пользу и удовлетворять конкретного потребителя [97].

Получить абсолютно чистое индивидуальное вещество невозможно. Для применения в конкретном процессе необходим продукт, отвечающий соответствующим требованиям. Требования могут двух классов:

- текущие, предъявляемые к производимому для определенного применения продукту;

- перспективные, рассчитанные для разрабатываемого процесса [98].

Разнообразие областей применения химических реактивов и особо чистых веществ определяет разнообразный ассортимент химических продуктов, степень чистоты которых зависит от их конкретного назначения [99]. Например, наши органические растворители должны обладать дополнительными свойствами в зависимости от особенностей применения (оптическая прозрачность, летучесть, температура применения, наличием определенных примесей) [100]. Проведена группировка органических растворителей по потребительским требованиям: температуры кипения, относительной скорости испарения, полярности и растворяющей способности [101].

В КМК-систему из нормативных документов на органические растворители заносятся дополнительные данные по технике безопасности:

- температура вспышки;

- пределы взрывоопасных концентраций паров в воздухе;

- давление пара при стандартных температурах.

Применение растворителей – химических реактивов и особо чистых веществ в электронике, микробиологии, фармацевтике, тонком органическом синтезе, нанотехнологии, различных методах физико-химического и химического анализа обуславливают широкое разнообразие требований к их качеству: содержанию анионных, катионных, молекулярных примесей, гомогенных и гетерогенных примесей (частиц); оптической прозрачности в различных областях спектра.

Показатели качества, методы анализа и аналитические методики разрабатываются совместно производителем и заказчиком продукции на основании технических требований на продукт. Значительное место в экспертном определении параметров качества продукции занимают различные тесты и испытания – на микробиологическую частоту, испаряемость, взаимодействию с различными тестовыми веществами (специфические реакции). Существенным требованием к любому химическому веществу является показатель стоимости, ограничивающей применение высокочистых, но дорогостоящих препаратов.

Для производства химических реактивов и особо чистых веществ используются в основном соответствующие технические продукты, в ряде случаев возможно использование в качестве сырья химических реактивов более низких квалификаций (обычная схема производства: технический продукт → химический реактив «чистый» → особо чистые вещества или реактив с особыми свойствами, обусловленными особенностями применения) [102].

Примесный состав сырья в основном обуславливается способом его получения (синтеза), особенностями протекания основной и побочных реакций, способом выделения, материалом аппаратуры и тары. Этот подход хорошо показан на примере синтез *n*-бутанола и *n*-бутилацетата ГОСТ 21533-76 [103].

Требования к химическим реактивам и особо чистым веществам описываются в нормативной документации (ГОСТах или ТУ), в которой приводятся показатели качества и методики их определения [104]. Использование Государственного Стандарта (юридически приравненного к закону) или технических условий (соглашения между производителем и потребителем) обусловлено тем, насколько широко используется данный химический реактив или особо чистое вещество в народном хозяйстве. Рассмотрим несколько примеров маркировки по области применения: ацетон «чистый», «чистый для анализа» по ГОСТ 2603; ацетон «хч УФС» (химически чистый для УФ-спектроскопии) по ТУ 2633-017-44493179-98; толуол «чистый для анализа» по ГОСТ 5789; толуол «хч ЛХП» (химически чистый для лесохимической промышленности) по ТУ 2631-098-44493179-05.

Аналитический мониторинг присутствует на этапе «разработка» жизненного цикла химического реактива или особо чистого вещества:

- выбор сырья;
- разработка метода очистки, включая стадии НИР, пилотного и промышленного производства;
- контроль качества сырья, полупродуктов и готового продукта на стадии производства;
- контроль отходов на стадии утилизации.

На следующем 2-м уровне иерархии КМК-системы (после группировок анализируемых веществ) проводится структурирование по каждому рассматриваемому веществу с целью группировки по областям применения и кластерам анализируемых примесей (рис. 3.3). В каждом конкретном случае требования определяются особенностями применения реактива или особо чистого вещества у заказчика.

Например, для такого растворителя как ацетон (подкласс – кетоны) в КМК-систему занесены следующие области применения (рис. 3.3):

- микроэлектроника – Ацетон «ос.ч 14-5» (ТУ 2633-149-44493179-11), «ос.ч 9-5» (ТУ 2633-039-44493179-00 с изм. 1);
- тонкий органический синтез, лабораторная практика, для очистки оборудования - Ацетон «чистый» (ГОСТ 2603-79 с изм. 1,2,3);
- лакокрасочная промышленность, в качестве реактива или растворителя среды в синтезе - Ацетон «чистый», «чистый для анализа» (ГОСТ 2603-79 с изм. 1,2,3) «химически чистый» (ТУ 2633-018-44493179-98 с изм. 1,2);
- волоконная оптика, оптическое стекловарение - Ацетон «химически чистый для УФС» (ТУ 2633-017-44493179-98 с изм. 1) «ос.ч 9-5» (ТУ 2633-039-44493179-00 с изм. 1);
- фармацевтика - Ацетон без хлора и сера «химически чистый» (ТУ 2633-076-44493179-02 с изм. 1).

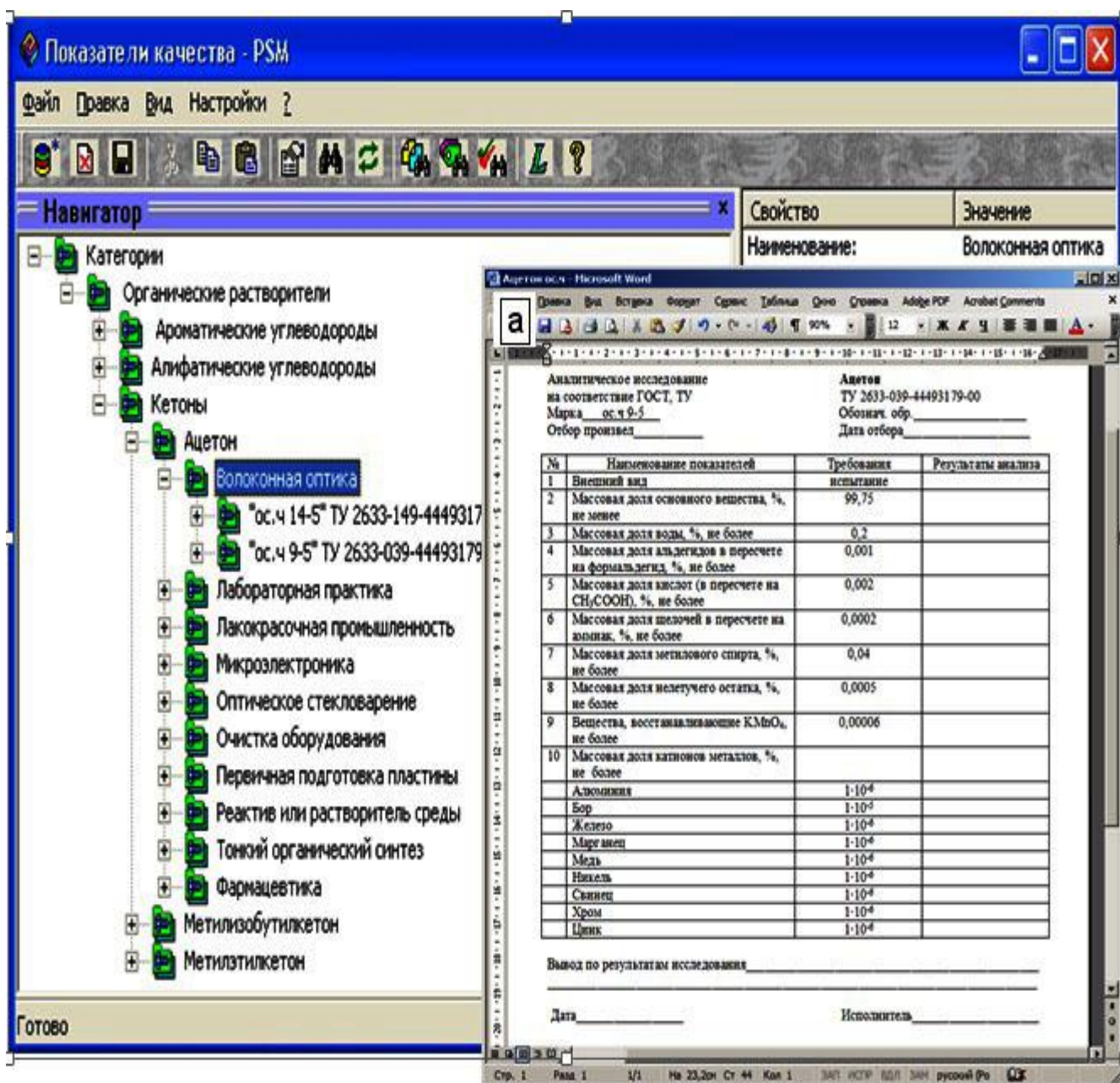


Рис. 3.3 CALS-проект КМК-системы органических растворителей ос.ч. Подкатегория «Показатели качества» (а. Паспорт качества ацетона ос.ч 9-5)

Следует отметить, что для каждого особо чистого растворителя, вне зависимости от класса, существуют общие требования к 4-м группам примесных характеристик КМК-системы: массовая доля основного вещества 99,8-99,9%, массовая доля воды 0,003-0,3 %, катионы металлов на уровне 10^{-7} – 10^{-8} % масс., анионы $1-5 \cdot 10^{-4}$ % масс., альдегиды и фенолы 10^{-4} % масс. От этого правила отличаются узкоспециализированные реактивы:

- толуол «химически чистый» для лесохимической промышленности ТУ

2631-098-44493179-05 (хч для ЛХП) применяемый для определения содержания фенола в древесно-струганных изделиях (ГОСТ 11368);

- перхлорэтилен «химически чистый» для АВП, применяемый для анализа воды на содержание растворенных и эмульгированных нефтепродуктов;

- изооктан «эталонный» ГОСТ 12433, гептан «эталонный» ГОСТ 25828 для аттестации моторных топлив;

- петролейный эфир 65-75 «химически чистый» для экстракции жиров и масел ЭЖМ по ТУ 2631-130-44493179-09, который используется для экстракции душистых веществ, растительных жиров и масел, их очистки и анализа.

Разработанная нами КМК-система ориентирована на формирование оптимальной траектории (последовательности) анализа химического реактива и особо чистого вещества с подтверждением результатов путем дублирования при определении одних и тех же аналитических параметров различными инструментальными методами.

3.4 Систематизация методов анализа и аналитического оборудования для КМК-системы органических растворителей особой чистоты

Для информационного обеспечения КМК-системы была разработана подсистема аналитических приборов, используемых в технологии получения химических реактивов и особо чистых веществ [51,105]. Совокупность рассматриваемых приборов и других вспомогательных средств измерения (пробоподготовка) нами структурирована по следующим 4-м основным кластерам показателей качества: содержание основного вещества, катионы металлов, анионы и взвешенные частицы [51] (рис. 3.4).

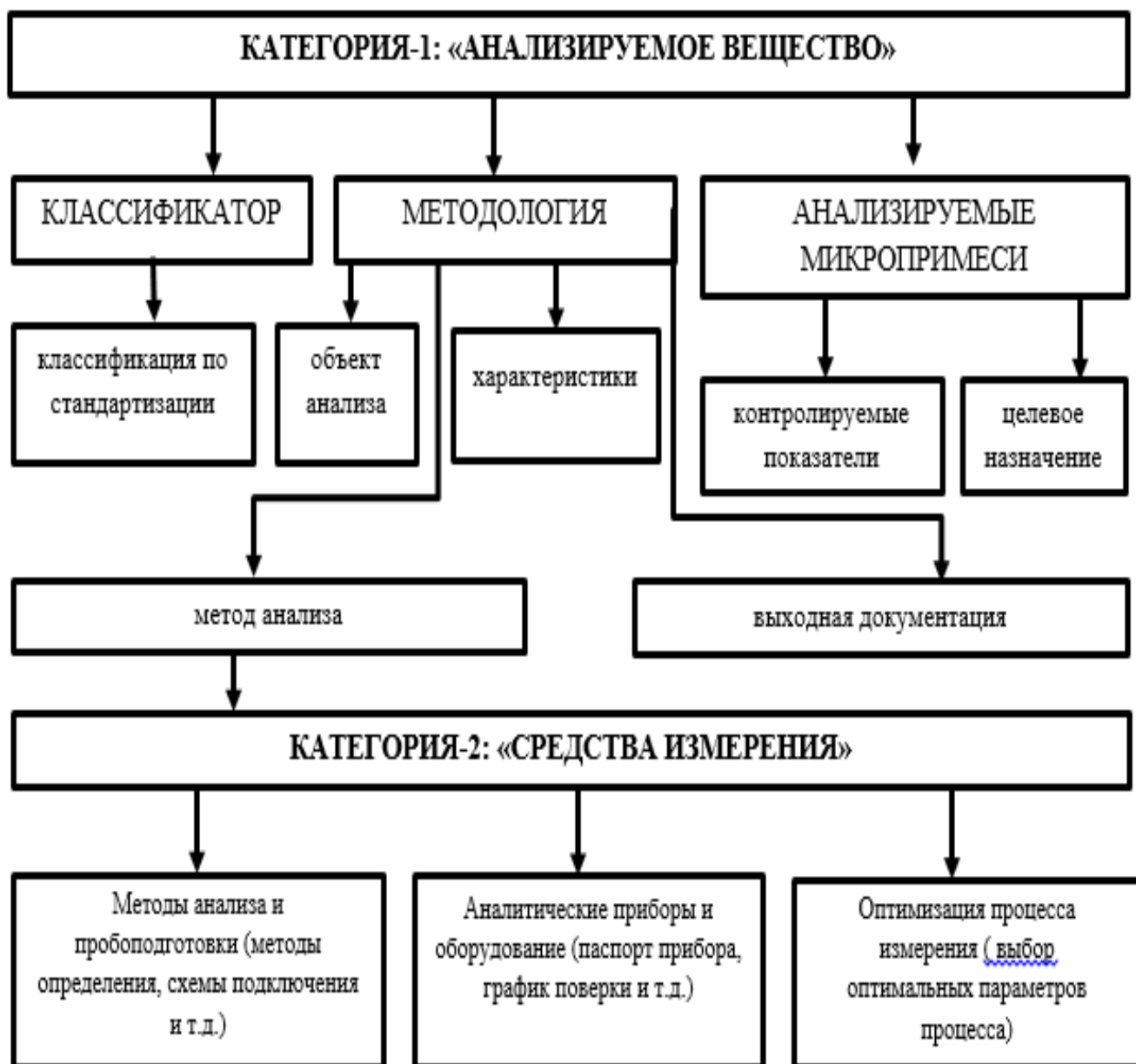


Рис. 3.4 Систематизация методов анализа и средств измерения для КМК-системы химических реактивов и особо чистых веществ

Для анализа основного вещества в органических растворителях нами используется метод газовой хроматографии. Значительный эффект для данного анализа может быть достигнут наложением результатов при использовании возможности регистрации примесей на различных детекторах. На детекторе - катарометре (детекторе по теплопроводности) определяется примесь воды (подтверждается титрованием по методу К.Фишера). На пламенно-ионизационном детекторе (ПИД) – массовая доля основного вещества и близких по природе примесей. На детекторе с электронным захватом (ЭЗД) – определения

галогенорганических примесей (органический хлор). На пламенно-фотометрическом детекторе (ПФД) – определения примесей, содержащих в молекуле фосфор и серу. Фотоионизационный детектор (ФИД) – подтверждает результаты анализа на ПИД и позволяет дополнительно выделить примеси ароматических соединений [44, 106].

Важное значение имеет метод анализа воды в органических растворителях – она регламентируется в реактивах для микроэлектроники, химического, физико-химического анализа, тонкого органического синтеза, получения лаков и красок. Существует целый класс реактивов – органических растворителей – «супер осушенные» с содержанием воды не более 0,003 % масс. Вода в реактивах определяется либо методом газожидкостной хроматографии (с использованием детектора по теплопроводности – катарометре) или титрование с использованием различных вариантов реактива К.Фишера: классический (ТУ 2638-596-205087-2006), для анализа карбонильных соединений (ТУ 2638-001-33699038-009-2002) и для анализа аминов (ТУ 2638-001-33699038-006-2005) [107].

В КМК-системе 3-й уровень иерархии связан с аналитическим методом анализа соответствующих групп примесей (рис 3.5). Здесь рассматриваются методы анализа с указанием ГОСТа, ОСТа и ТУ. При этом необходимо отметить, что при кажущемся разнообразии требований к реактивам по перечню анализируемых примесей и их точности (от качественных испытаний до определения точности содержания с жесткими требованиями к статистической обработке результатов) вполне возможно не только выделение основных групп методов аналитического контроля (катионы металлов методом ISP-МС, газожидкостной хроматографии, жидкостной хроматографии, ионная хроматография, метод лазерной дифракции) [108-112], но и их сочетание. Это позволяет судить о формах состояния примесей, что имеет большое значение для разработки технологии глубокой очистки.

Аналитическое исследование на соответствие ГОСТ, ТУ

Марка ос.ч 9-5

Отбор произвел _____

Ацетон

ТУ 2633-039-444931-79-00

Обознач. обр. _____

Дата отбора _____

№	Наименование показателей	Требования
1	Внешний вид	испытание
2	Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,75
3	Массовая доля воды, %, не более	0,2
4	Массовая доля альдегидов в пересчете на формальдегид, %, не более	0,001
5	Массовая доля кислот (в пересчете на CH_3COOH), %, не более	0,002
6	Массовая доля щелочей в пересчете на аммиак, %, не более	0,0002
7	Массовая доля метилового спирта, %, не более	0,04
8	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,0005
9	Вещества, восстанавливающие KMnO_4 , не более	0,00006
10	Массовая доля катионов металлов, %, не более	
	Алюминия	$1 \cdot 10^{-6}$
	Бор	$1 \cdot 10^{-5}$

Типовая хроматограмма ацетона

1 – уксусный альдегид; 2 – ацетон; 3 – метиловый спирт; 4 – изопропанол

Рис. 3.5 КМК-система органических растворителей особой чистоты. Показатели качества. Основное вещество. ГЖХ (а. Ацетон «ос.ч 9-5», б. Хроматограмма)

Примером может служить сочетание методов газожидкостной хроматографии с использованием различных неподвижных жидких фаз и способов детектирования (определение воды, органических примесей, хлорорганических примесей, хлор, фосфор и серу содержащих примесей) с методами элементного анализа и определение микропримесей элементов с ISP-МС. Сочетание методов ионной и жидкостной хроматографии, газожидкостной хроматографии с химическими методами определения примесей соединений и элементов (фенола, фурфурола, альдегидов и др.). В результате, возможно, что при всем разнообразии требований и методов, создать единый системный подход к анализу любого химического реактива и особо чистого вещества, создав набор стандартизованных аналитических методик [113].

Кроме того, надо учитывать, что анализируемые вещества часто являются

примесями в других продуктах и наложение методов их анализа может оптимизировать приборное время и облегчить интерпретацию результатов анализа, что подтверждает вывод о зависимости методов анализа от областей применения [114].

Рассмотрим ряд примеров КМК-системы по наиболее востребованным органическим растворителям. К ним прежде всего относится бензол (рис. 3.6).

Основные области применения бензола - производство этилбензола, кумола, циклогексана и анилина. Также он широко применяется в промышленности, в лабораторной практике (химический реактив), является сырьём для получения полимеров, лекарственных средств, а также красителей, пестицидов, моющих средств, растворитель для лаков и в производстве взрывчатых веществ [115, 116].

