

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

федеральное государственное бюджетное учреждение
«Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова»
(ФГБУ «ГГО»)

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПИСЬМО

СОСТОЯНИЕ РАБОТ

**ПО НАБЛЮДЕНИЮ ЗА ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ
И КИСЛОТНОСТЬЮ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ**

в 2017 г.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2018 г.

Методическое письмо обобщает результаты деятельности сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков Росгидромета за 2017 год. Письмо составлено на основе сведений, представленных УГМС и ЦГМС (ЦМС) в виде «Обзоров оперативно-производственной деятельности сети мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков» за 2017 год. Также обобщены данные измерений химического состава атмосферных осадков, сведения по проверке градуировочных графиков для определения в пробах концентраций веществ, материалы анализа результатов внутреннего и внешнего контроля, регулярно проводимых в лабораториях УГМС.

В письме содержатся рекомендации по улучшению деятельности сети мониторинга с целью повышения качества информации о кислотности и химическом составе атмосферных осадков.

Настоящее методическое письмо подготовлено специалистами ФГБУ «ГГО»: начальником информационно-аналитического центра мониторинга загрязнения атмосферы (ИАЦ ЗА) А.И. Полищук, заместителем начальника информационно-аналитического центра мониторинга загрязнения атмосферы (ИАЦ ЗА) Н.А. Першиной, младшими научными сотрудниками М.Т. Павловой, Е.С. Семенец.

Содержание

Введение.....	4
1. Анализ работы сети станций по наблюдению за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков.....	5
1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2017 год.....	5
1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков.....	6
1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков.....	6
1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков.....	7
1.2. О работе сети станций мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков в 2017 году.....	7
2. Анализ состояния работ в аналитических лабораториях.....	20
2.1. Химический анализ атмосферных осадков.....	20
2.2. Внутренний контроль точности результатов измерений.....	22
2.3. Внешний контроль точности результатов измерений	24
2.4. Рекомендации по проведению внутреннего контроля точности измерений.....	33
2.5. Рекомендации по построению градуировочных графиков.....	34
Выводы и рекомендации.....	36
Приложение 1. Перечень вопросов к годовому обзору.....	40
Приложение 2. Анкета: сведения о станциях по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков	41
Приложение 3. Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.....	42
Приложение 4. Основные принципы измерения pH в пробах атмосферных осадков.....	46
Приложение 5. Определение кислотности-щелочности	49
Приложение 6. Перечень ионселективных электродов.....	50
Приложение 7. Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков.....	51
Приложение 8. Рекомендация по применению портативных приборов	52
Приложение 9. Рекомендации по использованию данных о кислотности атмосферных осадков.....	53

ВВЕДЕНИЕ

Регулярные наблюдения за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) атмосферных осадков на территории РФ были организованы в конце 50-х гг. Наблюдения за кислотностью (К) в суточных и единичных пробах, отобранных как отдельные осадки, начались с 1989 года.

В 2017 году наблюдения за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков проводились на 221 станциях. Из них на 76-х станциях – за химическим составом и кислотностью; на 72-х – только за кислотностью; и на 73-ти – только за химическим составом. На рисунке 1 приведена диаграмма развития сети с 1991 года по 2017 г.

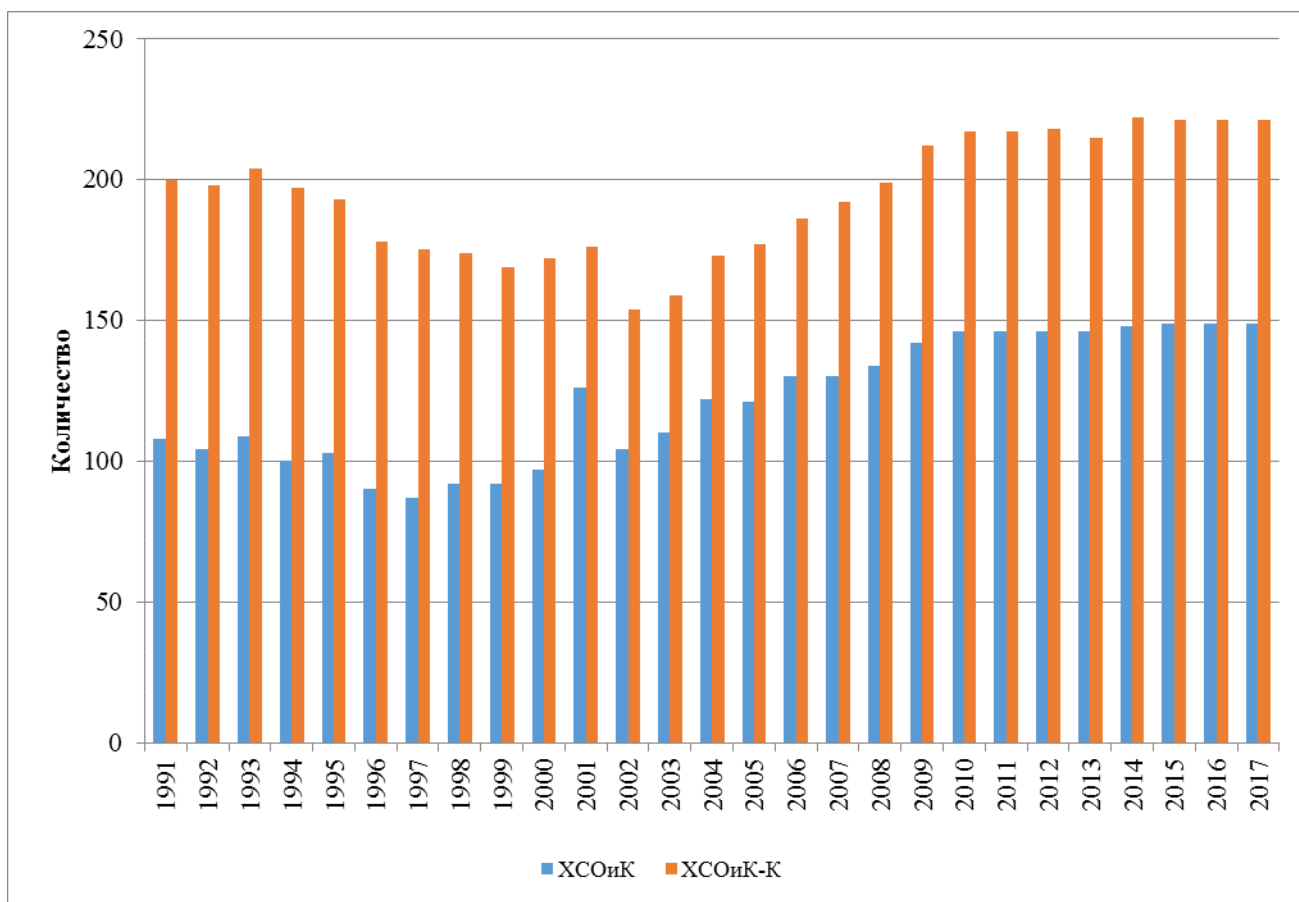


Рисунок 1 – Развитие сети наблюдений за кислотностью и химическим составом осадков, 1991-2017 гг.

Данные сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков используются для установления общего уровня атмосферного загрязнения, выяснения его динамики, оценки переноса веществ в атмосфере, определения сезонной и суммарной нагрузки содержащихся в осадках химических соединений на подстилающую поверхность. При этом примеси, содержащиеся в осадках, рассматриваются как индикатор загрязнения определенного слоя атмосферы. Это приобретает особое значение для тех территорий, на которых другие виды наблюдений за загрязнением атмосферы не проводятся.

Мониторинг химического состава атмосферных осадков состоит из двух фаз: отбор проб и лабораторный анализ.

Первая фаза - сбор проб осадков (твердых, смешанных и жидких) в специальное пробоотборное устройство. Количество осадков записывается по показаниям национального осадкосборника. Пробы до отправки в лабораторию хранятся на станции в прохладном месте. Соблюдение правил отбора, хранения и отправки проб в лабораторию является одним из

важнейших факторов обеспечения достоверности информации о составе атмосферных осадков.

Вторая фаза начинается, когда проба доставлена в лабораторию. Анализ проб атмосферных осадков в 2017 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 11 региональных химических лабораториях.

В лабораториях определялись 9 главных ионов – макрокомпонентов (сульфаты, хлориды, нитраты, гидрокарбонаты или кислотность, ионы аммония, натрия, калия, кальция, магния), а также величины рН, удельной электропроводности и общей минерализации. Этот перечень соответствует программе, принятой Глобальной службой атмосферы (ГСА) ВМО.

С целью обеспечения качества химического анализа во всех лабораториях периодически выполняется внутренний контроль. ФГБУ «ГГО» проводит и внешний контроль лабораторных измерений путем рассылки образца контроля. Помимо этого, три лаборатории из 11-ти регулярно участвуют в международных сравнениях, организуемых Мировым центром качества ГСА ВМО.

В настоящее время в химических лабораториях, в основном, используются единые методы анализа загрязняющих веществ по РД 52.04.186-89, РД 52.18.595-96 и РД 52.04.167-2018.

Данные о химическом составе атмосферных осадков публикуются в регулярных изданиях. В обобщенном виде информация по химическому составу и кислотности атмосферных осадков ежегодно представляется в Обзоры состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации и в Обзоры фоновое состояние природной среды на территории стран СНГ, подготавливаемые несколькими НИУ Росгидромета, а также в «Ежегоднике состояния загрязнения городов в РФ». Обзоры публикуются на сайте Росгидромета www.meteorf.ru. На основе анализа многолетних данных наблюдений подготавливаются научные публикации.

Во многих УГМС аналитическая информация об уровне загрязнения атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, подготовке справок и обзоров.

В 2014 году Росгидрометом издан Приказ № 421 от 18.07.2014 г. «О развитии наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков», который опубликован на сайте Росгидромета meteorf.ru.

1 АНАЛИЗ РАБОТЫ СЕТИ СТАНЦИЙ ПО НАБЛЮДЕНИЮ ЗА КИСЛОТНОСТЬЮ И ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2017 год

Материалы настоящего Методического письма подготовлены на основе ежегодно представляемых из УГМС «сведений о состоянии работ по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков на территории УГМС». За 2017 год информация поступила почти из всех УГМС вовремя. Материалы УГМС, как правило, представляются в виде ответов на «перечень вопросов», помещенных в Приложении 1 или Анкет, приведенных в Приложении 2. Методическое письмо включает анализ материалов внешнего и внутреннего контроля, регулярно выполняемых в лабораториях УГМС.

В разделе 1.2 и далее использованы следующие обозначения проб осадков:

х -м	химия осадков в пробах за месяц;
х -н	химия осадков в пробах за неделю;
х -д	химия осадков в пробах за декаду;
х -с	химия осадков в пробах за сутки;
х -ед	химия осадков в пробах за отдельный дождь (снег);
к-с	кислотность в пробах за сутки;
к-ед	кислотность в пробах за отдельный дождь (снег);
э-пр-с	удельная электрическая проводимость в суточных пробах.

1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков

В УГМС Забайкальском, Камчатском, Обь-Иртышском, Северном, Республики Татарстан, Центральном, ЦЧО и Якутском в 2017 году изменений в структуре сети отбора проб атмосферных осадков для химического анализа не произошло. Практически на всех станциях выполнялись правила отбора проб, повторно изложенные в Приложении 3 настоящего письма.

Недельный отбор в 2017 г. осуществляли на 12-ти станциях (Воейково, Памятная, Приокско-Террасный БЗ, Кавказский БЗ, Воронежский БЗ, Сихотэ-Алинский БЗ, Таксимо, Туруханск, Усть-Вымь, Хамар-Дабан, Шаджатмаз, Яйлю), а единичные пробы - в Мурманске, суточные - на Приморской. Декадные пробы отбирались на станции Ясная Поляна.

На 8-ми из 10-ти действующих российских станциях ГСА ВМО: Воронежский БЗ, Кавказский БЗ, Памятная, Приокско-Террасный БЗ, Сихотэ-Алинский БЗ, Туруханск, Усть-Вымь, Шаджатмаз проводился недельный отбор осадков, на станциях Тикси и Хужир отбирались пробы за месяц.

На остальных станциях осуществлялся месячный отбор проб.

В 2017 году **наблюдения за химическим составом осадков выполнялись на 149 станциях.**

1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков

В течение 2017 года с целью уточнения ситуации с сетью наблюдений за кислотностью атмосферных осадков специалистами ФГБУ «ГГО» был продолжен анализ полученных со станций материалов.

В 2017 году на всех станциях определение величины рН проводилось с применением специальных приборов (рН-метров) в единичных или суточных пробах атмосферных осадков. **В РД 52.04.186-89 (п.4.5.2, ч. II) рекомендован метод измерения величины рН с электродной парой – измерительным и проточным электродами.** Дополнительно обоснование приведено в Приложении 4. **Применение появившихся новых приборов возможно, если они имеют аналогичные характеристики.**

В целом, практически во всех УГМС была проведена значительная работа по оснащению сети наблюдений за кислотностью осадков современными надежными приборами.

Не все имеющиеся результаты определения рН, полученные на сети кислотности осадков, могут быть рекомендованы к использованию. Сомнительными оказались сведения с практически повторяющимися одними и теми же значениями рН. В основном это обнаруживается в данных тех станций, которые для измерения кислотности использовали рН-метры с комбинированным электродом и портативные типа «**Checker**», «**HANNA**» ИТ-1101, «**Piccolo**». Браковались случаи с грубыми нарушениями при отборе проб осадков, на которые было указано ранее в Методических письмах, выпускаемых ФГБУ «ГГО». В 2017 г. **наблюдения за кислотностью атмосферных осадков выполнялись на 148 станциях.**

В Методических письмах за предыдущие годы в целях экономии почтовых расходов УГМС и для повышения оперативности обработки данных по кислотности и их архивации было рекомендовано присылать в ФГБУ «ГГО» информацию в электронном виде по электронной почте. В 2017 г. все станции выполняют данные рекомендации.

1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков

Специалисты ФГБУ «ГГО» продолжили анализ сопроводительной метеорологической информации за последние годы.

При отборе проб атмосферных осадков на ХСО и кислотность выполняется комплекс метеорологических наблюдений.

Определяются следующие метеорологические параметры: направление и скорость ветра, относительная влажность, а также вид осадков, количество и вид облаков, из которых осадки выпадают, отмечаются особые явления, если они наблюдались перед отбором или во время отбора пробы.

Проводится измерение количества осадков за время отбора.

Результаты метеорологических наблюдений и измерений величины рН вносятся в таблицы ТрН-1.

В связи с пересмотром ГОСТ 17.1.5.05 и Главы 2 Части II РД 52.04.186-89 предлагается освоить форму записи данных наблюдений, единую при отборе проб осадков на химический анализ и для определения величины рН, приведенную в Приложении 2, в которой уточнены требования к выполнению метеорологических наблюдений, а также порядок заполнения таблиц ТрН-1.

1.2 О работе сети станций мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков

Специалисты УГМС выполнили работы по подготовке и представлению в ФГБУ «ГГО» сведений об оперативно-производственной деятельности сети мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков. В материалах некоторых УГМС не всегда полностью отражено действительное состояние сети ХСОиК, что выясняется при проведении инспекций и анкетного опроса со стороны ФГБУ «ГГО».

При подготовке материалов за год не все УГМС четко и полностью отвечают на вопросы, предложенные макетом представления сведений к Обзору. В Приложении 1 настоящего письма приведен перечень вопросов к Обзору деятельности сети химического состава и кислотности атмосферных осадков, в который внесены некоторые дополнения, способствующие более полному представлению материала в Обзор.

В целом, по сравнению 2016 годом, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В ряде УГМС и ЦГМС выполнены Планы мероприятий по устранению недочетов, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы и в замечаниях специалистов ФГБУ «ГГО», сформулированных в ходе методических инспекций. На многих станциях обновлены осадкосборные устройства, также заменены приборы для измерения величины рН, рекомендуемые в предыдущих Методических письмах. Тем не менее, на сети еще сохранились отклонения от правил проведения работ, особенно касающиеся отбора проб атмосферных осадков, их хранению и измерений величины рН.

Нарушение правил отбора проб, их хранения и транспортировки, а также правил измерения рН приводит к тому, что результаты проделанной работы не могут быть достоверными и не могут предоставляться потребителям. Именно поэтому в настоящем письме в Приложении 3 повторно приводится подробная Инструкция по отбору проб атмосферных осадков. **Инструкцию следует распространить** на все станции, выполняющие отбор проб атмосферных осадков для химического анализа и измерения величины рН и регулярно проверять выполнение положений Инструкции.

Башкирское УГМС

Наблюдения проводились на 5 станциях

Зилаир (х-м, к-с)

Туймазы (к-с, э-пр-с)

Стерлитамак (х-м, к-с)

Уфа (х-м, к-с)

Чишмы (х-м, к-с)

На всех станциях установлены по одному полиэтиленовому ведру HDPE фирмы Vitlab.

На станции Туймазы с марта 2015 г в дополнение к измерению кислотности проводится измерение удельной электрической проводимости атмосферных осадков в суточных пробах.

На всех станциях, кроме станции Туймазы, по-прежнему используется дистиллированная вода с pH ниже допустимого значения 5.4 по ГОСТ 6709-72 (pH от 5,4 до 6,6).

На станции Зилаир показания pH постоянно одни и те же (7.85, 7.86, 7.89), что вызывает сомнение.

С 2003 года пробы всех четырех станций анализируются в лаборатории Башкирского УГМС, результаты анализа регулярно направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2017 году проинспектирована работа 2-х станций.

Рекомендуется:

- обеспечить все станции дистиллированной водой с показателями, соответствующие ГОСТ 6709-72.

- осуществить проверку и настройку pH-метра на ст. Зилаир.

- станции, выполняющие параллельные наблюдения за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для раздельного отбора проб.

