

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-33-37

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ДЛЯ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС В АККРЕДИТОВАННОЙ ЛАБОРАТОРИИ

© Мария Дмитриевна Лисиенко, Наталья Александровна Климова

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов», Россия, Свердловская область, г. Верхняя Пышма; e-mail: m.lisienko@ezocm.ru

Статья поступила 25 сентября 2018 г. Поступила после доработки 25 сентября 2018 г. Принята к публикации 25 ноября 2018 г.

Описана разработанная в Центральной аналитической лаборатории АО «ЕЗ ОЦМ» для метода атомно-эмиссионного спектрального анализа драгоценных металлов с дуговым возбуждением спектра система установленных правил, процедур и нормативных документов для выполнения всех требований аккредитующего органа «Росаккредитация». Рассмотрены особенности управления средствами измерений — комплексами с анализаторами МАЭС, вспомогательным оборудованием и микроклиматом. Рассмотрены требования к персоналу лаборатории спектрального анализа. Установлены правила разработки методик измерений, инструкций для лаборантов, измерительных программ, приемов выполнения рутинного анализа проб, обеспечения прослеживаемости результатов измерений. Показано применение программного обеспечения «Атом 3.3» для решения повседневных задач лаборатории.

Ключевые слова: комплекс атомно-эмиссионного анализа с анализатором МАЭС; аккредитованная лаборатория; поверка средств измерений; программное обеспечение «Атом 3.3»; методики измерений; измерительные программы; прослеживаемость.

EXPERIENCE OF USING ATOMIC-EMISSION SPECTROMETERS WITH MAÉS IN AN ACCREDITED LABORATORY

© Maria D. Lisienko, Natalya A. Klimova

JSC “Yekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant”, Verkhnyaya Pyshma, Russia; e-mail: m.lisienko@ezocm.ru

Received September 25, 2018. Revised September 25, 2018. Accepted November 25, 2018.

A system of the set rules, procedures and regulatory documents is developed in the Central Analytical Laboratory of the JSC “EZ OCM” for the method of atomic emission spectral analysis of precious metals with arc excitation of the spectrum to meet all the requirements of the accrediting body “Rosakkreditatsiya”. The features of managing the measuring instruments — spectrometers with MAÉS analyzers, auxiliary equipment and microclimate are considered. The requirements to the personnel of the laboratory for spectral analysis are considered. The rules for developing measurement procedures, instructions for laboratory technicians, measuring programs, methods for performing routine analysis of the samples, and ensuring the traceability of measurement results are specified. The availability of using “ATOM3.3” software for solving everyday problems of the laboratory is shown.

Keywords: atomic emission spectrometer with a multichannel analyzer of emission spectra; accredited laboratory; verification of measuring instruments; software “ATOM 3.3”; measurement techniques; measuring programs; traceability.

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» выпускает продукцию технического назначения из драгоценных металлов и сплавов на их основе уже более 100 лет [1]. Центральная аналитическая лаборатория (ЦАЛ) — ровесница завода. Ее основная задача — качественно и в установленный срок выполнять анализ проб сырья и готовой продукции, осуществлять контроль технологических процессов производства.

Лаборатория спектрального анализа ЦАЛ была организована на заводе в 1949 г. для определения примесей в пробах готовой продукции — аффинированных драгоценных металлах и сплавах на их основе. Основной метод анализа — атомно-эмиссионный с дуговым возбуждением спектра в конце XX века претерпел изменения: в приборах вместо фотопленок, фотопластинок и ФЭУ стали применять анализаторы МАЭС [2].

В 1994 г. лаборатория была впервые аккредитована Госстандартом России на техническую компетентность, а в 2014 г. успешно прошла процедуру аккредитации на соответствие требованиям ГОСТ 17025 [3] и Критериев аккредитации [4] в Национальном органе «Росаккредитация». Со временем к аккредитованным лабораториям предъявляются все более жесткие требования, касающиеся всех аспектов деятельности. В ЦАЛ для атомно-эмиссионного спектрального анализа создана система установленных правил, процедур и нормативных документов, удовлетворяющая всем требованиям к аккредитованной лаборатории.

Лаборатория оснащена четырьмя комплексами с анализаторами МАЭС — это модернизированные спектрографы и квантометры. Для каждого комплекса жестко установлен круг анализируемых объектов, чтобы исключить эффект «памяти». В паспорте аккредитованной лаборатории средства измерений (СИ) заявлены как комплексы без конкретизации используемых анализаторов МАЭС и генераторов. Это позволяет заменять вышедшие из строя узлы — генераторы, водоохлаждающие установки, МАЭС без внесения изменений в паспорт.

