

УДК 004.9: 543.61: 661.11

Трынкина Л.В., Заболотная Е.В., Трохин В.Е., Бессарабов А.М.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ CALS-СИСТЕМА ПО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА В ТЕХНОЛОГИИ ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

Трынкина Любовь Владимировна, гл. метролог;

Заболотная Елена Валериановна, м.н.с.;

Трохин Василий Евгеньевич, к.х.н., директор;

Бессарабов Аркадий Маркович, д.т.н., профессор, заместитель директора по науке, e-mail: bessarabov@nc-mtc.ru;

ПАО Научный центр «Малотоннажная химия», Москва, Россия

107564, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 42

На основе информационных CALS-технологий разработана система компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ. Автоматизация аналитических исследований рассмотрена на примере основных хроматографических методов: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография.

Ключевые слова: компьютерный менеджмент качества, CALS-технологии, особо чистые вещества, хроматографические методы.

AUTOMATED CALS-SYSTEM ON CHROMATOGRAPHIC METHODS OF ANALYSIS IN HIGH PURE SUBSTANCES TECHNOLOGY

Trynkina L.V., Zabolotnaya E.V., Trokhin V.E., Bessarabov A.M.

R&D Centre "Fine Chemicals", Moscow, Russia

On the basis of information CALS-technologies, a computer-aided quality management system of chemical reagents and high pure substances has been developed. Automation of analytical studies was considered using the example of the main chromatographic methods: gas chromatography, chromatography-mass spectrometry, and high-performance liquid chromatography.

Keywords: computer quality management, CALS-technologies, high pure substances, chromatographic methods.

Для информационного обеспечения системы компьютерного менеджмента качества (КМК-система) химических реактивов и особо чистых веществ [1] была разработана автоматизированная система по хроматографическим методам анализа и аналитическим приборам. При создании КМК-системы наиболее перспективной системой компьютерной поддержки является CALS-технология (Continuous Acquisition and Life cycle Support – непрерывная информационная поддержка жизненного цикла продукта) [2]. Международный CALS-стандарт ISO 10303 STEP (Standard for the Exchange of Product Model Data) регламентирует логическую структуру базы данных (БД), номенклатуру информационных объектов, их связи и атрибуты. Типовые информационные объекты (технологический регламент, технические условия и др.), независимые от характера описания изделия, называются в стандарте «интегрированными ресурсами», на основе которых в данной работе построена схема баз данных об изделии для конкретной предметной области «особо чистые вещества» [3]. В КМК-системе рассматривались следующие основные хроматографические методы: газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия и высокоэффективная жидкостная хроматография [4]. Все 3 аналитических метода являются подкатегориями CALS-системы, по которым сгруппированы соответствующие аналитические приборы [5]. Приборы имеют дополнительную

поисковую классификацию, связанную со страной и фирмой – производителями аналитического оборудования.

Анализ хроматографических методов и аппаратного оформления

Газовая хроматография. Это разновидность хроматографии, метод разделения летучих компонентов, при котором подвижной фазой служит инертный газ (газ-носитель), 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 [6].

Основными приборами для этого метода исследований являются газовые хроматографы. Все приборы в базе данных газовых хроматографов разбиты по подкатегориям: «Страна производитель/Фирма». 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.

Хромато-масс-спектрометрия. Это 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 [6].

Приборы, в которых масс-спектрометрический детектор скомбинирован с газовым хроматографом, называются хромато-масс-спектрометрами («Хромасс»). Все приборы в базе данных хромато-масс-спектрометров также разбиты по подкатегориям: «Страна производитель/Фирма». Из всей совокупности разработчиков только 2 производителя предлагают серии приборов: Япония (Shimadzu) – QP2010S, GCMS-QP2010; Россия (Кристалл) – Хроматэк-Кристалл 5000» 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.

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Второй вариант хромато-масс-спектрологии заключается в сочетании высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. Метод предназначен для анализа смесей труднолетучих, полярных веществ, не поддающихся анализу методом газожидкостной хроматографии. Высокоэффективная жидкостная хроматография – наиболее эффективный метод анализа органических проб сложного состава [6].

Из всей совокупности разработчиков приборов для ВЭЖХ, представленных в базе данных, 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 (Милюхром) – Милюхром-5; Корея (YoungLinInstrument) – YL9100; США (PerkinElmer) – Turbo LC Plus; США (Agilent) – Agilent 1200 Series.

Автоматизация хроматографического оборудования

Автоматизация оборудования для метода газовой хроматографии. Применяемая в методе гибкая автоматизированная система для отбора и ввода образцов из разных газовых потоков позволяет исследовать многокомпонентные смеси. Система

предназначается 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.

Автоматизация оборудования для метода хромато-масс-спектрометрии. Представляет собой автоматизированную многоцелевую измерительную систему, состоящую из масс-спектрометра, газового хроматографа и персонального компьютера. Предназначена для обнаружения и определения сложных химических веществ и соединений, входящих в состав химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, медицинской, пищевой, сельскохозяйственной продукции, лекарственных, психотропных и наркотических средств, биологических систем.

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 повышает 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.

Автоматизация 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; легкая и быстрая замена источника ионизации без надобности перенастройки; полная поддержка диодно-матричного детектора с более развитыми аналитическими функциями; программирование хода анализа, охватывая метод детекции, параметры ионизации и полярности ионов, одновременные измерения в режимах сканирования спектра и мониторинга отдельных ионов.

Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) по проекту № 16-07-00823 «Теоретические основы разработки и внедрения автоматизированных CALS-систем управления жизненным циклом научных исследований в химической промышленности».

Список литературы

1. Компьютерный менеджмент качества органических растворителей особой чистоты / Трынкина Л.В. [и др.]. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4. С. 46-54.
2. CALS-based computer-aided support in the chemical industry / Bessarabov A. [et al.]. Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 97-102.
3. Bessarabov A., Kvasyuk A. Cybernetic researches in technology of chemical reagents and high-purity substances // Clean Technologies and Environmental Policy. 2015. V. 17, № 5. P. 1365-1371.
4. Девятых Г.Г., Чурбанов М.Ф. Современное состояние получения высокочистых веществ // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1984. Т. 29, № 6. С. 6-14.
5. Разработка базы данных аналитических приборов для CALS-системы компьютерного менеджмента качества химических реактивов и особо чистых веществ / Бессарабов А.М. [и др.]. Промышленные АСУ и контроллеры. 2011. № 11. С. 45-56.
6. Основы аналитической химии: учеб. для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. 3-е изд. М.: Высш. шк., 2004. 361 с.