Верхне-Волжское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Верхошижемье (х-м)

Морки (х-м)

Нижний Новгород (х-м, к-с)

Саранск (х-м)

На станции Нижний Новгород выполняются наблюдения за кислотностью в суточных пробах осадков, но в таблице Обзора не указан прибор и даты его поверки. На станции установлены 2 полиэтиленовых ведра HDPE фирмы Vitlab, данные по кислотности отсылаются в ФГБУ «ГГО» в электронном виде.

На станции Верхошижемье в период с 21 часа до 5 часов следующих суток нет контроля за сбором осадков, ведро между осадками не закрывается крышкой, так как ночью метеостанция не работает.

С 2004 года пробы всех четырех станций анализируются в лаборатории Верхне-Волжского УГМС. В лаборатории отсутствует пламенный фотометр, поэтому не определяется содержание калия и натрия в пробах осадков, что не позволяет выполнять полную программу наблюдений за ХСО.

Результаты анализа проб осадков направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В течение нескольких последних лет УГМС не проводит инспекций станций, выполняющих работу по отбору проб атмосферных осадков для проверки соблюдения выполнения инструкции по выполнению работ.

Рекомендуется:

- регулярно инспектировать работу станций по отбору проб атмосферных осадков.

- принять меры к оснащению ЛФХМ ЦМС пламенным фотометром с целью выполнения полной программы измерений ХСО.

- проводить регулярные инспекции всех станций.

Дальневосточное УГМС

Наблюдения проводились на 18 станциях.

Аян (х-м)	Бикин (к-ед)	Биробиджан (к-ед)
Бичевая (х-м)	Благовещенск (к-с, э-пр)	Вяземская (к-ед)
Зея (к-ед)	Комсомольск-на-Амуре (к-ед)	Константиновка (х-м)
Ленинское (к-ед)	Николаевск-на-Амуре (к-ед)	Советская Гавань (к-ед)
Сутур (х-м, к-ед)	Троицкое (к-ед)	Тында (к-ед)
Хабаровск (к-ед)	Хор (к-ед)	Чегдомын (к-ед)

В УГМС проведены работы по улучшению выполнения программы наблюдений за ХСОиК. Но, не преодолен проблема с регулярной поверкой приборов для измерения рН. На станциях измерение рН выполнялось по 2 раза в сутки. Согласно Приказу № 421 от 18.07.2014 г. «О развитии наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков» измерения рН должны проводиться один раз в сутки при отборе суточной пробы либо в каждом единичном выпадении.

В 2017 году не поверены приборы для определения рН на станциях Вяземская, Николаевск-на-Амуре, Сутур, Троицкое, Чегдомын. **На 3-х станциях Бикин, Комсомольск-на-Амуре, Ленинское приборы не проверялись с 2015 года, что недопустимо.**

В 2017 году проинспектирована работа **1 станции.**

Пробы осадков четырех станций регулярно отправляются в лабораторию ФГБУ «Приморское УГМС» для химического анализа.

Рекомендуется:

- ежегодно выполнять инспектирование станций;
- обеспечить ежегодную поверку приборов для измерения рН на станциях;
- станцию Сутур, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для раздельного отбора проб.

Забайкальское УГМС

Наблюдения проводились на 8 станциях.

Дульдурга (х-м)	Могоча (х-м)	Нерчинск (х-м)
Петровский завод (х-м, к-с)	Романовка (х-м, к-с)	Таксимо (х-н)
Улан-Удэ (х-м, к-с)	Чита (х-м, к-с)	

Пробы осадков всех станций регулярно отправлялись в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутского УГМС» для проведения химического анализа.

В 2017 году проинспектирована работа **2-х станций.**

Рекомендуется:

- проводить инспекцию всех станций, выполняющих отбор проб осадков;
- станции Петровский Завод, Романовка, Улан-Удэ, Чита, выполняющих программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для раздельного отбора проб.

Западно-Сибирское УГМС

Наблюдения проводились на 18 станциях.

Барабинск (х)	Барнаул (к-с)	Бийск (к-с)
Искитим (х, к-с)	Кемерово (к-с)	Крапивино (к)
Кузнецкое (х)	Новокузнецк (к-с)	Новосибирск (к-с)
Мариинск (х)	Огурцово (х)	Славгород (х)
Средний Васюган (х)	Тогул (х)	Томск (к-с)
Топки (к-с)	Центральный Рудник (к-с)	Яйлю (х-н)

В УГМС предприняты большие усилия по устранению отмеченных ранее недостатков в работах станций по наблюдению за ХСОиК и оснащению станций приборами для измерения величины рН непосредственно на станциях.

Измерения рН в пробах, отобранных на станциях Барнаул, Бийск, Искитим, Томск, выполняются не на станциях, пробы отсылаются в лаборатории, где в течение суток измеряется величина рН.

На станции Искитим пробы переливаются в стеклянную посуду и отправляются в лабораторию, где в течение суток выполняется измерение рН. Данные по кислотности станции Искитим часто бывают рН 8,0-8,4, что вызывает сомнение в правильности измерения.

На станции Бийск значения рН одни и те же (6,0, 6,5), что также вызывает сомнение.

Пробы 9-ти станций отправлялись на химический анализ в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

Проводились инспекции 13-ти станций. В сообщении по инспекции в Бийск – «замечаний нет», что вызывает сомнение.

Рекомендуется:

- измерения рН на станциях Барнаул, Искитим проводить непосредственно на месте отбора проб осадков. Для этого необходимо дополнительно приобрести для станций рН-метры;

- обеспечить ежегодную поверку приборов на всех станциях;

- исключить использование стеклянного графина для отбора проб осадков на станции Яйлю и обеспечить станцию полиэтиленовым ведром;

- заменить стеклянную посуду на полиэтиленовую на станции Искитим для доставки проб в лабораторию;

– станцию Искитим, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб.

Иркутское УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

Байкальск (х-м, к-с)

Братск (х-м, к-с)

Большое Голоустное (х-м)

Зима (к-с)

Иркутск (х-м, к-с)

Исток Ангары (х-м)

Преображенка (х-м)

Саянск (х-м, к-с)

Хужир (х-м)

Хамар-Дабан (х-н)

Черемхово (х-м)

Обзор подготовлен в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

С сентября 2008 года на станции **Зима** ведется отбор суточных проб для определения кислотности атмосферных осадков, но **пробы доставляются в Саянскую КЛМС 2 раза в неделю** для измерения величины рН, что **является грубым нарушением требований** РД 52.04.186-89.

Так и не восстановлен отбор проб на фоновой станции Баргузинский БЗ, включенной в список станций ГСА ВМО.

Результаты измерений рН со всех станций передаются в ФГБУ «ГГО» в электронном виде.

Пробы 10-ти станций анализировались на химический состав в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

В 2017 году выполнены инспекции 2-х станций специалистом ФГБУ «ГГО». По итогам инспекции на станции Иркутск приняты меры по переносу места отбора проб для исключения влияния открытой площадки для измерения температуры почвы, а также приобретен новый прибор для измерения рН.

Рекомендуется:

- **принять меры для восстановления отбора проб атмосферных осадков на станции ГСА ВМО Баргузинский БЗ с последующей отсылкой проб в Саянскую КЛМС;**
- **обеспечить станцию Зима прибором и измерять величину рН непосредственно на станции;**
- **все станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб;**
- **проводить инспектирование работ всех станций по отбору проб и измерению рН.**

Камчатское УГМС

Наблюдения проводились на 1-ой станции.
Петропавловск-Камчатский (х-м, к-с).

УГМС провело **инспекцию станции** на предмет соблюдения инструкции по отбору проб осадков: осадки собираются в ведра из пищевой пластмассы, для отбора проб по двум программам наблюдений используются два ведра.

Пробы анализируются в химической лаборатории ФГБУ «Приморское УГМС».
Результаты направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Колымское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.
Магадан (к-с) Палатка (х-м, к-с)
Сусуман (к-с) Усть-Среднекан (к-с)

В УГМС предприняты усилия по устранению отмеченных ранее недостатков в работах станций по наблюдению за кислотностью и оснащению станций приборами для измерения величины рН непосредственно на станциях.

Измерение величины рН оперативно выполняется на 3-х станциях. Станция Магадан передает пробы в лабораторию, где измеряется рН, но только в рабочие дни. Для станции **Усть-Среднекан** в Обзоре не указано **рН воды, если она применяется** вместо дистиллированной. **На станции Усть-Среднекан значения рН часто превышают 8,0, что сомнительно.**

Результаты измерений рН отправлялись в ФГБУ «ГГО» в электронном виде со всех станций

В 2017 году **проинспектирована работа 2-х станций.**

Пробы со станции Палатка отправлялись на химический анализ в лабораторию ФГБУ «Приморское УГМС».

Рекомендуется:

- **заменить портативные приборы рН-метр ИТ-1011 в виду их недостаточной чувствительности для измерения рН в осадках;**
- **принять меры для обеспечения станции Усть-Среднекан дистиллированной водой;**
- **обеспечить станцию Магадан прибором и измерять величину рН непосредственно на станции во все дни недели;**
- **станцию Палатка, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб.**

Крымское УГМС

Наблюдения проводились на 7-ми станциях
Ишунь (к-ед) Карадаг (х-м,к-ед) Нижнегорский (х-м,к-ед)
Никитский Сад (х-м,к-ед) Опасное (Керчь) (к-ед) Симферополь (к-ед)
Ялта (к-ед)

В 2017 г. были приобретены рН-метры АНИОН-4100 с комплектом электродов на ст. Ялта, Опасное (Керчь) и Симферополь.

Приобретены АКВА дистилляторы в ЛМЗС Ялта и Керчь.

На всех станциях, измеряющих кислотность, используются поверенные рН-метры.

На станции Ишунь, по-прежнему, для хранения проб использовались стеклянные колбы, **что недопустимо.**

Пробы атмосферных осадков со станций Карадаг, Никитский Сад и Нижнегорский регулярно присылались на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В УГМС не проводились инспекции станций.

Рекомендуется:

- для хранения проб на станции Ишунь не применять стеклянные колбы, использовать только специальную полиэтиленовую посуду;

- оснастить все станции химической полиэтиленовой посудой для хранения дистиллированной воды и проб осадков;

- на станции Никитский Сад заменить колбу с маленькой воронкой в качестве пробоотборника на ведро 5-10 л из полиэтилена высокой плотности;

- станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб;

- регулярно проводить инспекции станций.

Мурманское УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

Апатиты (к-ед)

Зареченск (х-м, к-ед)

Кандалакша (к-с)

Кола (к-с)

Краснощелье (х-м, к-ед)

Мончегорск (к-ед)

Мурманск (х-ед, х-м, к-ед)

Никель (х-м, к-с)

Падун (х-м, к-с)

Перевал (к-ед)

Янискоски (х-м, к-с)

В УГМС приняты меры по улучшению работ: на станции Кола отбор проб осадков выполняется в полиэтиленовое ведро.

В 2017 г. по итогам плана мероприятий по устранению отмеченных недостатков на станции Кола установлено полиэтиленовое ведро, а также запланирована установка второго ведра на станции Никель.

Единичные пробы со станции Мурманск и месячные пробы со всех станций анализировались в лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС».

Данные отправлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2017 году, как и в 2016 году не проинспектирована ни одна станция.

Рекомендуется:

- проводить инспекции станций, выполняющих отбор проб осадков.

Обь-Иртышское УГМС

Наблюдения проводились на 6 станциях.

Омск (х-м, к-с)

Салехард (к-с)

Тюмень (х-м, к-с)

Ханты-Мансийск (х-м, к-с)

Уренгой (х-м)

Шаим (х-м)

Все станции для отбора проб осадков оснащены комплектом из 2-х полиэтиленовых ведер белого цвета.

Пробы, отобранные на станции в Омске в пятницу и субботу, анализируются на рН в лаборатории через 36-60 часов. Такой интервал недопустим для определения рН в суточных

пробах.

Пробы 5-ти станций регулярно отправляются на химический анализ в Саянскую КЛМС.

Проведены инспекции всех 6-ти станций.

Рекомендуется:

- Не допускать задерживание более, чем на сутки измерения рН в пробах станции Омск; для этого оснастить станцию в Омске прибором для измерения величины рН на станции сразу после отбора проб в любой день недели.

Приволжское УГМС

Наблюдения проводились на 9 станциях.

Кувандык (к-ед)	Оренбург (х-м, к-ед)	Орск (к-ед)
Пенза (х-м, к-ед)	Саратов (х-м, к-ед)	Самара (к)
Сызрань (к-ед)	Тольятти (х-м, к-ед)	Ульяновск (к-с)

В УГМС уделяется большое внимание к осуществлению деятельности сети ХСОиК.

На станции Ульяновск для хранения проб используются стеклянные колбы, что недопустимо.

С 2003 года пробы 4-х станций Приволжского УГМС анализируются в химической лаборатории ФГБУ УГМС «Республики Татарстан».

В течение 2017 г. проведены инспекции всех станций.

Данные отправлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния регионов, при подготовке справок и обзоров.

Рекомендуется:

- **исключить использование стеклянных колб для хранения проб осадков;**
- **4 станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб.**

Приморское УГМС

Наблюдения проводились на 6 станциях.

Партизанск (х-м)	Садгород (х-м, к-ед)	Халкидон (х-м)
Сихотэ-Алинский БЗ (х-н)	Тимирязевский (х-м)	Приморская (х-с, к-с)

На станции Приморская, по программе EANET пробы суточных осадков отбираются: твердые – в эмалированное ведро, жидкие – в автоматический пробоотборник. Не указана дата поверки прибора для измерения рН на станции.

Пробы 6-ти станций анализируются в лаборатории ФГБУ «Приморское УГМС». Результаты анализа отправляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Проводились инспекции станций Приморская и Садгород, как и в предыдущие годы.

Рекомендуется:

- **указывать дату поверки прибора измеряющего рН на станции Приморская;**
- **проводить регулярные инспекции всех станций.**

Сахалинское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Александровск (х-м, к-с)	Поронайск (х-м, к-с)
Южно-Сахалинск (х-м, к-с)	Оха (к-с)

С 2009 года пробы осадков 3-х станций анализируются в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС».

Результаты анализа направляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В Обзоре сообщено что «инспекции проводятся в соответствии с графиком инспекций, который утверждается начальником ЦМС», **последняя инспекция была в 2016 году**, но нет сообщения на какой станции.

Результаты измерений pH отправляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Рекомендуется:

- **сообщать об инспекциях, выполненных в отчетном году;**

Северное УГМС

Наблюдения проводились на 16 станциях.

Амдерма (к-с)	Архангельск (х-м, к-с)	Белозерск (х-м)
Б. Брусовица (х-м)	Вологда (х-м, к-с)	Диксон (х-м)
Мудьюг (х-м)	Нарьян-Мар (х-м)	Онега (х-м)
Северодвинск (х-м, к-с)	Сура (х-м)	Сыктывкар (х-м, к-с)
Череповец (х-м, к-с)	Троицко-Печорск (х-м)	Усть-Вымь (х-н)
	Ухта (х-м, к-с)	

Сведения за 2017 год не присланы в полном объеме.

Анализ работы сети Северного УГМС за 2017 год выполнен по данным Анкет, поступившим в ФГБУ «ГГО» в середине 2018 года.

В присланных анкетах нет сведений по станциям Троицко-Печорск и Усть-Вымь.

В анкетах не все пункты заполнены четко, а именно:

- не указано наличие запасного ведра на станциях Белозерск, Б. Брусовица, Диксон, Мудьюг, Нарьян-Мар;

- на станции Белозерск в виду посменного режима работы в перерывах между сменами ведро не закрывается крышкой;

- на станции Ухта используются ведра бледно-желтого цвета;

- **на станции Онега ведро промывается содой, что является грубейшим нарушением РД 52.4.186.89;** неизвестны величины pH и удельной электропроводности дистиллированной воды, так как вода закупается в магазине;

- на станции Нарьян-Мар неизвестны величины pH и удельной электропроводности дистиллированной воды, так как вода закупается в СЭС;

- на станции Вологда указано, что при определении pH используется прибор pH-410 с в комплекте с комбинированным электродом ЭСЛК, который хранится в дистиллированной воде; **По условиям эксплуатации комбинированных электродов их хранение допустимо в насыщенном р-ре KCl.**

- на станции Амдерма пробы осадков собираются в **осадкомер Третьякова, что является грубым нарушением РД 52.04.186-89.** Результаты измерения кислотности забракованы; при определении pH используется pH-150-МИ в комплекте с комбинированным электродом, который хранится в дистиллированной воде. **По условиям эксплуатации комбинированных электродов их хранение допустимо только в насыщенном р-ре KCl.** На станции используется дистиллированная вода с pH = 6,86, выше значения ГОСТ 6709-72 (pH от 5,4 до 6,6).

- на станции Сура дистиллированная вода присылается из ЦМС, величина pH дистиллированной воды неизвестна.

- на станции Архангельск используется дистиллированная вода с pH = 4,5, ниже значения ГОСТ 6709-72 (pH от 5,4 до 6,6).

Лаборатория Архангельского ЦГМС анализирует пробы осадков, отобранных на станциях Северного УГМС. Результаты анализа регулярно передаются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Пробы фоновой станции Усть-Вымь отсылаются на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В течение 2017 года **проинспектирована работа 3 станций.**

Рекомендуется:

- оснастить станции полиэтиленовыми термостойкими ведрами белого цвета объемом не менее 5 л с крышками в количестве 2 шт. (для станций, осуществляющих два вида наблюдений (ХСО и К));
- приводить полные сведения о работе станций;
- проводить регулярные инспекции всех станций.

Северо-Западное УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

Воейково (х-н)	Ефимовский (х-м)	Калевала (х-м, к-с)
Калининград (х-м, к-с)	Лесогорский (х-м)	Новгород (к-с)
Олонец (х-м, к-с)	Петрозаводск (х-м, к-с)	Псков (к-с)
Санкт-Петербург (х-м, к-с)	Советск (х-м, к-с)	

УГМС разработало план мероприятий по устранению недостатков, отмеченных ранее в методических письмах, но не все мероприятия были выполнены в течение 2017 года.