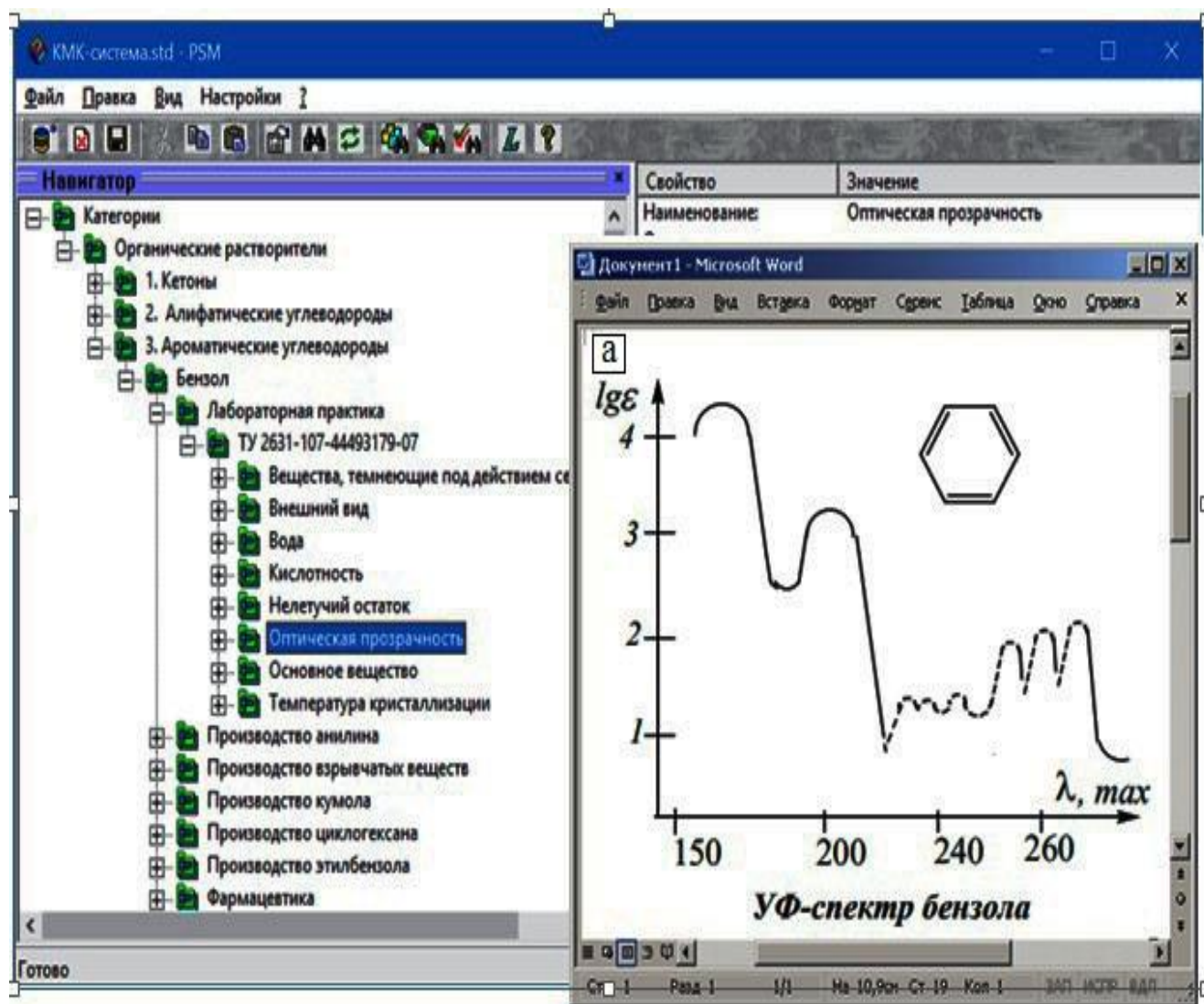


Рис. 3.6 КМК-система органических растворителей особой чистоты. Бензол. Область применения – лабораторная практика (а. Оптическая прозрачность)»

На рисунке 3.6 видно, что основным методом анализа бензола в лабораторной практике, (растворитель для спектрального анализа), будет оптическая прозрачность или УФ-пропускание, массовая доля основного вещества, температура кристаллизации, массовая доля воды, плотность при 20°C, г/см³, массовая доля кислот (в пересчете на HCl) или щелочей (в пересчете на NaOH), вещества, темнеющие под действием серной кислоты, массовая доля нелетучего остатка

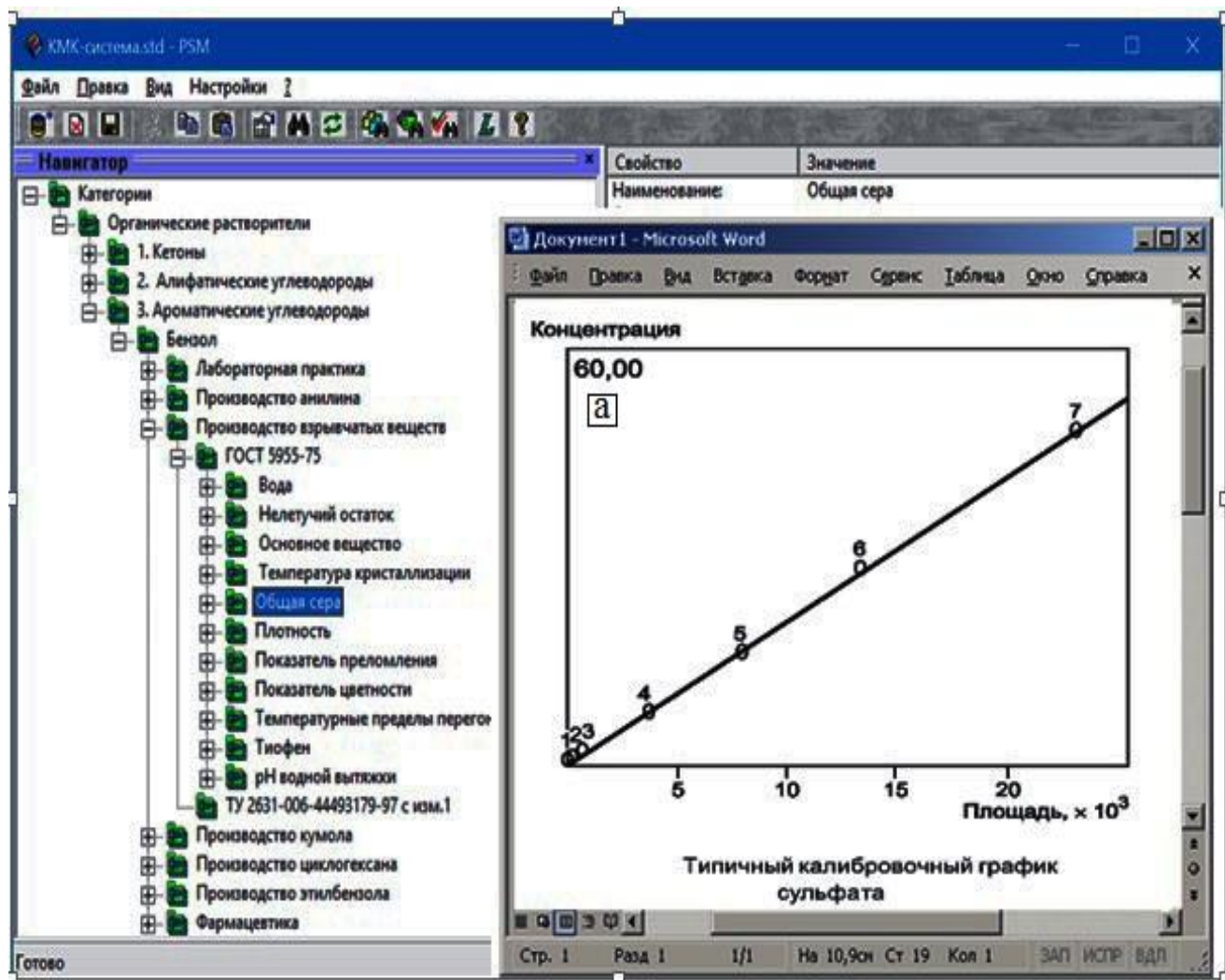


Рис. 3.7 КМК-система органических растворителей особой чистоты. Бензол. Область применения – производство взрывчатых веществ (а. Общая сера)»

На рисунке 3.7 показана область применения бензола при производстве взрывчатых веществ. Для данной области применения важен такой показатель как общая сера (в пересчете на сульфаты), ее можно определять, как химическим

методом ГОСТ 13380-81 «Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы», так и методом ISP-МС. Метод ISP-МС является более информативным методом при анализе микропримесей, но дорогостоящий и труден в приборном обеспечении, что более подходит при поточном анализе.

Также представлены показатели качества: массовая доля основного вещества, плотность при 20°C, г/см³, температурные пределы перегонки, при 101,3 кПа, °С, показатель преломления, температура кристаллизации, массовая доля тиофена, показатель цветности серно-кислотной вытяжки по бихроматной шкале, массовая доля общей серы, массовая доля нелетучего остатка, массовая доля воды, реакция водной вытяжки.

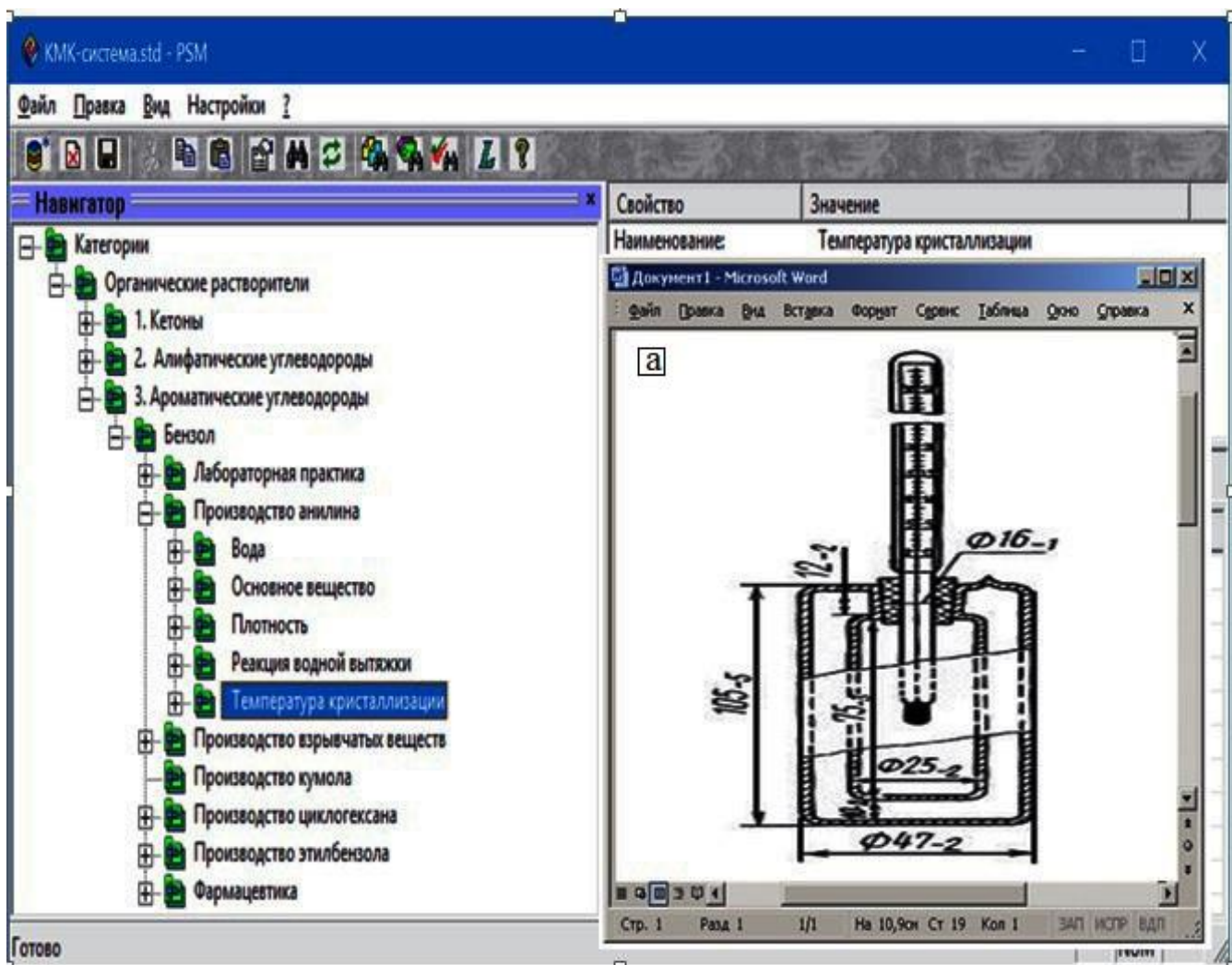


Рис. 3.8 КМК-система органических растворителей особой чистоты. Бензол. Область применения – производство анилина» (а. Температура кристаллизации)

На рисунке 3.8 для бензола представлена область применения «Производство анилина», т.к. для этой области бензол используется в качестве сырья и нет необходимости приобретать более дорогостоящий («чистый для анализа», «химически чистый», «особой чистоты») бензол и вполне подходит бензол квалификации «ч». Из методов анализа предложены: массовая доля основного вещества, плотность при 20°C, г/см³, температура кристаллизации, массовая доля воды, реакция водной вытяжки. На рис. 3.11-а изображен чертеж прибора Жукова для определения температуры кристаллизации по ГОСТ 18995.5-73.

Основные области применения высокочистых веществ и химических реактивов - создание материалов на их основе и научные исследования. В научных исследованиях применяют вещества с количеством примесей, не дающим заметного изменения в количественное значение изучаемого свойства. В продукции из высокочистых веществ проявляются уникальные свойства последних. Из высокочистых веществ и химических реактивов производят полупроводниковые и оптические материалы, материалы для микро- и оптоэлектроники, электронной техники, ядерных технологий, силовой оптики и электроники, волоконной оптики. Число материалов на основе особо чистых веществ и химических реактивов (применяемых в качестве сырья) превышает 2 тысячи наименований и имеет тенденцию к росту [117].

Из всего, выпускаемого АО «ЭКОС-1» ассортимента органических растворителей наибольший объем научных и аналитических работ проводился с четыреххлористым углеродом реактивной квалификации и особой чистоты, используемым в экологических исследованиях. В связи с вышеизложенным мы посвятили этому органическому растворителю отдельную 4-ю главу.

Глава 4 Автоматизация экологического мониторинга четыреххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты

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» [118]. 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 [119]. 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 - CALS-технологий [119, 120].

4.1 Разработка КМК-системы для аналитического мониторинга ЧХУ

Разработанная нами система аналитического мониторинга, включает 3 иерархических информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа. 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-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. 4.1).

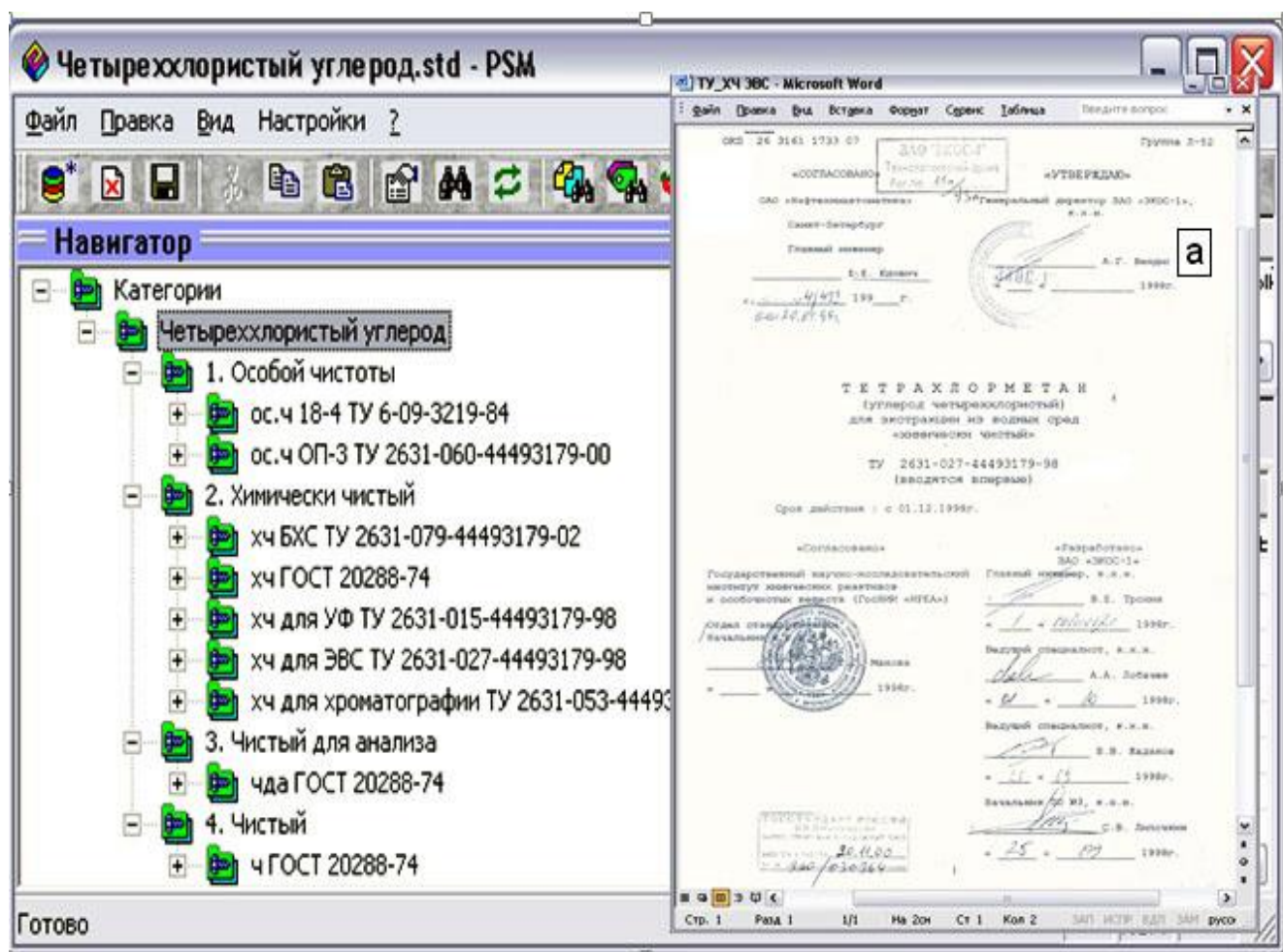


Рис. 4.1 Элемент CALS-проекта. Анализируемое вещество: ЧХУ (а – титульный лист технических условий на ЧХУ «хч для ЭВС»)

Для категории № 1 представлены два наименования ЧХУ ОСЧ: «ос. ч ОП-3» и «ос.ч 18-4». Четыреххлористый углерод марки «ос.ч 18-4» используется при обезжиривания и очистки деталей в радиотехнике и электронике. Лимитирующие примеси данной квалификации – это катионы металлов, кислоты, а также вещества, темнеющие под действием серной кислоты, нелетучий остаток и др. ЧХУ квалификации «ос.ч ОП-3» применяется в ИК- и ЯМР-спектроскопии и лимитируется следующими показателями: массовая доля соединений со связями $C=C$, CN и кислоты.

Области применения ЧХУ достаточно широки. Например, ЧХУ квалификации «химически чистый для УФ» используется в качестве элюента для

ВЭЖХ и растворителя в УФ-спектроскопии. Лимитирующим показателем в этом случае будет оптическая прозрачность. Четыреххлористый углерод квалификации «химически чистый для ЭВС» (рис. 4.1-а) применяется как экстрагент для выделения из водных сред нефтепродуктов [121].

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: 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» [122]. Методика определения нефтепродуктов в воде с использованием тетрахлорметана включает три последовательных этапа (операции): выделение из воды экстракцией ЧХУ растворенных и эмульгированных нефтепродуктов; хроматографическое отделение НП; определение концентрации НП 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. 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. 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

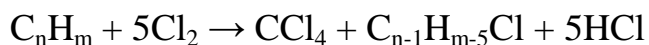
использования данных продуктов [123].

«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» [121]. Отсюда, для производителей появляются существенные проблемы при получении ЧХУ и последующей его очистке.

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_1-C_8 и их хлорпроизводных, высокотемпературным хлорированием любых углеводородов и их хлорпроизводных при давлении до 20,2 Мпа. В наши дни ЧХУ производится в основном хлорированием метана и высокотемпературным хлорированием углеводородов и их производных [124].

При получении ЧХУ высокотемпературным хлорированием углеводородов и их производных примесный состав продукта будет зависеть от выбранного исходного сырья [125].

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 содержанием 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: 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.

Ниже приведены сводные таблицы карт технического уровня четыреххлористого углерода особой чистоты и реактивной квалификации

Таблица 4.1 – Карта технического уровня четыреххлористого углерода особой чистоты

Особо чистые (2): ос.ч 18-4; ос.ч ОП-3	
Внешний вид	БПЖ
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,9-99,93
Массовая доля воды, %	0,003
Массовая доля кислот (на HCl), %, не более	0,00005
Массовая доля нелетучего остатка, %	0,0002
Вещества, темнеющие под действием серной кислоты	испытание
Массовая доля хлорированных углеводородов, %:	
Метилен хлористый	0,0005
Хлороформ	0,0010
1,2-Дихлорэтан	0,0005
Трихлорэтилен	0,0010
Массовая доля хлоридов, %	0,00005
Массовая доля свободного хлора, %	0,00003
Фосген	испытание

Таблица 4.2 – Карта технического уровня четыреххлористого углерода реактивной квалификации

Химически Чистые (4): ХЧ БХС; ХЧ УФС; ХЧ для хроматографии; ХЧ Химически Чистый для ЭВС	
Внешний вид	БПЖ
Массовая доля основного вещества, %, не менее	99,95
Массовая доля воды, %	0,02
Массовая доля кислот (на HCl), %	0,0001
Массовая доля нелетучего остатка, %	0,0002
Вещества, темнеющие под действием серной кислоты	испытание
Массовая доля хлорированных углеводородов, %:	0,01
Хлороформ	0,01
1,2-Дихлорэтан	0,01
Трихлорэтилен	
Углеводороды (в пересчете на смесь 25% мас. бензола, 37,5% мас. изооктана, 37,5% мас. гексадекана (цетана)), мг/дм ³	1-5
Оптическая прозрачность в ИК-области спектра, %, не менее, длин волн (нм):	
3,42	75
3,00	75
Оптическая прозрачность в УФ-области спектра, %, не менее, длин волн (нм):	
270	50
280	85
295	98

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 [126,127]. Путем подбора емкостного оборудования, используемого для доставки и хранения сырья, этот класс примесей удалось исключить.