Каждый комплекс обеспечен комплектом необходимых документов — паспортом, руководством по эксплуатации, методикой поверки и свидетельством об утверждении типа СИ.

В соответствии с требованиями к СИ, применяемым в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, комплексы и анализаторы МАЭС, входящие в их состав, подлежат ежегодной поверке [5]. С 2012 г. поверку осуществляют специалисты ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Перед поверкой сервис-инженер выполняет техническое обслуживание комплекса — осмотр, чистку, юстировку оптической системы, что позволяет эксплуатировать оборудование без простоев в течение всего года.

В связи с утвержденными в конце 2017 г. дополнениями к Перечню средств измерений, поверка которых осуществляется только аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений государственными региональными центрами метрологии [6], в 2018 г. поверку комплексов региональным центром стандартизации и метрологии (ЦСМ) совместили с техническим обслуживанием и поверкой анализаторов МАЭС специалистом ООО «ВМК-Оптоэлектроника». ЦСМ не имеет возможности поверки анализаторов МАЭС из-за отсутствия технических средств и необходимых навыков.

Специалистами лаборатории разработаны инструкции по эксплуатации комплексов, в кото-

рых коротко и доступно изложены правила включения, выключения, работы и технического обслуживания комплекса. Техническое обслуживание комплекса достаточно простое и подразделяется на три ступени. Первую (визуальный осмотр оборудования, удаление пыли, чистка штатива) выполняют лаборанты, эксплуатирующие оборудование, вторую (устранение мелких неисправностей) — инженеры лаборатории и специалисты ремонтно-механического цеха, а третью (ежегодное техническое обслуживание) — сервис-инженеры ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Для заточки графитовых электродов с 2013 г. мы применяем станок «Кратер-2» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Станок соответствует всем требованиям, предъявляемым к вспомогательному оборудованию. Резцы, изготовленные под заказ, позволяют производить заточку не менее 1000 торцов электродов.

Обеспечение соответствия параметров микроклимата требованиям, изложенным в руководствах по эксплуатации комплексов, — важный аспект деятельности аккредитованной лаборатории. Для поддержания параметров в норме приборные залы лаборатории оснащены кондиционерами и приточно-вытяжной вентиляцией. В начале рабочей смены ответственный исполнитель из числа лаборантов контролирует температуру и влажность воздуха по показаниям поверенного термогигрометра с обязательной регистрацией результатов измерений. Предельные значения температуры — не более 25 °С, влажности — не более 80 %. Поддержание условий микроклимата в допустимых пределах не требует значительных усилий и позволяет эксплуатировать оборудование без простоев.

Комплекс с анализатором МАЭС является удобным инструментом для методических работ и предоставляет большой спектр возможностей для выбора подходящих условий анализа. При разработке методики, как правило, регистрируют кривые выгорания элементов и находят оптимальные условия выполнения измерений [7, 8]. Атлас спектральных линий позволяет быстро и правильно подобрать аналитические линии, существуют различные способы учета влияний третьих элементов и спектральных наложений, а также возможность передачи измерительной информации в Microsoft Excel для дальнейшей статистической обработки. Метрологические характеристики методики при ее аттестации мы оцениваем для интервалов массовой доли, чтобы обеспечить автоматизацию контрольных процедур и оценки приемлемости результатов в программе «Атом 3.3».

Разработкой методик измерений занимаются специалисты лаборатории, аттестацию осуществляет аккредитованная метрологическая служба завода. В настоящее время лаборатория спектрального анализа располагает 17 аттестованными методиками, 12 из них входят в область аккредитации. Сведения об аттестованных методиках, предназначенных для анализа аффинированных металлов, внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. В основе большинства методик — метод глобульной дуги (испарение аналитов из глобулы-капли расплава, образующейся в кратере графитового электрода).

В повседневной работе лаборант руководствуется инструкциями по выполнению анализа, разработанными на основании методик измерений. В инструкциях в доступной форме в виде рисунков и таблиц описан процесс выполнения анализа. В них содержится информация о подготовке проб, аналитических навесках, режиме работы генератора, аналитических линиях — основных и вспомогательных, особенностях измерения интенсивности спектральных линий, градуировочных характеристиках, полученных в момент разработки методики измерений.

Одновременно с инструкцией специалист разрабатывает измерительную программу и заполняет базы «Нормативы» и «Образцы сравнения» программы «Атом 3.3». Измерительная программа — это файл с расширением «.spd», защищенный от внесения изменений. В измерительной программе содержатся данные об аналитических линиях, линиях сравнения, реперных линиях, способах измерения их интенсивности, образцах для градуировки и их аттестованных значениях, а также градуировочные характеристики и их рабочие диапазоны. В соответствии с требованиями системы менеджмента лаборатории программное обеспечение и измерительные программы зарегистрированы, процедуры обращения и использования описаны в отдельной инструкции, ежегодно выполняется архивация измерительных программ на электронный носитель информации.