В Обзоре не приведены даты поверки приборов на станциях Олонец и Петрозаводск.

Измерение pH на станции Калевала выполняется на приборе без поверки, название прибора не приведено. Нечетко указана оперативность измерения pH.

Не приведено название pH-метра, используемого на станции Олонец.

На станции Санкт-Петербург величина pH измерялась на **портативном pH-метре HANNA** с комбинированным электродом, **не рекомендуемым для измерения** в пробах осадков из-за малой чувствительности.

Выражение «по мере накопления осадков» создает неопределенность в сроках измерения pH на станциях Олонец и Петрозаводск.

Для станций Олонец и Петрозаводск в Обзоре указано, что pH измеряется в единичных пробах, в ФГБУ «ГГО» поступают данные измерения pH в пробах за сутки.

Результаты измерений pH отправляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Пробы 9-ти станций отправлялись на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО».

Специалисты УГМС выполнили **инспекции 6-ти станций**.

Рекомендуется:

- оснастить станции полиэтиленовыми термостойкими ведрами белого цвета объемом не менее 5 л с крышками в количестве 2 шт. (для станций, осуществляющих один вид наблюдений (ХСО или К)) и 4 шт. (для станций, выполняющих параллельный отбор проб для последующего определения кислотности и химического состава);
- при подготовке Обзора за год сообщать полные сведения по всем станциям.

Северо-Кавказское УГМС

Наблюдения проводились на 14 станциях.

Астрахань (к-с)	Владикавказ (к-с)	Волгоград (к-с)
Досанг (к-с)	Краснодар (к-с)	Кавказский БЗ (х-н)
Морозовск (х-м)	Махачкала (к-с)	Невинномысск (к-с)
Ростов-на-Дону (к-с)	Сочи (к-с)	Ставрополь (к-с)
Цимлянск (х-м, к-с)	Шаджатмаз (х-н)	

УГМС предприняло меры по устранению недостатков, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы. Тем не менее, сохраняются отклонения от правил проведения мониторинга ХСОиК.

На станциях Астрахань и Досанг pH измеряется в суточных пробах, а в Обзоре указано – в единичных, возможно ввиду малого количества осадков.

На станции Астрахань и Досанг результаты измерений **pH одни и те же (6,9, 7,1)**.

Используется комбинированный электрод.

На станциях **Волгоград, Невинномысск, Ставрополь** величина рН определяется на рН-метрах **«Checker», «HANNA»**, в **Краснодаре** - **«Piccolo»**, не рекомендуемых ввиду низкой чувствительности приборов.

Пробы 4-х станций: Кавказский БЗ (Красная Поляна), Морозовск, Цимлянск и Шаджатмаз анализируются в лаборатории ФГБУ «ГГО».

Специалисты УГМС выполняли инспекции 9-ти станций.

Рекомендуется:

- заменить рН-метры на станции **Волгоград, Краснодар, Невинномысск, Ставрополь;**
- станцию **Цимлянск**, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб;
- сообщать в **Обзоре** правильные сведения;
- заменить комбинированные электроды на электродную пару на станциях **Астрахань и Досанг.**

Среднесибирское УГМС

Наблюдения проводились на 13 станциях.

Ачинск (к-с, э-пр-с)	Балахта (х-м)	Байкит (х-м)
Ермаковское (х-м)	Енисейск (к-с)	Красноярск (х-м, к-с)
Кызыл (к-с)	Назарово (к-с, э-пр-с)	Норильск (х-м, к-с)
Туруханск (х-н)	Хакасский (к-ед)	Шарыпово (х-м, к-с)
Шумиха (к-с)		

УГМС приняло меры по устранению недостатков, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы.

С 2016 года на станциях Ачинск и Назарово начались измерения удельной электропроводности в пробах осадков.

Результаты измерений рН регулярно направлялись электронной почтой в ФГБУ «ГГО».

Пробы 7 станций направлялись на химический анализ в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС». **Выполнены инспекции 8 станций.**

Рекомендуется:

- **3 станции**, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб;
- регулярно инспектировать все станции, выполняющие отбор проб осадков.

УГМС Республики Татарстан

Наблюдения проводились на 8 станциях.

Акташ (х-м)	Азнакаево (х-м)	Бегишево (х-м)
Бугульма (х-м)	Вязовые (х-м, к-с)	Казань (х-м, к-с)
Мензелинск (х-м)	Тетюши (х-м)	

Пробы анализируются в лаборатории УГМС, результаты анализа регулярно направляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Все 8 станций проинспектированы в 2017 г.

В лаборатории УГМС химический состав осадков анализируется в пробах своего УГМС, а также пробы 4 станций ФГБУ «Приволжское УГМС» и 5 станций ФГБУ «Уральское УГМС».

Уральское УГМС

Наблюдения проводились на 12 станциях.

В. Дуброво (х-м)	Губаха (к-с)	Екатеринбург (к-с)
Каменск-Уральский (к-с)	Краснотурьинск (х-м, к-с)	Курган (к-с)
Мирный (х-м)	Невьянск (х-м)	Памятная (х-н)
Пермь (к-с)	Челябинск (к-с)	Шатрово (х-м)

На станции Нижний Тагил отсутствует прибор, измеряющий рН, прибор «вышел из строя» с июня 2016 г.; **отсутствие наблюдений является нарушением Приказа Росгидромета № 421 от 18 июля 2014 года.**

На станциях Губаха и Краснотурьинск последняя поверка приборов измерения рН была в 2016 году.

Пробы 5-ти станций отправлялись на химический анализ в лабораторию УГМС «Республики Татарстан», а одной станции ГСА ВМО Памятная – в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В 2017 году инспектировалась работа 3 станций.

Рекомендуется:

- **принять меры по восстановлению измерений рН на станции Нижний Тагил;**
- **ежегодно поверять приборы на всех станциях;**
- **проводить регулярные инспекции всех станций.**

Центральное УГМС

Наблюдения проводились на 12 станциях.

Балчуг (х-м)	Волово (х-м, к-ед)	Калуга (х-м)
Кострома (х-м, к-с)	Мосальск (х-м)	Переславль-Залесский (х-м)
Пр.-Террасный БЗ (х-н, к-ед, э-пр)	Смоленск (х-м, к-с)	Сысоево (Рязань) (х-м)
Тверь (х-м, к-с, э-пр)	Тула (х-м, к-ед)	Ясная Поляна (х-д, к-ед)

С 2016 измерения удельной электрической проводимости выполняются на станции Приокско-Террасный БЗ.

С мая 2017 года возобновился отбор проб на химический анализ на станции Калуга.

Измерение рН в единичных пробах, отобранных на станции Ясная Поляна, проводится в течение **2-х дней, что является нарушением РД 52.04.186-89.**

На нескольких станциях отсутствует дистиллированная вода для ополаскивания осадкосборных средств.

На станциях Волово и Тула рН измерялась на приборах, последняя поверка которых выполнялась в 2012 году, данные измерений на непроверенных приборах могут вызывать сомнение.

На всех станциях, кроме Твери и Приокско-Террасного БЗ, применяются рН метры с комбинированными электродами, что загроубляет и искажает данные.

На станции Тверь по рекомендации специалистов из ФГБУ «ГГО» заменили комбинированный электрод на 2 электрода: измерительный и вспомогательный, что позволило повысить точность определения рН атмосферных осадков; на этой станции измеряют и удельную электрическую проводимость. Используются 2 ведра для параллельного отбора на кислотность и химический состав атмосферных осадков.

Пробы осадков 4-х станций: Приокско-Террасный БЗ, Смоленск, Тверь, Ясная Поляна регулярно направлялись для химического анализа в лабораторию ФГБУ «ГГО».

Пробы 8 станций анализировались в лаборатории СКФМ Приокско-Террасный БЗ.

Результаты химического анализа и измерений рН передавались в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2017 году специалистами УГМС проведена **инспекция 6 станций.**

Рекомендуется:

- обеспечить ежегодную поверку приборов измерения величины рН;
- все станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторыми отборными средствами для отдельного отбора проб;
- обеспечить все станции дистиллированной водой;
- для передачи данных измерений рН использовать электронную почту;
- регулярно инспектировать все станции УГМС.

УГМС ЦЧО

Наблюдения проводились на 12 станциях.

Белгород (х-м, к-ед, э-пр)	Брянск (х-м, к-ед)	Воронеж (х-м, к-ед)
Воронежский БЗ (х-н, к-ед)	Грязи (х-м, к-ед)	Калач (х-м, к-ед)
Курск (х-м, к-ед, э-пр)	Липецк (х-м, к-ед)	Орел (х-м, к-ед)
Тамбов (х-м, к-ед)	Старый Оскол (х-м, к-ед)	Фатеж (х-м, к-ед)

С 2015 г. начались измерения удельной электрической проводимости на станциях Белгород и Курск.

На станции Воронежский БЗ осадки собираются в эмалированные емкости с крышкой.

Измерение рН в пробах Воронежского БЗ выполняется через 1-2 дня, что является нарушением РД 52.04.186-89.

На станции Калач измерение рН выполняется на карманных рН-метрах «Checker», не рекомендуемых ввиду малой чувствительности приборов.

В Обзоре не указаны даты последней поверки приборов измерения рН, сообщено, что поверка ежегодная.

Пробы станции ГСА ВМО Воронежский БЗ регулярно отсылаются в лабораторию ФГБУ «ГГО» для проведения химического анализа, пробы остальных станций анализируются в лаборатории Курского ЦГМС.

Специалисты УГМС в 2017 году, как и в предыдущие годы **не проводили инспекции станций.**

Рекомендуется:

- заменить карманные рН-метры «Checker» на станции Калач;
- приводить даты последней поверки рН-метров;
- заменить эмалированную посуду на полиэтиленовую на станции Воронежский БЗ;
- проводить регулярные инспекции всех станций, в том числе станции ГСА ВМО Воронежский БЗ.

Чукотское УГМС

Наблюдения проводились на 2 станциях.

Анадырь (к)	Певек (к)
-------------	-----------

Измерения рН выполняются на станции Анадырь на рН-метре Checker, не рекомендуемом ввиду малой чувствительности прибора.

Для измерений рН на станции Певек приобретен новый И-500, но при малом количестве осадков используется **рН-метр Checker.**

Не приведено значение рН дистиллированной воды.

Результаты измерения рН ежемесячно направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Обе станции регулярно инспектировались.

Рекомендуется:

- заменить карманные рН-метры «Checker»;
- приводить значение рН дистиллированной воды.

Якутское УГМС

Наблюдения проводились на 8 станциях.

Депутатский (х-м)

Жиганск (х-м)

Кюсюр (х-м)

Полярный (х-м)

Сунтар (х-м)

Тикси (х-м)

Усть-Мома (х-м)

Якутск (х-м)

Пробы осадков 6-ти станций регулярно отправлялись на химический анализ в Саянскую лабораторию ФГБУ «Иркутское УГМС».

С мая 2015 года пробы станции Тикси направляются на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО», а станции Кюсюр – в Саянскую лабораторию ФГБУ «Иркутское УГМС». В Обзоре за 2017 год ошибочно указано, что пробы станций Кюсюр и Тикси анализируются в Саянской лаборатории.

В обзоре указано, что на станциях для хранения проб используется помимо полиэтиленовой и стеклянная посуда.

УГМС провело **инспекцию 1 станции**. Станция Тикси проинспектирована специалистом ФГБУ «ГГО». По обнаруженным недочетам представлен и выполнен в течение 2017 года план мероприятий по их устранению.

Рекомендуется:

- не использовать стеклянную посуду для хранения проб осадков;
- внимательно подготавливать материал Обзора;
- регулярно проводить инспекции всех станций.

2 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАБОТ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

2.1 Химический анализ атмосферных осадков

Анализ проб атмосферных осадков в 2017 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 11-ти региональных химических лабораториях.

Все лаборатории представляют в ФГБУ «ГГО» полученные результаты химического анализа в виде таблиц заданной формы и присылают данные по электронной почте.

Лаборатории в городах Архангельск, Владивосток, Казань, Мурманск, Южно-Сахалинск и в ФГБУ «ГГО» выполняют **полный химический анализ** атмосферных осадков по РД 52.04.186-89.

Лаборатории городов Курск, Уфа, Саянск, Москва (Приокско-Тerrasный БЗ) и Нижний Новгород **из-за отсутствия необходимого аналитического оборудования** в нарушение РД 52.04.186-89 по-прежнему вынуждены проводить химический анализ атмосферных осадков либо в укороченном варианте, либо с использованием методик с меньшей чувствительностью и избирательностью. В лаборатории Башкирского УГМС применяли **ионселективные электроды, не обеспечивающие требуемой чувствительности при измерениях** для анализа проб осадков. В Приложении 6 приведены сведения о мешающих компонентах при использовании ионселективных электродов.

Все лаборатории результаты анализа заносят на ПЭВМ в специальные электронные формы таблиц, разработанные специалистами ФГБУ «ГГО». В таблицах предусмотрена полная обработка результатов и их контроль в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89. А именно: автоматический подсчет суммы ионов, перевод показателей в единицы мг-экв/л, автоматический контроль анализа по ионному балансу и по электропроводности, расчет выпадений по каждому компоненту.

Лаборатория Мурманска обслуживает 6 станций своего УГМС, осуществляющих месячный отбор проб, и станции Мурманск, которая проводит отбор проб единичных осадков. В отобранных пробах проводится измерение всех компонентов по РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка химического анализа атмосферных осадков в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория ФГБУ «ГГО» выполняла химический анализ проб атмосферных осадков 24-х станций, включая 7 станций ГСА ВМО, поступающих с территории 8 УГМС. С 2014 года в лаборатории анализируются пробы 3-х станций из Крымского УГМС, а с мая 2015 года - пробы станции Тикси (Якутского УГМС). Недельные пробы присылаются с 6 станций, декадные пробы – с 1 станции. С 17 станций поступают пробы за месяц. В лаборатории проводится измерение всех компонентов по правилам РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка анализа в основном не превышает 5%. Лаборатория участвует в интеркалибрациях по линии ГСА ВМО - 2 раза в год и по линии ЕМЕР- 1 раз в год. **Дополнительно** в пробах измеряется содержание **цинка**. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Казани обслуживает 17 станций, в том числе 4 станции своего УГМС, а также 4 станций Приволжского УГМС, 5 станций Уральского УГМС, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков, и выполняет определение химического состава на все компоненты по РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка химического анализа не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Нижнего Новгорода выполняет химический анализ месячных проб атмосферных осадков 4 станций своего УГМС. Измерение содержания кальция, магния и дополнительно цинка выполняется на атомно-абсорбционном спектрометре в смежной лаборатории. **Из-за отсутствия соответствующего аналитического оборудования не проводится измерение натрия и калия**, поэтому оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по балансу анионов и катионов не проводится. **Дополнительно** проводится измерение **цинка**. Отмечаются высокие концентрации цинка в

пробах осадков станций **Саранск, Верхошижемье и Морки.**

Лаборатория Курска выполняет химический анализ на все компоненты в месячных пробах атмосферных осадков с **11 станций своего УГМС**. Из-за отсутствия атомно-абсорбционного спектрометра определение концентрации кальция и магния проводится по методике ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ с меньшей чувствительностью и избирательностью. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Приокско-Тerrasного БЗ выполняет неполный химический анализ месячных проб атмосферных осадков 8-ми станций ФГБУ «Центральное УГМС». Из-за отсутствия соответствующего аналитического оборудования не измеряется содержание натрия, калия, кальция и магния. В отдельные месяцы определение катионов осуществлялось в лаборатории мониторинга поверхностных вод ФГБУ «Центральное УГМС» на атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR 94. Оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по балансу анионов и катионов не проводится.

Лаборатория Уфы обслуживает **4 станции своего УГМС**, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков на химический анализ. В лаборатории проводится определение не всех основных компонентов химического состава. **При определении нитратов применяется методика с ионноселективным электродом, которая не рекомендована для определения нитратов в атмосферных осадках из-за низкой чувствительности.** В сведениях об оборудовании указан атомно-абсорбционный спектрометр ААС АА-7000, который может быть использован для определения кальция и магния.

Химический анализ проб атмосферных осадков проводится в различных лабораториях ЦМС разными специалистами. **Суммарная ошибка химического анализа в основном превышает 20%.** В целом, **качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **неудовлетворительное**.

В лаборатории Саянска выполняется химический анализ в пробах атмосферных осадков, поступающих из **8 УГМС с 46-ти станций, включая 2 станции ГСА ВМО**. При этом 4 станции осуществляют недельный отбор проб, на 42 станциях отбираются месячные пробы. **Дополнительно** проводится определение **фторидов**. **Из-за отсутствия атомно-абсорбционного спектрометра** для определения магния используют расчетный метод по Руководству контроля загрязнения атмосферы, 1979, (п. 8.2.11), что **нежелательно**, так как метод не обладает достаточной чувствительностью и избирательностью и имеет много мешающих влияний. Учитывая загруженность лаборатории (обслуживает 46 станций) и качественный химический анализ, **необходимо обеспечить лабораторию основным оборудованием (атомно-абсорбционным спектрометром)**, чтобы исключить использование для определения магния расчетного метода. Лаборатория принимает участие в **интеркалибрации по линии ГСА ВМО 2 раза в год**. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Владивостока анализирует пробы **12 станций, включая 1 станцию ГСА ВМО, поступающих из 4 УГМС**. Из них 10 станций проводят отбор месячных проб, одна – недельных проб атмосферных осадков и одна суточных. В отобранных пробах определяются все основные компоненты по РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка анализа не превышает 5%. Лаборатория участвует в программе ЕАНЕТ. **Дополнительно** проводится определение содержания **цинка**. **Лаборатория участвует в интеркалибрации по линии ГСА ВМО - 2 раза в год и по линии ЕАНЕТ- 1 раз в год.** **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Архангельска выполняет химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на **14 станциях Северного УГМС**. С 2015 года анализы **выполняются методом ионной хроматографии на аппаратно-программном комплексе на базе ионных хроматографов ICS-900 «Dionex corporation» (США).** Ошибка химического анализа ионного состава атмосферных осадков в основном **не превышает 5%.** **Качество**

аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**

Лаборатория Сахалинского УГМС выполняет химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на **3-х станциях своего УГМС**. Суммарная **ошибка** химического анализа атмосферных осадков в основном **не превышает 5%**.

Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений за 2017 год

В 2017 году результаты по внутреннему контролю получены из 10 лабораторий, выполняющих регулярный анализ проб атмосферных осадков сети мониторинга ХСО Росгидромета. **Не представлены материалы из лаборатории ФГБУ «Центральное УГМС».**

Обобщения сделаны по данным внутреннего контроля, выполненного в региональных лабораториях в 2017 году. Внутренний контроль проводился по ГСО.

Архангельск (ФГБУ «Северное УГМС»)

Измерение концентраций анионов и катионов в атмосферных осадках (за исключением гидрокарбонатов) выполнено методом ионной хроматографии на аппаратно-программном комплексе на базе ионных хроматографов ICS-900 «Dionex corporation» США. Хроматограммы и градуировочные графики представлены в электронном виде для всех компонентов. Для всех компонентов, кроме рН, удельной электропроводности приведены результаты статистического контроля.

Результаты в целом оцениваются как удовлетворительные.

Владивосток (ФГБУ «Приморское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2017 году представлены для сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов и аммония с градуировочными графиками. **Нет данных по металлам.**

Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем компонентам. Результаты удовлетворительные.

Казань (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков представлены в электронном виде по всем компонентам по форме за год.

Результаты контроля удовлетворительны.

Представлены **градуировочные графики для аммония, сульфатов, нитратов. Нет градуировочных графиков для калия, кальция, натрия и магния.**

Курск (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»)

Представлены данные по внутреннему статистическому контролю качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков за первое и второе полугодие:

Химический анализ суммарных проб атмосферных осадков выполнялся, в основном, по РД 52.04.186-89.

Из-за отсутствия прибора определение концентрации магния и кальция проводилось титриметрическим методом по РД 52.24.403-95. МУ с трилоном Б».

Градуировочные графики не представлены.

Результаты в целом оцениваются как удовлетворительные.

Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»)

Получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в электронном виде в форме таблиц и градуировочных графиков по всем компонентам за первое и второе полугодие.

Результаты удовлетворительные.

Нижний Новгород. (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»)

Присланы результаты внутреннего контроля по кальцию, магнию и цинку. По остальным компонентам сведения отсутствуют.

Приокско-Тerrasный БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС»)

Нет сведений.

Санкт-Петербург (ФГБУ «ГГО»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по всем компонентам представлены в электронном виде по предложенной форме.

Градуировочные графики построены по всем компонентам по предлагаемой форме;

Представлены результаты: анализа холостых лабораторных проб; контроля стабильности градуировочной характеристики; контроля точности; контроль повторяемости.

Результаты контроля в целом удовлетворительные.

Южно-Сахалинск (ФГБУ «Сахалинское УГМС»)

Представлены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, натрия, калия, кальция и магния в атмосферных осадках в условиях повторяемости.

Нет градуировочных графиков. Отсутствуют данные по измерениям величины рН и удельной электрической проводимости.

Саянск (ФГБУ «Иркутское УГМС»)

Получены данные по внутреннему статистическому контролю качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков за первое и второе полугодие.

Химический анализ суммарных проб атмосферных осадков выполнялся по РД 52.04.186.

Результаты представлены: в виде таблиц статистического контроля точности, внутреннего контроля по требуемой форме; стабильности градуировочной характеристики; градуировочные графики на сульфаты, нитраты, аммоний, натрий, калий и кальций.

Градуировочные графики представлены по требуемой форме для всех компонентов.

Результаты оцениваются, как удовлетворительные.

Уфа (ФГБУ «Башкирское УГМС»)

Получены градуировочные графики по аммоний, сульфатам, магнию, калию и натрию. Градуировочный график для кальция построен за рамками рабочего диапазона для атмосферных осадков. Согласно РД 52.04.186-89 измерение концентрации кальция в атмосферных осадках необходимо проводить в диапазоне от 0,2 до 5,0 мг/дм³.

Отсутствуют результаты контроля по нитратам, гидрокарбонатам, хлоридам, величине рН и удельной электрической проводимости.

Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем компонентам.

2.3 Внешний контроль точности результатов измерений

В начале 2017 года был проведен внешний контроль качества измерений химического состава атмосферных осадков с использованием синтетической пробы кислотного дождя для определения основных компонентов атмосферных осадков: сульфатов, нитратов, хлоридов, аммония, натрия, калия, кальция и магния, а также pH и удельной электрической проводимости. **Участвовали 12 лабораторий Росгидромета** и лаборатория Лимнологического института Сибирского отделения РАН (ЛИН СО РАН).

Результаты измерений были приведены в Методическом письме за 2016 год в таблице 3 и в виде диаграмм (рисунок 2 а, б, в, г, д, е, ж, з).

В настоящем письме таблица повторно приводится (таблица 1), а диаграмма повторена на рисунке 1. Сплошная линия – заданное значение, пунктиром указаны границы допустимой погрешности для каждого компонента. Величина pH и удельная электрическая проводимость заданы не были, так как конечный результат этих показателей зависит от качества дистиллированной воды.

В таблице 1 жирным шрифтом выделены неудовлетворительные результаты. Влияние качества дистиллированной воды на величину pH и удельную электрическую проводимость показано на рисунке 2 (а и б) – повтор из МП за 2016 год. При выполнении измерений состава контрольной пробы в основном использовались методики выполнения измерений из РД 52.04.186-89.

С заданием на 100% не справилась ни одна из лабораторий.

Наиболее благополучно обстоит дело с определением анионов. Более 80% участвующих лабораторий в основном определили заданные концентрации сульфатов, хлоридов и нитратов в пределах допустимой погрешности.

Из-за отсутствия соответствующего оборудования (атомно-абсорбционных спектрометров и пламенных фотометров) и применения гидрохимических методов, не рекомендованных к использованию при определении химического состава атмосферных осадков, **большинство лабораторий не смогли определить заданную концентрацию калия, кальция и магния.**

Сульфаты. Одиннадцать из тринадцати лабораторий, принимающих участие в контроле, провели определение сульфатов в границах допустимой погрешности. Не справились лаборатории **Мурманского УГМС и Сахалинского УГМС в Александровск-Сахалинске** (рисунок 1а).

Хлориды. В основном, большинство лабораторий справились с заданием. Измеренное значение концентрации хлоридов значительно **ниже** заданного было определено в лаборатории **Мурманского УГМС - в 3,5 раза и лаборатории Приморского УГМС в 1,5 раза** (рисунок 1б).

Нитраты. Одиннадцать лабораторий определили концентрацию нитратов в границах допустимой погрешности (рисунок 1в). Результаты измерений нитратов, полученные в лабораториях **Мурманского и Верхне-Волжского УГМС**, значительно **ниже** заданного результата.

Аммоний. Определить концентрацию аммония в границах допустимой погрешности **смогли только 5 лабораторий: ФГБУ «ГГО», УГМС Республики Татарстан, Северного, Сахалинского и Иркутского УГМС.** Остальные лаборатории с этой задачей не справились (рисунок 1г).

Натрий. Результаты определения натрия в контрольной пробе большинства участников контроля лежат в границах допустимой погрешности (рисунок 1д). В лаборатории **Башкирского УГМС** измеренное значение концентрации натрия **более чем в 2 раза превышает заданное, а в лаборатории Центрального УГМС в 1,5 раза – меньше заданного.**

Калий. В большинстве лабораторий за исключением лабораторий Приморского, Иркутского УГМС, ФГБУ «ГГО» и ЛИН РАН результаты измерений калия **лежат за границами допустимой погрешности измерений. В лаборатории Сахалинского УГМС измеренное значение более чем в 8 раз превышает заданное** (рисунок 1е).

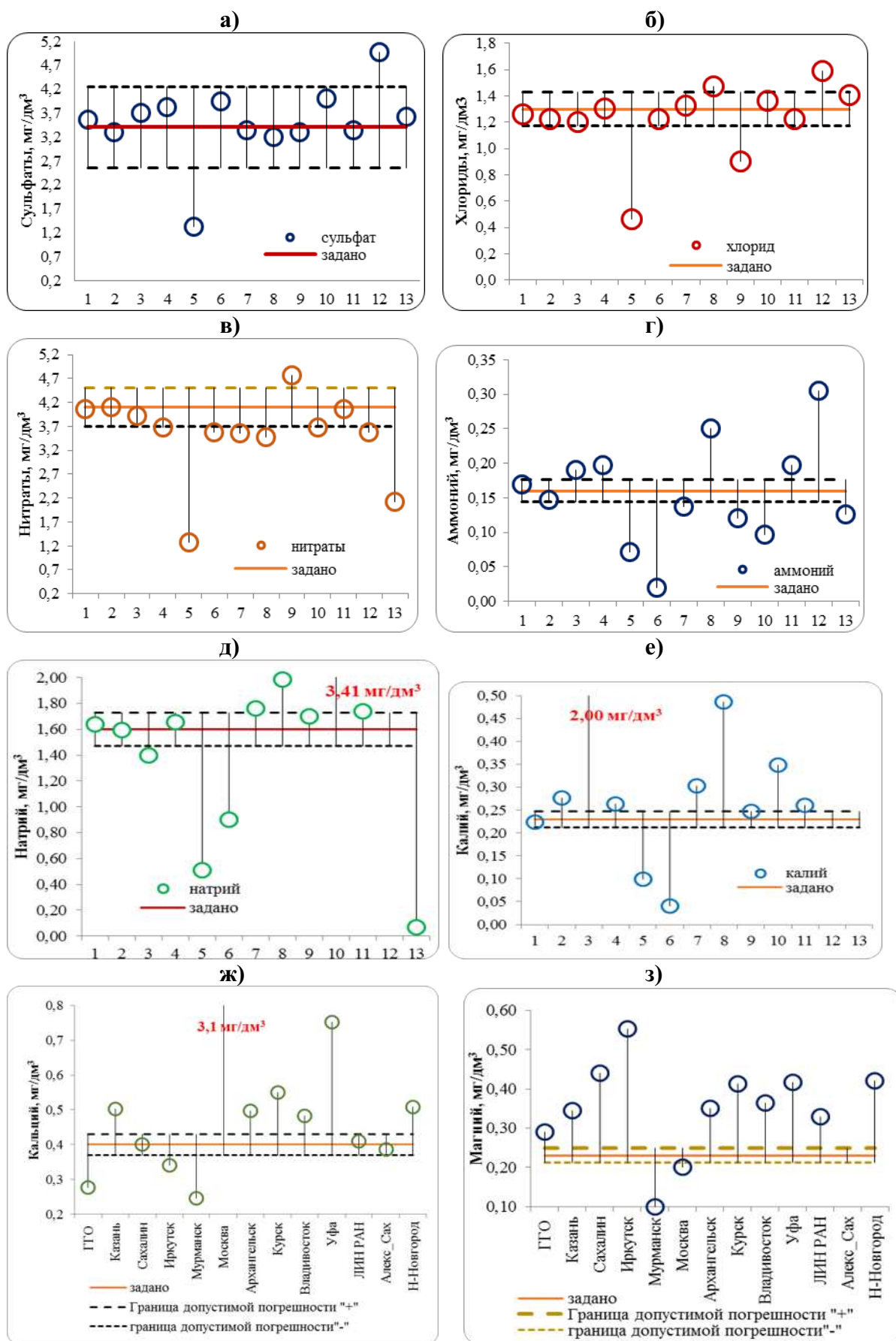


Рисунок 1 – Измеренные значения компонентов в синтетической пробе кислотного дождя, направленной на анализ в начале 2017 года: а) сульфаты; б) хлориды; в) нитраты; г) аммоний; д) натрий; е) калий; ж) кальций; з) магний

Кальций. С определением кальция в пределах допустимой погрешности справились только 3 лаборатории: Сахалинского (Александровск-Сахалинский и Южно-Сахалинск) и ЛИН РАН. В большинстве лабораторий измеренное значение в основном превышало заданное в 1-2 раза, а в лаборатории Центрального УГМС – в 7,7 раза (рисунок 1ж).

Магний. С заданием по определению магния в контрольной пробе в пределах допустимой погрешности справилась только лаборатория Центрального УГМС. Результаты, полученные в большинстве лабораторий, лежат в основном выше верхней границы диапазона (рисунок 1з).

На рисунке 2 приведены диаграммы по измерению величины рН и удельной электрической проводимости дистиллированной воды и после разбавления контрольной пробы.

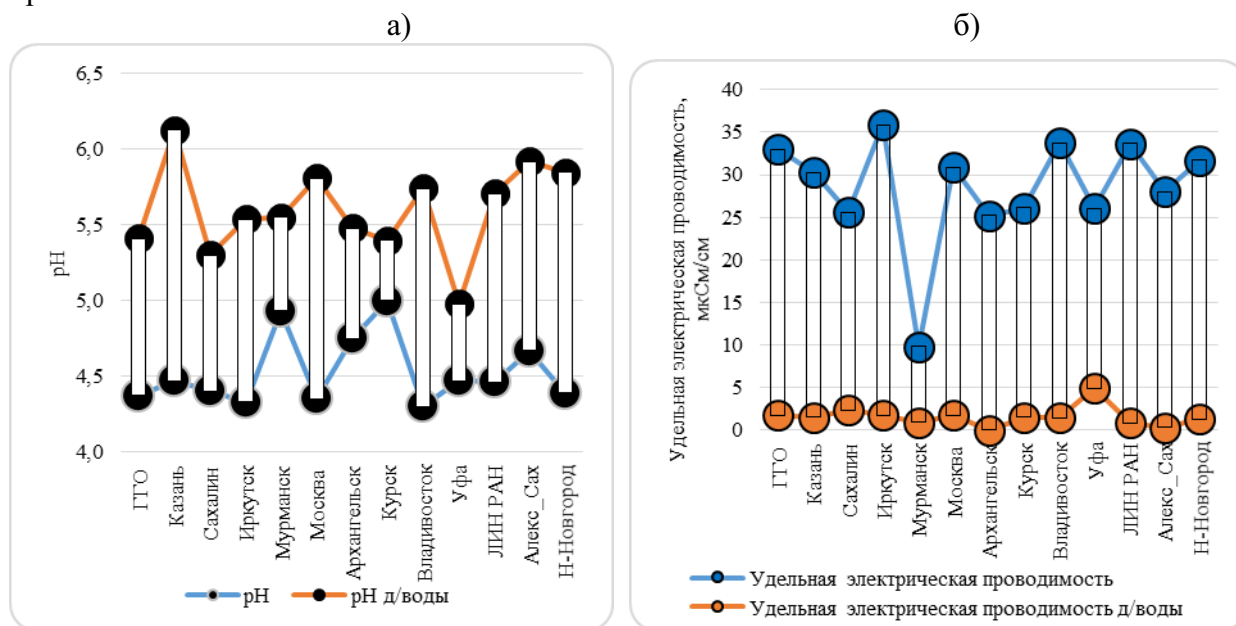


Рисунок 2 – Величина рН и удельной электрической проводимости дистиллированной воды и после разбавления контрольной пробы:

а) величина рН контрольной пробы после разбавления дистиллированной водой и рН дистиллированной воды;

б) величина удельной электрической проводимости контрольной пробы после разбавления дистиллированной водой и удельная электрическая проводимость дистиллированной воды.

Величина рН дистиллированной воды влияет на величину рН разбавленной контрольной пробы: более низкому значению рН в дистиллированной воде соответствует более низкое значение рН контрольной пробы. В 8 случаях из 13 величина рН, измеренная в синтетической пробе ниже или около 4,5. При этом величина рН в дистиллированной воде около 6,0 или близка к равновесному значению (5,5-5,6) **В лабораториях Башкирского и Сахалинского УГМС измеренное значение рН дистиллированной воды ниже равновесного значения (5,4-5,6) (таблица 1).**

Удельная электрическая проводимость дистиллированной воды в лаборатории ЦЧО около 5,0 мкСм/см. Во всех остальных лабораториях УГМС величина удельной электрической проводимости находится в интервале 0,8 – 2,0 мкСм/см, что соответствует ГОСТ 6702-72.

Примечание. Учитывая низкую минерализацию атмосферных осадков, **не рекомендуется использовать дистиллированную воду с величиной удельной электрической проводимости более 2,0 мкСм/см** для химического анализа атмосферных осадков. В случаях, если значение удельной электрической проводимости превышает 2,0 мкСм/см, рекомендуется использовать бидистиллированную воду.

Таблица 1 - Результаты измерений компонентов синтетической кислотной контрольной пробы, 2017 г.

