

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 2019 г.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2020 г.

Методическое письмо обобщает результаты деятельности сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков Росгидромета за 2019 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 2019 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, научным сотрудником М.Т.Павловой, научным сотрудником Е.С.Семенец, аэрохимиком Е.В. Грановской.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова» Росгидромета,
2020 г.

Содержание

Введение.....	4
1. Анализ работы сети станций по наблюдению за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков.....	6
1.1 Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2019 год.....	6
1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков.....	6
1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков.....	6
1.1.3 Наблюдения за удельной электрической проводимостью (УЭП)	7
1.1.4 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков.....	7
1.2 О работе сети станций мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков в 2019 году.....	7
2. Анализ состояния работ в аналитических лабораториях.....	21
2.1 Химический анализ атмосферных осадков.....	21
2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений.....	31
2.3 Внешний контроль точности результатов измерений.....	33
2.4 Рекомендации по построению градуировочных графиков.....	38
Выводы и рекомендации.....	40
Приложение 1. Анкета: сведения о станциях по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков.....	44
Приложение 2. Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.....	46
Приложение 3. Основные принципы измерения pH в пробах атмосферных осадков.....	51
Приложение 4. Определение кислотности-щелочности.....	54
Приложение 5. Перечень ионселективных электродов.....	55
Приложение 6. Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков.....	56
Приложение 7. Рекомендация по исключению применения портативных приборов.....	57
Приложение 8. Рекомендации по использованию данных о кислотности атмосферных осадков.....	58

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 2019 году наблюдения за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков проводились на **221** станции. Из них на **75** станциях – за химическим составом и кислотностью; на **72** – только за кислотностью; и на **74** – только за химическим составом. На рисунке 1 приведена диаграмма развития сети с 1992 года по 2019 г.

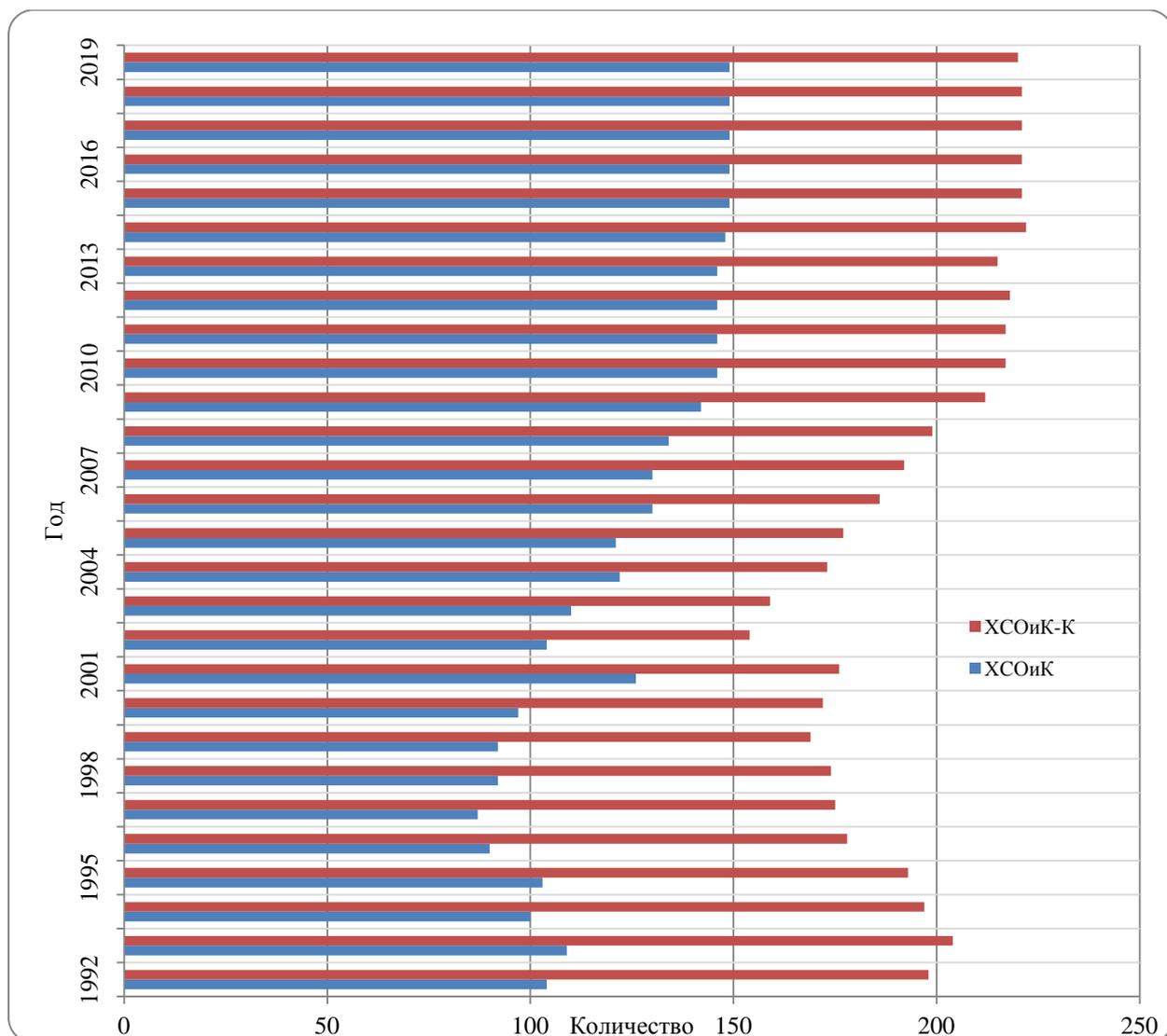


Рисунок 1 – Развитие сети наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, 1992-2019 гг.

ХСОиК – Количество станций, отбирающих пробы атмосферных осадков на химический состав для отправки в лаборатории и измеряющих кислотность в единичных, суточных пробах сразу после отбора проб непосредственно на станциях.