4.2 КМК-система ЧХУ. Подсистема по ЯМР-спектromетрии

На втором уровне иерархии («Показатели качества») для каждого из рассматриваемых веществ проводится структурирование и группировка в соответствии с требованиями по качеству (рис. 4.2).

В каждом конкретном случае требования к чистоте продукта и необходимость определения тех или иных показателей определяются особенностями применения реактива. Для применения 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» [128]. В рамках разработанного нами CALS-проекта приведены показатели качества для ЧХУ марки «ос.ч ОП-3» (рис. 4.2). 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»,

- 2.9 – «Фосген».

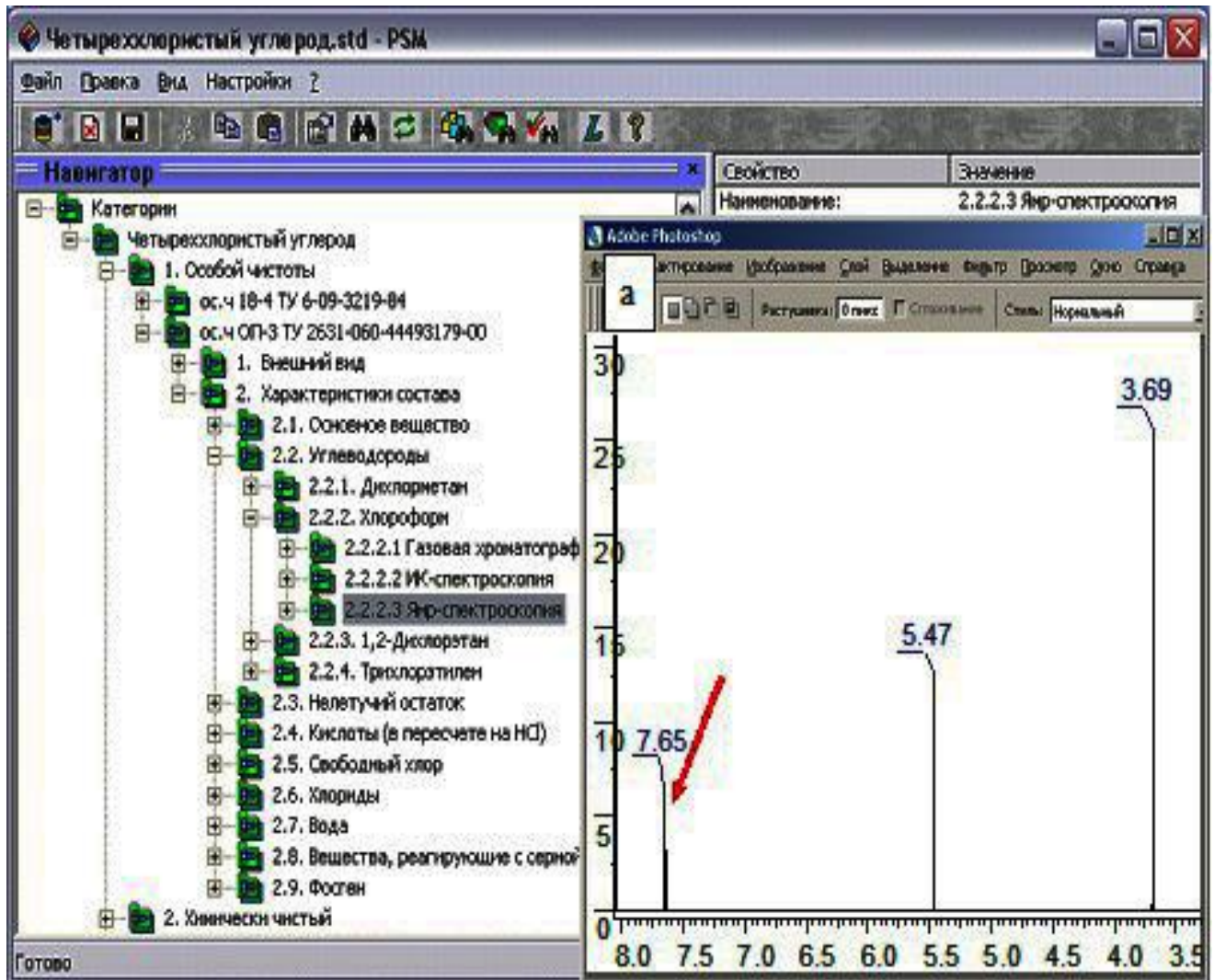


Рис. 4.2 Элемент CALS-проекта. ЯМР-спектроскопия (а – ЯМР-спектр поглощения ЧХУ, содержащего примеси хлороформа и дихлорметана)

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. 4.2-а).

Исходным сырьем для очистки ЧХУ для анализа сточных вод на нефтепродукты был выбран ЧХУ получаемый по технологии хлорирования метана, производства Волгоградского ОАО «Химпром» [128]. Метод ^1H ЯМР особенно удобен для определения состава и количества водородсодержащих органических микропримесей в ЧХУ. Метод отличается высочайшей чувствительностью и, в отличие от хроматографии и ИК-спектроскопии, позволяет определять более низкое содержание примесей, а также определять их состав [129].

В спектроскопии ^1H ЯМР четыреххлористый углерод используется как неполярный растворитель при анализе органических соединений [130]. 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. 4.2-а). Это позволяет легко интерпретировать полученные результаты. Интегральная интенсивность сигналов позволяет судить о количестве той или иной примеси или определять их суммарное количество.

4.3 КМК-система ЧХУ. Подсистема по ИК-спектроскопии и ГЖХ

В ИК-спектроскопии ЧХУ используется для экстракции нефтепродуктов из водных сред с последующим количественным определением последних по полосе ν_{asCH} с максимумом 2925 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 [131].

По литературным данным спектр поглощения 1,2-дихлорэтана лежит в пределах $2950-2970 \text{ см}^{-1}$, хлороформа – 3010 см^{-1} , трихлорэтилена – $3080-3100 \text{ см}^{-1}$ [132]. 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^{-1} , если концентрация примеси более 0,02% масс. Остальные примеси в интересующем нас диапазоне не накладываются и не оказывают влияние на аналитическую чистоту. В таблице 4.3 представлены данные о сравнении эффективности разделения примесей в ЧХУ методом ГЖХ на различных неподвижных фазах и при различных температурах колонок и испарителя.

Таблица 4.3 – 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 анализаторе АН-2 используется частота $3,48 \text{ нм}$ (2925 см^{-1}) вблизи

которой расположены максимумы поглощения $\nu(\text{асс.})$ С-Н связей алифатических и ароматических углеводородов, выявление 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} .

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 [133, 134].

В разработанный СALS-проект (рис. 4.3) данная таблица (табл. 4.3) вошла в раздел № 3 «Характеристика состава», и в его подраздел № 3.6 «Углеводороды». В этом подразделе одним из рассматриваемых методов анализа является № 3.6.1 «Газовая хроматография», в которой находится информационная подкатегория № 3.6.1.1 «Параметры ГЖХ» (табл. 4.3).

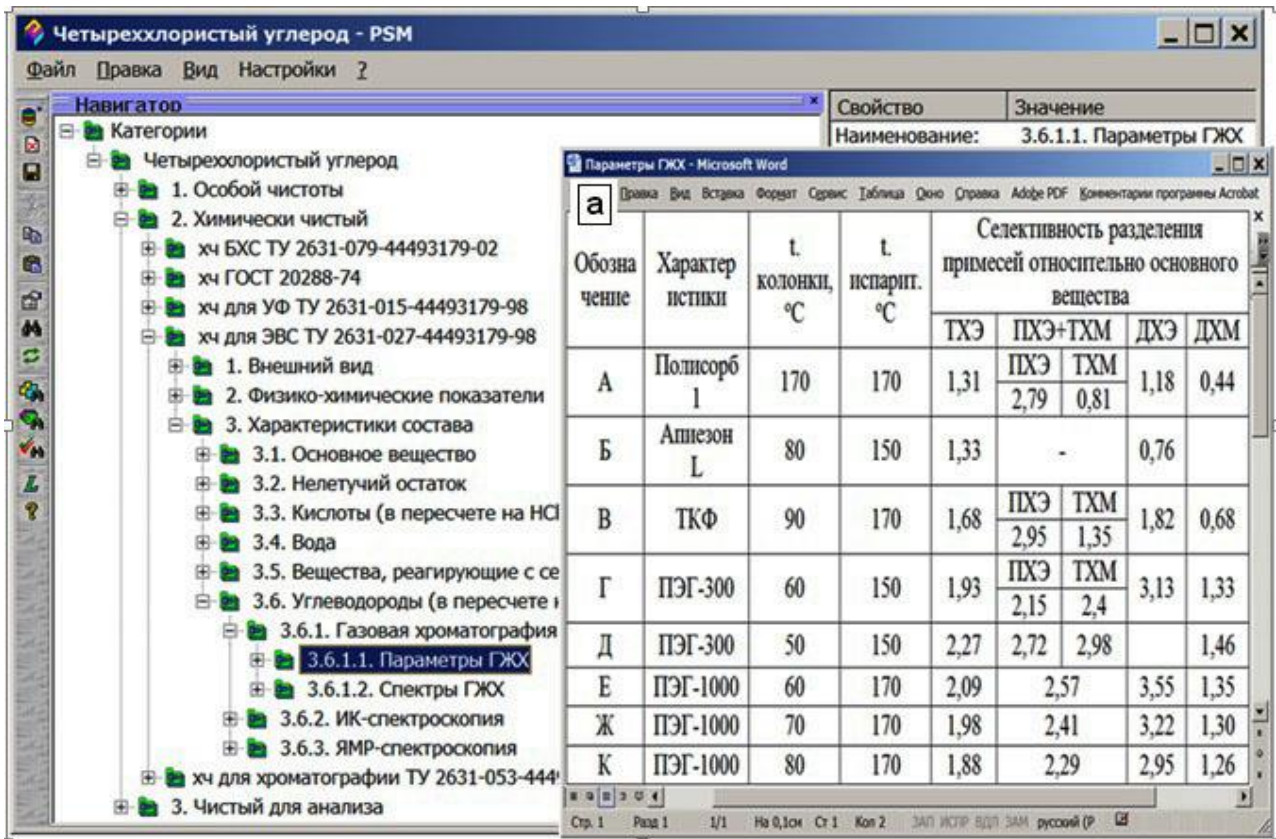


Рис. 4.3 Элемент CALS-проекта автоматизированного мониторинга ЧХУ. ИК-спектроскопия (а - параметры chromatографического анализа примесей)

На рисунке 4.4 показаны схематические изображения полученных chromatограмм разделения смесей, содержащих ЧХУ и примесные компоненты: дихлорметан (1), трихлорметан (2), дихлорэтан (4), трихлорэтилен (5) и перхлорэтилен (6).

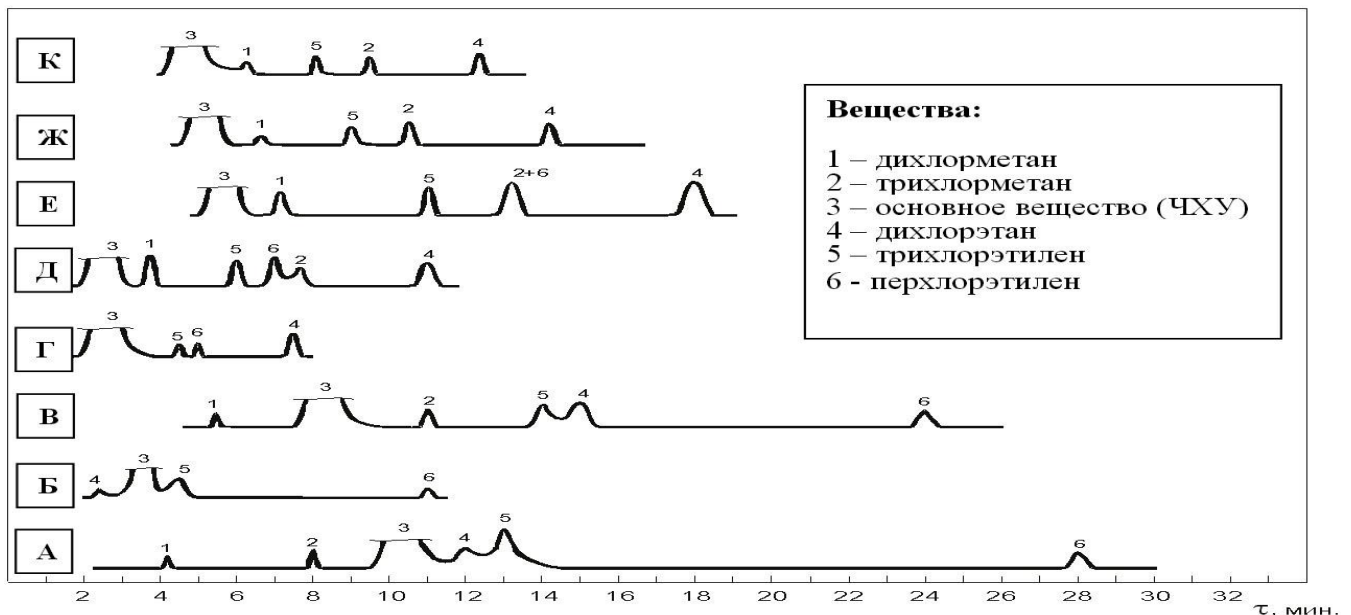


Рис. 4.4 Chromатограмма разделения смесей

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. Эти результаты были занесены в соответствующий CALS- проект (рис. 4.5).

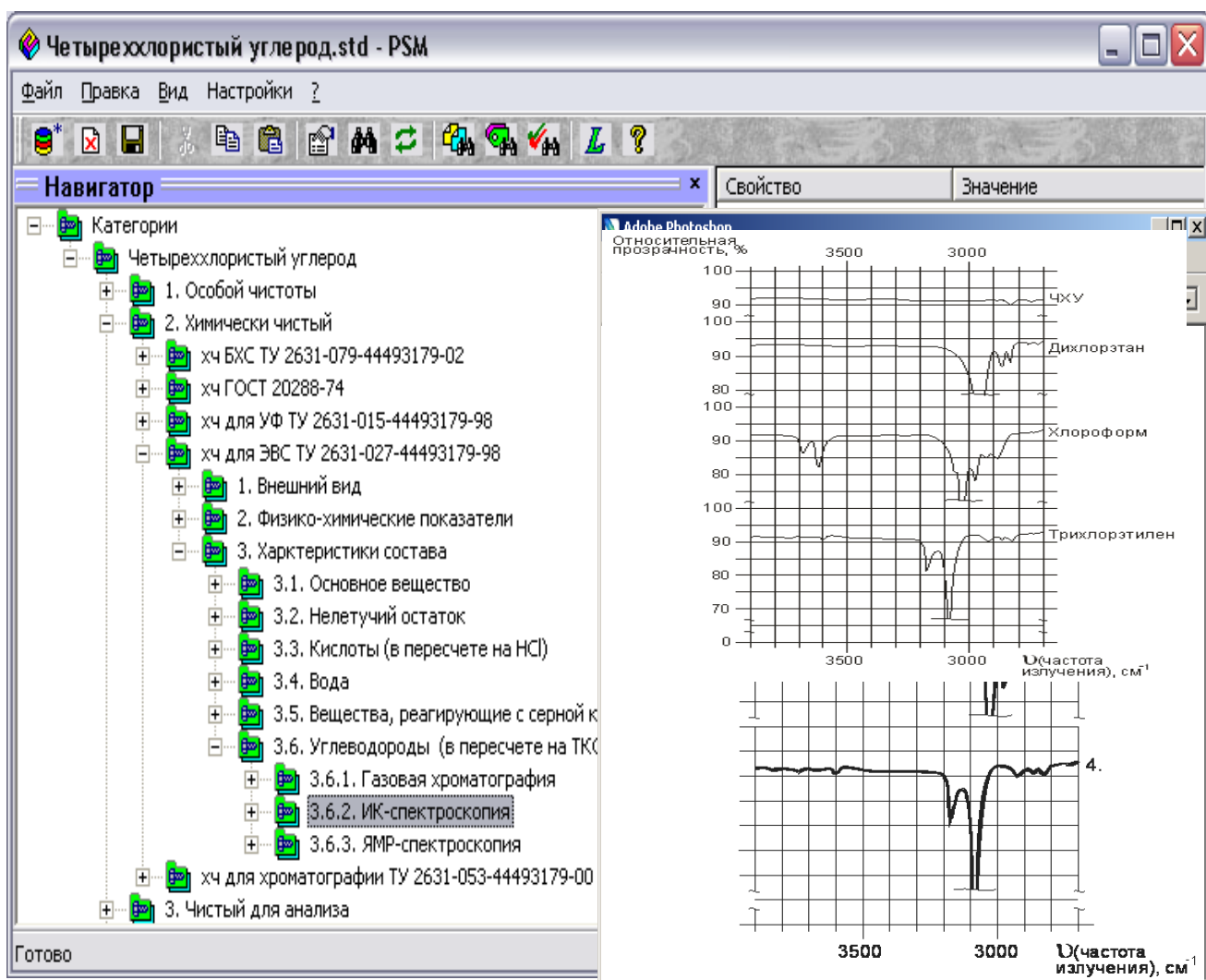


Рис. 4.5 Элемент CALS-проекта. ИК-спектроскопия (а - спектры поглощения: 1 - ЧХУ, 2 - ЧХУ с примесью 1,2-дихлорэтана, 3 - хлороформа, 4 – трихлорэтилена).

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 (рис. 4.6). 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» [135].



Рис. 4.6 График зависимости 1,2-дихлорэтана от количества углеводородов

Полученный результат позволяет подтвердить вывод, что основное влияние на качество четыреххлористого углерода оказывает 1,2-дихлорэтан, являющейся лимитирующей примесью. Исходя из полученного результата возможно использовать более быстрый метод анализа содержания 1,2-дихлорэтана на концентратомере АН-2 (занимает 1-2 минуты против 15-20 минут методом ГЖХ без пробоподготовки). Все эти результаты вошли в разработанный CALS-проект (рис. 4.7).