Аккредитующий орган предъявляет жесткие требования к образованию и квалификации персонала. Основная функция лаборантов — выполнение анализа, инженеров — методическое обеспечение работ и выдача технических указаний. Весь персонал лаборатории имеет профильное образование. Все инженерно-технические работники лаборатории спектрального анализа окончили курсы повышения квалификации в ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» [9],

а лаборанты прошли внутреннее обучение по программам, разработанным специалистами лаборатории. Ежегодно лаборатория принимает экскурсии, организованные в рамках курсов УРФУ, что дает великолепную возможность обмена опытом для решения аналитических и технических задач. Кроме того, существует возможность участия в симпозиумах, организуемых ООО «ВМК-Оптоэлектроника».

Требование Критериев аккредитации о допуске к испытаниям работников, имеющих опыт работы не менее трех лет, обеспечено в ЦАЛ выполнением анализа под контролем квалифицированного персонала. В лаборатории разработана процедура плановых проверок выполнения анализа лаборантами. Применение комплексов с анализаторами МАЭС позволяет проверить качество работы исполнителя после ее выполнения за счет документирования всех данных. В измерительных файлах сохраняется информация об обработке спектров проб, режиме работы генератора, регистрации темного сигнала и др. Для контроля достаточно проверить измерительный файл и отчеты об анализе.

Все лаборанты при выполнении анализа используют режим «Инженер» программы «Атом 3.3». В окне спектра выполняют обработку спектральной информации, в окне градуировочного графика — визуальный контроль и оценку возможности анализа рабочих проб, в окне таблицы анализа — оценку приемлемости. Измерительную программу используют как шаблон с установленными градуировочными характеристиками. Анализ выполняют по методу постоянного графика с оперативным контролем, совмещенным с контролем стабильности градуировочных характеристик (ГХ), либо с переградуировкой по концентрациям. Процедура оперативного контроля перед выполнением анализа рабочих проб является обязательной, за исключением дней построения ГХ. При оперативном контроле используют инструмент программы «Атом 3.3» «Метрология. Оперативный контроль погрешности», который позволяет в автоматическом режиме контролировать повторяемость и точность, а также формировать отчет установленной формы. Только при получении удовлетворительного результата контроля по всем определяемым примесям лаборант приступает к анализу проб.

При выполнении анализа проб для исключения грубых ошибок лаборант обрабатывает спектральную информацию — изучает спектры в окрестности каждой аналитической линии и сравнивает их со спектрами стандартных образцов (СО), аналогичных по составу рабочим пробам. Для исключения влияния третьих элементов

на результаты анализа необходимо контролировать интенсивность линий основы пробы. При получении результата измерений за пределами верхней границы рабочего диапазона ГХ лаборант выполняет разбавление рабочих проб основой, чистой по определяемым примесям, непосредственно в кратере электрода с последующим пересчетом массовой доли. По результатам анализа проб исполнитель формирует отчет установленной формы, используя инструмент «Отчет» программы «Атом 3.3». В отчет входит вся необходимая информация по анализу пробы: определяемые элементы, аналитические линии, результат измерений, рассчитанный как среднее арифметическое, медиана, повторяемость, норматив контроля повторяемости.

Внутрилабораторный контроль стабильности (ВЛКС) результатов измерений выполняют инженеры лаборатории преимущественно с применением контрольных карт. На рабочих местах размещены графики ВЛКС для исполнителей. Образцы для контроля, соответствующие по составу рабочим пробам, не используют для построения ГХ. Из-за ограниченного выбора образцов для контроля в настоящее время применяют смеси СО, приготовленные непосредственно в кратере электрода. Внедрить инструмент программы «Атом 3.3», предназначенный для построения контрольных карт, до сих пор не удалось, поэтому результаты контрольных измерений распечатывают в виде отчета и вручную вносят в контрольные карты Шухарта, созданные в Microsoft Excel.

Прослеживаемость измерений в лаборатории может быть обеспечена применением СО с установленной метрологической прослеживаемостью. К сожалению, паспорта большинства имеющихся в лаборатории СО в настоящее время не содержат информации о прослеживаемости аттестованных значений, так как выпущены до 2014 г., а требования к прослеживаемости появились позже. В лаборатории разработана «Политика ЦАЛ по обеспечению прослеживаемости результатов измерений», которая декларирует преимущественное применение для градуировки стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью.