ХСОиК-К – общее количество станций, отбирающих пробы атмосферных осадков на химический анализ для отправки в лаборатории и измеряющих кислотность в единичных, суточных пробах сразу после отбора непосредственно на станциях, и станций, только измеряющих кислотность сразу после отбора проб непосредственно на станциях

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 2019 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 52.18.595-89, 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 фонового состояния 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 данных многолетних 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 от 18.07.2014 г. № 421 «О развитии наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков», который опубликован на сайте Росгидромета meteorf.ru.

В 2019 году Приказом Росгидромета от 20.08.2019 № 398 введен в действие с 1 октября 2019 года руководящий документ РД 52.04.878-2019 «Отбор проб при наблюдениях за химическим составом атмосферных осадков», утвержденный руководителем Росгидромета 12 июля 2019 года. В течение 2019 года 17 УГМС освоили и внедрили в оперативную практику РД 52.04.878-2019.

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

1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2019 год

Материалы настоящего Методического письма подготовлены на основе ежегодно представляемых из УГМС «сведений о состоянии работ по наблюдениям за химическим составом и кислотности атмосферных осадков на территории УГМС». За 2019 год информация поступила вовремя не из всех УГМС. **Из ФГБУ «Северо-Западное УГМС» информация за 2019 год была представлена недостоверная информация.** Материалы УГМС, как правило, оформляются в виде ответов на «перечень вопросов», помещенных в Приложении 1. 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

Во всех УГМС, кроме ФГБУ «Башкирское УГМС» и ФГБУ «Уральское УГМС» в 2019 году изменений в структуре сети отбора проб атмосферных осадков не произошло. По-прежнему, не измеряли кислотность на станции Нижний Тагил (ФГБУ «Уральское УГМС») и на станции Зилаир (ФГБУ «Башкирское УГМС»), а на станции Чишмы (ФГБУ «Башкирское УГМС») возобновили измерение кислотности только с 09.2019 г.

Недельный отбор в 2019 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 2019 году наблюдения за химическим составом осадков выполнялись на 149 станциях.

1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков

В течение 2019 года с целью уточнения ситуации с сетью наблюдений за кислотностью атмосферных осадков специалистами ФГБУ «ГГО» был продолжен анализ полученных со станций материалов.

В 2019 году на всех станциях определение величины рН проводилось с применением специальных приборов (рН-метров) в единичных или суточных пробах атмосферных осадков. **В РД 52.24.878-19 рекомендован метод измерения величины рН с электродной парой – измерительным и проточным электродами.** Дополнительное обоснование приведено в Приложении 3. **Применение появившихся новых приборов возможно, если они имеют**

аналогичные характеристики.

В целом, почти 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 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 2019 г. наблюдения за кислотностью атмосферных осадков выполнялись на 147 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 2019 г. все станции выполнили данные рекомендации.

1.1.3 Наблюдения за удельной электрической проводимостью (УЭП)

В последние годы на станциях, выполняющих наблюдения за кислотностью, по рекомендации ФГБУ «ГГО» проводят измерения электропроводности в отобранных пробах осадков. **В 2019 году такие наблюдения выполнены на 21 станции.**

1.1.4 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, температура, 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 ТНХО по форме, приведенной в РД 52.04.878-2019.

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 с 2018 годом, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно

улучшилось. В ряде УГМС подготовлены и 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 заменены пробоотборные устройства на более удобные, также частично заменены приборы для измерения величины рН, рекомендованные в предыдущих Методических письмах. Тем не менее, на сети еще сохранились отклонения от правил проведения работ, особенно касающиеся отбора проб атмосферных осадков, их хранения и измерений величины рН.

Нарушение правил отбора проб, их хранения и транспортировки, а также измерения рН приводит к тому, что результаты проделанной работы не могут быть достоверными и предоставляться потребителям. Именно поэтому в настоящем письме в Приложении 2 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 (РД 52.04.878-2019).

Башкирское УГМС

Наблюдения проводились на **5** станциях

Зилаир (х-м)

Туймазы (к-с, э-пр-с)

Стерлитамак (х-м, к-с)

Уфа (х-м, к-с, э-пр)

Чишмы (х-м, к-с)

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

На станции Зилаир не проводились суточные измерения показаний рН, так как прибор вышел из строя в 2017 году и ремонту не подлежит. Таким образом, со стороны УГМС нарушено исполнение Приказа от 18.07.2014 г № 421. На станции Уфа рН измеряли на следующие сутки после отбора проб. На станции Чишмы возобновили измерения рН с сентября.2019 г.

На 4-х станциях (кроме станции Туймазы) используется дистиллированная вода с показателем рН ниже допустимого значения 5,4 по ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6).

Пробы всех пяти станций анализировались в лаборатории Башкирского УГМС, результаты анализа регулярно направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Инспекций в 2019 году не было.

Рекомендуется:

- приобрести рН метры для станций Уфа, Зилаир;
- возобновить наблюдения за рН на станции Залаир;
- станции Стерлитамак и Чишмы, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- проводить регулярные инспекции всех станций.

Верхне-Волжское УГМС

Наблюдения проводились на **4** станциях.

Верхошижемье (х-м)

Морки (х-м)

Нижний Новгород (х-м, к-с)

Саранск (х-м)

УГМС подготовило «План мероприятий по устранению недочетов, отмеченных в предыдущих методических письмах».

На станции Нижний Новгород выполняются наблюдения за кислотностью в суточных пробах осадков на стационарном рН-метре «Анион 4120». На станции установлены 2 полиэтиленовых ведра HDPE фирмы Vitlab.

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

В лаборатории ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС» 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 атмосферных осадков направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2019г сотрудниками ОМР ЦМС проведена инспекция АЭ Нижний Новгород в части выполнения работ по отбору проб атмосферных осадков на ХСО. Три инспекции выполнены сотрудниками ЦГМС (Кировского – станции Верхошижемье, Марийского – станции Морки, Мордовского – станции Саранск).

Информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния регионов, при подготовке справок и обзоров. На всех станциях имеется РД 52.04.878-2019, инструкция по отбору проб.

Рекомендуется:

- регулярно инспектировать работу всех станций по отбору проб атмосферных осадков;
- принять меры к оснащению ЛФХМ ЦМС пламенным фотометром с целью выполнения полной программы измерений ХСО.

Дальневосточное УГМС

Наблюдения проводились на **18** станциях.

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

УГМС предприняло меры по улучшению работ сети мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков. Но не решены проблемы с регулярной поверкой приборов для измерения рН, что ведет к снижению достоверности результатов.

В 2019 году не поверены приборы для определения рН на станциях Вяземская, Николаевск-на-Амуре, Сутур, Троицкое, Чегдомын, Хор.

На станции Благовещенск наблюдения за кислотностью в выходные и праздничные дни не проводятся, пробоотборники оставляются в открытом виде.

На станции Комсомольск-на-Амуре измерение рН не выполняется в выходные и праздничные дни.

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

Инспекции были на 8 станциях в 2019 г: Хабаровск, Благовещенск, Комсомольск-на-Амуре, Хор, Зея, Биробиджан, Троицкое, Николаевск-на-Амуре.

Рекомендуется:

- регулярно выполнять инспектирование всех станций;
- обеспечить станцию Комсомольск-на-Амуре прибором для измерения рН непосредственно на станции;
- обеспечить ежегодную поверку приборов для измерения рН на всех станциях.

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)	

В Пояснительной записке к отчету за 2019 год утверждается, что все станции оснащены полиэтиленовыми ведрами для отбора проб осадков, а в Анкете станции Улан-Удэ имеются иные сведения: пробы отбираются в полиэтиленовую колбу через стеклянные воронки диаметром 11,5 и 15 см вместо размеров 23-25 см, как ранее рекомендовано в РД 52.04.186-89.

Величина рН измеряется в суточных пробах на 4-х станциях.

Месячные пробы осадков всех 8-ми станций регулярно отправлялись в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутского УГМС» для проведения химического анализа.

В 2019 году проинспектирована работа одной станции Могоча.

Рекомендуется:

- станцию Улан-Удэ оснастить полипропиленовыми ведрами для отбора проб атмосферных осадков в летний и зимний период, согласно РД 52.04.878-2019;
- проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков, как это планировалось ранее по итогам 2018 года;
- станции Романовка и Чита оснастить вторым пробоотборником для отдельного отбора проб на химический анализ и на кислотность (+2 запасных).

Западно-Сибирское УГМС

Наблюдения проводились на **18** станциях.

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

На станциях Бийск, Новосибирск измерения рН выполнялись на приборах, не имеющих поверки.

На станции Яйлю для отбора проб осадков используется стеклянный графин, что является грубым нарушением требований РД 52.04.186-89 и РД 52.04.878-2019.

Пробы 8-ми станций отправлялись на химический анализ (ХСО) в Саянскую КЛМС

ФГБУ «Иркутское УГМС».

В 2019 году проинспектировано 14 станций.

С июня 2019 года на станции Барнаул начали измерение электропроводности.

Рекомендуется:

- обеспечить ежегодную поверку приборов на всех станциях;
- привести в соответствие с требованиями РД 52.04.878-2019 отбор проб и пробоотборное оборудование на станции Яйлю, исключив стеклянную воронку и стеклянный графин;
- станцию Искитим, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить двумя запасными ведрами 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, э-пр)	Иркутск (х-м, к-с)	Исток Ангары (х-м)
Преображенка (х-м)	Саянск (х-м, к-с, э-пр)	Хужир (х-м)
Хамар-Дабан (х-н)	Черемхово (х-м)	

Обзор подготовлен в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

На станции **Зима** ведется отбор суточных проб для определения кислотности атмосферных осадков, **пробы доставляются в Саянскую КЛМС 2 раза в неделю.**

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

С 2019 года на станциях Зима и Саянск начали измерять электропроводность.

В 2019 году выполнены инспекции 2-х станций Зима и Хамар-Дабан.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков;
- обеспечить станцию Зима прибором и измерять у рН непосредственно на станции.

Камчатское УГМС

Наблюдения проводились на **1-ой** станции.

Петропавловск-Камчатский (х-м, к-с).

Измерение рН осадков проводится на станции.

Пробы анализируются в химической лаборатории ФГБУ «Приморское УГМС».

УГМС провело инспекцию станции, результат положительный.

Рекомендуется:

- приобрести два запасных ведра для отдельного отбора проб за химическим составом и кислотностью осадков.

Колымское УГМС

Наблюдения проводились на **4** станциях.

Магадан (к-с)	Палатка (х-м, к-с)
---------------	--------------------

Сусуман (к-с) Среднекан (к-с)

Измерение величины рН оперативно выполняется на всех 4-х станциях.

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

Выполнены инспекции 2-х станций: Сусуман, Палатка.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций.

Крымское УГМС

Наблюдения проводились на **8**-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) Симферополь_АЭ (к-ед)

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

В Симферополе с 2017 г измерение рН проводят на метеоплощадке и в аэропорту.

На станции Никитский Сад отбор проб до сих пор проводится в колбу объемом 1 л, с диаметром воронки менее 23 см, как ранее рекомендовалось в РД 52.04.186-89.

На станции Ялта с января 2019 г после приобретения нового иономера проводится измерение рН непосредственно на станции. Новый иономер приобретен в декабре 2019 года и для станции Ишунь, измерения рН на станции начнутся с 2020 года.

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

Проведены инспекции всех 8-ми станций.

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

Рекомендуется:

- приобрести прибор для станций Опасное (Керчь) для измерения рН на станции непосредственно сразу после отбора проб осадков;

- привести пробоотборное оборудование на станции Никитский Сад в соответствии с требованиями РД 52.04.878-2019 (в качестве пробоотборников приобрести и использовать полипропиленовое ведро 5-10 литров типа Vitlab).