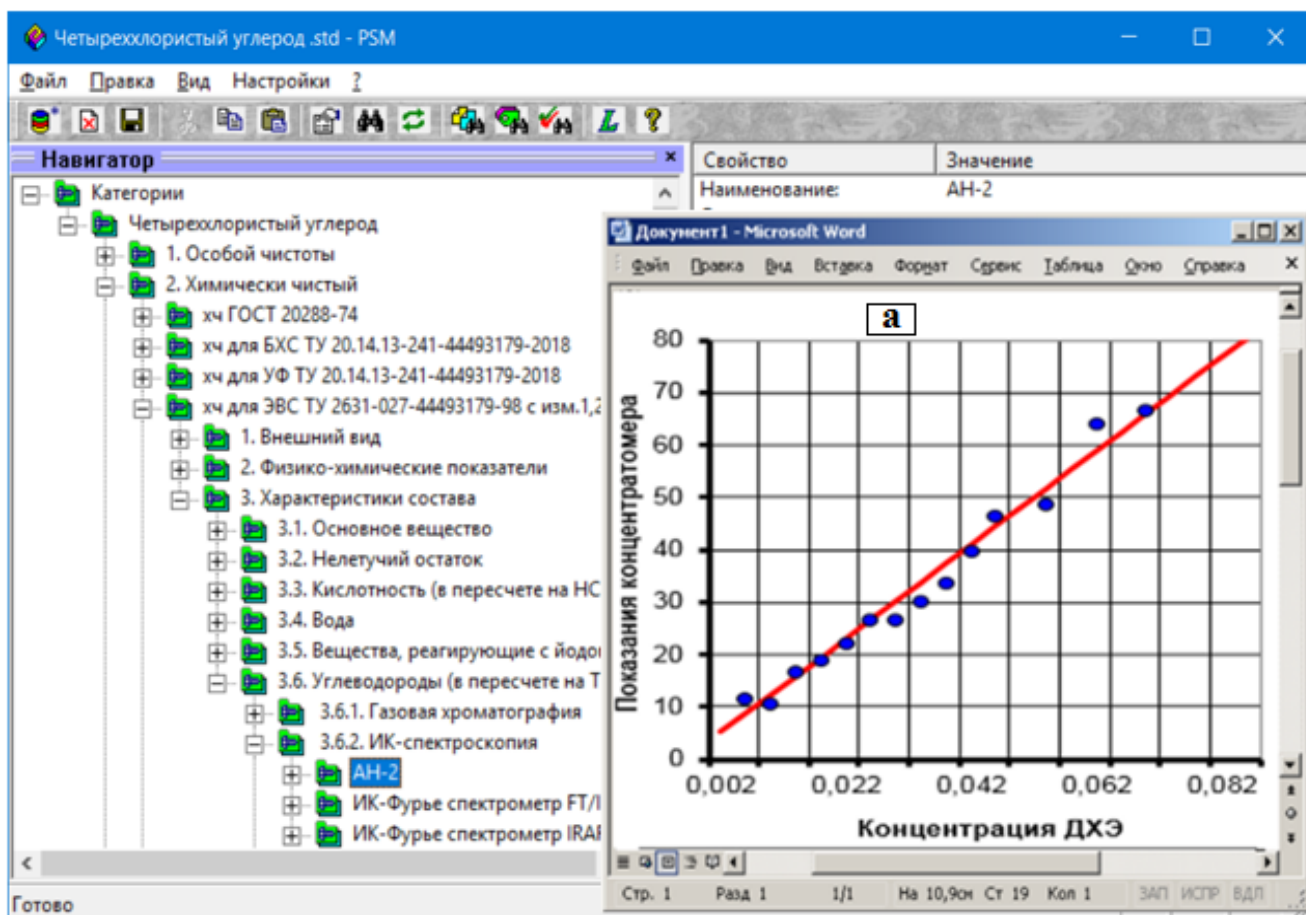


Рис. 4.7 Элемент CALS-проекта. (а - график зависимости 1,2-дихлорэтана от количества углеводов)

Применение CALS-стандарта (ISO 10303) при разработке информационной системы для аналитического контроля ЧХУ повышает качество, и оперативность аналитических исследований, в результате чего, выбранная система компьютерной поддержки дает нам возможность получить соответствующую международным стандартам, эффективную систему для аналитического мониторинга ЧХУ [135].

Глава 5 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты

Аналитический мониторинг при разработке КМК-системы неорганических кислот особой чистоты проводился нами в рамках технического задания на разработку проектов технических условий на следующие продукты: соляная кислота ос.ч. 20-4, серная кислота ос.ч 20-4, фтористоводородная кислота ос.ч 27-5, фосфорная кислота ос.ч 16-4, азотная кислота ос.ч 18-4 [136]. При определении показателей, необходимых для включения в раздел «Технические требования» технических условий, учитывалась степень чистоты продукта, что определяется условиями (областью) его применения.

Например, соляную кислоту, отвечающую требованиям технического задания, предполагается использовать в микроэлектронике в качестве травителя [137]. При этом под травлением понимается способ снятия определённого слоя материала с поверхности детали путём химического растворения с целью удаления с поверхности обезжиренных и промытых деталей плёнок окислов. Важную роль при выборе травителя играет его химический состав и концентрация в растворе. В связи с использованием в микроэлектронике соляной кислоты в качестве травителя должны соблюдаться достаточно жесткие требования к ее чистоте.

Так, в соответствии с требованиями технического задания в результате выполнения работ должны быть достигнуты технические требования к соляной кислоте, включающие нормирование содержания основного вещества и примесей.

Отметим, что основным документом, содержащим общие требования к соляной кислоте особо чистой, является ГОСТ 14261 «Кислота соляная особой чистоты. Технические условия». Таким образом, в соответствии с требованиями технического задания к соляной кислоте особо чистой предъявляются более жесткие нормы по чистоте примесей металлов, чем требования, установленные в ГОСТ 14261.

Кроме того, в таких разделах ГОСТ 14261, как: требования охраны

окружающей среды, требования безопасности, гарантии изготовителя, правила приемки, транспортирование и хранение, методы контроля требования для поставки соляной кислоты потребителю недостаточны для обеспечения качества продукта и особенностей работы с ним, существует необходимость их корректировки. Раздел «Указания по эксплуатации» в ГОСТ 14261 отсутствует.

Для аналитического мониторинга, выпускаемого заводом АО «ЭКОС-1» ассортимента неорганических кислот нами разрабатывалась автоматизированная система компьютерного менеджмента качества, включающая 4 иерархических информационных уровня: анализируемое вещество, показатели качества, методы анализа, аналитические приборы. Для формирования структуры автоматизированной системы очень важно систематизировать анализируемые вещества и их важнейшие показатели качества [138].

5.1 Систематизация целевых продуктов и их характеристик

Среди ОСЧВ немаловажную роль играют неорганические кислоты ОСЧ (азотная, серная, соляная, фосфорная и фтористоводородная), различных квалификаций (рис. 5.1). Они применяются в различных отраслях экономики: микроэлектроника, атомная энергетика, волоконная оптика, полупроводниковая техника и др. [139].

На при анализе ассортимента (рис. 5.1) показано что неорганические кислоты (49 марок) выпускается различных квалификаций: такие как особой чистоты (18 марок ос.ч), реактивных квалификации («чистая», «химически чистая», «чистая для анализа») и технические различной сортности. Азотная кислота особой чистоты выпускается следующих 6-ти квалификаций: ос.ч 33-5а, ос.ч 33-5, ос.ч 33-4, ос.ч 27-5, ос.ч 27-4, ос.ч 18-4. Реактивных квалификаций: «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа». Кроме, того техническая азотная кислота производится концентрированная марок А и Б, различия которых заключаются в массовой доле основного вещества, серной кислоты, оксидов азота и остатке после прокаливания.



Рис. 5.1 Структура ассортимента неорганических кислот реактивной квалификации и ОСЧ

Например, серная кислота особой чистоты выпускается следующих 5-ти квалификаций ос.ч 25-5, ос.ч 20-4, ос.ч 18-4, ос.ч 11-5, ос.ч 5-5. Реактивных квалификаций: «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа». Техническая: «аккумуляторная» высшего и первого сорта, контактная, олеум, башенная, регенерированная. Фтористоводородная кислота особой чистоты производится всего 2-х квалификаций ос.ч 27-5, ос.ч 9-5, реактивных «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа» и техническая марок А и Б. Фосфорная кислота особой чистоты выпускается так же только 2-х квалификаций ос.ч 16-4, ос.ч 13-3, реактивные квалификации «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа», техническая представлена только «термическая» марок А и Б. Соляная кислота выпускается следующих 3-х квалификаций ос.ч 26-4, ос.ч 20-4, ос.ч 7-4. Реактивная - «чистая», «химически чистая», «чистая для анализа»; техническая - «синтетическая» марки А, Б.

Остановимся более подробно на структуре и информационному наполнению автоматизированной базы данных наших целевых продуктов.

5.1.1 Структура базы данных (карта технического уровня) для азотной кислоты

Неорганические кислоты широко применяют в металло- и деревообработке, текстильной, лакокрасочной, нефтегазовой и других отраслях промышленности, а также в научных исследованиях [140]. Структуры баз данных неорганических кислот полностью соответствуют разработанным нами картам технического уровня. Эти структуры мы отдельно рассматриваем для азотной кислоты особой чистоты (табл. 5.1) и реактивной квалификации (табл. 5.2). Азотная кислота особой чистоты представлена шестью широко применяемыми квалификациями: ос.ч. 18-4, ос.ч. 27-4, ос.ч. 27-5, ос.ч. 33-4, ос.ч. 33-5, ос.ч. 33-5а [141].

Таблица 5.1 - Структура базы данных (карта технического уровня) для азотной кислоты ос.ч

№	Наименование	18-4 ГОСТ 11125-78	27-4 ГОСТ 11125-78	27-5 ГОСТ 11125-78	33-4 ТУ 6-03- 336-74	33-5 ТУ 6-03- 336-74	33-5 а ТУ 6-03- 336-74
1	Основное вещество	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0	70,0
2	Окислы азота	0,1	0,1	0,1	-	-	-
3	Алюминий	$8 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
4	Барий	-	-	-	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
5	Бор	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
6	Висмут	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
7	Галлий	-	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
8	Железо	$8 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
9	Золото	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
10	Индий	-	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
11	Кадмий	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
12	Калий	-	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
13	Кальций	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$
14	Кобальт	-	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
15	Кремний	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
16	Магний	-	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
17	Марганец	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
18	Медь	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$

19	Мышьяк	$4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
20	Натрий	-	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$
21	Никель	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-8}$
22	Олово	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
23	Ртуть	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
24	Свинец	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
25	Сера	-	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
26	Серебро	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
27	Стронций	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
28	Сурьма	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
29	Таллий	-	-	-	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
30	Тантал	-	-	-	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$
31	Титан	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$
32	Фосфор	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
33	Хром	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
34	Хлор	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
35	Цинк	-	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
36	Сульфаты	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	-	-	-
37	Тяжелые металлы	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-
38	Нелетучие вещества	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$

Азотная кислота реактивной квалификации в структуре базы автоматизированной КМК-системы представлена 8-ю широко применяемыми квалификациями: «химически чистый», «чистый для анализа», «чистый», концентрированная «марка А» и «марка Б», техническая «высший сорт», «1-ый сорт» и «2-ой сорт» (табл. 5.2).

Таблица 5.2 - Структура базы данных (карта технического уровня) для азотной кислоты реактивных квалификаций, технической

№	Наименование	хч ГОСТ 4461	чда ГОСТ 4461	ч ГОСТ 4461	Конц. марка А ГОСТ 701- 89	Конц. марка Б ГОСТ 701- 89	Техн. ГОСТ P5789 -2010 Выс. сорт	Техн. ГОСТ P5789 -2010 1-й сорт	Техн. ГОСТ P5789 -2010 2-й сорт
1	Основное вещество	65	65	65	98,6	97,5	57	56	46
2	Серная кислота	-	-	-	0,05	0,06	-	-	-

3	Остаток после прокалив, сульфат	0,0005	0,0005	0,005	-	-	-	-	-
4	Сульфаты	0,0001	0,0002	0,0020	-	-	-	-	-
5	Фосфаты	0,00002	0,00005	0,00200	-	-	-	-	-
6	Хлориды	0,00003	0,00010	0,00050	-	-	-	-	-
7	Железо	0,00002	0,00010	0,00030	-	-	-	-	-
8	Мышьяк	0,000001	0,000001	0,000003	-	-	-	-	-
9	Тяжелые металлы	0,00002	0,00002	0,00002	-	-	-	-	-
10	Окислы азота	-	-	-	0,2	0,3	0,07	0,1	0,2
11	Прокаливание	-	-	-	0,014	0,025	0,004	0,02	0,05

Из таблиц 5.1 и 5.2, видно, что, как и в органических растворителях основными четырьмя кластерами показателями качества неорганических кислот являются: основное вещество, катионы металлов, анионы (хлориды, сульфаты, фосфаты) и физико-химические показатели (нелетучие вещества, остаток после прокаливания).

Основное вещество в азотной кислоте, а именно диапазон от 46-56 % массовых, обусловлено областью применения и способом получения, так техническая азотная кислота производится методом в основе которого лежит каталитическое окисление синтетического аммиака на платиново-родиевых катализаторах до получения смеси оксидов азота, которые впоследствии поглощаются водой [142]. Поэтому в показателях качества технической азотной кислоты нормируется наибольшее количество окислов азота (0,07-0,2 % массовых) нежели в особо чистых (0-0,1 % массовых) или как в реактивных квалификациях азотной кислоты, окислы азота не определяют.

При нормировании такого показателя качества в концентрированной азотной кислоте (табл. 5.2) как серная кислота (0,05-0,06 % массовых) говорит о том что, дистилляцию проводят в присутствии дегидратирующих средств - концентрированной серной кислоты, нитратов щелочных металлов и

щелочноземельных металлов [143], отсюда вытекают такие показатели качества как сульфаты и остаток после прокаливания в виде сульфатов.

Азотную кислоту особой чистоты применяют в электронной и радиоэлектронной промышленности, при производстве полупроводников, радиоэлектронной аппаратуры, металлов и сплавов, катализаторов, ионообменных смол, лазеров, редких элементов, а также для точных научных исследований [144]. При этом регламентируется предельное содержание катионов металлов до $7 \cdot 10^{-8}$ % массовых, что достигается несколькими стадиями ректификационной очистки 97-98,5 %-ной азотной кислоты в аппаратуре из силикатного или кварцевого стекла [145].

Проведенная систематизация позволяет сформировать структуру КМК-системы. К категориям верхнего уровня будут относиться следующие марки азотной кислоты: ос.ч 18-4, 27-4, 27-5, 33-4, 33-5, 33-5а. Причем для каждой марки подкатегориями второго уровня будут являться показатели качества. На пример, азотная кислота ос.ч 18-4 ГОСТ 11125-78 включает 20 показателей качества: основное вещество, окислы азота, алюминий, бор, железо, кремний, марганец, медь, мышьяк, никель, олово, ртуть, свинец, серебро, сурьма, титан, фосфор, хром, хлор, сульфаты, тяжелые металлы, нелетучие вещества.

5.1.2 Структура базы данных (карта технического уровня) для серной кислоты

Серная кислота применяется в производстве минеральных удобрений, для получения других минеральных кислот и солей, в производстве химических волокон, красителей, текстильной, кожевенной, пищевой и др. отраслях промышленности [146]. Серная кислота особой чистоты представлена пятью широко применяемыми квалификациями: ос.ч. 22-5, ос.ч. 20-4, ос.ч. 18-4, ос.ч. 11-5, ос.ч. 5-5 (табл. 5.3). Реактивной квалификации представлена тремя широко применяемыми квалификациями: «химически чистый», «чистый для анализа», «чистый» (табл. 5.4) [141].

Таблица 5.3 - Структура базы данных (карта технического уровня) для серной кислоты ОС.Ч

№	Наименование	25-5 ТУ 2612-002- 29402564-01	20-4 ГОСТ 14262	18-4 ТУ 2612-004- 56853252-03	11-5 ГОСТ 14262	5-5 ГОСТ 14262
1	Основное вещество	93,5-95,6	93,5- 95,6	93,5-95,6	93,5- 95,6	93,5-95,6
2	Алюминий	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-
3	Аммонийные соли	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
4	Бор	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-
5	Висмут	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
6	Железо	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
7	Золото	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
8	Кадмий	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-
9	Калий	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
10	Кальций	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
11	Кобальт	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
12	Кремний	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-
13	Магний	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-
14	Марганец	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-
15	Медь	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
16	Мышьяк	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
17	Натрий	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-
18	Никель	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
19	Нитраты	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
20	Остаток после прокаливания	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
21	Число взвеш. частиц размером более 0,5 мкм в 1 см^3	-	-	200	-	-
22	Свинец	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
23	Селен	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
24	Серебро	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-
25	Сурьма	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$

26	Фосфор	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-
27	Хлориды	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
28	Цинк	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-

В медицине нашли широкое применение соли серной кислоты, а именно тиосульфат натрия, эта соль используется в качестве противоядия в случае отравления следующими веществами: ртуть, свинец, галогены, цианид [147].

Таблица 5.4 - Структура базы данных (карта технического уровня) для серной кислоты реактивных квалификаций

№	Наименование	ХЧ	ЧДА	Ч
		ГОСТ 4204	ГОСТ 4204	ГОСТ 4204
1	Основное вещество	93,6-95,6	93,6-95,6	93,6-95,6
2	Остаток после прокаливания	0,0006	0,001	0,005
3	Вещества, восстанавливающие KMnO_4	0,0002	0,0003	0,0004
4	Нитраты	0,00002	0,00005	0,0005
5	Хлориды	0,00002	0,00005	0,0001
6	Аммонийные соли	0,0001	0,0002	0,0005
7	Железо	0,00002	0,00005	0,0003
8	Мышьяк	0,000001	0,000003	0,00001
9	Селен	0,0001	0,0001	0,0005
10	Тяжелые металлы	0,0001	0,0002	0,0005

Сырьём для получения серной кислоты могут служить: сера, серный колчедан FeS_2 , отходящие газы печей окислительного обжига сульфидных руд Zn , Cu , Pb и других металлов, содержащие SO_2 [148]. Из выше перечисленного, следует, что марки технической серной кислоты и сортность будет зависеть от способа получения серной кислоты.

Техническая серная кислота (табл. 5.5) представлена пятью наиболее

широко применяемыми квалификациями: «контактная», «олеум», «башенная», «регенерированная», «аккумуляторная». В свою очередь «контактная», «олеум» и «аккумуляторная» имеют свои сортности:

- контактная: улучшенная, техническая;
- олеум: улучшенная, техническая;
- аккумуляторная: высший сорт, первый сорт [141].

Таблица 5.5 - Структура базы данных (карта технического уровня) для серной кислоты технической

№	Наименование	Контактная			Олеум		Башенная	Регенерированная	Аккумуляторная	
		Улучшенная	Техническая		Улучшенная	Техн.			Высш. сорт	1-й сорт
			1-й сорт	2-ой сорт						
1	Основное в-во	92,5-94,0	92,5	92,5	-	-	75	91	92-94	92-94
2	Серный ангидрид	-	-	-	24	19	-	-	-	-
3	Железо	0,006	0,02	0,1	0,006	-	0,05	0,2	0,005	0,10
4	Остаток после прокал.	0,02	0,05	-	0,02	0,02	0,3	0,4	0,02	0,03
5	Окислы азота	0,00005	-	-	0,0002	-	0,05	0,01	$3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
6	Нитро-соединен	-	-	-	-	-	-	0,2	-	-
7	Мышьяк	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$
8	Хлор	0,0001	-	-	-	-	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
9	Свинец	0,001	-	-	0,0001	-	-	-	-	-
10	Прозрачность	испытание	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Цвет	1	6	-	-	-	-	-		

12	Марганец	-	-	-	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
13	Тяжелые металлы	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,01
14	Медь	-	-	-	-	-	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
15	В-ва, восстан. KMnO4	-	-	-	-	-	-	-	4,5	7

Можно отметить, что серная кислота, полученная методом ДК-ДА (двойной контакт – двойная адсорбция), практически не содержит примесей, влияющих на ее качество. Показатели качества, нормируемые в ГОСТах и ТУ, обусловлены требованиями потребителей [149]. Проведенная систематизация позволяет сформировать структуру КМК-системы. К категориям верхнего уровня будут относиться следующие марки серной кислоты: ос.ч. 25-5 ос.ч 20-4 ос.ч 18-4 ос.ч 11-5 ос.ч 5-5, здесь для каждой марки подкатегориями второго уровня так же будут являться показатели качества: основное вещество, алюминий, аммонийные соли, бор, висмут, железо, золото, кадмий, калий, кальций, кобальт, кремний, магний, марганец, медь, мышьяк, натрий, никель, нитраты, остаток после прокаливания, число взвешенных частиц, свинец, селен, серебро, сурьма, фосфор, хлориды, цинк [150].

5.1.3 Структура базы данных (карта технического уровня) для фтористоводородной кислоты

Структура базы данных для фтористоводородной кислоты полностью соответствует для разработанной нами карте технического уровня (табл. 5.6). Фтористоводородная кислота особой чистоты и реактивной квалификации и технической представлена шестью широко применяемыми квалификациями: ос.ч. 27-5, ос.ч. 9-5, «химически чистый», «чистый для анализа», «чистый», «техническая»: марка А, марка Б - 1-го и 2-го сорта [141].