УГМС, НИУ	Сульфаты	Хлориды	Нитраты	Гидрокарбонаты	Аммоний	Натрий	Калий	Кальций	Магний	рН	Удельная электрическая проводимость	Кислотность	рН д/воды	Удельная электрическая проводимость д/воды
	мг/дм ³									ед. рН	мкСм/см	мкг/дм ³	ед. рН	мкСм/см
задано	3,4±0,85	1,3±0,13	4,1±0,41		0,17±0,02	1,6±0,13	0,23±0,02	0,4±0,03	0,23±0,02	4,45	29,0			
ГГО	3,57	1,26	4,07	0,00	0,17	1,64	0,22	0,28	0,29	4,45	30,3	46	5,41	1,70
Республики Татарстан	3,30	1,23	4,11		0,15	1,59	0,28	0,50	0,35	4,74	26,0		5,75	1,40
Сахалинское	3,70	1,20	3,92		0,19	1,40	2,00	0,40	0,44	4,40	29,6		5,40	1,70
Иркутское	3,82	1,30	3,68		0,20	1,66	0,26	0,34	0,55	4,43	19,4	27	5,54	1,80
Мурманское	1,33	0,46	1,28		0,07		0,10	0,25	0,10	4,45	28,2		5,62	0,40
Центральное	3,95	1,22	3,57		0,02	0,90	0,04	3,10	0,20	4,55	25,8	25	5,80	1,87
Северное	3,33	1,32	3,56		0,14	1,76	0,30	0,50	0,35	4,55	26,0		5,89	0,01
Центрально-Черноземное	3,20	1,47	3,48		0,25	1,98	0,49	0,55	0,41	5,50	24,4		5,40	1,50
Приморское	3,30	0,90	4,76	0,00	0,12	1,70	0,25	0,48	0,37	4,45	31,0		5,63	1,30
Башкирское	4,00	1,36	3,68	0,00	0,10	3,34	0,35	0,75	0,42	4,67			5,17	
ЛИН РАН	3,35	1,23	4,06		0,20	1,74	0,26	0,41	0,33	4,54	29,2		5,88	0,77
Александровск-Сахалинский	4,97	1,59	3,57	0,00	0,30			0,39		4,50	26,5		5,75	0,10
Верхне-Волжское	3,63	1,40	2,13		0,13			0,51	0,42	4,62	24,2		5,48	1,40
Среднее	3,49	1,23	3,53	0,00	0,16	1,77	0,28	0,45	0,37	4,60	26,72	32,56	5,59	1,16
Стандартное отклонение	0,80	0,28	0,90		0,07	0,07	0,10	0,14	0,09	0,09	0,29		11,40	0,22

С учетом того, что большинство лабораторий не смогли определить заданную концентрацию калия, кальция и магния была подготовлена в 2017 году еще одна контрольная проба №2, в которой необходимо было определить содержание металлов: натрия, калия, кальция и магния. Приняли участие 8 лабораторий. Из них 7 лабораторий Росгидромета и лаборатория Лимнологического института Сибирского отделения РАН (ЛИН СО РАН).

В контрольной пробе предлагалось измерить концентрации натрия, калия, кальция и магния. Результаты измерений компонентов синтетической кислотной контрольной пробы (№2) 2017 года приведены в таблице 2, где жирным шрифтом выделены неудовлетворительные результаты, и в виде диаграмм (рисунок 3а, б, в, г.). Сведения об использованных средствах измерений и реактивах приведены в Таблицах 3 и 4. При выполнении измерений состава контрольной пробы в основном использовались МВИ из РД 52.04.186-89.

Большинство лабораторий справилось с заданием. На рисунке 3а, б, в и г приведены результаты измерений металлов в контрольной пробе №2 за 2017 год. Сплошная линия - заданное значение, пунктиром указаны границы допустимой погрешности для каждого компонента. Результаты измерений металлов большинства лабораторий лежат в рамках допустимых погрешностей. Из лаборатории Верхне-Волжского УГМС данные по определению натрия и калия не были представлены.

Таблица 2 - Результаты измерений компонентов синтетической кислотной контрольной пробы, 2017 г. (№2)

УГМС, НИИ	натрий	калий	кальций	магний
	мг/дм ³			
задано	0,80±0,06	0,50±0,04	0,80±0,06	0,40±0,03
ФГБУ "ГГО"	0,81	0,50	0,81	0,41
Центральное	0,70	0,51	0,95	0,41
Сахалинское	0,20	0,42	0,63	0,12
Иркутское	0,78	0,55	0,76	0,61
ЛИН РАН, г. Иркутск	0,85	0,44	1,10	0,41
Северное	0,85	0,52	0,96	0,42
Приморское	1,00	0,67	1,14	0,50
Верхне-Волжское			0,71	0,38
Стандартное отклонение	0,26	0,08	0,18	0,14

Натрий. Результаты определения натрия в контрольной пробе большинства участников контроля лежат в границах допустимой погрешности (рисунок 3а). В лаборатории Сахалинского УГМС измеренное значение концентрации натрия **в 4 раза ниже, а в лаборатории Приморского УГМС в 1,25 раза – выше заданного.**

Калий. Результаты определения калия в контрольной пробе большинства участников контроля также лежат за границами допустимой погрешности (рисунок 3б). С заданием справились только 3 лаборатории: ФГБУ «ГГО», Центрального и Северного УГМС. Значение, измеренное в лаборатории Приморского УГМС, **завышено в 1,34 раза.**

Кальций. С определением кальция в пределах допустимой погрешности справились 6 лабораторий. Результаты ЛИН РАН и Приморского УГМС **лежат выше верхней границы диапазона (рисунок 3в).**

Магний. С заданием по определению магния в контрольной пробе в пределах

допустимой погрешности справились лаборатории ФГБУ «ГГО», Центрального УГМС, ЛИН РАН, Верхне-Волжского УГМС и Северного УГМС. Результаты, полученные в лабораториях Иркутского, Южно-Сахалинского и Приморского УГМС лежат вне границ допустимой погрешности (рисунок 3г). Следует также подчеркнуть, что из-за отсутствия соответствующего оборудования в лаборатории Иркутского УГМС (г. Саянск) по-прежнему вынуждены при определении магния использовать расчетный метод по Руководству контроля загрязнения атмосферы. 1979, п. 8.2.11, что нежелательно, так как метод не обладает достаточной чувствительностью и избирательностью и имеет много мешающих влияний.

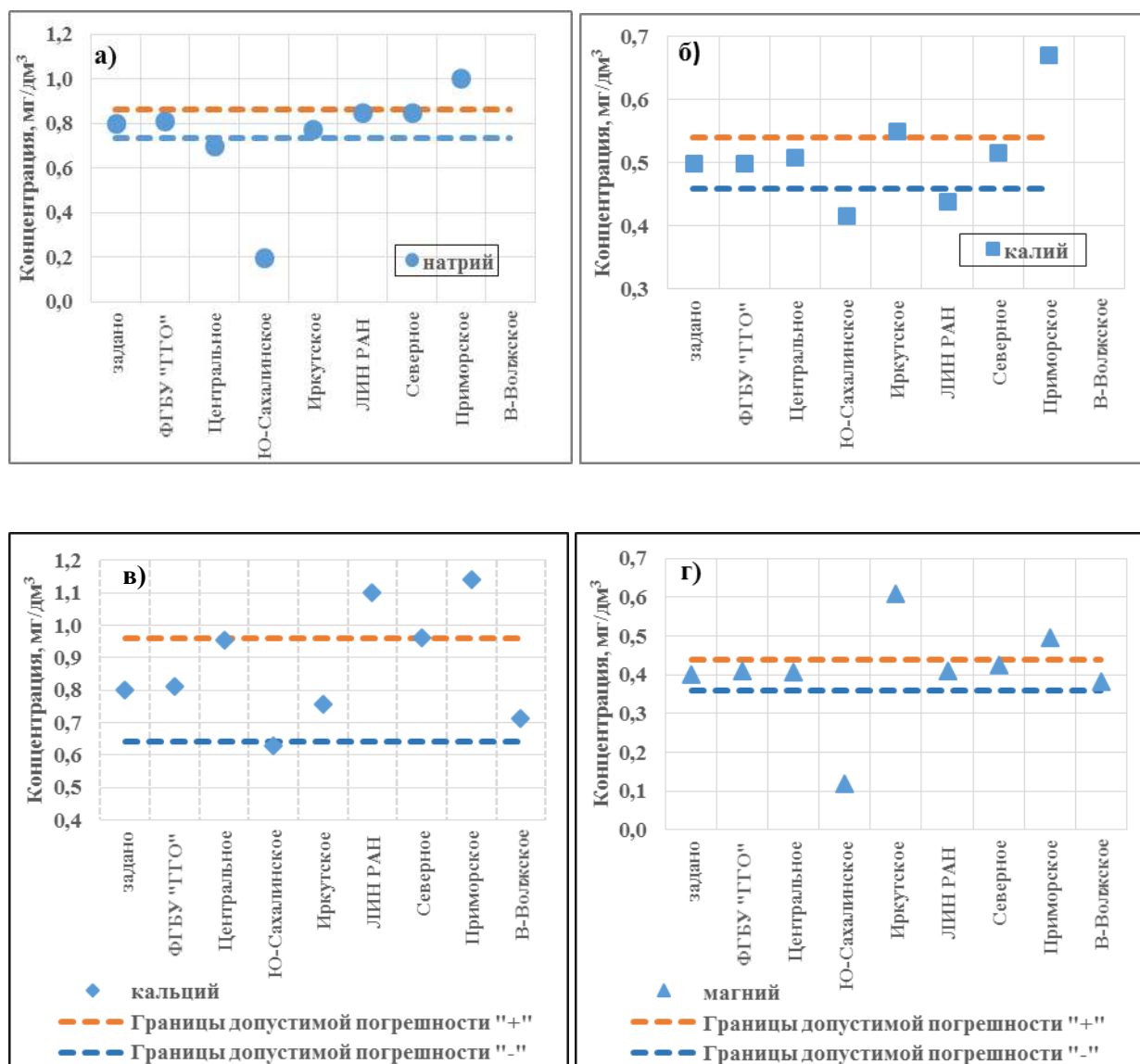


Рисунок 3 – Результаты измерений концентрации металлов в мг/дм³ в контрольной пробе №2 2017 г: а) натрий; б) калий; в) кальций; г) магний.

Таблица 3 – Сведения об использованных средствах измерений

№№ п/п	Название прибора	Дата изготовления	Завод изготовитель	Дата последней поверки
Сахалинское УГМС				
1.	Кондуктометр HI 98308	ноябрь 2010 г.	HANNA	февраль 2017 г.
2.	Атомно-абсорбционный спектрометр КВАНТ-Z ЭТА	ноябрь 2003 г.	ООО Кортэк	март 2017 г.
3.	Анализатор жидкости METTLER TOLEDO (S220)	июль 2012 г.	Великобритания	август 2017 г.
Иркутское УГМС				
1.	РН-метр Анализатор жидкости «Анион-4110»	Сентябрь, 2008 г.	ООО НПП «Инфраспак-Аналит», г. Новосибирск	16.10.2017г.
2.	Кондуктометр Анализатор жидкости «Анион-4120»	Ноябрь 2007 г.	ООО НПП «Инфраспак-Аналит», г. Новосибирск	В поверке.
3.	Кондуктометр Анализатор жидкости «Анион-4100»	Май, 2015 г.	ООО НПП «Инфраспак-Аналит», г. Новосибирск	31.05.2017г.
5.	Фотометр пламенный ПАЖ-2	Июнь, 1984 г.	Союзаналитприбор Завод газоанализаторов. г. Винница	16.10.2017г.
Северное УГМС				
1.	рН-метр «рН-150 МИ»	2016 г.	НПО «Измерительная техника ИТ» Россия	Апрель 2017г.
2.	Электрод комбинированный ЭСК-10603/7	2016 г.	НПО «Измерительная техника ИТ» Россия	Апрель 2017г.
3.	Кондуктометр-солемер HI-8733	1999 г.	«HANNA Instruments», Германия	Октябрь 2017г.
4.	Аппаратно программный комплекс на базе ионных хроматографов ICS-900	2013 г.	«DIONEX Corporation», США	Апрель 2017г.
Приморское УГМС				
1	Атомно-адсорбционный спектрофотометр AA-6200	2009 г.	Shimadzu	03 мая 2017
Центральное УГМС				
1.	Система капиллярного электрофореза «Капель 105М»	2016 г.	ООО «Люмекс-Маркетинг»	02.02.2017
Верхне-Волжское УГМС				
1.	Спектрофотометр АА»Квант-2АТ»	2014 г.	ОАО «КОРТЕК»	14.09.17
2.	Дистиллятор «Листон»	2013 г.	ООО «Листон», г. Обнинск	
3.	Прибор для получения особо чистой воды «Simplisiti»	2014 г.	«Merk», Германия	
ФГБУ «ГГО»				
1.	Фотометр фотоэлектрический пламенный М-410	2009 г.	“Sherwood Scientific Ltd” Великобритания	10.11.2016
	Спектрофотометр атомно-абсорбционный «iCE-3300»	2009 г.	фирма THERMO SCIENTIFIC, США	10.11.2016

Таблица 4 – Сведения об использованных реактивах

№№; п/п	Название реактива	ГОСТ, ТУ	Дата изготовления	Изготовитель	Квалификация, срок годности
ФГБУ Сахалинское УГМС					
1.	ГСО ионов магния	ГСО 7681-99	апрель 2015 г.	ООО «Экохим»	3 года
2.	ГСО ионов калия	ГСО 7373-98	октябрь 2016 г.	ОАО «УЗХР»	3 года
3.	ГСО ионов натрия	ГСО 7474-98	октябрь 2015 г.	ОАО «УЗХР»	3 года
4.	ГСО ионов кальция	ГСО 7682-99	май 2016 г.	ООО «Экохим»	3 года
ФГБУ Иркутское УГМС					
1.	ГСО ионов натрия	7474-98	Июль 2016г.	ОАО «Уральский 3-д химреактивов» г. Верхняя Пышма	До августа 2019 г.
2.	ГСО ионов калия	8092-94,	Июль 2015 г.	ЗАО «ЦИКВ» г. Санкт-Петербург	До августа 2019 г.
3.	ГСО ионов кальция	7772-2000	Август 2015 г.	Эколого- аналитическая ассоциация « Экоаналитика», г. Москва	До сентября 2020 г.
4.	Газы углеводородные сжиженные для бытового потребления.	20448-90	Май 2017 г.	АО « Ангарская нефтехимическая компания».	
5.	Трилон Б,	ТУ 2642-001- 33813273-97	06.2015 г.	ЗАО «Уралхиминвест» г. Уфа, Башкирия	До июня 2022 г.
6.	Хромоген черный ЕТ- 00	ТУ 6-09- 1760-72	02.2016 г.	ООО «ЛабТехКом- плект», г. Иркутск	До февраля 2019 г.
ФГБУ Приморское УГМС					
1	ГСО ионов калия	ГСО 7771-2000 08.2014	05.2017 г.	ЭАА «Экоаналитика»	3 года
2	ГСО ионов натрия	ГСО 7474-98 01.2015	02.2018 г.	ОАО «Уральский завод химических реактивов»	3 года
3	ГСО ионов магния	ГСО 7681-99 01.2015	02.2018 г.	ОАО «Уральский завод химических реактивов»	3 года
4	ГСО ионов кальция	ГСО № 7772- 2000 08.2015	09.2018 г.	ЭАА «Экоаналитика»	3 года

Продолжение Таблицы 4					
№№; п/п	Название реактива	ГОСТ, ТУ	Дата изготовления	Изготовитель	Квалификация, срок годности
ФГБУ Центральное УГМС					
1	Винная кислота безводная	Импорт	17.03.2015 г.	Merk KGa A Германия	3 года
2.	Бензимедазол	Импорт	11.02.2015 г.	Merk KGa A Германия	5 лет
3.	18-Краун-6	Импорт	15.02.2016 г.	Merk KGa A Германия	5 лет
4.	Гидроксид натрия	Импорт	05.02.2016 г.	Merk KGa A Германия	2 года
5.	Соляная кислота	ГОСТ 3118- 77	07.04.2017 г.	УРАЛХИМ ИНВЕСТ	2 года
ФГБУ Верхне-Волжское УГМС					
1.	ГСО ионов магния	ГСО 7767- 2000 12.2014	12.2019 г.	ЭАА «Экоаналитика»	5 лет
2.	ГСО ионов кальция	ГСО № 7772-2000 04.2014	04.2019 г.	ЭАА «Экоаналитика»	5 лет
ФГБУ «ГГО»					
1	ГСО ионов калия	ГСО №7473 - 98	10.2016 г.	ОАО «Уральский 3-д химреактивов», г. Верхняя Пышма	3 года
2.	ГСО ионов натрия	ГСО №7474 - 98	03.2017 г.	ОАО «Уральский 3-д химреактивов», г. Верхняя Пышма	3 года
3.	ГСО ионов магния	ГСО №7190 - 95	06.2014 г.	ОАО «Уральский 3-д химреактивов», г. Верхняя Пышма	4 года
4.	ГСО ионов кальция	ГСО №8065 - 94	08.2016 г.	ОАО «Уральский 3-д химреактивов», г. Верхняя Пышма	4 года

2.4 Рекомендации по проведению внутреннего контроля точности измерений

Внутренний контроль стабильности процедуры анализа в форме проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории полученным ранее оценкам необходимо проводить согласно Методическому письму «ОБЗОР СОСТОЯНИЯ РАБОТ ПО МОНИТОРИНГУ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В 2013 ГОДУ» (Приложение Г).

В соответствии с этим для оценки результатов внутрилабораторного контроля предлагается использовать «Таблицу результатов внутрилабораторного контроля», создаваемую в **EXCEL**, в которую необходимо будет занести полученные результаты измерений образцов контроля. Таблица будет разослана из ФГБУ «ГГО» по электронной почте в каждую лабораторию УГМС, выполняющую работы по внутрилабораторному контролю точности измерений проб осадков.

Здесь приведена инструкция для заполнения таблицы «**Результаты внутрилабораторного контроля**».

Инструкция

Для обработки полученных результатов внутреннего контроля при выполнении химического анализа атмосферных осадков необходимо заполнить **только** столбцы 1, 3, 6, 7 и 8, выделенные желтым цветом.

1. В 1-ом столбце необходимо поставить дату проведения измерений.

2. В 3-й столбец внести заданную концентрацию контрольного образца, приготовленного из ГСО или другого стандартного раствора с известной концентрацией. В течение года для контроля необходимо использовать раствор с одной и той же концентрацией. Общее число измерений одного компонента должно быть 18. **Контроль необходимо проводить 6 раз в год.**

3. В 6, 7 и 8-ой столбцы внести результаты единичных измерений контрольного образца.

4. Контроль pH проводится по стандарт-титрам. Для атмосферных осадков используются только стандарт-титры с величиной pH 4,01 и 6,86 или 7,01. В этом интервале в основном лежат значения pH атмосферных осадков.

Заполненная таблица отправляется в ФГБУ «ГГО» по электронной почте в **EXCEL** не позднее **апреля** следующего года по адресам: pernat948@mail.ru и polisch@main.mgo.rssi.ru.