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, к-ед, э-пр) Никель (х-м, к-с) Падун (х-м, к-с)

Перевал (к-ед) Янискоски (х-м, к-с)

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 2019 г. специалистами ЦМС ФГБУ «Мурманское УГМС» проведены плановые

инспекции 2-х станций Кандалакша и Никель.

Рекомендуется:

- регулярно проводить инспекцию всех станций, выполняющих отбор проб осадков.

Обь-Иртышское УГМС

Наблюдения проводились на **6** станциях.

Омск (х-м, к-с, э-пр)	Салехард (к-с, э-пр)	Тюмень (х-м, к-с, э-пр)
Ханты-Мансийск (х-м, к-с, э-пр)	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.

С 2019 года станции Омск, Ханты-Мансийск, Салехард, Тюмень стали измерять электропроводность.

В 2019 г. проведены инспекции всех 6-ти станций.

Рекомендуется:

- не допускать задерживание более, чем на 3 часа, измерения рН в пробах станции Омск;
- оснастить станцию Омск рН-метром для определения рН непосредственно на станции сразу после отбора проб;
- по возможности заменить на всех станциях комбинированный электрод на электродную пару.

Приволжское УГМС

Наблюдения проводились на **9** станциях.

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

Пробы 4-х станций регулярно отправлялись в лабораторию ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»

В течение 2019 г. проведены инспекции всех 9-ти станций.

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

Рекомендуется:

- приобрести приборы для измерения рН непосредственно сразу после отбора проб осадков для станций Тольятти, Оренбург, Орск, Пенза, Самара,
- все станции, выполняющие программу наблюдений за ХСОиК, обеспечить вторыми

ведрами для отдельного отбора проб (+ 2 запасных);

- для станций, выполняющих программу наблюдений только за кислотностью осадков, иметь запасное ведро;

- по возможности заменить на станциях Кувандык и Саратов комбинированный электрод на электродную пару.

Приморское УГМС

Наблюдения проводились на **6** станциях.

Партизанск (х-м)

Садгород (х-м, к-с)

Халкидон (х-м)

Сихотэ-Алинский БЗ (х-н)

Тимирязевский (х-м)

Приморская (х-с, к-с, э-пр)

На станции Приморская пробоотборник промывается порошком, что является нарушением требования РД 52.04.878-2019.

В пробоотборнике, используемом на станции Садгород, отсутствует крышка. Поэтому в перерывах между выпадением осадков пробоотборник не закрывается, а твердые осадки растрескиваются в ведре без крышки.

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

Ежегодно проводятся инспекции только двух станций Приморская и Садгород. Остальные станции не инспектируются.

Рекомендуется:

- на станции Приморская использовать хозяйственное мыло для промывания пробоотборных устройств;

- приобрести крышку для пробоотборного устройства на станции Садгород, и обеспечить наличие второго пробоотборника для отдельного сбора на ХСОиК (+ 2 запасных);

- на станции Приморская рекомендуется заменить эмалированное ведро на полипропиленовое с крышкой и оснастить станцию вторым ведром для отдельного отбора проб на химический анализ и на измерения кислотности в суточных пробах (+ 2 запасных);

- проводить регулярные инспекции всех станций.

Сахалинское УГМС

Наблюдения проводились на **4** станциях.

Александровск (х-м, к-с, э-пр)

Поронайск (х-м, к-с)

Южно-Сахалинск (х-м, к-с, э-пр)

Оха (к-с, э-пр)

На станции Оха пробоотборник промывается содой, что является грубым нарушением РД 52.04.878-2019. Нечетко указан интервал между отбором проб и измерением рН.

Пробы осадков с 3-х станций анализируются в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС».

Результаты анализа направляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

С января 2019 г. электропроводность измеряют на станциях Александровск-Сахалинский и Южно-Сахалинск. С мая 2019 г. на станции Оха стали измерять электропроводность.

Инспекции в 2019 г. не проводились.

Рекомендуется:

- заменить эмалированное ведро на станции Оха на полипропиленовое;
- по возможности заменить на станциях Оха, Южно-Сахалинск и Александровск-Сахалинский комбинированный электрод на электродную пару;
- не допускать расхождений в сведениях для годового отчета и в Анкетах;
- проводить регулярные инспекции всех станций.

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)		

В УГМС был разработан и реализован в 2019 году План мероприятий по устранению недостатков, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы.

Лаборатория Архангельского ЦГМС анализирует пробы осадков, отобранные на станциях Северного УГМС. Результаты анализа регулярно передаются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой. Пробы станции Усть-Вымь (фоновой ГСА ВМО) отсылаются на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В 2019 году сотрудниками ЛМЗАВиРМ ЦМС ФГБУ «Северное УГМС» были проведены инспекции 2-х станций (Северодвинск, Сура), выполняющих наблюдения за загрязнением атмосферных осадков:

Рекомендуется:

- оснастить станцию Северодвинск вторым ведром для отдельного отбора проб на химический анализ и на измерения кислотности в суточных пробах (+ 2 запасных);
- оснастить станции Белозерск, Б.Брусовица и Мудьюг запасными ведрами;
- по возможности заменить на станциях Вологда и Амдерма комбинированный электрод на электродную пару;
- 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)	Советск (х-м, к-с)	Санкт-Петербург (х-м, к-с)	

На станциях Санкт-Петербург и Псков, величина рН измерялась на портативных рН-метрах, не рекомендуемых для измерения в пробах осадков из-за малой чувствительности.

В Плане мероприятий УГМС по устранению недочетов работы за 2017 год предусматривалось «приобретение современного рН-метра/иономера с измерительным электродом и электродом сравнения и замена рН-метра с комбинированным электродом на станции Санкт-Петербург» в IV квартале 2018 года. План не был выполнен.