Таблица 5.6 - Структура базы данных (карта технического уровня) для фтористоводородной кислоты ос.ч, технической и реактивных квалификаций

№	Наименование	27-5 ТУ 6-09- 3401- 75	9-5 ТУ 6-09- 4015- 78	ХЧ ГОСТ 10484	ЧДА ГОСТ 10484	Ч ГОСТ 10484	техническая ГОСТ 2567		
							Марка А	Марка Б	
								1-й сорт	2-ой сорт
1	Основное вещество	45-50	45	45	45	40	40	30	30
2	Алюминий	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
3	Барий	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
4	Бор	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
5	Вещества, восстановл KMnO_4	$4 \cdot 10^{-4}$	-	0,0004	0,001	0,002	-	-	-
6	Висмут	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-
7	Железо	$2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,00005	0,0001	0,0005	-	-	-
8	Золото	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
9	Калий	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
10	Кальций	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
11	Кобальт	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
12	Кремний	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,002	0,005	0,005	-	-	-
13	Кремнекислота	-	-	-	-	-	0,02	0,05	8,0
14	Магний	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
15	Марганец	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-
16	Медь	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-
17	Мышьяк	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-
18	Натрий	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
19	Нелетучий остаток	-	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
20	Никель	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
21	Остаток после прокаливания	$5 \cdot 10^{-4}$	-	0,0005	0,002	0,005	-	-	-
22	Свинец	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
23	Сера общая	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-	-
24	Серебро	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
25	Серная кислота	-	-	-	-	-	0,02	0,05	2,5

26	Сурьма	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
27	Сульфиты	-	-	0,0003	0,0005	-	-	-	-
28	Сульфаты	-	-	0,0002	0,001	0,01	-	-	-
29	Титан	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-
30	Тяжелые металлы	-	-	0,00005	0,0002	0,0005	-	-	-
31	Фосфор	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
32	Фосфаты	-	-	0,0001	0,0003	-	-	-	-
33	Хлориды	$1 \cdot 10^{-4}$	-	0,0001	0,001	0,002	-	-	-
34	Хром	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
35	Цинк	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-

Крупный потребитель фтористоводородной кислоты - алюминиевая промышленность. Так же она широко применяется в производстве полупроводников. [151].

Технология получения фтористоводородной кислоты во многом схожа с основными методами, используемыми при производстве соляной кислоты. Используются одни и те же приемы: десорбция газообразного фтористого водорода из концентрированной кислоты, очистка его при помощи фильтров или при помощи промывки очищенной кислотой, ректификация кислоты азеотропного состава, поглощение очищенного фтористого водорода ректифицированной кислотой или деионизированной водой [152].

Проведенная систематизация фтористоводородной кислоты позволяет сформировать структуру КМК-системы. К категориям верхнего уровня будут относиться следующие марки фтористоводородной кислоты ос.ч 27-5 ос.ч 9-5, хч, чда, ч, техническая марки А, Б. Подкатегориями второго уровня: основное вещество, алюминий, барий, бор, вещества, восстанавливающие KMnO_4 , висмут, железо, золото, калий, кальций, кобальт, кремний, кремнекислота, магний, марганец, медь, мышьяк, натрий, нелетучий остаток, никель, остаток после прокаливания, свинец, сера общая, серебро, серная кислота, сурьма, сульфиты, сульфаты, титан, тяжелые металлы, фосфор, фосфаты, хлориды, хром, цинк.

5.1.4 Структура базы данных (карта технического уровня) для фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту широко используют при производстве минеральных удобрений. Она используется в производстве стройматериалов и бытовой химии. С ее использованием изготавливаются лакокрасочные материалы: лаки, эмали, и т.д. [153].

Фосфорная кислота получается 2-мя методами: термическим и экстракционным [154]. Экстракционная и термическая фосфорные кислоты резко различаются по количеству примесей. Получаемая экстракционным методом - до 15% примесей, а термическим –до 0,4% [154].

Экстракционное (сернокислотное) разложение фосфатного сырья основной метод получения экстракционной фосфорной кислоты. Однако, получение фосфорной кислоты реактивных квалификаций с применением данного метода невозможно [155].

Использование термического способа позволяет производить гораздо более чистую фосфорную кислоту.

Термический метод получения фосфорной кислоты основан на реакции сжигания фосфора и растворении образующегося фосфорного ангидрида в воде. Иногда термическую фосфорную кислоту получают, действуя на фосфор перегретым (800-900°C) водяным паром.

Таким образом, достаточно высокая чистота целевого продукта достигается тем, что в термических методах в качестве сырья используется не минеральное сырье (руда), а элементный фосфор или его оксид.

Структура базы данных фосфорной кислоты полностью соответствует для разработанной нами карте технического уровня (табл. 5.7). Фосфорная кислота особой чистоты, реактивной квалификации и технической представлена шестью широко применяемыми квалификациями: ос.ч. 16-4, ос.ч. 13-3, «химически чистый», «чистый для анализа», «чистый», «термическая»: марка А, марка Б - 1-го и 2-го сорта [141].

Таблица 5.7 - Структура базы данных (карта технического уровня) для фосфорной кислоты ос.ч, реактивных квалификаций и технической

№	Наименование	16-4 ТУ 6-09- 5204-85	13-3 ТУ 6-09- 4229- 76	ХЧ ГОСТ 6552	ЧДА ГОСТ 6552	Ч ГОСТ 6552	термическая ГОСТ 10678		
							Марк а А	Марка Б	
								1 сорт	2-сорт
1	Основное вещество	70-75	70-75	87	85	85	73,0	73,0	73,0
2	Аммонийные соли	-	-	0,0005	0,002	0,002	-	-	-
3	Алюминий	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-
4	Барий	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
5	Бор	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
6	Висмут	$3 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
7	Вещества, восстанавливаю щие KMnO_4	-	-	0,003	0,005	0,05	0,1	0,2	-
8	Взвешенные частицы	-	-	-	-	-	Исп.	Исп.	0,3
9	Галлий	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
10	Железо	$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,015
11	Золото	$1 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
12	Кальций	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
13	Кобальт	$3 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
14	Летучие кислоты	-	-	$4 \cdot 10^{-4}$	0,0010	0,0015	-	-	-
15	Марганец	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
16	Медь	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
17	Метафосфорная кислота	-	-	-	-	-	Исп.	Исп.	Исп.
18	Мышьяк	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
19	Нитраты	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001
20	Остаток после прокаливания	-	-	0,05	0,1	0,2	-	-	-

21	Плотность	-	-	1,71	1,69	1,69	-	-	-
22	Серебро	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
23	Свинец	$3 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
24	Сульфаты	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,003	0,010	0,015	0,02
25	Титан	$5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-		
26	Тяжелые металлы	-	-	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
27	Фосфор желтый	-	-	-	-	-	Исп.	-	-
28	Хлориды	-	-	0,0001	0,0002	0,0003	0,005	0,01	0,02
29	Цинк	$5 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-

Для получения фосфорной кислоты особой чистоты используют «улучшенную ортофосфорную кислоту» (данный продукт подвергают дополнительной очистке экстракцией с трибутилфосфатом, что позволяет снизить содержание в конечном продукте в первую очередь примесей железа, алюминия и некоторых других металлов) с последующей перекристаллизацией т.к как фосфорная кислота не летуча, и для ее очистки, соответственно, непригодны методы дистилляции или ректификации как для других кислот [156].

Проведенная систематизация фосфорной кислоты позволяет сформировать структуру КМК-системы. К категориям верхнего уровня будут относиться следующие марки фосфорной кислоты: ос.ч 16-4, ос.ч 13-3, хч, чда, ч, термическая марки А, Б в данной структуре подкатегориями второго уровня будут: основное вещество, аммонийные соли, алюминий, барий, бор, висмут, вещества, восстанавливающие KMnO_4 , взвешенные частицы, галлий, железо, золото, кальций, кобальт, летучие кислоты, марганец, медь, метафосфорная кислота, мышьяк, нитраты, остаток после прокаливания, плотность, серебро, свинец, сульфаты, титан, тяжелые металлы, фосфор желтый, хлориды, цинк.

5.1.5 Структура базы данных (карта технического уровня) для соляной кислоты

Соляная кислота реактивной квалификации и особо чистоты применяется в электронной, радиотехнической и пищевой промышленности [157]. Соляная

кислота в структуре базы данных (табл. 5.8) представлена семью квалификациями: ос.ч. 26-4, ос.ч. 20-4, ос.ч. 7-4, «химически чистый», «чистый для анализа», «чистый», «техническая»: марка А, марка Б - высшего и 1-го сорта [141].

Таблица 5.8 - Структура базы данных (карта технического уровня) для соляной кислоты ос.ч, реактивных квалификаций и технической

№	Наименование	26-4 ГОСТ 14261	20-4 ГОСТ 14261	7-4 ГОСТ 14261	ХЧ ГОСТ 3118	ЧДА ГОСТ 3118	Ч ГОСТ 3118	техническая ГОСТ 857-95		
								Марк а А	Марка Б	
									Выс.	1-й с.
1	Основное вещество	35-38	35-38	35-38	35-38	35-38	35-38	35	33	31,5
2	Остаток после прокал.	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,010	0,015	0,1
3	Алюминий	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
4	Ам-ные соли	-	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
5	Бор	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
6	Висмут	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
7	Галлий	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Железо	$1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,015
9	Золото	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Индий	$1 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Кадмий	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
12	Калий	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-	-
13	Кальций	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-	-
14	Кобальт	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
15	Кремнекис- лота	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-	-
16	Магний	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
17	Марганец	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
18	Медь	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-

19	Мышьяк	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
20	Натрий	$5 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Никель	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-
22	Олово	$3 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
23	Ртуть	-	-	-	-	-	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
24	Свинец	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
25	Сера	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	-	-	-
26	Серебро	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-
27	Сурьма	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-	-
28	Сульфиты	-	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	-	-	-
29	Сульфаты	-	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
30	Титан	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
31	Тяжелые металлы	-	-	-	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-	-	-
32	Фосфор	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	-	-	-	-	-	-
33	Цинк	$2 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	-	-	-	-	-	-	-
34	Хлор свободный	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,002	0,008
35	Хром	$3 \cdot 10^{-7}$	-	-	-	-	-	-	-	-

В российской промышленности для получения соляной кислоты наиболее широко применяют схемы адиабатической абсорбции. Абгазы вводят в нижнюю часть абсорбера, а воду (или разбавленную соляную кислоту) – противотоком в верхнюю. Соляная кислота может быть загрязнена растворимыми в ней примесями, которые, как правило, относятся к следующим группам веществ: галогеноводороды, другие материалы, способные абсорбироваться в HCl, менее растворимые вещества такие, как газы (SO₂ или NO_x), органические вещества и слаболетучие вещества такие, как соединения тяжелых металлов, соли галогенов [158].

Проведенная систематизация соляной кислоты позволяет сформировать структуру КМК-системы. К категориям верхнего уровня будут относиться следующие марки соляной кислоты: ос.ч 26-4 ос.ч 20-4 ос.ч 7-4, чда, ч,

техническая марки А,Б, здесь подкатегориями второго уровня будут: основное вещество, остаток после прокаливания, алюминий, аммонийные соли, бор, висмут, галлий, железо, золото, индий, кадмий, калий, кальций, кобальт, кремнекислота, магний, марганец, медь, мышьяк, натрий, никель, олово, ртуть, свинец, сера, серебро, сурьма, сульфиты, сульфаты, титан, тяжелые металлы, фосфор, цинк, хлор свободный, хром.

5.2 Автоматизированная КМК-система аналитического мониторинга неорганических кислот особой чистоты

Для выпускаемого АО «ЭКОС-1» ассортимента неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты (рис 5.1) нами была разработана самостоятельная автоматизированная система компьютерного менеджмента качества. Результаты лабораторных исследований, заносимых сотрудниками аналитических подразделений завода в КМК-систему, позволяют специалистам службы главного инженера корректировать технологию (режим) промышленного производства.

5.2.1. Автоматизируемые подсистемы анализируемых неорганических кислот особой чистоты с показателями качества

На верхнем уровне КМК-системы рассматриваются выпускаемые нами неорганические кислоты особой чистоты (рис. 5.2). На втором уровне иерархии проводится структурирование по каждому рассматриваемому веществу с целью группировки кислот по квалификациям и показателям качества. Структура содержит основные востребованные потребителями квалификации кислот особой чистоты с указанием нормативного документа (ГОСТ, ТУ) и приведена таблица основных физико-химических характеристик особо чистой азотной кислоты [159].

На основе проведенных анализов неорганических кислот особой чистоты (азотная, фтористоводородная, серная, соляная, фосфорная) был составлен перечень нормативных документов, занесенный в КМК-систему по каждому из рассматриваемых продуктов (рис. 5.2):

- азотная кислота: «ос.ч 27-4» ГОСТ 11125-84, «ос.ч 33-4» ТУ 6-03-366-74, «ос.ч 18-4» ГОСТ 11125-84, «ос.ч 33-5» ТУ 6-03-366-74, «ос.ч 27-5» ГОСТ 11125-84, «ос.ч 33-5а» ТУ 6-03-366-74;

The screenshot shows the KMK system interface. On the left is a 'Навигатор' (Navigator) pane with a tree view of categories: 1. Органические растворители, 2. Неорганические кислоты. Under '2. Неорганические кислоты', '2.1 Азотная кислота' is selected. Below it are several sub-items with their respective standards: 'ос.ч 18-4' ГОСТ 11125-84, 'ос.ч 27-4' ГОСТ 11125-84, 'ос.ч 27-5' ГОСТ 11125-84, 'ос.ч 33-4' ТУ 6-03-366-74, 'ос.ч 33-5' ТУ 6-03-366-74, '2.2 Соляная кислота' with 'ос.ч 20-4' ГОСТ 14261-77, 'ос.ч 26-4' ГОСТ 14261-77, 'ос.ч 7-4' ГОСТ 14261-77, '2.3 Серная кислота' with 'ос.ч 11-5' ГОСТ 14262-78, 'ос.ч 18-4' ТУ 2612-004-56853252-03, 'ос.ч 20-4' ГОСТ 14262-78, 'ос.ч 25-5' ТУ 2612-002-29402564-01, 'ос.ч 5-5' ГОСТ 14262-78, '2.5 Фосфорная кислота' with 'ос.ч 13-3' ТУ 6-09-4229-76, 'ос.ч 16-4' ТУ 6-09-5204-85, '2.6 Фтористоводородная кислота' with 'ос.ч 27-5' ТУ 6-09-3401-75, 'ос.ч 9-5' ТУ 6-09-4015-78.

The main window displays a table for 'Азотная кислота' (Nitric acid) with the following data:

Свойство	Значение
Наименование:	2.1 Азотная кислота
а	
Химическая формула	HNO₃
Класс соединения	сильная одноосновная кислота
Внешний вид	бесцветная или слегка желтоватая жидкость
Характеристики	смешивается с водой в любых соотношениях
Молярная масса	63,012
Плотность	1,513
Показатель преломления	1,397
Температура плавления	- 41,59
Температура кипения	82,6
ПДК, мг/м³	2
Рег. номер CAS	7697-37-2

Рис. 5.2 КМК-система. Анализируемые вещества. Неорганические кислоты.

Азотная кислота (а – основные характеристики)

- соляная кислота: «ос.ч 26-4» ГОСТ 14261-77, «ос.ч 20-4» ГОСТ 14261-77, «ос.ч 7-4» ГОСТ 14261-77;

- серная кислота: «ос.ч 25-5» ТУ 2612-002-29402564-01, «ос.ч 11-5» ГОСТ 14262-78, «ос.ч. 20-4» ГОСТ 14262-78, «ос.ч. 18-4» ТУ 2612-004-56853252-03, «ос.ч 5-5» ГОСТ 14262-78;

- фосфорная кислота: «ос.ч. 16-4» ТУ 6-09-5204-85, «ос.ч 13-3» ТУ 6-09-4229-76;

- фтористоводородная кислота: «ос.ч 9-5» ТУ 6-09-4015-78, «ос.ч 27-5» ТУ 6-09-3401-75.

Данная структура помимо выше сказанного содержит протокол-аналитическое исследование, в него заносятся: марка кислоты, кто произвел отбор пробы, обозначение образца (партия, фракция, полупродукт или основной продукт), дата отбора с указанием времени и данные проведенного анализа (рис. 5.3-а) [145].

The screenshot shows a software window titled 'Неорганические кислоты - PSM'. The left sidebar contains a tree view of acid types and standards. The right pane displays a form for 'Серная кислота ос.ч 5-5' (Sulfuric acid, special purity 5-5) with a table of quality indicators and their requirements.

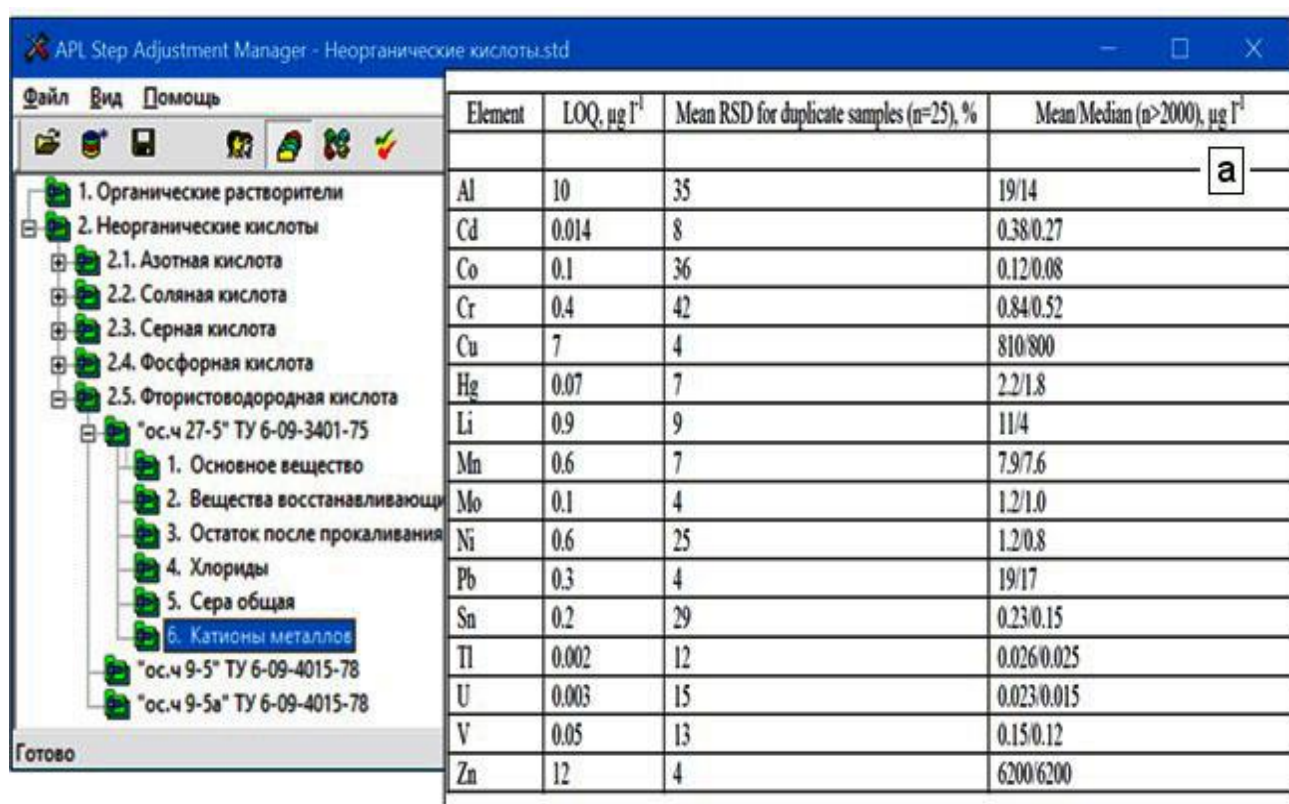
№	Наименование показателей	Требования ГОСТ		Результаты анализа
		ос.ч 11-5	ос.ч 5-5	
1	Внешний вид	испытание		
2	Массовая доля серной кислоты, %, не менее	93,5-95,6	93,5-95,6	
3	Массовая доля остатка после прокаливании, %, не более	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	
4	Массовая доля аммония, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
5	Массовая доля алюминия, %, не более	$5 \cdot 10^{-4}$	-	
6	Массовая доля висмута, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	-	
7	Массовая доля железа, %, не более	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
8	Массовая доля кадмия, %, не более	$2 \cdot 10^{-4}$	-	
9	Массовая доля кобальта, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	-	
10	Массовая доля меди, %, не более	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
11	Массовая доля мышьяка, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
12	Массовая доля никеля, %, не более	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
13	Массовая доля нитратов, %, не более	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
14	Массовая доля свинца, %, не более	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
15	Массовая доля селена, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	
16	Массовая доля серебра, %, не более	$1 \cdot 10^{-4}$	-	
17	Массовая доля сурьмы, %, не более	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	
18	Массовая доля хлоридов, %, не более	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	
19	Массовая доля цинка, %, не более	$5 \cdot 10^{-4}$	-	

Рис. 5.3 КМК-система неорганических кислот особой чистоты: «Серная кислота ос.ч 5-5» (а - показатели качества)

На рисунке 5.3а показано, что основными показателями качества серной кислоты «ос.ч 5-5» будут: внешний вид, массовая доля серной кислоты, остаток после прокаливании, аммоний, алюминий, висмут, железо, кадмий, кобальт, медь, мышьяк, никель, нитраты, свинец, селен, серебро, сурьма, хлориды, цинк.