В состав лаборатории спектрального анализа входит группа СО — аккредитованный в соответствии с требованиями ISO Guide 34 производитель стандартных образцов. В настоящее время лаборатория спектрального анализа и группа СО активно взаимодействуют по вопросам обновления имеющегося банка стандартных образцов [10, 11].

Созданная в лаборатории система работы по атомно-эмиссионному спектральному анализу хотя и не совсем совершенна, но полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к аккредитованным лабораториям, что подтверждает отсутствие замечаний при прохождении процедур аккредитации и подтверждения компетентности. В ближайших планах — внедрение автоматизации контроля стабильности результатов анализа и лабораторной информационной системы (ЛИМС).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Плонский П.** Век трудовых побед. Екатеринбургскому заводу по обработке цветных металлов 100 лет. — Екатеринбург: Издательский дом «Сократ», 2016. — 130 с.
2. **Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р.** Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2013. — 28 с.
4. Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации от 30 мая 2014 г. № 326: приказ Министерства экономического развития Российской Федерации.
5. Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон № 102-ФЗ от 26.06.2008 г.
6. О перечне средств измерений, поверка которых осуществляется только аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений государственными региональными центрами метрологии: постановление Правительства Российской Федерации от 20.04.2010 № 250 с изменениями на 12 октября 2017 г.
7. **Петреева Е. Ю., Лисиенко Д. Г., Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д.** Анализ платинородиевых сплавов с использованием анализатора МАЭС / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 176 – 181.
8. **Курбатова И. Б., Лисиенко М. Д., Петреева Е. Ю.** Разработка унифицированной методики анализа платинородиевых сплавов / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 170 – 175.
9. **Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А.** Анализатор МАЭС в системе подготовки специалистов в области атомно-эмиссионного спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. Специальный выпуск. С. 51 – 53.
10. **Анчутина Е. А., Горбатова Л. Д., Лисиенко М. Д.** Стандартные образцы ОАО «ЕЗ ОЦМ» — прошлое, настоящее, будущее / Стандартные образцы. 2015. № 3. С. 10 – 15.
11. **Горбатова Л. Д., Анчутина Е. А., Лисиенко М. Д.** Стандартные образцы для обеспечения достоверности результатов анализа продукции из драгоценных металлов / Цветные металлы. 2016. № 8. С. 33 – 38.

REFERENCES

1. **Plonskiy P.** Century of labor victories. 100th anniversary of Yekaterinburg Non-Ferrous Metals Processing Plant — Yekaterinburg: Izd. dom “Sokrat”, 2016. — 130 p. [in Russian].
2. **Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R.** Multichannel Analyzers of Atomic Emission Spectra: Current State and Analytical Potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.

3. ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
4. On approval of the Criteria for accreditation, the list of documents confirming the compliance of the applicant, the accredited person with the criteria for accreditation, and the list of documents in the field of standardization, compliance with the requirements of applicants, accredited persons ensures their compliance with the accreditation criteria of May 30, 2014 No. 326: order the Ministry of Economic Development of the Russian Federation [in Russian].
5. On ensuring the uniformity of measurements: Federal Law No. 102-FZ. Adopted 26.06.2008 [in Russian].
6. On the re-measurement instruments, which are verified only by accredited in the established order in the field of ensuring the uniformity of measurements by state regional metrology centers: resolution of the Government of the Russian Federation No. 250 dated 20.04.2010 as amended on October 12, 2017 [in Russian].
7. **Petreeva E. Yu., Lisienco D. G., Kurbatova I. B., Lisienco M. D.** Analysis of platinum-rhodium alloys using the MAES analyzer / *Analit. Kontrol'*. 2005. N 2. P. 176 – 181 [in Russian].
8. **Kurbatova I. B., Lisienco M. D., Petreeva E. Yu.** Development of a unified method for the analysis of platinum-iridium alloys / *Analit. Kontrol'*. 2005. Vol. 9. N 2. P. 170 – 175 [in Russian].
9. **Lisienco D. G., Dombrovskaya M. A.** Analyzer MAES in the system of training specialists in the field of atomic emission spectral analysis / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. Special Issue. P. 51 – 53 [in Russian].
10. **Anchutina E. A., Gorbatova L. D., Lisienco M. D.** Reference materials of JSC “EZ OCM” — past, present, future / *Standart. Obr.* 2015. N 3. P. 10 – 15 [in Russian].
11. **Gorbatova L. D., Anchutina E. A., Lisienco M. D.** Reference materials to ensure the reliability of the results of analysis of products from precious metals / *Tsvet. met.* 2016. N 8. P. 33 – 38 [in Russian].