По результатам плановой инспекции, проведенной в 2019 году сотрудниками ФГБУ «ГГО», работа станции Санкт-Петербург была признана неудовлетворительной. Прибор для измерения кислотности осадков не прошел тестирование. Нарушения до конца 2019 года не устранены. Имеет место искажение данных в Отчете за год.

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

В 2019 г. были проинспектированы 4 станции: Лесогорский, Петрозаводск, Псков, Санкт-Петербург.

Рекомендуется:

- станции Калининград, Олонец, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить запасными ведрами, согласно РД 52.04.878-2019;
- по возможности заменить на станциях Калевала, Олонец, Петрозаводск комбинированный электрод на электродную пару;
- заменить на станциях Санкт-Петербург и Псков портативные рН-метры на стационарные с электродной парой;
- устранить нарушения РД 52.04.878-2019 и приказа от 18.07.2014 года № 421 на станции Санкт-Петербург.
- станцию Калининград, выполняющих программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым пробоотборником для отдельного отбора проб

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)		

Величина рН определялась на станциях: Невинномысск и Ставрополь – «HANNA» Краснодар – «Piccolo», ИТ-1101, портативными рН-метрами с комбинированным электродом, не рекомендуемыми ввиду малой чувствительности.

На станции Ростов используется дистиллированная вода с показателем ниже допустимого значения, что приводит к нарушению ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6).

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

В 2019 году специалистами УГМС проводились инспекции 8-ти станций, некоторые станции инспектируются 1 раз в квартал или ежемесячно.

Не указана поверка рН-метра на станции Сочи.

Рекомендуется:

- заменить портативные рН-метры на стационарные на станциях Невинномысск, Краснодар, Ставрополь. Оснастить рН-метры электродной парой вместо комбинированного электрода;
- оснастить станцию Шаджатмаз белыми полипропиленовыми ведрами для отбора жидких и твердых проб осадков.

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)		

Подготовлен план мероприятий на 2019 год по устранению недостатков, отмеченных в предыдущем методическом письме.

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

Проведена инспекция сотрудниками ФГБУ «ГГО» станций Норильск, Красноярск, Шумиха, Туруханск.

Станция Норильск, в нарушение РД 52.04.186-89 до августа 2019 года отбирала пробы атмосферных осадков в осадкомер Третьякова. С августа 2019 г. осадки отбираются в полиэтиленовые ведра.

Специалисты УГМС провели инспекции 7-ми станций.

Рекомендуется:

- три станции (Красноярск, Норильск и Шарыпово), выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить запасными ведрами для отдельного отбора проб.

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.

В течение 2019 года силами УГМС была проинспектирована работа всех 8-ми станций.

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

Рекомендуется:

- оснастить рН-метр электродной парой на станциях Вязовые и Казань.

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 прибор, измеряющий рН, «вышел из строя» с июня 2016 г. Отсутствие наблюдений является нарушением Приказа Росгидромета от 18 июля 2014 г. № 421, в декабре 2019 г. прибор был приобретен.

В лаборатории Краснотурьинска (по сведениям из Анкеты) используется дистиллированная вода с показателем рН=4,95, что ниже допустимого значения 5,4 по ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6). В Отчете за 2019 год указано значение рН дистиллированной воды 5,6-5,8.

Пробы 4-х станций отправлялись на химический анализ в лабораторию УГМС «Республики Татарстан», а пробы одной станции Памятная (фоновая станция ГСА ВМО) – в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В 2019 году инспектировалась работа 4-х станций (Губаха, Екатеринбург, Пермь, Челябинск).

Рекомендуется:

- оснастить станцию Челябинск прибором для измерения рН непосредственно на станции, обеспечив оперативность измерений;
- проводить регулярные инспекции всех станций;
- на всех станциях, использующих комбинированные электроды, заменить их на электродную пару;
- наладить работу по измерению рН на станции Нижний Тагил;
- приводить согласованные сведения в Анкетах и в Отчете за год.

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)

Сыоево (Рязань) (х-м)

Тверь (х-м, к-с, э-пр)

Тула (х-м, к-ед)

Ясная Поляна (х-д, к-ед)

Измерение рН в единичных пробах, отобранных на станции Ясная Поляна, проводилось до ноября 2019 г. в течение 2-х суток, что являлось нарушением РД 52.04.878-2019, с ноября измерения проводятся на станции.

На станциях Тула и Тверь используется дистиллированная вода с показателем ниже допустимого значения, что приводит к нарушению ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6).

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 передавались в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2019 году специалистами УГМС проведена инспекция 8 станций.

Рекомендуется:

- на станциях Волово, Тула заменить комбинированный электрод на электродную пару;
- станциям Кострома, Волово, Тула приобрести ведро для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- на станциях Тула и Тверь не использовать дистиллированную воду с показателем рН

ниже допустимого значения 5.4 по ГОСТ 6709-72

- восстановить измерения кислотности на станции Калуга и Мосальск на основании Приказа Росгидромета от 18.07.2014 г. № 421;
- на станции Приокско-Тerrasный БЗ заменить пробоотборники;
- регулярно инспектировать все станции.

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)

В пробах станций Грязи и Воронежский БЗ измерения рН проводятся с интервалом до 2 суток.

На станции **Калач** измерение рН выполняется на карманном рН-метре «**Checker**», не рекомендуемого ввиду малой чувствительности прибора.

На станциях **Брянск, Воронеж, Грязи и Липецк** используют **стеклянную посуду** для хранения проб осадков, что является нарушением РД 52.04.878-2019.

Недельные пробы фоновой станции ГСА ВМО Воронежский БЗ регулярно отсылаются в лабораторию ФГБУ «ГГО» для проведения химического анализа, пробы остальных станций анализируются в КЛМЗОС ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС».

Результаты измерения химического состава осадков передавались в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Специалисты УГМС в 2019 году провели инспекцию трех станций: Брянск, Воронеж, Фатеж.