5.2.2 Автоматизированные подсистемы по методам анализа и приборам для КМК-системы неорганических кислот особой чистоты

В каждом конкретном случае «показатели качества» определяются особенностями применения кислот [145]. Основными критериями качества для особо чистых кислот для микроэлектроники являются катионы металлов на уровне 10^{-5} - 10^{-7} % массовых и в качестве перспективного показателя качества особо чистых кислот для микроэлектроники заказчики предлагают в будущем учитывать взвешенные частицы [145]. Методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) определяется массовая доля примеси элементов. Это элементы: алюминия, бора, висмута, галлия, железа, золота, индия, кадмия, калия, кальция, кобальта, кремния, магния, марганца, меди, мышьяка, натрия, никеля, олова, ртути, свинца, селена, серебра, сурьмы, титана, хрома, цинка (занесены нами в КМК-систему с примером выходной документации) (рис. 5.4) [150].



Element	LOQ, $\mu\text{g l}^{-1}$	Mean RSD for duplicate samples (n=25), %	Mean/Median (n>2000), $\mu\text{g l}^{-1}$
Al	10	35	19/14
Cd	0.014	8	0.38/0.27
Co	0.1	36	0.12/0.08
Cr	0.4	42	0.84/0.52
Cu	7	4	810/800
Hg	0.07	7	2.2/1.8
Li	0.9	9	11/4
Mn	0.6	7	7.9/7.6
Mo	0.1	4	1.2/1.0
Ni	0.6	25	1.2/0.8
Pb	0.3	4	19/17
Sn	0.2	29	0.23/0.15
Pt	0.002	12	0.026/0.025
U	0.003	15	0.023/0.015
V	0.05	13	0.15/0.12
Zn	12	4	6200/6200

Рис. 5.4 КМК-система. «Фтористоводородная кислота ос.ч 27-5». Катионы металлов. (а. Выходная документация ICP-MS)

Альтернативой является атомно-эмиссионная спектроскопия и атомно-абсорбционная спектроскопия, но альтернативные методы не позволяют определить весь спектр элементов на уровне требований к кислотам особой чистоты [150] таких как мышьяк. Примесь мышьяка можно определять фотометрически (рис. 5.5), метод достаточно чувствителен, но данная методика трудна в исполнении и воспроизведении, а также требует построения калибровочных графиков с применением стандартного образца мышьяка [161].

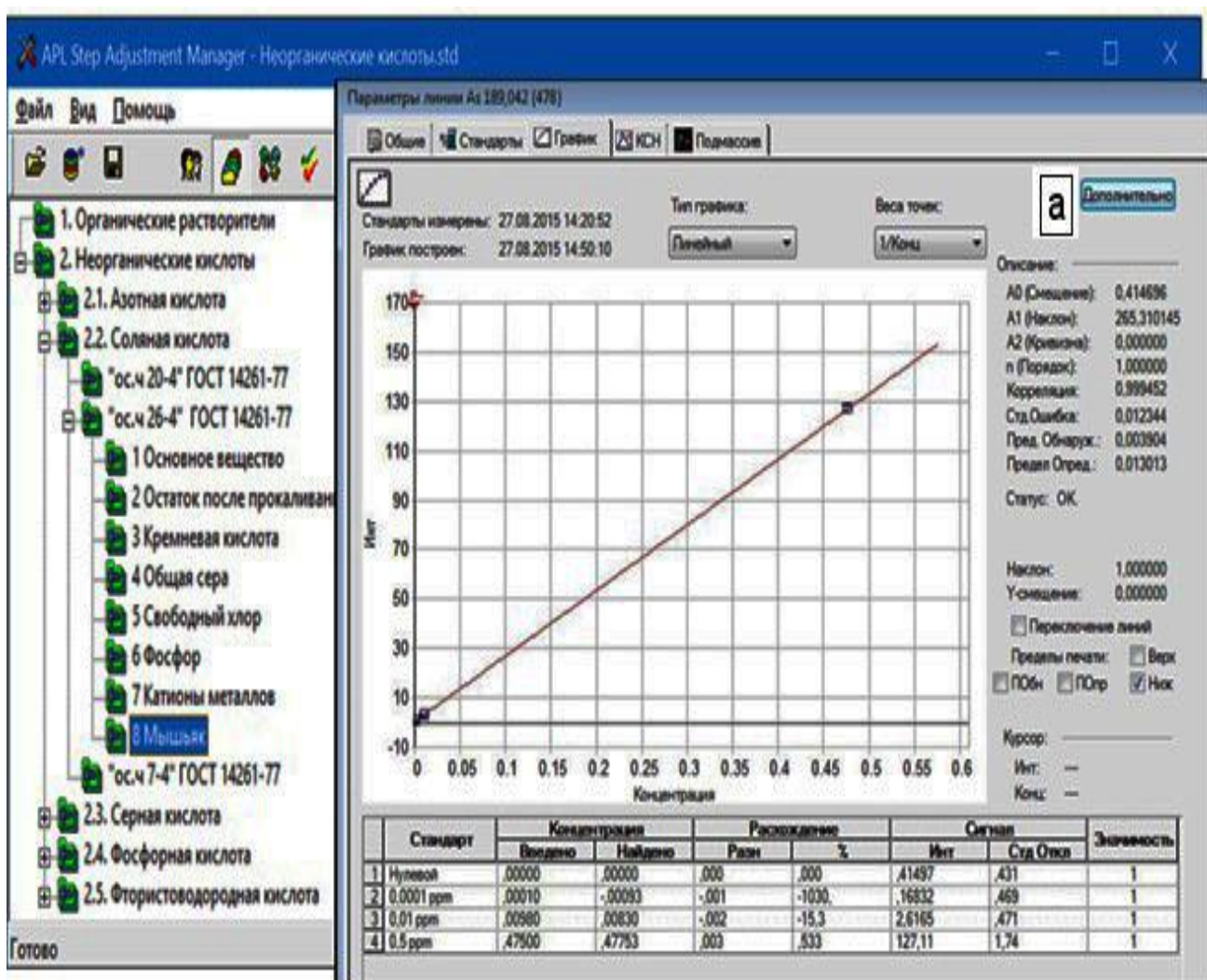


Рис. 5.5 КМК-система. «Соляная кислота ос.ч 26-4». Мышьяк.

(а - градуировочный график мышьяка)

Для всех кислот можно выделить несколько общих примесей и методов их анализа. Например, основное вещество определяется титриметрией (рис. 5.6), но

процент погрешности данного метода составляет 10%; и в качестве альтернативы данному методу можно предложить ВЭЖХ.

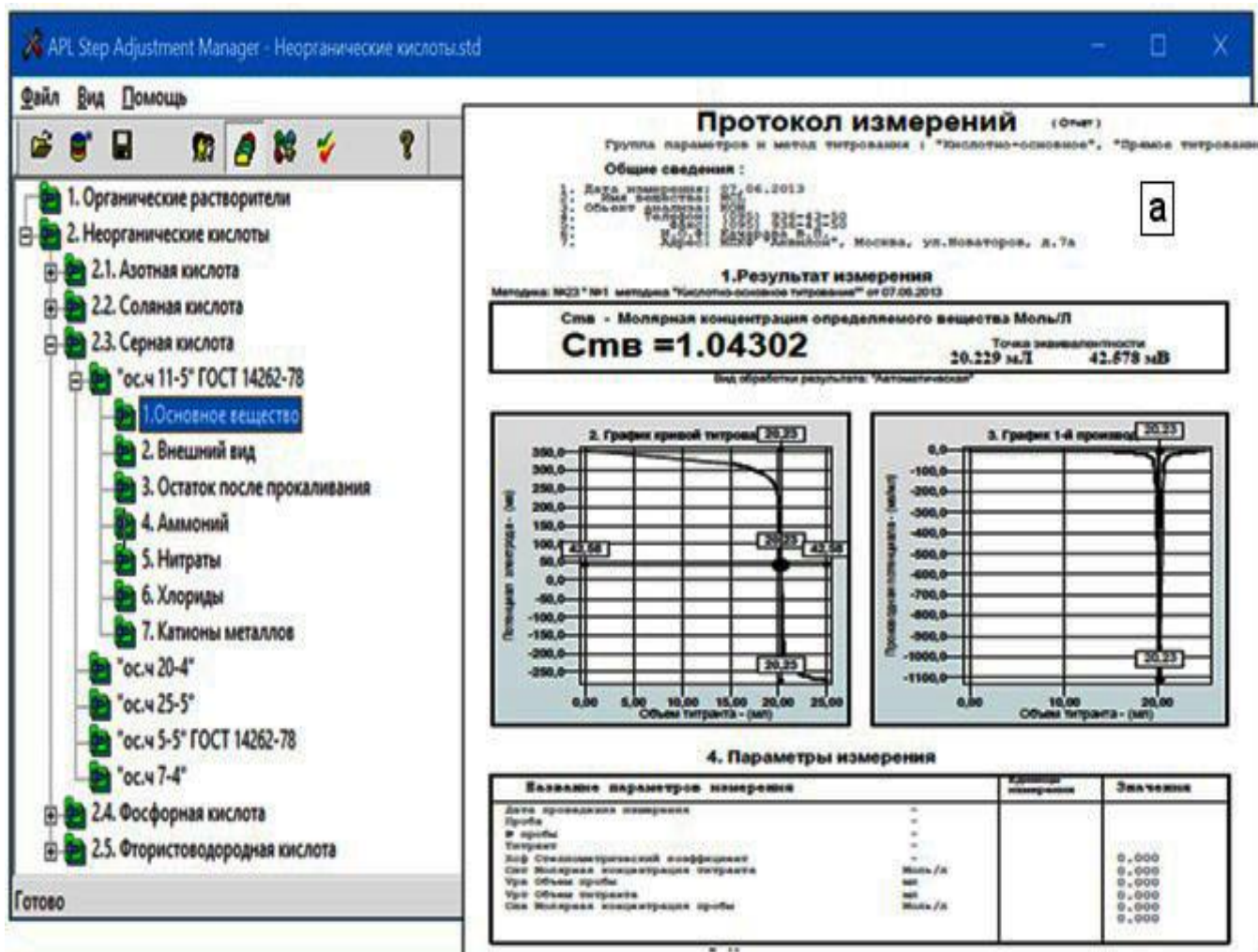


Рис. 5.6 КМК-система. «Серная кислота ос.ч 11-4». Основное вещество.
 (а - выходная документация автоматического титратора)

В особо чистых кислотах нормируются также такие показатели как: остаток после прокаливания; вещества, восстанавливающие перманганат калия; тяжелые металлы; мышьяк; нитраты, хлориды, сульфаты, также занесенные нами в КМК-систему, с примером выдачи выходной документации (рис. 5.7). Физико-химические показатели (массовая доля нелетучих веществ, остаток после прокаливания и остаток после прокаливания в виде сульфатов) определяются гравиметрическим методом и других альтернативных методов для данного показателя не существует; массовая доля анионов (сульфаты, фосфаты, хлориды, сульфиты, силикаты) определяется фотометрическим методом (рис. 5.7). Однако,

химические методы определения примесей элементов могут быть более информативными в связи с тем, что основаны на физико-химических свойствах конкретных форм тех или иных примесей (массовая доля тяжелых металлов в пересчете на Pb, массовая доля железа) и их результаты могут быть использованы непосредственно в технологии и применении реактива. Таким образом исключение химических методов нецелесообразно [150].

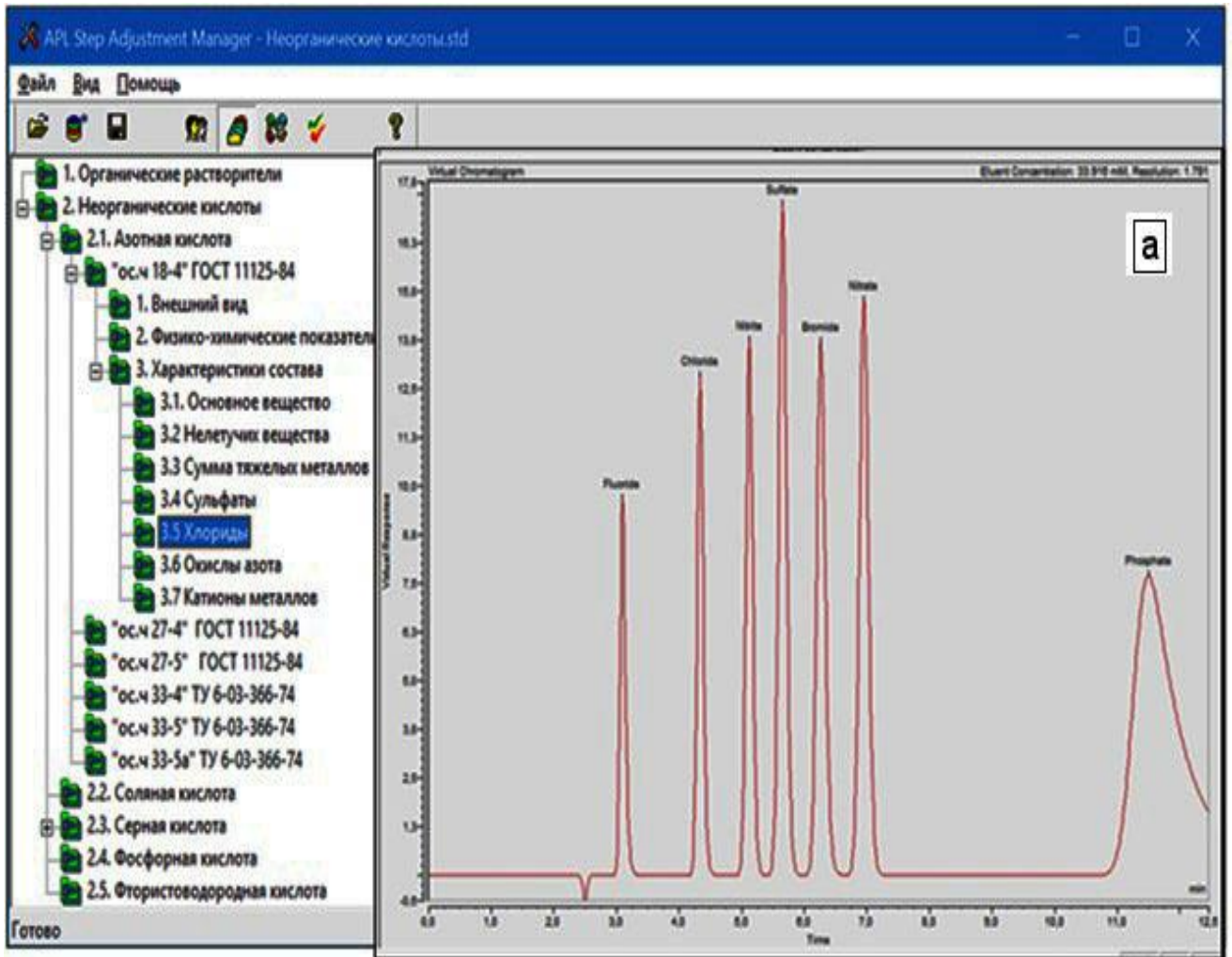


Рис. 5.7 Элемент КМК-системы. Азотная кислота «ос.ч 18-4» ГОСТ 11125-84. Хлориды. (а - выходная документация ионного хроматографа)

Не стоит исключать влияние областей применения и способов получения неорганических кислот особой чистоты. В неорганических кислотах (как и в органических растворителях) показатели качества зависят от областей применения и способов получения. От них также зависят инструментальный, химический и физико-химический методы анализа. Выбор в автоматизированной

КМК-системе метода анализа и оборудования зависит от целей и задач, поставленных для конкретной аналитической лаборатории. Это может быть стационарная или мобильная лаборатория, научно-исследовательская или как у нас на АО «ЭКОС-1» - заводская. Обобщение в КМК-системе аналитической информации позволяет достичь следующих результатов: получить качественный или количественный результат анализа; установить точный химический состав примесных компонентов; определить количество и содержание примесей. Приведенная в КМК-системе классификация физико-химических, химических и инструментальных методов анализа лишь подтверждает, насколько они всеобъемлющи, точны и универсальны для применения в лабораторной практике.

Для аналитического контроля качества кислот особой чистоты в КМК-систему занесена информация о современном аналитическом оборудовании. Для его выбора используется автоматизированная база данных аналитических приборов, используемых в технологии получения особо чистых веществ. Использование в КМК-системе наиболее перспективных приборов и единых методик при проведении анализа на содержания примесей (катионов металлов, кислот в форме анионов, физико-химических показателей) позволяет унифицировать подготовку и проведение исследований, а также интерпретацию их результатов для всех неорганических кислот особой чистоты.

Выводы

1. Проанализированы системные взаимосвязи показателей качества рассматриваемых нами химических реактивов и особо чистых веществ с областями применения, а также с основными российскими и зарубежными квалификациями данного объекта исследований.

2. На примере научно-производственного комплекса, включающего Научный центр «Малотоннажная химия» и промышленное предприятие АО «ЭКОС-1», сформулированы основные цели и задачи аналитического мониторинга в предметной области «химические реактивы и особо чистые вещества».

3. Разработана методология принятия решений для управления промышленным производством химических реактивов и веществ особой чистоты по результатам аналитического мониторинга исходного сырья и анализа лимитирующих примесей полупродуктов (на примере производственного комплекса АО «ЭКОС-1»).

4. Разработана методология и математические модели для расчета основных режимных характеристик ректификационной очистки (флегмовое число, процент предгона от объема загрузки) в зависимости от концентрации лимитирующей примеси в исходном сырье (примесь воды в изопропиловом спирте особой чистоты, примесь 1,2-дихлорэтана в четыреххлористом углероде химической чистоты для экстракции из водных сред).

5. В рамках типового CALS-проекта «Технические условия» разработана архитектура, алгоритмическое и программное обеспечение автоматизированной КМК-системы химических реактивов и особо чистых веществ в следующих информационных сечениях: анализируемое вещество; показатели качества; методы анализа; аналитическое оборудование. Показатели качества структурированы по 4-м информационным кластерам: основное вещество, катионы металлов, анионы, взвешенные частицы.

6. Разработана автоматизированная база данных по методам анализа и аналитическому оборудованию, используемому в технологии получения

химических реактивов и особо чистых веществ. Структура информации по каждому прибору включает в себя описание важнейших узлов и характеристик, необходимых пользователю (химику-аналитику) для выбора аналитического оборудования. Проанализированы программные и технические средства автоматизированных систем управления аналитическими приборами.

7. Для компьютерного менеджмента качества широкого ассортимента органических растворителей реактивной квалификации и особой чистоты, выпускаемого на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» (89 наименований, более 427 марок), разработана автоматизированная система аналитического мониторинга. Проанализирована взаимосвязь показателей качества с соответствующими областями применения.

8. Разработана автоматизированная КМК-системы ассортимента ЧХУ реактивной квалификации и особой чистоты (9 марок). В КМК-системе проанализирована возможность определения с помощью ЧХУ «хч для ЭВС» нефтепродуктов в сточных и природных водах. Проведены экспериментальные исследования методами ГЖХ, ИК и ЯМР и выявлена, используемая в КМК-системе, линейная зависимость лимитирующей в ЧХУ примеси 1,2-дихлорэтана от концентрации нефтепродуктов. По этим результатам компания «Нефтехимавтоматика-СПб» в паспортах на концентратомеры серии «АН» указывает, выпускаемый нами ЧХУ «хч для ЭВС», как экстрагент для определения нефтепродуктов в сточных и природных водах.

9. На основе карт технического уровня предложена структура автоматизированных баз данных по выпускаемым на АО «ЭКОС-1» неорганическим кислотам особой чистоты (18 марок). Разработана автоматизированная CALS-система для компьютерного менеджмента качества неорганических кислот особой чистоты с использованием современных методов анализа и аналитического оборудования.

10. По результатам автоматизированного аналитического мониторинга осуществляется на промышленном комплексе АО «ЭКОС-1» производство и реализация широкого ассортимента органических растворителей и

неорганических кислот реактивной квалификации и особой чистоты. С помощью созданных КМК-систем разработано более 100 методик и технических условий на органические растворители и неорганические кислоты реактивной квалификации и особой чистоты для нужд АО «ЭКОС-1» и Научного центра «Малотоннажная химия».

11. Результаты, полученные с помощью автоматизированных КМК-систем, вошли в отчетную документацию по Государственным контрактам Евразийской экономической комиссии, Минобрнауки России, Минпромторга России, Государственной корпорации «Роскосмос» и в грант Российского фонда фундаментальных исследований № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Автор благодарна за помощь в работе научному руководителю Бессарабову Аркадию Марковичу и непосредственному руководителю Трохину Василию Евгеньевичу (директор АО Научный центр «Малотоннажная химия», главный инженер АО «ЭКОС-1»).