Контроль стабильности градуировочной характеристики

1 Контроль стабильности градуировочной характеристики заключается в проверке ее параметров.

2 Контроль проводят для всех методик измерений, в которых предусмотрено установление градуировочной характеристики.

3 Средствами контроля являются образцы для градуировки, предусмотренные методикой измерений, т.е. СО по ГОСТ 8.315 или АС по РМГ 60.

4 При контроле стабильности градуировочной характеристики проводят анализ не менее трех средств контроля. Разница между концентрациями контрольных растворов с наибольшим и наименьшим содержанием определяемого вещества должна составлять не менее 70 % от диапазона измерения методики.

5 Контрольные растворы анализируют столько же раз, сколько анализировались растворы при установлении градуировочной характеристики.

6 Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого контрольного измерения условия:

$$|X_i - C| \leq \Delta_{\text{д}i},$$

где X_i – результат контрольного измерения i -того образца,

$\Delta_{\text{л}} = (\delta_{\text{л}}/100) \cdot C$ – показатель точности результата анализа (для $P=0,95$), соответствующий значению аттестованной характеристики i -того образца C .

7 Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца, то необходимо выполнить повторный анализ этого образца с целью выяснения, не была ли допущена грубая погрешность при выполнении контроля.

8 Если градуировочная характеристика нестабильна, временно прекращают процесс выполнения анализов, устраняют причины ее нестабильности и устанавливают новую градуировочную характеристику.

2.5 Рекомендации по построению градуировочных графиков

В соответствии с законом Бугера—Ламберта—Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линейен и прямая теоретически должна проходить через начало координат. В действительности графики строят только по экспериментальным точкам. В наших случаях, скорее подходит метод дифференциальной фотометрии, так как мы сравниваем растворы относительно холостой пробы, то есть дистиллированной воды, в которую добавлены все реагенты и в расчетах и построениях градуировочных графиков мы это должны учитывать. (В.П. Васильев «Аналитическая химия», физико-химические методы анализа, Изд. «Высшая школа», 1989гю, с. 70—73).

По большому счету, обычная фотометрия — это частный случай дифференциальной фотометрии. В классической дифференциальной фотометрии в качестве раствора сравнения используют не чистую дистиллированную воду, а нулевую пробу со всеми ингредиентами. Но из-за длительности методов измерения концентрации очень часто характеристики нулевой пробы могут значительно измениться, что влияет на точность измерения. Поэтому была внесена поправка и нулевая проба измерялась относительно дистиллированной воды и в дальнейшем учитывалась при построении градуировочных графиков. При этом относительная оптическая плотность пропорциональна концентрации исследуемого вещества, и прямая не проходит через начало координат, что и доказывает построение градуировочных кривых, построенных по полученным данным специалистами ФГБУ «ГТО».

Следует отметить, что точки градуировочной кривой должны располагаться с обеих сторон приблизительно одинаково, а точнее — сумма квадратов отклонений от прямой справа и слева должна быть минимальной.

Построение градуировочного графика в таблице EXCEL

1. В столбце "В" в строке 1 указать "Сст.р-ров, мг/л";
2. В столбце "С" в строке 1 - "Допт";
3. В столбце "В" записать по порядку концентрации стандартных растворов для построения градуировочного графика, начиная с нулевой точки "0";
4. В столбце "С" записать измеренное значение оптической плотности стандартных растворов среднее из трех измерений для построения градуировочного графика;
5. Выделить "мышкой" столбцы с данными, поставить курсор на «ВСТАВКА» на панели Инструментов
6. Из появившихся видов диаграмм выбрать «ТОЧЕЧНУЮ»
7. Поставить курсор на одну из точек диаграммы и нажать левую клавишу "мышки". При этом все точки диаграммы будут активированы. Не передвигая курсор, нажать правую клавишу "мышки". Появится окошко.
8. В появившемся окошке выбрать строку "добавить линию тренда". Появится новое окошко.
9. В появившемся окне выбрать тип "Линейная", «показывать уравнение на диаграмме» и "поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации (R^2)", затем "ОК".

10. На диаграмме появится уравнение типа " $y=ax+b$ " и величина достоверности аппроксимации R^2 .
11. Столбец "А" — №№ проб;
12. Столбец "В" — "С, мг/л" или «х»;
13. Столбец "С" — "D_{опт}" или «у»;
14. $x=(y-b)/a$;
15. Выделяем клетку, где будет искомая концентрация, например, В17,
16. В строке формул ставим = (В17- b)/ a . В приведенном примере: $a = 0,183$, $b = 0$. В клетке В17 будет введена формула.
17. Ставим курсор на В17, копируем и вставляем в клетки В18, В19, В20 и так далее. После внесения D_{опт} в клетки «С(п)», в «В(п)» автоматически появится значение концентраций в мг/дм³, где «п» - номер клетки.

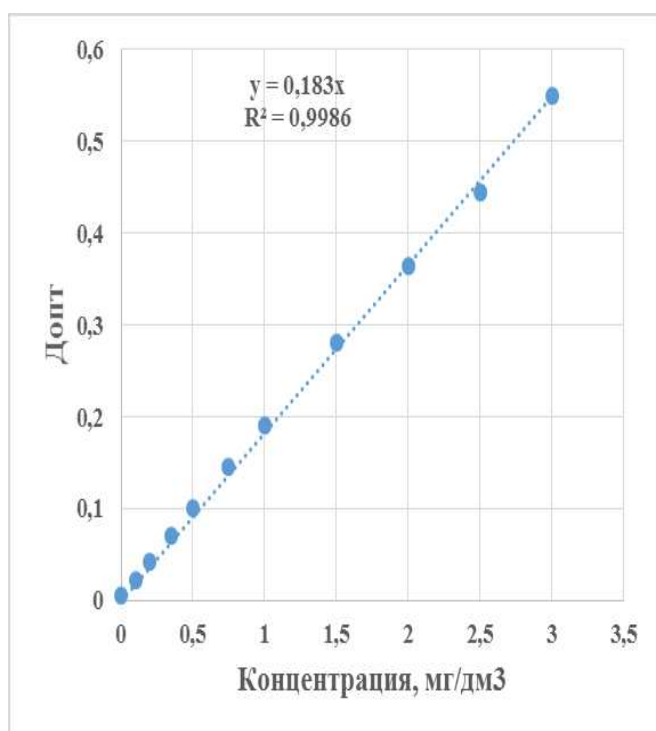


Таблица 5 - Результаты измерений рабочих стандартных растворов для построения градуировочной характеристики

С _{ст.р-ров} , мг/л	D _{опт}
0,00	0,005
0,10	0,022
0,20	0,042
0,35	0,071
0,50	0,100
0,75	0,145
1,00	0,190
1,50	0,280
2,00	0,365
2,50	0,445
3,00	0,550

Дата:

Анализ выполнил(а):

Рисунок 4. Пример построения градуировочного графика по данным таблицы 4.

Примечание: Использовать эту рекомендацию при условии применения приборов без функции автоматического построения графиков, т.е. для приборов с аналоговой регистрацией аналитического сигнала.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Выводы

1. Сеть мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков продолжает функционировать. По сравнению с предыдущими годами, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В части УГМС проведены мероприятия по устранению недочетов, отмеченных в предыдущих Методических письмах. Сотрудники УГМС (ЦГМС), метеостанций и лабораторий прилагают определенные усилия по поддержанию данного вида наблюдений. По состоянию на 1 января 2017 года национальная сеть наблюдений за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) осадков, представлена 221 станциями, включая 10 станций ГСА ВМО.
2. В нескольких УГМС, например, в Верхне-Волжском, Крымском, Приволжском информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, при подготовке справок и обзоров.
3. Недельный отбор осадков для определения ХСО осуществлялся на 12 станциях, на станции Ясная Поляна – декадный отбор, на станциях Мурманск единичный и Приморская суточный отбор проб. На остальных станциях отбирались пробы за месяц.
4. В течение 2017 года **18 УГМС** проводили инспекции **84 станций**. **В 2017 году не проводились инспекции станций в Верхне-Волжском, Иркутском, Крымском, Мурманском, Сахалинском и ЦЧО УГМС.** В некоторых УГМС инспектируются одни и те же станции, оставляя другие без посещения. Наибольшее внимание инспекциям станций уделялось в УГМС **Западно-Сибирском, Обь-Иртышском, Приволжском, Северо-Кавказском, Среднесибирском, Республики Татарстан**, где **проинспектирована работа большинства станций.**
5. **Специалистами ФГБУ «ГГО»** в 2017 году проведены инспекции **6 станций:** Тикси, Якутск (ФГБУ «Якутское УГМС»); Хужир, Иркутск («Иркутское УГМС»), Сочи, Красная Поляна («Северо-Кавказского УГМС»). В инспекциях проверено соблюдение правил отбора, хранения и отправки проб атмосферных осадков; выявлены нарушения требований, проведена подробная консультация и обучение персонала измерению pH в пробах осадков, оказана методическая помощь и даны рекомендации по устранению выявленных недостатков.
6. Недостаточное финансирование отражается на качестве выполнения наблюдений и на материально-техническом оснащении всей сети в целом. На части станций нет удовлетворительного оснащения для отбора проб осадков.
7. На станциях в той или иной степени допускаются отклонения от правил отбора проб атмосферных осадков. В ФГБУ «Северное УГМС» выявлены **грубейшие нарушения РД 52.04.186-89:** на станции Амдерма осадки отбираются в осадкомер Третьякова, **результаты измерения кислотности забракованы, а на станции Онега Северного УГМС осадкосборное ведро промывается содой.**
8. В части УГМС не улучшилось положение на сети наблюдений за кислотностью атмосферных осадков. Измерения кислотности осадков проводятся с отклонениями от РД 52.04.186-89: не соблюдаются правила и сроки измерения кислотности атмосферных осадков.
9. Все станции регулярно направляют результаты измерений pH в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.
10. За отчетный период химический состав проб атмосферных осадков регулярно анализировался в 11 региональных лабораториях.
11. Все лаборатории освоили и активно применяют ПЭВМ в оперативной деятельности. Результаты анализа химического состава осадков заносят в специальные формы

электронных таблиц, разработанные специалистами ФГБУ «ГГО». В таблицах предусмотрена полная обработка результатов и их контроль в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89. А именно: автоматический подсчет суммы ионов и перевод показателей в единицы мг-экв/л, автоматический контроль анализа по ионному балансу и по электропроводности, расчет выпадений по каждому компоненту. Все лаборатории использовали электронную почту для передачи данных анализа в ФГБУ «ГГО».

12. В 2017 году в лабораториях Росгидромета был выполнен **внешний контроль** качества измерений проб атмосферных осадков и результаты были представлены в ФГБУ «ГГО».
13. В 2017 году результаты по внутреннему контролю получены из 10 лабораторий, выполняющих регулярный анализ проб атмосферных осадков сети мониторинга ХСО Росгидромета. **Не представлены результаты внутреннего контроля из лабораторий ФГБУ «Центральное УГМС».**
14. Не все химические лаборатории имеют возможности обновить парк приборов, приобрести свежие реактивы и средства контроля.
15. **Особую озабоченность вызывает оснащение аналитических лабораторий в целом. Особенно это касается лабораторий ФГБУ «Центрально-Черноземное» (в г. Курск) и ФГБУ «Центральное УГМС» (в Приокско-Тerrasном БЗ).**
16. Из-за отсутствия в некоторых лабораториях атомно-абсорбционного спектрометра содержание иона кальция определяют на пламенном фотометре. При этом содержание иона магния определяется расчетным путем по результатам измерения общей жесткости. В этом случае определение иона магния приводит к большим погрешностям результатов измерений.
17. ФГБУ «ГГО» в течение 2017 года провело дополнительное анкетирование станций для более полного представления ситуации по программе наблюдений за ХСОиК. В последующие года ФГБУ «ГГО» продолжит выборочное анкетирование станций по форме Анкеты, приведенной в Приложении 2.

Рекомендации

Для улучшения деятельности сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков всем УГМС, ЦМС, ЦГМС необходимо:

- **Устранить недостатки в работе сети станций, проводящих наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, в соответствии с замечаниями, изложенными для каждого УГМС в настоящем методическом письме. О плане мероприятий по устранению недостатков и его реализации информировать ФГБУ «ГГО» в течение месяца после получения настоящего Методического письма.**
- **Довести информацию настоящего письма до всех подразделений, выполняющих работы по мониторингу химического состава и кислотности атмосферных осадков.**
- Все осадки, собранные на станции в течение месяца (при отборе месячных проб) или недели (при отборе недельных проб), рекомендуется отправлять в **полном** объеме в соответствующую аналитическую лабораторию для анализа.
- Сопроводительная документация к пробам осадков и результатам химического анализа должна заполняться в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89 и последующими изменениями к нему; заполнение графы «Количество осадков по (стандартному) осадкомеру» обязательно.
- Продолжить освоение единой формы сопроводительного документа отбора проб

атмосферных осадков для последующего химического анализа и при определении величины pH (Приложение 3).

- УГМС и региональным лабораториям обеспечить надлежащий контроль над соблюдением правил отбора и хранения проб атмосферных осадков на станциях, а также обеспечить регулярность отправки проб или сообщений об их отсутствии в лаборатории.
- Необходимо включить в программу проведения инспекции метеостанций проверку наличия и выполнения инструкций по отбору и хранению проб осадков, правильность измерений кислотности (pH), а также проверку условий хранения проб осадков.
- Все пункты наблюдений следует обеспечить инструкциями по отбору, хранению и транспортировке проб атмосферных осадков.
- Строго следить за качеством материала пробоотборника: эмалированная посуда должна быть только белого цвета, без нарушения эмалевого покрытия.
- В случае использования кювет для сбора проб твердых атмосферных осадков необходимо везде обеспечить ветровую защиту.
- **Предпочтительно использовать ведра из полиэтилена высокой прочности как для отбора проб жидких, так и твердых атмосферных осадков.**
- **Станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков анализ оснастить двумя пробоотборниками для раздельного отбора проб.**
- В перерывах между осадками более 2-х часов закрывать крышкой пробоотборник.
- Для предотвращения загрязнения проб атмосферных осадков азотной кислотой станциям, расположенным в биосферных заповедниках, не использовать одно и то же пробоотборное оборудование для сбора проб атмосферных осадков на общий химический анализ и на анализ тяжелых металлов.
- Оснастить станции, выполняющие наблюдения за кислотностью атмосферных осадков, соответствующей инструментальной техникой (приборами pH-метрами типа АНИОН) и обучить персонал станций правилам измерения величины pH.
- **Исключить случаи измерения pH в единичных и суточных пробах с интервалом более 24 часа: станции Зима (ФГБУ «Иркутское УГМС»), Магадан «ФГБУ Колымское УГМС»), Омск (ФГБУ «Обь-Иртышское УГМС»), Ясная Поляна («ФГБУ «Центральное УГМС»). Для этого оснастить станции приборами для измерения pH наблюдателями.**
- **При отсутствии возможности инструментального измерения величины pH на станции КАЧЕСТВЕННУЮ ОЦЕНКУ КИСЛОТНОСТИ по РД 52. 04.186-89 (с. 431) ПРОВОДИТЬ НЕ СЛЕДУЕТ.**
- **НЕ ПРИМЕНЯТЬ ПОРТАТИВНЫЕ ПРИБОРЫ в виду их малой чувствительности (см. Приложение 8).**
- Аналитическим лабораториям при определении ХСО использовать методики, указанные в РД 52.04.186-89 и в РД 52.04.167-2018.
- Всем лабораториям выполнять проверку правильности измерения химического состава осадков по двум критериям – ионному балансу и балансу электропроводности согласно РД 52.04.186-89, с.470. **В тех случаях, когда относительные отклонения суммы ионов превышают 5%, а удельной электропроводности – 20%, анализ проб осадков должен быть проведен заново.**
- При построении градуировочных графиков и калибровке приборов пользоваться ГСО во избежание дополнительных ошибок, связанных с качеством используемых реактивов. Градуировочные графики строить с учетом холостой пробы.
- Региональным лабораториям, выполняющим химический анализ проб атмосферных осадков, регулярно передавать результаты анализа в УГМС и ЦГМС, станции которых закреплены за лабораториями.

- В планах повышения квалификации необходимо предусмотреть стажировку специалистов аналитических лабораторий в ФГБУ «ГГО».
- При подготовке в УГМС материалов годового Обзора работы оперативно-производственных сетевых органов в части наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков (Приказ Росгидромета № 156 от 31.10.2000 г.) рекомендуется отразить **ВСЕ** пункты о состоянии работ в соответствии с **Приложением 1**. Допускается не использовать табличную форму, но по всем позициям представить текстовую информацию.
- В Обзоре четко указывать временной интервал между отбором проб и измерением величины pH, **не использовать формулировку «по мере поступления пробы» или «по окончании осадков».**
- Внутренний контроль стабильности процедуры анализа в форме проверки соответствия внутрилабораторной прецизионности и систематической погрешности лаборатории полученным ранее оценкам проводить согласно Методическому письму «ОБЗОР СОСТОЯНИЯ РАБОТ ПО МОНИТОРИНГУ ЗАГРЯЗНЕНИЯ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА В 2013 ГОДУ» (Приложение Г).

Для повышения качества информации, получаемой на сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков, следует принять все необходимые меры со стороны руководства Росгидромета и УГМС.