Рекомендуется:

- **заменить портативный рН-метр на стационарный с электродной парой на станции Калач;**
- **станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных);**
- **заменить стеклянную посуду для хранения проб осадков на полиэтиленовую на станциях Брянск, Воронеж, Грязи и Липецк;**
- **обеспечить станции Воронежский БЗ и Грязи прибором для измерения рН на станции сразу после отбора пробы;**
- **проводить регулярные инспекции всех станций.**

Чукотское УГМС

Наблюдения проводились на **2** станциях.

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

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

Для измерений рН на станции Певек используется И-510, но при малом количестве осадков

используется рН-метр «**Checker**».

Обе станции регулярно инспектировались.

Рекомендуется:

- заменить карманные рН-метры «Checker» на стационарные.

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)

На станции Усть-Мома вместо дистиллированной воды используется кипяченая.

Пробы осадков 7-ти станций регулярно отправлялись на химический анализ в Саянск - лабораторию ФГБУ «Иркутское УГМС». Пробы станции Тикси отправлялись в Санкт-Петербург в лабораторию ФГБУ «ГГО».

Проведены инспекции 2-х станций (Якутск и Тикси).

Рекомендуется:

- регулярно проводить инспекции всех станций;

- принять меры по обеспечению станции Усть-Мома дистиллированной водой.

2 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАБОТ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

2.1 Химический анализ атмосферных осадков

Анализ проб атмосферных осадков в 2019 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 СФМ (Приокско-Террасный БЗ) и ФГБУ «ГГО» выполняют **полный химический анализ** атмосферных осадков по РД 52.04.186-89. Лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС», ФГБУ «Приморское УГМС» и ФГБУ «ГГО» освоили и внедрили РД 52.04.167-2018.

Лаборатории в городах Курск, Уфа, Саянск, Нижний Новгород и **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 (УФА) применяли **ионселективные электроды, не обеспечивающие требуемой чувствительности при измерениях** для анализа проб осадков. В Приложении 5 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.

Лаборатория в Мурманске (ФГБУ «Мурманское УГМС») анализирует **пробы 6-ти станций своего УГМС**, осуществляющих месячный отбор проб, и станции Мурманск, на которой отбираются пробы единичных осадков. В отобранных пробах измеряются все компоненты. Суммарная ошибка химического анализа атмосферных осадков в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория ФГБУ «ГГО» выполняет **химический анализ проб атмосферных осадков с 24-х станций, включая 7 станций ГСА ВМО, поступающих с территории 8 УГМС**. Недельные пробы присылают 6 станций, декадные пробы – 1 станция. С 17-ти станций поступают пробы за месяц. Суммарная ошибка анализа не превышает 5%. Лаборатория участвует в интеркалибрациях по линии ГСА ВМО – 2 раза в год. **Дополнительно** в пробах измеряется содержание **цинка**. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория в Казани (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан») анализирует **пробы 17 станций, в том числе 4-х станции своего УГМС, а также 4-х станций ФГБУ «Приволжское УГМС» и 5-ти станций ФГБУ «Уральское УГМС»**, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков, и выполняет определение химического состава на все компоненты. **В лаборатории освоена методика РД 52.04.167-2018**. Суммарная ошибка химического анализа не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория в Нижнем Новгороде (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС») выполняет **химический анализ месячных проб атмосферных осадков 4-х станций своего УГМС**. Измерение содержания кальция, магния и дополнительно цинка выполняется на атомно-абсорбционном спектрометре в смежной лаборатории. **Не проводится измерение натрия и калия**, поэтому **оценка качества** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по балансу анионов и катионов **не представляется возможным**.

Лаборатория в Курске (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС») выполняет химический анализ на все компоненты в месячных пробах атмосферных осадков **11-ти 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. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория Приокско-Тerrasного БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС») выполняет химический анализ месячных проб атмосферных осадков с **8-ми станций** своего УГМС. Определение катионов проводят в лаборатории **ОМПВ ЦМС ФГБУ «Центральное УГМС»** методом электрофореза на приборе «Капель-105М» по ПНД Ф 14.1:2:4.137-98 (2009) и ПНД Ф 14.1:2:4.138-98 (2010). Суммарная ошибка химического анализа превышала допустимую, поэтому **оценка качества аналитических измерений** химического состава атмосферных осадков оценивается как **неудовлетворительная**.

Лаборатория в Уфе (ФГБУ «Башкирское УГМС»), анализирует пробы **4-х станций** ФГБУ «Башкирское УГМС», отбирающих месячные пробы атмосферных осадков на химический анализ. В лаборатории освоена методика РД 52.04.167-2018. В лаборатории проводится определение всех основных компонентов химического состава. При определении нитратов применяется МИ с ионноселективным электродом, которая не рекомендована для определения нитратов в атмосферных осадках из-за **низкой чувствительности**. Суммарная ошибка химического анализа в основном превышает 20%. В целом, **качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **неудовлетворительное**.

В лаборатории в Саянске (ФГБУ Иркутское УГМС») выполняется химический анализ в пробах атмосферных осадков, поступающих из **8-ми УГМС с 46-ти станций, включая 2 станции ГСА ВМО**. На 4-х станциях осуществляют недельный отбор проб, на 41-ой отбираются месячные пробы. **Дополнительно** проводится определение **фторидов**. Из-за отсутствия А-А спектрометра для определения магния используют методику ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ, 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**. Несмотря на отсутствие необходимого оборудования, суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория во Владивостоке (ФГБУ «Приморское УГМС») анализирует пробы **12 станций, поступающих из 4-х УГМС, включая 1 станцию ГСА ВМО**. Из них 10 станций проводят отбор месячных проб, одна – недельных и одна суточных. В отобранных пробах определяются все основные компоненты. 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 ЕМЕР – 1 раз в год**. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория в Архангельске (ФГБУ «Северное УГМС») выполняет химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на **14-ти станциях** своего УГМС. Ошибка химического анализа ионного состава атмосферных осадков в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

Лаборатория в Южно-Сахалинске (ФГБУ «Сахалинское 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**.