Список литературы

1. Bessarabov A. M. Analytical Quality Control Information System for Chemical Reagents and High-Purity Materials / A. M. Bessarabov, O. A. Zhdanovich // *Inorganic Materials*. – 2005. – V. 41. – No. 11. – P. 1236–1242.
2. Девярых Г. Г. Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Г. Г. Девярых, Ю. А. Карпов, Л. И. Осипова // М.: Наука. – 2003. – 236 с.
3. Кнунянц И. Л. Химическая энциклопедия в пяти томах. Т. 4 / Под ред. Н.С. Зефирова, И. Л. Кнунянц // М.: Большая Российская Энциклопедия. – 1995. – 641 с.
4. Гольдина О. А. Каталог химических реактивов и высокочистых химических веществ. / О. А. Гольдина, Ю. С. Кузнецова, Т. Г. Иванова // М.: Химия. – 1990. – 687 с.
5. Чурбанов М. Ф. Актуальные задачи химии высокочистых веществ / М. Ф. Чурбанов // *Неорганические материалы*. – 2009. – Т. 45. – № 9. – С. 1029-1034.
6. Чупахин М. С. Методы анализа чистых химических реактивов / М. С. Чупахин, А. И. Сухановская, В. З. Красильщик, С. У. Крейнгольд, В. И. Богомол, Е. В. Добижа, М. Пржибыл, З. Словак, И. Борак, М. Смерж // М.: Химия. – 1984. – 280 с.
7. Лифиц И. М. Основы Стандартизации Метрологии и сертификации / И. М. Лифиц // М.: Юрайт. – 2005. – 345 с.
8. Бессарабов А. М. Компьютерный менеджмент качества особо чистых веществ на основе концепции CALS (ISO-10303 STEP) / А. М. Бессарабов, А. А. Алякин, Е. А. Айвазян, О. А. Жданович // *Приборы*. – 2005. – № 12. – С. 26-36.
9. Харазов В. Г. Проблемы и пути развития интегрированных АСУ ТП / В. Г. Харазов // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института*. – 2013. – № 18 (44). – С. 89-92.
10. Егоров А. Ф. Разработка автоматизированных лабораторных комплексов: учебное пособие под общей редакцией профессора А.Ф. Егорова / А. Ф. Егоров, Т. В. Савицкая, С. П. Дударов, А. В. Горанский, В. П. Бельков, И. Б. Шергольд // – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2006. – 176 с.

11. Матасов А. В. Направление развития автоматизированных лабораторных систем в управлении качеством продукции химико-фармацевтических предприятий на примере производства твёрдых лекарственных форм / Матасов А. В., Козлов А. И., Гордиенко М. Г. // *Химическая промышленность сегодня*. – 2011. – № 2. – С. 42-50.
12. Ицкович Э. Л. Особенности систем автоматизации лабораторий предприятий химико-технологического типа / Э. Л. Ицкович // *Промышленные АСУ и контроллеры*. – 2010. – № 4. – С. 1-9.
13. Нуцков В. Ю. Использование Лабораторно-Информационных Систем в химической промышленности / В. Ю. Нуцков, И. В. Дюмаева // *Химическая промышленность сегодня*. – 2003. – №5. – С. 51-56.
14. SafYanov A. S. / A. S. SafYanov, A. G. Tereshchenko, V. A. Tereshchenko, A. M. Yanin, A. L. Yunak, O. V. Tereshchenko // *Information interaction between LIMS and corporate information system elements at enterprise // Automation and Remote Control*. – 2012. – V. 73. – № 4. – P. 760-764.
15. Жданович О. А. Управление инновационными ресурсами отраслевой научной организации на основе международных стандартов (ISO 9000 и CALS: ISO 10303 STEP): диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.13.01 / О. А. Жданович // – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2006. – 149 с.
16. Trokhin V. E. Use of the CALS concept for development of equipment modules producing reagent-quality aliphatic hydrocarbons / V. E. Trokhin, A. G. Vendilo, A. M. Bessarabov, A. A. Kazakov, T. I. Stepanova // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2012. – V. 48. – № 5-6. – P. 271-277.
17. Мешалкин В. П. Принципы создания экспертных систем в химической промышленности / В. П. Мешалкин, С. Г. Митин, Л. А. Клименкова // *Химическая технология*. – 2004. – Т. 5. – № 2. – С. 42-47.
18. Saaksvuori A. *Product Lifecycle Management Immonen* / A. Saaksvuori // Springer. – 2010. – 257 p.
19. Судов Е. В. CALS-идеология и технология / Е. В. Судов // *Управление качеством*. – 2009. – № 5. – С. 24-25.

20. Гродзенский С. Я. CALS-технологии - ресурс повышения качества и конкурентоспособности наукоемкой продукции / С. Я. Гродзенский, Я. С. Гродзенский, Е. А. Калачева // Стандарты и качество. – 2014. – № 5 (923). – С. 90-93.
21. Shpitalni M. Practical Aspects of CALS in Design and Manufacturing of Sheet Metal Products / M. Shpitalni, L. Alting, A. Bilberg // CIRP Annals – Manufacturing Technology. – 1998. – V. 47. Issue 1. – P. 393-396.
22. Vinodh S. Environmental conscious product design using CAD and CAE / S. Vinodh // Clean Technologies and Environmental Policy. – 2011. – V. 13. – No. 2. – P. 359-367.
23. Елизаров П. М. Управление жизненным циклом наукоемкой продукции / П. М. Елизаров, Е. В. Судов, А. В. Карташев // Качество и жизнь. – 2015. – № 1 (5). – С. 40-43.
24. Павлов В. В. CALS-технологии в машиностроении. Математические модели. / Павлов В. В. // М.: ИЦ МГТУ «Станкин». – 2002. – 328 с.
25. Денисов А. Р. Принципы конструкторско-технологического проектирования в условиях мелкосерийного машиностроительного производства / А. Р. Денисов // Известия вузов. Приборостроение. – 2007. – Т. 50, – № 12. – С. 56-60.
26. Ковалев С. В. Анализ внедрения информационных (CALS) технологий на наукоемких предприятиях в России и за рубежом / С. В. Ковалев // Информационные технологии моделирования и управления. – 2010. – Т. 63. – № 4. – С. 534-543.
27. Жданович О. А. Компьютерный менеджмент качества отраслевого НИИ на основе корпоративных стандартов (ISO-9000 и ISO-10303 STEP) / О. А. Жданович, Е. А. Айвазян, Р. А. Санду, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XX, – № 1 (59). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2006. – С. 110-113.
28. Куприн Д. П. Программа внедрения CALS-технологий в АВПК "Сухой". Опыт и результаты работ в области CALS / Д. П. Куприн // Управление качеством. – 2009. – №5. – С. 4-8.

29. Holden T. Commerce at light speed - an international comparative evaluation of CALS strategy and implementation in the USA and Japan / T. Holden, R. Schmidt // *Industrial Management & Data Systems*. – 2001. – V. 101. – № 1. – P. 32-40.
30. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. – М.: Стандартинформ. – 2009. – 33 с.
31. Барабанов В. В. Стратегия внедрения CALS-технологий в оборонной промышленности России / В. В. Барабанов // *Управление качеством*. – 2009. – № 5. – С. 13-17.
32. Бессарабов А. М. CALS-технологии и их внедрение в химическом комплексе России / А. М. Бессарабов, А. Н. Афанасьев, В. П. Ефимова, Е. А. Рябенко // *Химия и рынок*. – 2001. – №3. – С. 43-45.
33. Bessarabov A. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / A. Bessarabov, T. Stepanova, G. Zaremba, E. Poluboiarinova // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – V. 52. – P. 97-102.
34. Степанова Т. И. Разработка проблемно-ориентированных CALS-систем для предметной области «особо чистые вещества» / Т. И. Степанова, А. М. Бессарабов // *Химическая промышленность сегодня*. – 2013. – № 12. – С. 44-52.
35. Афанасьев А. Н. Компьютерные CALS-технологии в химической промышленности (на примере технологий получения неорганических веществ особой чистоты): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2001. – 16 с.
36. Жданович О. А. Управление инновационными ресурсами отраслевой научной организации на основе международных стандартов (ISO 9000 и CALS: ISO 10303 STEP): автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2006. – 20 с.
37. Демьянюк А. Ю. Информационные CALS-технологии при разработке промышленного производства ассортимента БАД на основе глицината цинка: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2003. – 16 с.
38. Пономаренко А. Н. Разработка комплекса информационных CALS-

технологий для плазмохимического синтеза особо чистых наноматериалов: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.13.01 / А. Н. Пономаренко // – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2008. – 134 с.

39. Заколотина Т. В. Системный анализ утилизации отходов фосфорной промышленности на основе концепции CALS: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук 05.13.01 / Т. В. Заколотина // – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2008. – 172 с.

40. Глушко А. Н. Проблемно-ориентированные CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических противогололедных материалов и дорожных пропиток: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Иваново.: ИХТУ. – 2013. – 14 с.

41. Степанова Т. И. Проблемно-ориентированные CALS-системы для автоматизированной разработки химико-технологических производств веществ особой чистоты: диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук 05.13.01 / Т. И. Степанова // – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2013. – 147 с.

42. Бессарабов А. М. Автоматизированная CALS-система разработки технических условий на химические реактивы и особо чистые вещества / А. М. Бессарабов, А. В. Лобанова, К. К. Булатицкий // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 12. – С. 48-55.

43. ГОСТ 2.114-95 Единая система конструкторской документации. Технические условия. – Изд. Стандартов. – 2003. – 15 с.

44. Бессарабов А.М. Разработка информационной CALS-системы технических условий для широкого ассортимента органических растворителей особой чистоты / А.М. Бессарабов, Л.В. Трынкина, В.Е. Трохин, А.Г. Вендило, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 21. – С. 151-157.

45. Bessarabov A. System researches in obtaining and analysis of the high purity materials / A. Bessarabov, V. Trokhin, L. Trynkina, A. Vendilo // Book of Extended Abstracts of the 12th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR 2014. Portu. Portugal. 10-12 September 2014, p. 1215-1217.

46. Сидак А.А. Оценка значимости информации, обрабатываемой в автоматизированных системах, при формировании требований безопасности / А.А. Сидак // Двойные технологии. – 2018. № 1 (82). – С. 70-72.
47. Таразевич Ю.Н. Основные понятия и термины в области охраны окружающей среды / Ю.Н. Таразевич, Е.Г. Гошин // Рациональное освоение недр. – 2017. – № 2. – С. 18-23
48. Уклеина А. Н. Разработка CALS-технологий для компьютерного менеджмента качества высокочистых материалов / А. Н. Уклеина, В. Е. Трохин, Л. В. Трынкина, А. М. Бессарабов // Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей». Москва. РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2016. – С. 20-21.
49. Trokhin V. E. Analytical monitoring of the highly pure substances on the basis of CALS-systems of computer quality management / V. E. Trokhin, L. V. Trynkina, Yu. M. Dikareva, A. M. Bessarabov // Abstract book XX Mendeleev congress on general and applied chemistry. Ekaterinburg, Russia, 2016, v. 4, p. 320.
50. Трынкина Л. В. Разработка экспертной системы для аналитического мониторинга особо чистых веществ / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов // Сб. научных трудов «Успехи в химии и химической технологии»: РХТУ им. Д.И. Менделеева. Москва – 2012. – Т. XXVI, – № 1. – С. 87-90.
51. Бессарабов А. М. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ / А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, В. П. Бельков // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2011. – № 11. – С. 45-56.
52. Останкова Л. М. База данных и системы управления базами данных / Л. М. Останкова // Экономика и социум. – 2017. – № 5-2 (36). – С. 600-603
53. Исмоилов М. И. Методы и технологии репликации данных в серверах баз данных / М. И. Исмоилов, Д. С. Иньков, А. Ю. Иванов // Автоматизация и управление в технических системах. – 2017. – № 2 (23). – с. 6.

54. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева // Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа – 2000. – 383 с.
55. Юинг. Г. Инструментальные методы химического анализа / Г. Юинг. // М.: Мир, –1989. – 608 с.
56. Хмельницкий Р. А. Хромато-масс-спектрометрия / Р. А. Хмельницкий, Е. С. Бродский // М.: Химия. – 1984. – 184 с.
57. Карасек Ф. Введение в хромато-масс-спектрометрию / Ф. Карасек, Р. Клемент // Пер. с англ. доктора хим. наук И. А. Ревельского. М.: Мир. – 1993. – 237 с.
58. Сычев С. Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография: аналитика, физическая химия, распознавание многокомпонентных систем / С. Н. Сычев, В. А. Гаврилина // Санкт-Петербург: Лань. – 2013. – 255 с.
59. Трынкина Л. В. Разработка подсистемы аналитического мониторинга содержания основного вещества в особо чистых материалах / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Л. Кочетыгов, А. М. Бессарабов // Научно-технические конференции-2012: тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции. Тула, 21-25 мая. – 2012. – с. 106.
60. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон // М.: Мир. – 1979. –568 с.
61. Гольберт К. А. Курс газовой хроматографии / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз // М.: Химия. – 1974. – 376 с.
62. Столяров Б. В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии / Б. В. Столяров, И. М. Савинов, А. Г. Витенберг // Изд. Ленинградского университета. – 1978. – 616 с.
63. Сидельников В. Н. Газовая хроматография будущего: колонки, время которых пришло / В. Н. Сидельников, О. А. Николаева, И. А. Платонов, В. Н. Пармон //Успехи химии. – 2016. – Т. 85. – № 10. – С. 1033-1055.
64. Баффингтон Р. Детекторы для газовой хроматографии / Р. Баффингтон, М. Уилсон // Пер. с нем. канд. хим. наук В. В. Соболя. М.: Мир. – 1993. – 80 с.

65. Ротин В. А. Радиоизотопное детектирование в газовой хроматографии / В. А. Ротин // М.: Атомиздат. 1974. – 190 с.
66. Пятигорская Н. В. Система автоматизированного документооборота системы управления качеством фармацевтического предприятия в соответствии с требованиями GMP / Н. В. Пятигорская, В. В. Береговых // Вестник Российской академии медицинских наук. – 2017. – Т. 72. – № 2. – С. 126-133.
67. Киселев А. В. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография / А. В. Киселев, Я. И. Яшин // М.: Химия. 1979. – 284 с.
68. Шалабай В. В. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией высокого разрешения для определения подлинности и количественного содержания тетродотоксина в лекарственных препаратах / В. В. Шалабай, В. Ф. Таранченко, И. В. Рыбальченко, А. В. Аксенов, А. М. Антохин, Ф. М. Семченко, М. С. Крымчак // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 6. – С. 545-551.
69. Носырев П. В. Определение параметров хроматографической колонки в методе ВЭЖХ и их зависимости от скорости потока, состава подвижной фазы и температуры / П. В. Носырев, М. П. Носырева, Т. Н. Кудрявцева, А. М. Иванов // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2004. – № 1. – С. 106-115.
70. Окунская Е. А. Квалификация ВЭЖХ-оборудования. Тестовые испытания обращенно-фазовых колонок / Е. А. Окунская, К. С. Сычев, И. Е. Стыскин // Аналитика. – 2017. – № 4 (35). – С. 82-87.
71. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии / А.Т. Лебедев // М.: Бином. – 2003, – 493 с.
72. Терентьев П. Б. Масс-спектрометрия в органической химии / П. Б. Терентьев // М.: Высшая школа. – 1979. – 224 с.
73. Тахистов В. В. Органическая масс-спектрометрия / В. В. Тахистов, Д. А. Пономарёв // СПб.: ВВМ. – 2005. – 346 с.
74. Дидковский Я. И. Многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр с искровым источником возбуждения спектра / Я. И. Дидковский, М. Н. Коваленко, А.

А. Минько, М. Р. Последович // Вестник БГУ. Серия 1, Физика. Математика. Информатика. – 2015. – № 1. – С. 21-25.

75. Тихонова А. А. Атомно-абсорбционная спектрометрия в локальном мониторинге тяжелых металлов / А. А. Тихонова // Вестник ВГУ. Серия 11: Естественные науки. – 2017. – Т. 7. – № 1. – С. 34-41.

76. Вольнский А. Б. Основные достижения Российской науки в области атомно-абсорбционной спектрометрии в период 1990-2009 г. / А. Б. Вольнский // Журнал аналитической химии. – 2011. – Том 66. – № 11. – С. 1164-1173.

77. Сафонова Е. Ф. Определение органических и неорганических анионов в водных средах методом ионной хроматографии / Е. Ф. Сафонова, В. Ф. Селеменев, Т. А. Брежнева, А. И. Сливкин // Химико-фармацевтический журнал. – 1999. – Т. 33. – № 11. – с. 51-52.

78. Капинус Е. Н. Ионохроматографическое определение анионов F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} в водных растворах на уровне 10^{-9} – 10^{-8} % / Е. Н. Капинус, И. А. Ревельский, В. О. Улогов, Ю. А. Леликов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2004. – Том 45. – № 4. – С. 246-249.

79. Рудаков О. Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, В. Ф. Селеменев, И. А. Востров, С. В. Федоров, А. А. Приданцев, А. А. Филиппов, Б. А. Руденко // Воронеж: Водолей. – 2004. – 528 с.

80. Лазукина О. П. Взвешенные частицы в высокочистых летучих веществах: диссертация доктора химических наук: 02.00.04 / О. П. Лазукина // – Нижний Новгород: Институт химии высокочистых веществ. – 2002. – 274 с.

81. Домкин К. И. Оптические методы определения размеров мелкодисперсных материалов / К. И. Домкин, В. А. Трусов, В. Г. Недорезов // Труды международного симпозиума «Надежность и качество». – 2011. – Т. 2, – С. 154-158.

82. Трынкина Л. В. Автоматизированная CALS-система по хроматографическим методам анализа в технологии особо чистых веществ / Л. В. Трынкина, Е. В. Заболотная, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том 31, № 8 (189) – М.: РХТУ им. Д.И.

Менделеева. – 2017. – С. 19-21.

83. Трынкина Л. В. База данных аналитического оборудования для определения взвешенных частиц в особо чистых материалах / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Л. Кочетыгов, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии сб. науч. тр. Т. XXV, № 1. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2011. – С. 84-86.

84. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик // М.: Иностранная лит. – 1958. – 520 с.

85. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / К. Райхардт // Перевод с англ. А. А. Кирюшкина. М.: Мир. – 1991. – 763 с.

86. Трохин В. Е. Разработка на основе концепции CALS аппаратурных модулей для производства алифатических углеводородов реактивной квалификации / В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов, А. А. Казаков, Т. И. Степанова // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2012. – Т. 48. – № 5. – С. 4-9.

87. Трынкина Л. В. Компьютерный менеджмент качества органических растворителей особой чистоты / Л. В. Трынкина, А. М. Бессарабов, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, Т. И. Степанова, О. В. Стоянов // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2013. – № 4. – С. 46-54.

88. Вендило А. Г. Разработка информационной CALS-системы аналитического контроля качества органических растворителей особой чистоты / А. Г. Вендило, В. Е. Трохин, Л. В. Трынкина, А. М. Бессарабов // XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Волгоград. 25-30 сентября 2011, т. 4, с. 269.

89. Трынкина Л. В. Модернизация системы аналитического мониторинга органических растворителей особой чистоты на основе концепции CALS / Л. В. Трынкина, А. М. Бессарабов, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, Т. И. Степанова, О. В. Стоянов // Ремонт, восстановление, модернизация. – 2013. – № 6. – С. 15-21.

90. Абузярова Г. А. Обзорная методология аналитической химии в

экологическом мониторинге / Г. А. Абузярова // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 6-2. – С. 229-232.

91. Васильев В. П. Теоретические основы физико-химических методов анализа / В. П. Васильев // М.: Высшая школа. – 1979. – 184 с.

92. Трохин В. Е. Разработка технологии и аналитический мониторинг ассортимента органических растворителей особой чистоты / В. Е. Трохин, А. А. Казаков, Л. В. Трынкина, А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов // *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2014): материалы XXVIII международной научно-технической конференции*. Уфа. 23-25 сентября – 2014. – С. 233-234.

93. Бюлер К. Органические синтезы / К. Бюлер, Д. Пирсон // М.: Мир. – 1973. – 622 с.

94. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода / Пер. с нем. Под ред. канд. хим. наук Н. С. Имянитова, Ю. Фальбе // Л.: Химия. – 1971г. – 216 с.

95. Бессарабов А. М. CALS-технология для выбора аналитического оборудования на примере мониторинга ассортимента органических растворителей / А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, Е. Л. Гордеева // *Известия МГТУ «МАМИ»*. – 2012. – Т. 4. – № 2 (14). – С. 125-129.

96. Vendilo A. G. Development of information CALS-system of analytical control of high purity organic solvents / A. G. Vendilo, V. E. Trokhin, L. V. Trynkina, A. M. Bessarabov // *Abstract book XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry*. Volgograd, Russia, 25-30 September 2011, v. 4, p. 287.