Приложение 1

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ

к годовому обзору о работах оперативно-производственных сетевых органов в части наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков (обязательных для всех УГМС)

1. Название станции _____
2. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК) _____
3. Период отбора проб (единичные, суточные, месячные) _____
4. Оборудование для отбора жидких осадков (установка ГГО, полиэтиленовое ведро и т.д.) _____
5. Оборудование для отбора твердых осадков (кювета с ветровой защитой, полиэтиленовое ведро и т.д.) _____
6. Соблюдение правил отбора проб, согласно РД 52.04.186-89 и наличие на станциях Инструкции по отбору проб _____
7. Тара и место хранения проб (подробно) _____
8. Регулярность наблюдений (указать, когда не было наблюдений) _____
9. Причина отсутствия проб (данных) _____
10. Измерения рН осадков в период выпадения _____
11. Метод и название прибора измерения рН _____
12. Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки _____
13. Где измеряют рН (на станции, в лаборатории) _____
14. Оперативность при измерениях рН (на станции непосредственно в течение суток, в лаборатории – указать время после отбора) _____
15. Как эксплуатируются электроды (замачивание в р-ре 0,1 НСl 1 раз/месяц и хранение в дистиллированной воде) _____
16. Обеспеченность станции дистиллированной водой _____
17. Указать рН дистиллированной воды _____
18. Проведение инспекций и результаты проверки _____
19. Анализ причин повышенного загрязнения проб или крайних значений рН _____

Обязательно сообщать о причинах закрытия станций и кем принято решение, указывать координаты, расположение и наличие загрязняющих объектов для вновь открывающихся станций.

АНКЕТА

сведения о станциях по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков

1. Название станции
 2. Географические координаты станции
 3. Год начала наблюдений по программе ХСОиК
 4. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК)
 5. ФИО начальника метеостанции
 6. ФИО ответственного лица за сбор, оформление, хранение и отправку проб атмосферных осадков на химический состав и кислотность
 7. Дежурство на станции
 8. Период отбора проб (единичные, суточные, месячные)
 9. Указать количество осадкосборников при отборе проб для химического анализа и для кислотности (один/два параллельно). То же для отбора проб твердых осадков
 10. Тип осадкосборников для отбора проб на химический состав или кислотность, их описание, материал, из которого сделаны, цвет
 11. Закрывается ли осадкосборник крышкой в перерывах между осадками
 12. Указать размер воронок и кювет, наличие ветровой защиты для кювет для отбора проб твердых осадков
 13. Сообщить состояние и потребность в обновлении пробоотборных устройств, наличие штатива
 14. Указать место, где хранятся отобранные пробы до отправки в химическую лабораторию
 15. Указать место, где хранятся все сборные сосуды (кюветы, воронки, бутылочки)
 16. Указать при отборе проб на химический анализ: отправляется вся отобранная проба или формируется суммарная проба на станции
 17. Частота промывания осадкосборника, используемый состав для промывания (мыло хозяйственное, порошок, сода и т.п.)
 18. Указать каким образом оттаиваются твердые осадки (закрывается кювета (ведро), чем закрывается, имеется ли специальная крышка)
 19. Обеспечена ли станция дистиллированной водой для промывки сборных сосудов, указать pH дистиллированной воды
 20. Метод и название прибора измерения pH, количество электродов (комбинированный или электродная пара)
 21. Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки
 22. Где измеряют pH (на станции, в лаборатории)
 23. Оперативность при измерении pH (на станции непосредственно в течение суток, в лаборатории – указать временной интервал после отбора)
 24. Как эксплуатируются электроды, замачивание в р-ре 0,1 HCl 1 раз в месяц, хранение в дистиллированной воде или 3М KCl.
 25. Причины повышенного загрязнения проб или крайних значений pH:
 - 25.1 Местоположение станции
 - 25.2 Наличие охранной зоны
 - 25.3 Открытость станции (удаленность в метрах от деревьев, холмов, зданий, линий электропередач, местных источников загрязнения)
 - 25.4 Подстилающая поверхность метеоплощадки и ближайшего окружения (наличие и характер пылящих поверхностей, наличие и характеристика дорог и обочин (асфальт, щебенка, песок и т.д.), наличие возделанных огородов, взлетных полос)
 - 25.5 Загрязняющие объекты в радиусе 2 км (котельные, дымящие трубы, промышленные предприятия, с-х угодья, склады удобрений, ГСМ и химических веществ, проезжие дороги и их покрытие, жилые дома и постройки)
 - 25.6 Отопление станции (тип отопления - печное, электрическое, паровое); характеристика используемого топлива - уголь, дрова
- Обязательно сообщать о причинах закрытия станций и кем принято решение, указывать координаты, расположение и наличие загрязняющих объектов для вновь открывающихся станций.

ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ПРОБ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

1 Отбор проб

1. Для отбора проб атмосферных осадков используют осадкосборное устройство ГГО им. А. И. Воейкова. Устройство состоит из штатива, воронки с крышкой и колбы, навинчивающейся на носик воронки. Воронка и колба изготовлены из белого полиэтилена. Эта установка применяется в основном для отбора жидких проб атмосферных осадков.
2. В холодный период года на площадке необходимо использовать установку для отбора твердых осадков (снега). Она представляет собой кювету с крышкой эмалированную или полиэтиленовую. На метеоплощадке ее устанавливают в ветровую защиту.
3. Если осадкосборное устройство ГГО отсутствует можно использовать ведро объемом не менее 5 литров, изготовленное из белого пищевого полиэтилена с крышкой. Это ведро необходимо тщательно вымыть чистой водой с хозяйственным мылом (**стиральные порошки и моющие средства для мытья осадкосборной посуды не применять**). Затем ведро необходимо несколько раз тщательно ополоснуть чистой водой и последний раз — дистиллированной. Ведро можно использовать для отбора как жидких, так и твердых (снега) осадков. Ветровая защита в этом случае не требуется.
4. Осадкосборное устройство ГГО или ведро для отбора пробы нужно установить на метеоплощадке на столике таким образом, чтобы расстояние от поверхности земли до поверхности стола было не менее 1,2 метра. Его необходимо укрепить, чтобы не свалило ветром. Если установка размещается не на метеоплощадке, то расстояние до ближайших строений и деревьев должно быть не менее 200 м.
5. В период отсутствия осадков воронку или ведро необходимо закрывать крышкой, чтобы осадки не испарялись и внутрь не попадали различные твердые и пылеобразные загрязнения. Если осадки идут с небольшими перерывами (1—2 часа), то ведро или воронку можно не закрывать.
6. В конце периода отбора воронка закрывается крышкой, колба из устройства ГГО свинчивается, закрывается крышкой и переносится в помещение метеостанции, где пробу переливают в сборную колбу, плотно закрывают крышкой и хранят в темном шкафу на отдельной полке. Если используют ведро, то его в конце периода отбора также закрывают крышкой и переносят в помещение станции, где переливают пробу в специально подготовленную для этого посуду.
7. **Посуда для пробы присылается из лаборатории и используется только для проб атмосферных осадков.**
8. Переливать пробу в сборную колбу необходимо с помощью воронки из химического стекла или белого полиэтилена. Воронку необходимо вымыть теплой водой с хозяйственным мылом и тщательно выполоскать чистой водой и дважды ополоснуть дистиллированной водой. После использования воронку опять промыть, как указано выше, тщательно стряхнуть остатки воды и поместить на хранение в чистый полиэтиленовый пакет. После заполнения одной колбы используют следующую свободную колбу.
9. Следует помнить, что нельзя смешивать осадки, выпавшие в течение разных недель — при недельном, декад — при декадном или месяцев - при месячном отборе проб. В случае продолжительного дождя или снегопада необходимо собрать их полное количество, при этом могут быть последовательно заполнены несколько колб. **Пробы необходимо хранить при температуре +5 °С.**
10. Колбу, ведро или кювету, используемые при отборе проб атмосферных осадков, а

также крышки, после переливания из них проб тщательно ополаскивают дистиллированной водой. Стряхивают остатки воды, закрывают крышками, укладывают **раздельно в полиэтиленовые пакеты и хранят в шкафу или специальном ящике** до очередного отбора пробы.

11. Емкость с пробой надписывают, указав время отбора пробы (месяц, неделя, сутки и т. д.) и отправляют в химическую лабораторию для анализа как можно быстрее. До отправки заполненные емкости с пробами атмосферных осадков необходимо хранить в плотно закрывающемся шкафу на отдельной полке или в холодильнике.
12. Пробу с атмосферными осадками необходимо сопровождать таблицей **(Приложение)***, в которой указать номер колбы, время выпадения осадков, характер и вид осадков, количество осадков по осадкомеру, направление и скорость ветра, температуру воздуха, погоду. Отметить особые явления, если таковые наблюдались в период, предшествующий отбору или во время отбора пробы.
13. Если есть возможность на станции, в пробе сразу после отбора можно измерить значение pH. Значения pH после измерения необходимо занести в таблицу.
14. **Часть пробы, которая использовалась для измерения pH, обратно в емкость с пробой выливать нельзя, так как проба при этом загрязняется!**
15. В зимний период перед началом выпадения твердых осадков в случае использования устройства ГГО вместо устройства для отбора жидких осадков используют кювету, которую устанавливают в ветровую защиту. По окончании выпадения твердых осадков, кювету ли ведро закрывают крышкой, переносят в помещение метеостанции. Кювета или ведро с осадками должны быть закрыты крышками до полного таяния снега, и находиться как можно дальше от источников обогрева.
16. В конце каждого месяца установки для отбора проб атмосферных осадков промывают теплой водой с хозяйственным мылом, затем теплой чистой водой, после чего ополаскивают дистиллированной водой не менее трех раз и помещают в чистые полиэтиленовые пакеты.
17. **Использование для мытья установки для отбора проб атмосферных осадков синтетических стиральных порошков и пищевой соды категорически запрещается, поскольку следы этих веществ при последующем ополаскивании водой полностью не удаляются и могут быть причиной искажения химического состава осадков.**
18. В помещении, где хранятся пробы осадков, нельзя хранить химические вещества бытового и производственного характера (поваренную соль, растворы аммиака, кислот, оснований и так далее).

Примечания:

- В связи с пересмотром ГОСТ 17.1.5.05 и Главы 2 Части II РД 52.04.186-89 предлагается освоить форму записи данных наблюдений, единую при отборе проб осадков на химический анализ и для определения величины pH.
- При внесении сведений об измерениях pH в электронном виде рекомендуется заполнять таблицу для каждого месяца последовательно на отдельном листе в одном файле и **ЕЖЕМЕСЯЧНО** пересылать ее **ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЧТОЙ** в адрес ФГБУ «ГГО».

2. Форма записи информации при отборе проб атмосферных осадков

Лист 1

Территориальный орган министерства (службы, агентства) _____

Год _____ Месяц _____ Период отбора _____

Станция _____ Область _____ Район _____

Широта _____ Долгота _____

Начальник станции _____ Старший наблюдатель _____

Наблюдатели _____

Высота метеоплощадки _____

Общие замечания (повреждение или замена установки, особые атмосферные явления)

Таблицу составил(а) _____
инициалы, фамилия, должность

Замечания критического контроля на станции _____
инициалы, фамилия, должность

Проверил _____
инициалы, фамилия, должность

Т а б л и ц а - Форма ежемесячной записи на станциях отбора проб атмосферных осадков

Станция _____ Год _____ Месяц _____ Период отбора _____

Дата выпаде- ния осад- ков	Начало и конец отбора пробы, (час:мин)	Осадки		Ветер		От- носи- тель- ная влаж- ность, %	Темпе- ратура воздуха, °С	Облачность		№№ Колб, в кото- рые слиты осадки	Удель- ная электри- ческая проводи- мость, χ , мкСм/см	рН	Примечание
		Харак- тер и вид	Количе- ство по осадко- меру, мм	Направ- ление, «°»	Ско- рость, м/с			Количе- ство (общ/ низ)	Фор- ма				
Число дней с осадками _____		Число колб -----	Количество осадков, мм за период отбора _____										

Наблюдатель _____
подпись_____
инициалы, фамилия

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ pH В ПРОБАХ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

При измерении pH атмосферных осадков следует иметь в виду, что осадки обладают рядом свойств, присущим им как слаботоразбавленным растворам.

В условиях незагрязненной атмосферы осадки имеют слабокислую реакцию среды, а значение pH колеблется в диапазоне от 5,40 до 5,60. Однако в атмосферном воздухе постоянно присутствуют соединения, которые могут значительно изменить величину кислотности атмосферных осадков.

Условия измерения величины pH слабоминерализованных растворов (атмосферных осадков, снежного покрова)

Для того чтобы измерить pH, требуется средство измерения, чувствительное к ионам водорода, которые определяют значение pH. Принцип измерения состоит во взаимодействии между сенсором со стеклянной мембраной (измерительный электрод), чувствительной к ионам водорода, и раствором образца. Согласно теории стекло-стеклянного электрода (pH-сенсора) — это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором. Стекло при этом рассматривается как твердый электролит. Стекло, состоящее из окислов натрия, кальция, кремния, обладает резко выраженным специфическим сродством к ионам H^+ . Вследствие этого при соприкосновении с водными растворами в поверхностном слое стекла образуется слой, в котором ионы Na^+ оказываются почти полностью замещенными на ионы H^+ . Поэтому мембранный электрод, изготовленный из такого стекла, обладает H^+ функцией.

При изменении pH в растворе, с которым контактирует стекло, количество протонов (ионов водорода) на поверхности стекла меняется. Так как протон имеет заряд, то между наружной поверхностью и внутренней появляется разность потенциалов. Именно ее и измеряют приборы. Тем не менее, наблюдаемый потенциал одного pH-чувствительного электрода не обеспечивает достаточно информации, поэтому необходим еще один сенсор — электрод сравнения (проточный электрод). Он обеспечивает калибровочный сигнал или потенциал для pH-сенсора. Для определения значения pH измеряемого образца необходимо использовать разницу потенциалов обоих электродов.

Измерительный pH-электрод (pH-сенсор) — это та часть, которая фактически чувствительна к pH раствора. Он состоит из стеклянного стержня с тонкой стеклянной мембраной на конце, чувствительной к ионам водорода — H^+ . Отклик pH-чувствительного электрода зависит от концентрации ионов H^+ и, таким образом, дает сигнал, определенный кислотным или щелочным характером раствора.

Цель электрода сравнения — обеспечить определенный стабильный потенциал, относительно которого измеряется потенциал pH-сенсора. Электрод сравнения не реагирует на концентрацию ионов H^+ в растворе образца и всегда производит один и тот же постоянный потенциал pH-сенсора. Конструкция электрода такова, что внутренний элемент сравнения помещен в определенный буферный раствор (насыщенный раствор хлористого калия) и непрямо контактирует с раствором образца через мембрану. Эта контактная цепь обеспечивает стабильный потенциал, который называют еще опорным или нулевым потенциалом. Важно, чтобы электролит сравнения (хлорид калия) имел

высокую концентрацию ионов, что обеспечивает низкое электрическое сопротивление.

Потенциал между двумя электродами — это мера ионов водорода в растворе, которая по определению, дает pH-значение раствора. Этот потенциал является линейной функцией концентрации ионов водорода в растворе, что позволяет проводить количественные измерения.

Комбинированные электроды намного более просты в обращении, чем два отдельных электрода и очень часто используются в настоящее время. Комбинированные стеклянные pH-электроды объединяют в одном корпусе измерительный электрод и электрод сравнения.

К достоинствам комбинированных электродов следует отнести следующее:

- они компактнее электродной пары;
- проще в обслуживании;
- применение одного датчика вместо двух снижает вероятность внесения загрязнений в пробу;
- многочисленные варианты конструкционного исполнения позволяют проводить измерения в самых различных условиях, даже таких, в которых прямые измерения при помощи электродной пары невозможны.

Все это делает комбинированные электроды очень привлекательными.

Тем не менее, **электродная пара предпочтительнее** комбинированного электрода. В результате многочисленных экспериментов было установлено, что при измерении pH комбинированным электродом **сильно разбавленных растворов**, таких как **атмосферные осадки**, происходит изменение состава пробы вследствие быстрого истечения раствора KCl из электрода в анализируемый раствор. Из-за низкой минерализации атмосферных осадков обеспечение стабильного потенциала занимает больше времени, чем при использовании 2-х электродов. При этом увеличивается контакт измеряемой пробы с атмосферой и, как следствие, в результате поглощения углекислого газа из атмосферного воздуха изменяются изначальные характеристики пробы. Это приводит к ошибке измерения и ложным результатам. Поэтому **настоятельно рекомендуется применять раздельную электродную пару**. При этом электрод сравнения необходимо устанавливать несколько ниже стеклянного шарика измерительного электрода.

Инструкция для pH-метра с двумя электродами: измерительным и вспомогательным

Перед первым применением, а также раз в месяц электроды необходимо замачивать в 0,1 N растворе соляной кислоты. Для этого электроды погружают в 0,1 N раствор HCl на сутки. После замачивания электроды необходимо тщательно промыть дистиллированной водой.

Примечание. При измерении значения pH необходимо использовать режим автоматической температурной компенсации!

1. Подготовка

- 1.1. Включить прибор в сеть и прогреть не менее 20—30 мин.
- 1.2. Открыть заливочное отверстие в электроде сравнения.
- 1.3. Проверить уровень электролита в электроде сравнения. При необходимости электролит следует долить. **Внутри электрода сравнения должно всегда находиться небольшое количество кристаллов хлористого калия. Уровень электролита в электроде при измерениях должен быть выше уровня анализируемого раствора!**

1.4. Тщательно промыть электроды дистиллированной водой.

2. Калибровка

2.1 Перед началом измерения производят калибровку прибора по буферным растворам 4.01 и 6.86 (7.01).

Примечание. В первые несколько дней эксплуатации прибора или нового стеклянного электрода калибровку прибора по буферным растворам следует проводить каждый день, так как характеристики стеклянного электрода могут измениться. При последующей работе с прибором калибровка по буферным растворам может проводиться значительно реже (до 1 раза в 3 дня). Также калибровка прибора необходима, если существует предположение, что показания прибора некорректны. Следует иметь в виду, что допустимая погрешность составляет не более 0.05 ед. (согласно РД 52.04.186-89). Электроды перед погружением в буферный раствор необходимо тщательно промыть дистиллированной водой, остатки с электродов удалить фильтровальной бумагой.

3. Измерение рН

3.1 Электроды погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор так, чтобы измерительный шарик стеклянного электрода был полностью погружен в раствор, а электрод сравнения был установлен немного ниже стеклянного электрода. После того, как показания **прибора установятся**, записывают величину рН в журнал.