Таблица 1 - Список методов, применяемых в лабораториях при анализе проб атмосферных осадков (2019 г.)

№№ п/п	УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатории	Определяемые компоненты										
		рН	удельная проводимость	сульфаты	хлориды	нитраты	гидрокарбона- ты, кислотность	аммоний	натрий	калий	кальций	магний
1.	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	ФР.1.31.2008.01724			РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	ФР 1.31.2008.01738			РД 52.04.167-2018.	
2.	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.24.367 -95 РД 52.04.186 -89	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.		РД 52.04.167-2018.	
3.	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186 -89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.		РД 52.04.186-89, п.4.5.11	
4.	ФГБУ «Центральное УГМС», Приокско- Тerrasный БЗ	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186 -89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	ПНД Ф 14.1:2:4.138- 98 (2010)		ПНД Ф 14.1:2:4.137- 98 (2009)	
5.	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.333-93			РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.333-93				
6.	ФГБУ «Иркутское УГМС» г. Саянск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186 -89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.			РД 52.24.403 -95, МУ с ТрБ
7.	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС», г. Н.Новгород	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186 -89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	-	-	РД 52.04.186-89, п.4.5.11	

Продолжение таблицы 1

№№ п/п	УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатории	Определяемые компоненты									
		рН	удельная проводимость	сульфаты	хлориды	нитраты	гидрокарбона- ты, кислотность	аммоний	натрий	калий	кальций
8.	ФГБУ «Сахалинское УГМС» г. Южно- Сахалинск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.	-	-
9.	ФГБУ «ГГО», г. Санкт- Петербург	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.333-93			РД 52.04.186- 89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.	РД 52.04.167-2018	
10.	ФГБУ «ЦЧО УГМС», г. Курск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186- 89, п.3.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.	РД, 1979г, общая жест- кость, п. 8.2.11	РД, РД 52.24.403- 95, МУ с ТрБ
11.	ФГБУ «УГМС Республики Татарстан», г. Казань	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.8.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10	РД 52.04.186-89, п.4.5.11	

Примечания – 1. В Таблице 1 приведены данные, полученные из лабораторий с результатами внешнего контроля. В таблице 1 выделены методы, **не рекомендованные** к применению для химического анализа атмосферных осадков (РД 52.04.186-89, ч. II, гл 4).

2. Только лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС», «Башкирское УГМС» и ФГБУ «ГГО» освоили и внедрили РД 52.04.167-2018.

Таблица 2 - Список используемых реактивов и ГСО для химического анализа атмосферных осадков (2019 г.)

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	ФГБУ «ГГО» Санкт-Петербург	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЗО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
pH											
Стандарт-титры для рН-метрии	до 2019 г.	до 2021г.	до 2020г.	до 2018г.	до 2017г.		до 2024г.	до 2021 г.	до 2017г.	до 2021г.	1,65, 9,18 до 2021г.
Калибровочные растворы Нанпа	-		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Удельная электрическая проводимость											
ГСО УЭП 4	до 2020 г.	до 2022г	-	-	-	-	до 2021г.	-	до 2017г.	-	-
ГСО УЭП 5	до 2020 г.						до 2018г		до 2017г.		
Сульфаты											
Барий хлористый	хч, до 2019 г.	-	до 2017г.	до 2021г.	ч. до 2021г	-	до 2021г	до 2021г.	до 2019г.	до 2021г.	до 2021г.
Этиленгликоль	до 2019 г.	-	до 2020г.	до 2018г	ч.д.а до 2020г	-	до 2019г	до 2020г.	-	до 2020г.	-
Глицерин	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017г.	-	до 2021г.
ГСО сульфата	до 2019 г.	до 2021г.	до 2020г.	до 2021г.	-	-	до 2021г	до 2023г.	до 2024г.	до 2021г.	до 2022г.
Хлориды											
ГСО хлорида	до 2019г.	до 2022г	до 2020г.	-	-	до 2020г	до 2021г.	до 2023г.	-	до 2021г.	до 2022г.
Аммоний хлористый				-					до 2018г		

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	ФГБУ «ГГО» Санкт-Петербург	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Хлориды											
Калий хлорид, 0,1 моль/дм ³	-	-	-	до 2018г.	с/г 2020г	-	до 2021г.	-	-	до 2019г.	до 2021г
Кислота азотная	до 2019г.	до 2020г.	до 2020г.	до 2018г.	до 2022г-	-	до 2019г.	-	до 2017г.	до 2020г.	до 2020г.
Натрия хлорид, 0,1 моль/дм ³	-	-	-	до 2018г.	с/г 2018г	-	-	-	-	до 2019г.	-
Спирт этиловый ректификат	ректиф.	-	ГОСТ 5962	до 2024г.	до 2020г		Не огранич.		2012г.	до 2019г.	ГОСТ 18300
Антисептический раствор (95% спирт)	-	-	-	-	-	-	-	до 2023г.	-	-	-
Натрия гидроокись	до 2019г.	-	до 2019г.	до 2018г.	до 2019г	-	до 2019г.	-	до 2018г.	до 2022г.	до 2020г
Бромфеноловый синий	до 2011г.	-	до 2021г.	до 2019г.	до 2021г	-	до 2020г.	-	до 2017г.	до 2022г.	до 2020г
Дифенилкарбазон	до 2010г.	-	до 2009г.	до 2018г.	до 2021г	-	до 2020г.		до 2019г.	до 2022г.	до 2020г
Ртути нитрат	до 2019г.	-	до 2019г.	до 2018г.	до 2020г	-	до 2019г.	-	до 2016г.	до 2019г.	до 2020г
Калия хлорид	-	-	-	-	до 2020г	до 2019	до 2021г	-	до 2017г.	до 2022г.	-
Нитраты											
ГСО на нитраты	до 2019г.	до 2021г	до 2021г.	до 2020г.	-	-	до 2022г.	до 2022г.	до 2022г.	до 2021г.	до 2022г.
Кислота сульфаниловая	до 2019г	-	до 2021г.	до 2021г.	Чда до 2015г	до 2008г	до 2020г.	-	до 2019г.	до 2020г.	-
Кислота уксусная ледяная	до 2018г.	-	до 2020г.	до 2019г.	-	до 2020г	до 2020г.	до 2020г.	до 2017г.	до 2020г.	-