97. Лотте Д. С. Основы построения научно-технической терминологии. Вопросы теории и методики / Д. С. Лотте // М.: Издательство АН СССР. – 1961. – 160 с.

98. Никольский Б. П. Справочник химика. Том 1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника Т. 1 / Б. П. Никольский // М.: Химия. – 1966. – 1072 с.

99. Дятлова Н. М. Труды ИРЕА / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, Н. Н. Бахранова // Том 30. М.: Институт чистых химических реактивов. – 1967. – 265 с.

100. Днепровский А. С. Теоретические основы органической химии / А. С. Днепровский, Т. И. Темникова // Л.: Химия. – 1991. – 242 с.

101. Бессарабов А. М. Разработка информационной CALS-системы технических условий для широкого ассортимента органических растворителей особой чистоты / А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, О. В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 21. – С. 151-157.

102. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка // Л.: Химия. – 1974. – 720 с.

103. Чемерис М. М. Органическая химия / М. М. Чемерис, Н. В. Люкшова, Л. М. Мозуленко // Барнаул: Издательство АлтГТУ. – 2003. – 140 с.

104. ГОСТ 3885-73 Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. Изд. стандартов. – 2005. – 19 с.

105. Трохин В. Е. CALS-проект технических условий для ассортимента органических растворителей особой чистоты / В. Е. Трохин, Л. В. Трынкина А. Н. Уклеина, А. М. Бессарабов // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии (РЕАКТИВ-2016): материалы XXX межд. научно-технической конференции. Уфа. 14–16 ноября. –2016. – С. 9-10.

106. Гаврилина Л. Я. Селективные детекторы в газовой хроматографии / Л. Я. Гаврилина, В. И. Жейвот, О. А. Емельянова // Успехи химии. –1984. –Т. 53. –№ 12. – С. 2078-2100.

107. ГОСТ 14870-77 Продукты химические. Методы определения воды. Изд. стандартов. – 2005. – 16 с.

108. Элефтеров А. Безреагентная ионная хроматография - скоростной метод определения ионного состава растворов / А. Элефтеров, Е. Подлевских, И. Горелов // Аналитика. – 2014. – № 3 (16). – С. 88-93.

109. Охлопков А. С. Определение легколетучих хлорорганических соединений нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии / А. С. Охлопков, А. Д. Зорин, В. Ф. Занозина, И. Н. Гаязова // Мир нефтепродуктов.

Вестник нефтяных компаний. – 2005. – № 4. – С. 24-26.

110. Рудаков О. Б. Температура кипения бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, О. Н. Бочарова // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – №6. – С. 1059-1064.

111. Трынкина Л. В. База данных аналитического оборудования для определения взвешанных частиц в особо чистых материалах / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Л. Кочетыгов, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 1 (117). – С. 84-86.

112. Голубинский Е. Ю. Методика аналитического мониторинга качества информационно-аналитических материалов: основные этапы, структура мониторингой информации / Е. Ю. Голубинский // Вестник Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова. – 2013. – Т. 19. – № 1. – с. 19-23.

113. Киян М. А. Методы кластерного анализа и области их применения / М. А. Киян, Е. В. Фабричева // УНК «ИПСА». – Киев. – 2010. – Т. 33. – № 1. – с. 29-35.

114. Соколов В. З. Производство и использование ароматических углеводородов / В. З. Соколов, Г. Д. Харлампович // М.: Химия. – 1980. – 336 с.

115. Андреев К. К. Взрыв и взрывчатые вещества / К. К. Андреев // М.: Военное издательство Министерства Обороны. – 1956. – 123 с.

116. Артеменко А. И. Органическая химия / А. И. Артеменко // М.: Высшая школа. – 1987. – 430 с.

117. Степанова Т. И. Проблемно-ориентированные CALS-системы для автоматизированной разработки химико-технологических производств веществ особой чистоты: автореф. дис. ... канд. техн. наук – М.: ФГУП «ИРЕА». – 2013. – 20 с.

118. Вергейчик Т. Х. Токсикологическая химия / Т. Х. Вергейчик // М.: Медпресс-информ. – 2012. – 256 с.

119. Трохин В. Е. CALS-технология компьютерного менеджмента качества четыреххлористого углерода различных квалификаций / В. Е. Трохин, А. М.

Бессарабов, Л. В. Трынкина, Т. И. Степанова, А.Г. Вендило, О.В. Стоянов // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 5. – С. 288-293.

120. Бессарабов А. М. Разработка CALS–технологии четыреххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты / А. М. Бессарабов, Т. И. Степанова, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило // Известия Московского государственного технического университета МАМИ. – 2013. – Т. 2. – № 3 (17). – С. 95-98.

121. Бессарабов А. М. CALS-система экологического мониторинга водных объектов по нефтесодержащим примесям / А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, Л. Н. Шумихина // Математические методы в технике и технологиях - ММТТ. – 2014. – № 4 (63). – С. 11-14.

122. Trokhin V. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane / V. Trokhin, A. Bessarabov, D. Sevastyanov, L. Trynkina, T. Stepanova, A. Vendilo // 16 th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES'2013). 29 September - 2 October 2013. Rhodes. Greece. Final program, p. 49.

123. Баканов К. Т. Очистка сточных вод экстракцией / К. Т. Баканов, С. Т. Чериков, М. Б. Баткибекова, А. Б. Омурзакова // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. – 2014. – Т. 32. – № 1. – С. 363-369.

124. Муганлинский Ф. Ф. Химия и технология галогенорганических соединений / Ф. Ф. Муганлинский, Ю. А. Трегер, М. М. Люшин // М.: Химия. – 1993. – 272 с.

125. Ошин Л. А. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник / Л. А. Ошин // М.: Химия. – 1978. – 656 с.

126. Занавескин Л. Н. Четыреххлористый углерод. Методы переработки в экологически безопасные продукты и перспективы их развития (обзор). / Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов // Химическая промышленность. – 2002. – Т. 79. – № 9. – С. 4-21.

127. Занавескин Л. Н. Переработка четыреххлористого углерода в экологически безопасные продукты / Л. Н. Занавескин, В. А. Аверьянов // Экология и промышленность России. – 1999. – № 7. – С. 12-17

128. Трынкина Л. В. Компьютерный менеджмент качества примесей нефтепродуктов на основе тетрахлорметана / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 28, № 1 (150). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – С. 111-113.

129. Кузьмич В. В. Спектроскопическое исследование химических объектов методом ядерного магнитного резонанса (явр-спектроскопия) / В. В. Кузьмич, Н. Г. Козлов, Ю. С. Почанин // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2017. – № 3 (129). – С. 96-100

130. Кузьмина Н. Е. Возможности метода ЯМР-спектроскопии при определении микрокомпонентов смесей / Н. Е. Кузьмина, С. В. Моисеев, В. И. Крылов, В. А. Яшкир, В. А. Меркулов // Журнал аналитической химии. – 2014. – Том 69. – № 11. – с. 1152.

131. Федорова М. А., Усова С. В. Особенности аналитического контроля промышленных сточных вод с применением интегрального показателя "НЕФТЕПРОДУКТЫ". Сопоставление возможностей ИК-спектрометрии и ИК-фотометрии / М. А. Федорова, С. В. Усова // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность!. – 2013. – № 3. – С. 207-209.

132. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Пентина, Л. Беллами // М.: Иностранная лит. – 1963. – 592 с.

133. Битман Г. Л. Исследование самоассоциаций гидроперекиси третичного бутила в четыреххлористом углероде методами ИК и ЯМР спектроскопии / Г. Л. Битман, М. Е. Эляшберг, Н. П. Булатова, Ю. З. Карасев, Н.Н. Шапетько // Доклады Академии наук СССР. –1973. – Т. 208. – № 3. – С. 631-634.

134. Лещев С. М. Сравнительная характеристика сорбционной способности неподвижных хроматографических фаз по отношению к летучим веществам различной природы / С. М. Лещев, А. Н. Черновец, А. В. Каплин, В. А.

Винарский, Р. А. Юрченко // Вестник БГУ. С. 2. Химия. Биология. География. – 2012. – № 2. – С. 21-26.

135. Trokhin V. Determination of oil products in waste and natural waters using tetrachloromethane / V. Trokhin, A. Bessarabov, D. Sevastyanov, L. Trynkina, T. Stepanova, A. Vendilo // Chemical Engineering Transactions. – 2013. – V. 35. – P. 1411-1416.

136. Трынкина Л. В. Аналитический мониторинг ассортимента неорганических кислот особой чистоты / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. Г. Вендило, А. М. Бессарабов // Новые высокочистые материалы: тезисы докладов 2-го Симпозиума. Нижний Новгород. 29-30 октября. –2013. – С. 96-97.

137. Левинский М. И. Хлористый водород и соляная кислота / М. И. Левинский, А. Ф. Мазанко, И. Н. Новиков // М.: Химия. – 1985. – 160 с.

138. Бессарабов А. М. Разработка информационной технологии и компьютерный менеджмент качества неорганических кислот особой чистоты / А. М. Бессарабов, Л. В. Трынкина, А. А. Казаков, В. Е. Трохин // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т. 3, – № 2 (20). – С. 55-59.

139. Хьюи Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / Пер. с англ. под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина, Дж. Хьюи // М.: Химия. – 1987. – 696 с.

140. Корольков Д. В. Основы неорганической химии / Д. В. Корольков // М.: Просвещение, –1982. – 71 с.

141. Гольдина О. А. Химические реактивы и высокочистые химические вещества / О. А. Гольдина, Ю. С. Кузнецова, Т. Г. Иванова // Каталог. 3-е изд. М.: Химия. –1970. – 687 с.

142. Жаворонков Н. М. Справочник азотчика / Н. М. Жаворонков // М.: Химия. – Т. 2. – 1960. – 512 с.

143. Мельников Е. Я. Справочник азотчика / Е. Я. Мельников // М.: Химия – 1987. – 492 с.

144. Атрощенко В. И. Технология азотной кислоты / В. И. Атрощенко, С. И. Каргин // Учеб. пособие для вузов. 3-е изд. М.: Химия. – 1970. – 496 с.

145. Bessarabov A. Rectification purification of inorganic acids / A. Bessarabov, V. Trokhin, A. Kazakov, G. Zarembo, A. Vendilo // *Chemical Engineering Transactions*. – 2015. – V. 43. – P. 1021-1026.

146. Амелин А. Г. Технология серной кислоты / А. Г. Амелин // Учебное пособие для вузов. 2-е изд. М.: Химия. – 1983. – 360 с.

147. Малин К. М. Справочник сернокислотчика / К. М. Малин // 2-е изд. М.: Химия. – 1971. – 741 с.

148. Эпштейн Д. А. Общая химическая технология / Д. А. Эпштейн // М.: Химия. – 1979. – 312 с.

149. Мухленов И. П. Общая химическая технология / И. П. Мухленов // 3-е изд. М.: Высшая Школа. – 1977. – 288 с.

150. Трынкина Л. В. Разработка CALS-системы компьютерного менеджмента качества неорганических кислот особой чистоты / Л. В. Трынкина, В. Е. Трохин, А. М. Бессарабов // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. XXVII, № 1*. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2013. – С. 91-95.

151. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений / И. Г. Рысс // М.: Госхимиздат. – 1956. – 720 с.

152. Kazakov A. A. Development of equipment modules for flexible technology of high-purity inorganic acids / A. A. Kazakov, A. M. Bessarabov, V. E. Trokhin, A. G. Vendilo // *Chemical and Petroleum Engineering*. – 2015. – V. 51. – № 9-10. – P. 597-603.

153. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота: химия и технология / Н. Н. Постников // М.: Химия. – 1970. – 304 с.

154. Филатова Л. Н. Проблема получения ортофосфорной кислоты особой чистоты из отечественного сырья / Л. Н. Филатова, А. Г. Вендило, Н. Е. Ковалева, В. М. Ретивов, Р.А. Санду // *Химическая промышленность сегодня*. – 2013. – № 10. – С. 10-18.

155. Забелешинский Ю. А. Эффективность производства и применения минеральных удобрений / Ю. А. Забелешинский // М.: Химия. 1980. 271 с.

156. Позин М. Е. Физико-химические основы неорганической технологии /

М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк // Учеб. пособие для вузов. Л.: Химия. – 1985. – 384 с.

157. Трохин В. Е. Разработка информационного CALS-проекта гибкой технологии соляной и плавиковой кислот особой чистоты / В. Е. Трохин, Л. В. Трынкина, А. А. Казаков, А. М. Бессарабов // Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – № 4. (62). – Выпуск 4. – С. 253-257.

158. Каролькова Р. В. Химическая промышленность / Р. В. Каролькова // СПб.: Питер. – 2005. – 285с.

159. ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия. – Изд. Стандартов. – 2006. – 26 с.

160. ГОСТ 10485-75 Реактивы. Методы определения примеси мышьяка. – Изд. Стандартов. – 1976. – 8 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ
(акты внедрения)

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент**А.Г. Вендило**

«ЭКОС-1» 2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «ЭКОС-1»
разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
технологического и аналитического мониторинга производства
четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга 9 марок четырёххлористого углерода разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для четырёххлористого углерода реактивной квалификации и особой чистоты.

От Научного Центра
«Малотоннажная химия»

Директор, к.х.н.

В.Е. Трохин

Зам. директора, д.т.н., проф.

А.М. Бессарабов

Зав. лабораторией

Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

Т.И. Степанова

Мл. научный сотрудник.

А.А. Казаков

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.

Н.Е. Ковалева

Зав. отделом, к.х.н.

А.К. Попов

УТВЕРЖДАЮ:
 Генеральный директор
 ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент
 _____ **А.Г. Вендило**
 _____ 2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «Экос-1»
 разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
 технологического и аналитического мониторинга производства
 алифатических углеводородов реактивной квалификации

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента алифатических углеводородов реактивной квалификации.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента алифатических углеводородов реактивной квалификации разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для алифатических углеводородов реактивной квалификации.

**От Научного Центра
 «Малотоннажная химия»**

Директор, к.х.н.

_____ **В.Е. Трохин**

Зам. директора, д.т.н., проф.

_____ **А.М. Бессарабов**

Зав. лабораторией

_____ **Л.В. Трынкина**

Научный сотрудник

_____ **Т.И. Степанова**

Мл. научный сотрудник.

_____ **А.А. Казаков**

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.

_____ **Ковалева Н.Е.**

Зав. отделом, к.х.н.

_____ **Попов А.К.**

УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор
ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н., доцент
А.Г. Вендило

2013 г.

АКТ

о проведении для ЗАО «Экос-1»
разработки проблемно-ориентированных компьютерных систем
технологического и аналитического мониторинга производства
неорганических кислот особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, заместитель директора ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Ковалева Н.Е., зав. отделом ЗАО «ЭКОС-1», к.х.н. Попов А.К., директор Научного центра «Малотоннажная химия» (НЦ «МТХ»), к.х.н. Трохин В.Е., зам. директора, д.т.н., проф. Бессарабов А.М., зав. лабораторией Трынкина Л.В., научный сотрудник Степанова Т.И., мл. научный сотрудник Казаков А.А. настоящим удостоверяем, что сотрудниками НЦ «МТХ» под руководством к.х.н. Трохина и д.т.н. Бессарабова успешно проведены три комплекса работ:

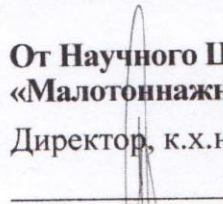
1. Мл. научным сотрудником Казаковым А.А. совместно с научным сотрудником Степановой Т.И. разработана CALS-система исходных данных на проектирование для гибкой технологии ассортимента неорганических кислот особой чистоты.

2. Зав. лабораторией Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента неорганических кислот особой чистоты разработана CALS-система компьютерного менеджмента качества.

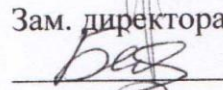
3. Научным сотрудником Степановой Т.И. на основе современного трехуровневого программного комплекса PSS-EE разработаны базы данных, словари характеристик и единиц измерения и справочники проблемно-ориентированных CALS-систем для неорганических кислот особой чистоты.

От Научного Центра
«Малотоннажная химия»

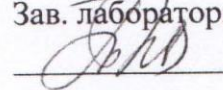
Директор, к.х.н.


В.Е. Трохин

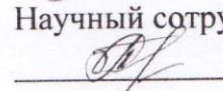
Зам. директора, д.т.н., проф.


А.М. Бессарабов

Зав. лабораторией


Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

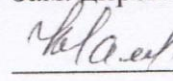

Т.И. Степанова

Мл. научный сотрудник


А.А. Казаков

От ЗАО «ЭКОС-1»

Зам. директора, к.х.н.


Ковалева Н.Е.

Зав. отделом, к.х.н.


Попов А.К.

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «ЭКОС-1»

А. А. Клевцов

2017 г.

АКТ

о проведении для АО «ЭКОС-1»
разработки технологии получения и аналитического мониторинга
неорганических кислот особой чистоты

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер АО «ЭКОС-1», к.х.н. Трохин В.Е., начальник производственного отделения - главный технолог Удовенко А.В., заместитель директора ПАО научный центр «Малотоннажная химия» (НЦ ПАО «Малотоннажная химия»), д.т.н., проф. Бессарабов А.М., главный метролог Трынкина Л.В., научный сотрудник Казаков А.А., настоящим удостоверяем, что сотрудниками ПАО научный центр «Малотоннажная химия» под руководством к.х.н. Трохина В.Е и д.т.н. Бессарабова А.М успешно проведены два комплекса работ:

1. Научным сотрудником Казаковым А.А. разработана технология получения неорганических кислот (соляной, плавиковой, хлорной и азотной) особой чистоты на основе гибкого принципа построения многоассортиментных производств. Проведена разработка аппаратных модулей с использованием перспективных конструкционных материалов (фторопласт, кварц). Созданная установка размещена на производственном комплексе АО «Экос-1» (экспериментальный участок, помещение № 250).

2. Главным метрологом Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга неорганических кислот особой чистоты разработаны и внедрены следующие технические условия: кислота серная ос.ч. 14-6 (ТУ 2121291-001-114178118-2013), кислота соляная ос.ч. 14-6 (ТУ 2122101-001 - 114178118- 2013), кислота фтористоводородная ос.ч. 14-6 (ТУ 2122206-001-114178118- 2013).

**От ПАО Научный центр
«Малотоннажная химия»**

Зам. директора, д.т.н., проф.

А.М. Бессарабов
Главный метролог

Л.В. Трынкина
Научный сотрудник

А.А. Казаков

От АО «ЭКОС-1»

Гл. инженер, к.х.н.

В.Е. Трохин
Начальник производственного
отделения - главный технолог

А.В. Удовенко

УТВЕРЖДАЮ

Директор АО «ЭКОС-1»



А.А. Клевцов

14 декабря 2017 г.

АКТ

о проведении для АО «ЭКОС-1»

разработки технологии получения и аналитического мониторинга ассортимента органических растворителей реактивных квалификаций

Мы, нижеподписавшиеся, главный инженер АО «ЭКОС-1», к.х.н. Трохин В.Е., начальник производственного отделения - главный технолог Удовенко А.В., заместитель директора ПАО научный центр «Малотоннажная химия», д.т.н., проф. Бессарабов А.М., главный метролог Трынкина Л.В., научный сотрудник Казаков А.А., настоящим удостоверяем, что сотрудниками ПАО Научный центр «Малотоннажная химия» под руководством к.х.н. Трохина В.Е и д.т.н. Бессарабова А.М успешно проведены два комплекса работ:

1. Научным сотрудником Казаковым А.А. разработана и внедрена гибкая технология получения широкого класса органических растворителей (алифатических углеводородов: гептан, гексан, изооктан и петролейных эфиров марок: 40-70, 70-100, 90-110 реактивных квалификаций) с размещением на производственном комплексе АО «Экос-1», участок № 4.

2. Главным метрологом Трынкиной Л.В. для аналитического мониторинга ассортимента органических растворителей реактивной квалификации внедрено «Свидетельство о состоянии измерений в лаборатории № 02-2016». Настоящим Свидетельством удостоверяется наличие в лаборатории обособленного подразделения АО «Экос-1» условий, оборудования и реактивов, необходимых для выполнения измерений в закрепленной за лабораторией области деятельности (органические растворители реактивной квалификации).

От ПАО Научный центр
«Малотоннажная химия»

Зам. директора, д.т.н., проф.

Бессарабов А.М. Бессарабов

Главный метролог

Трынкина Л.В. Трынкина

Научный сотрудник

Казаков А.А. Казаков

От АО «ЭКОС-1»

Гл. инженер, к.х.н.

Трохин В.Е. Трохин

Начальник производственного
отделения - главный технолог

Удовенко А.В. Удовенко