3.2 После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Часть пробы, которая использовалась для измерения рН, обратно в емкость с пробой выливать нельзя, так как проба при этом загрязняется.

3.3 По окончании работы с прибором электроды для измерения рН должны оставаться погруженными в дистиллированную воду. Заливное отверстие электрода сравнения необходимо закрыть.

Примечание. Следует отметить, что величина рН должна быть измерена сразу после отбора пробы. Если такой возможности нет, пробу атмосферных осадков необходимо хранить в плотно закрывающемся шкафу на отдельной полке или в холодильнике. В зимний период перед измерением рН твердые осадки растаивают в закрытом ведре в помещении метеостанции вдали от источников обогрева.

Определение кислотности-щелочности методом обратного титрования

1 этап. Определение нормальности тетрабората натрия (буры) РД 52.04.186-89 (стр. 493 п. 7.4 и стр. 476 п. 4.3)

№№ пробы	pH	V_{HCl} 0,005Н мл	$(V_{HCl} * 0.005)$	$V_{буры}$ мл	$(V_{буры} * N_{буры})$	$(V_{HCl} * 0.005) -$ $(V_{буры} * N_{буры})$ мг-экв/пробе	$(V_{HCl} * 0.005) -$ $(V_{буры} * N_{буры}) * 50$ C_1 мг-экв/л	C_2 мг/л
1 (кислая)	4,57	1,0	0,005	0,81	0,00555	-0,00055	-0,028	0,028 кисл
2 (равновесная)	5,60	1,0	0,005	0,73	0,00500	0	0	0
3 (щелочная)	6,77	2,0	0,01	0,80	0,00548	0,00452	0,226	13,79 HCO ₃

При определении C_2 массовой концентрации иона в мг/л, окончательный результат рассчитывают по формуле:

$$C_2 = C_1 * m, \text{ мг/л,}$$

где:

C_1 — концентрация иона в мг-экв/л;

m — масса иона как сумма атомных масс всех составляющих его компонентов, мг.

Атомная масса иона водорода равна 1, а сумма атомных масс гидрокарбоната — 61.

Для перевода концентрации мг-экв/л в мг/л необходимо концентрацию иона водорода умножить на 1, а концентрацию гидрокарбоната — на 61.

Перечень ионселективных электродов

Электроды с поликристаллической мембраной

Определяемый ион	Диапазон определения моль/л	Нижний предел обнаружения, мг/л	Допустимый диапазон pH	Мешающие ионы
F^-	$1—1 \cdot 10^{-6}$	0,02	5—7	—
Cl^-	$1—3 \cdot 10^{-5}$	1,75	1—12	S^{2-} , I^- , Br^-

Электроды с мембраной из ПВХ

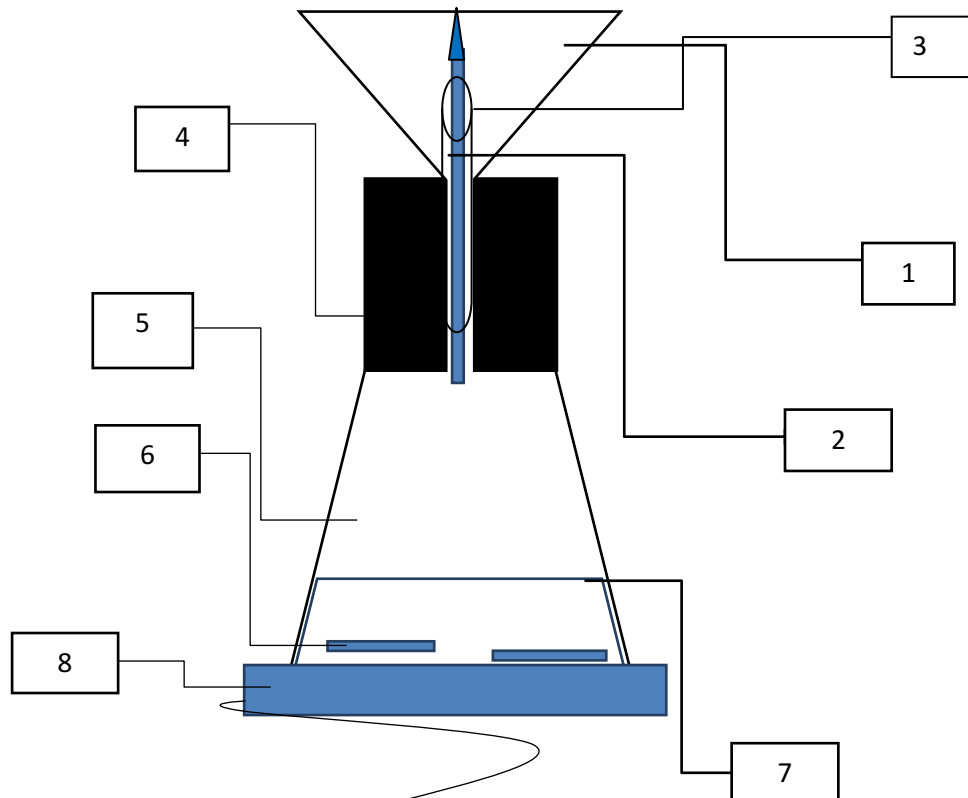
Концентрации, при которых мешающие ионы влияют на определение.

Определяемый ион	Диапазон определения моль/л	Нижний предел обнаружения, мг/л	Допустимый диапазон pH	Мешающие ионы
K^+	$0,1—1 \cdot 10^{-5}$	0,4	1—9	Na^+ , NH^+ , Ca^{2+}
Ca^{2+}	$0,1—2 \cdot 10^{-5}$	2,3	4,5—10	Na^+ , Mg^{2+} , K^+
NO_3^-	$0,2—2 \cdot 10^{-5}$	1,3	1—10	Cl^- , NO_3^-
NH_4^+	$0,2—2 \cdot 10^{-5}$	0,2	0—8,5	Na^+ , Ca^{2+} , K^+

Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков

1. Для мытья стеклянной и полиэтиленовой химической посуды, используемой для химического анализа атмосферных осадков, необходимо применять только хозяйственное мыло.
2. Намылить ершик и тщательно обработать ершиком посуду и крышки с внутренней и наружной сторон.
3. Тщательно прополоскать несколько раз обработанную хозяйственным мылом посуду теплой водопроводной водой.
4. Пропарить посуду на парилке (см. рисунок-схему) до образования конденсата на стенках посуды.
5. После пропаривания сполоснуть несколько раз дистиллированной водой.
6. Стеклянную посуду высушить в сушильном шкафу при температуре 105 °С.
7. Полиэтиленовую посуду высушить при комнатной температуре в перевернутом состоянии.
8. Если используются резиновые пробки, их необходимо прокипятить в дистиллированной воде.
9. Высушенную посуду закрыть крышками и хранить отдельно от посуды, используемой для химического анализа природных вод.

Рисунок-схема. 1— воронка; 2- стеклянная пипетка; 3 – уплотнительная трубка (резиновая) 4 — резиновая пробка с отверстием; 5 — стеклянная колба из термостойкого стекла вместимостью 500 см³; 6 — кипелки (капиллярные трубочки); 7 — дистиллированная вода; 8 — электроплитка.



Рекомендация
по исключению применения портативных приборов для измерений величины
pH в атмосферных осадках

НЕ ИСПОЛЬЗОВАТЬ портативные и карманные приборы для измерения pH и удельной электрической проводимости в пробах атмосферных осадков.

Погрешность измерения **портативных pH-метров** с комбинированным электродом типа “Checker”, “Hanna”, ИТ-1101 и др. согласно паспортным данным, не превышает $\pm 0,05$ ед pH, что справедливо в случае измерения pH растворов, обладающих высокой буферной емкостью. К ним относятся буферные растворы, питьевые, минеральные, и технологические воды разного рода с минерализацией свыше 100 мг/см^3 .

Атмосферные осадки – это маломинерализованные растворы с низкой буферной емкостью. **По экспериментальным данным** погрешность измерений pH таких растворов с использованием портативных приборов с комбинированным электродом, как правило, превышает 20% или $\pm 0,5$ ед pH. Время отклика таких приборов в случае маломинерализованных растворов увеличивается. В результате длительного контакта с электродом изменяются характеристики измеряемого раствора, и суммарная ошибка измерения увеличивается до 20%. **Практически чувствительность портативных pH - метров в случае использования их для измерения pH атмосферных осадков снижается в 10 и более раз.** Согласно РД 52.04.186-89 (п. 4.5.3) по результатам метрологического исследования суммарная ошибка определения величины pH в атмосферных осадках не должна превышать $\pm 10\%$.

Портативные и карманные кондуктометры по паспортным данным имеют высокое разрешение, что также справедливо только для высокоминерализованных растворов. Из-за низкой чувствительности таких приборов суммарная погрешность измерения величины удельной электрической проводимости атмосферных осадков в случае их использования может значительно превышать 20%.

Согласно РД 52.04.186-89 (п. 4.51) по результатам метрологического исследования определение удельной электрической проводимости должно выполняться с суммарной погрешностью не более 20%.

Рекомендации по использованию данных о кислотности атмосферных осадков

Атмосферные осадки (АО) обычно всегда имеют немного кислую реакцию среды, поскольку содержащийся в воздухе диоксид углерода (CO_2) вступает в химическую реакцию с дождевой водой, образуя слабую угольную кислоту. При среднем содержании диоксида углерода в атмосфере, равном 0.03%, концентрация ионов водорода в равновесном водном растворе при 20 °С составит $2.5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а значение pH соответственно будет равно 5.40-5.60. Принято считать, что именно такое равновесное значение pH должны иметь незагрязненные атмосферные осадки в отсутствие других примесей. В то же время в атмосфере кроме диоксида углерода может присутствовать целый ряд как кислотообразующих веществ, так и пылевых частиц, влияющих на кислотность атмосферных осадков. Границей естественного закисления атмосферных осадков считается значение pH равное 5.00 (Израэль, 1989)

Кислотные дожди оказывают вредное воздействие на растения, наземные и водные организмы, усиливают коррозию металлических конструкций и коммуникаций, а также приводят к закислению поверхностных вод и почвенного покрова. Кислотность, измеряемая величиной pH, определяется как в месячных, так и в суточных (единичных) пробах АО. Кислотность относится к неустойчивым параметрам, а ее значение может изменяться в течение хранения пробы (Качественная оценка загрязнения окружающей среды по данным о химическом составе атмосферных осадков. – Свистов, Полищук, Першина, Труды ГГО, специальный выпуск № 2, 2010). Поэтому значения pH, полученные в результате измерения суточных (единичных) проб являются наиболее информативными.

Сведения о кислотности проб АО рекомендуется регулярно публиковать в обзорах загрязнения окружающей среды. При этом необходимо использовать достоверные данные, которые могут быть получены только при условии соблюдения всех правил отбора и хранения проб АО, а также при правильном измерении pH.

Контроль качества исходных данных наблюдений

Контроль качества исходных данных наблюдений может быть осуществлен в 3 этапа:

1. Отбор проб атмосферных осадков

На первом этапе оцениваются правила отбора проб атмосферных осадков. **Достоверные значения pH могут быть получены только при условии соблюдения всех правил отбора!** Наиболее возможные причины браковки данных по кислотности атмосферных осадков, связанные с отбором проб, представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Возможные причины получения недостоверных величин pH
(по методическим материалам и инспекционному контролю)

Причина	Последствия
Использование не рекомендованных пробоотборников	Защелачивание проб (при отборе в стеклянный осадкосборник, осадкомер Третьякова)
Нарушение правил эксплуатации и чистоты осадкосборника – мытье с использованием недопустимых моющих средств (соды, порошка)	

Открытый осадкосборник в периоды отсутствия осадков	Повышенное содержание основных ионов вследствие сухого осаждения аэрозолей приводит к искажению химического состава осадков и, следовательно, недостоверным значениям pH
Хранение проб осадков в помещении, где хранятся химические вещества бытового и производственного характера	

2. Контроль качества аналитических измерений

2.1 Средства измерений

По экспериментальным данным погрешность измерений pH при применении портативных приборов, как правило, превышает 20% или $\pm 0,5$ ед. pH, в то время как согласно РД 52.04.186-89 суммарная ошибка определения величины pH в атмосферных осадках не должна превышать ± 10 %. Таким образом, применение портативных приборов дает лишь приблизительные, а зачастую завышенные значения кислотности (pH) осадков.

2.2 неправильная эксплуатация прибора

Перед началом измерения величины pH необходимо проводить калибровку прибора по буферным точкам. Вследствие того, диапазон изменения pH осадков, как правило, лежит в пределах 4-7 ед., то настоятельно рекомендуется при калибровке использовать точки 4.01 и 6.86 (7.01). Более подробно основные принципы измерения pH в пробах атмосферных осадков представлены в Приложении 4.

3 Оценка непоказательных значений в исходных рядах наблюдений за кислотностью pH осадков

Обычно сомнительными считаются слишком низкие ($< 4,00$) или наоборот слишком высокие ($> 7,00$) значения pH.

В настоящий момент не существует отдельной специально разработанной методики для анализа экстремальных (выделяющихся) значений величин pH. В данном случае анализ экстремальных значений может быть произведен с помощью непараметрических статистических критериев.

Методы оценки полученных результатов

Наибольший интерес представляет информация о (об):

1. Изменении величины pH АО за определенный период

Необходимо отразить наименьшие и максимально высокие значения pH.

(Например, по результатам наблюдений за 2015 год минимальное значение pH выпавших осадков на ст. Калининград составило – 4,30, а максимальное – 7,70).

2. Средних значениях pH за определенный период (месяц, год)

Необходимо учитывать, что $pH = -\lg[H^+]$, поэтому вычисление среднего значения производится в несколько этапов:

а) Изначально необходимо перевести величину pH в концентрацию ионов водорода ($[H^+]$) по формуле (1):

$$[H_i^+] = 10^{-pH}, \text{ г/дм}^3 \quad (1)$$

При расчете в Excel применяется формула – «СТЕПЕНЬ(10;-pH)»

б) Вычисляют среднюю концентрацию ионов водорода по формуле (2):

$$[H_{cp}] = \frac{\sum_{i=1}^n [H_i^+]}{n}, \text{ г/дм}^3 \quad (2)$$

При расчете в Excel применяется формула – «СРЗНАЧ»

в) Рассчитывают среднее значение pH по формуле (3):

$$pH_{cp} = -\lg[H_{cp}] \quad (3)$$

При расчете в Excel необходимо использовать формулу – «-LOG10»

Таблица – Пример вычисления среднего значения pH и сравнения результатов, полученных путем арифметического осреднения и осреднения через концентрацию ионов водорода.

№ п/п	Измеренные значения pH	Концентрация ионов водорода, полученная по формуле (1) ($[H^+]$, г/дм ³)
1	4,79	1,62181E-05
2	4,51	3,0903E-05
3	4,83	1,47911E-05
4	6,01	9,77237E-07
5	4,38	4,16869E-05
6	5,83	1,47911E-06
<i>pH_{cp}</i>	<i>5,06</i>	<i>4,68</i>

3. Повторяемости разных значений pH единичных проб

При исследовании единичных проб атмосферных осадков диапазон изменения pH, как правило, расширяется: могут встречаться значения меньше 4.00 и больше 7.00 ед. pH, в то время как в отдельных месячных пробах pH изменяется от 4 до 7 при выраженном преобладании значений от 5 до 7.

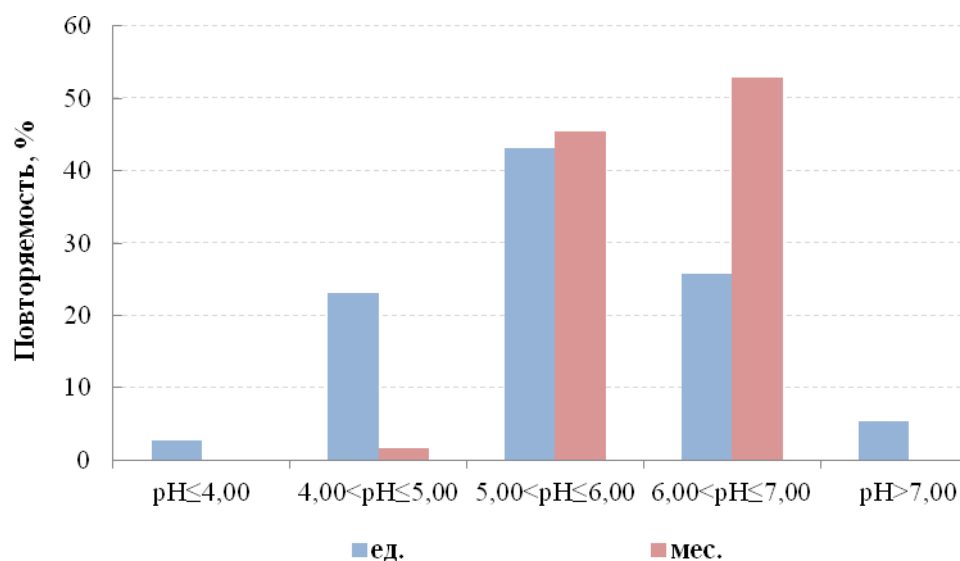


Рисунок – Повторяемость (%) значений pH, рассчитанных по суммарным месячным и единичным пробам осадков на ст. Северодвинск (2006-2015 гг.)

4. Величине влажного выпадения иона водорода

Выпадающие с осадками или образующиеся на поверхности свободные ионы водорода способны оказывать комплекс неблагоприятных эффектов, как в прямой, так и в косвенной форме. Поэтому рекомендуется рассчитывать величину влажного выпадения иона водорода.

Расчет величины влажного выпадения иона водорода осуществляется по формуле:

$$H = \sum_{i=1}^n [H^+] \cdot q_i$$

где:

H — величина влажного выпадения, г/м² (т/км²) в год;

[H⁺] — концентрация ионов водорода, г/л; [H⁺]=10^{-pH};

q_i — сумма осадков за месяц, мм;

n — количество месяцев в году с осадками.