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	ФГБУ «ГГО» Санкт-Петербург	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Нитраты											
1-нафтиламин	до 2010г.	-	до 2020г.	до 2018г.	-	-	до 2020г.	-	до 2018г.	до 2020г.	-
Кадмий	1981г.	-	-		-		до 2016г.	ч	до 2017г.	до 2021г.	б/срока годн.
Кадмий омедненный	-	-	-	ООО НПП «Акватест»	-	-		-	-	-	-
Медь серноокислая (11) 5 водная	до 2020г.	-	-	-	-				до 2019г.	-	до 2021г.
Реактив Грисса	-	-	-	-	-	-	-	до 2022г.	-	-	до 2022г.
Аммоний хлористый	до 2019г.	-	до 2019г.	до 2021г.		до 2015г	до 2021г.	-	до 2019г.	до 2021г.	до 2020г.
Ртуту хлорид (сулема)	до 2018г.	-	Чда до 2011г.	-	-	-	до 2020г.	-	-	до 2019г.	-
Гидрокарбонаты											
ГСО гидрокарбонат	до 2019г.	-	до 2020г.	-	-	-	до 2021г.		-	до 2020г.	до 2021г.
Кислота соляная, 0,1 н	до 2019г.	до 2011г.	-	до 2024г.	-	-	до 2027г.	до 2023г.	до 2019г.	до 2027г.	до 2020г.
Натрия тетраборат 10-ти водный	до 2019г.	-	до 2024г.	до 2019г.	-	до 2020г.	до 2023г.	до 2022г.	до 2019г.	до 2022г.	до 2023г.
Метилловый красный	-	до 2021г.	до 2021г.	до 2021г.	до 2020 г.	до 2020г.	до 2021г.	-	до 2017г.	до 2021г	до 2020г.
Метиленовый голубой	-	до 2021г.	до 2020г.	до 2020г.	до 2020 г.	до 2022г.	до 2021г.	-	до 2017г.	до 2020г.	до 2020г.

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	ФГБУ «ГТО» Санкт-Петербург	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Аммоний											
ГСО ион аммония	до 2019г.	до 2021г.	до 2020г.	до 2018г.	-	-	до 2021г.	до 2021г.	до 2018г.	до 2021г.	до 2022г.
Калий-натрий виннокислый 4-х водный	до 2018г.	до 2022г.	до 2019г.	до 2018г.	до 2020 г.	-	до 2021г.	до 2020г.	до 2019г.	до 2021г.	-
Реактив Несслера	до 2018г.	до 2021г.	до 2022г.	до 2018г.	до 2020 г.	-	до 2021г.	до 2021г.	до 2022г.	до 2021г.	до 2021г.
Катионы											
ГСО на натрий	до 2019г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2019г.	-	-	до 2022г.	до 2021 г.	до 2019г.	до 2022г.	-
ГСО на калий	до 2019г.	до 2024г.	до 2022г.	до 2019г.	-	-	до 2020г.	до 2021г.	до 2018г.	до 2023г.	-
ГСО кальций	до 2019г.	до 2022г.	до 2023г.	до 2021г.	-	-	до 2024г.	до 2023г.	-	до 2022г.	-
ГСО магний	до 2019г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2019г.	-	-	-	до 2018г.	-	до 2021г.	-
Диэтаноламин(бис2окси- этиламин)	-	-	-	-	-	до 2021г	-	-	-	-	-
Цетилтриметиламмония гидроксил	-	-	-	-	-	до 2024г	-	-	-	-	-
Кислота соляная, 38%	До 2019г.	-	до 2020г	до 2019г.	до 2019г.	до 2020г.	до 2019г.	-	до 2019 г.	-.	до 2020г.
Кислота азотная	до 2019г.	до 2020г.	до 2020г.	до 2018г.	до 2022г.	-	до 2019г.	-	до 2017 г.	до 2020г.	до 2020г.
Лантан азотнокислый 6- ти водный	-	до 2021г.	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	ФГБУ «ГО» Санкт-Петербург	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «В-Волжское УГМС» г. Н-Новгород
Кислота серная	до 2019г.	до 2018г.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Эриохром черный ЕТ-00	-	-	-	-	-	-	до 2020 г.	-	до 2017г.	-	-
Аскарит	-	-	-	-	до 2019 г.	-	до 2020 г.	-	-	до 2021г.	-
Трилон Б	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017г.	-	-
Аммиак водный 25%	-	-	-	-	-	-	до 2019 г	-	до 2017г.	-	-
Мурексид	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017г.	-	-
Натрий едкий 98 % -ный в чешуйках	-	-	-	-	-	до 2020г	-	-	до 2018г.	-	-
Стандарт-титр аммоний хлористый, 0,1н	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2015 г.	-	-
Винная кислота	-	-	-	-	до 2024г	до 2024г	-	-	-	-	-
Бензимидазол	-	-	-	-	до 2021г	до 2023г	-	-	-	-	-
18-краун-6	-	-	-	-	до 2021г	до 2022г	-	-	-	-	-

Примечание – В таблице 2 приведены сведения, полученные в результате опроса при проведении ВНЕШНЕГО контроля. Лаборатории, в основном, снабжены реактивами с допустимым сроком годности. **Лаборатории ФГБУ «Центрального» и ФГБУ «Северного» УГМС, по-прежнему, не приводят данные о наличии ГСО.**

2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений за 2019 год

В 2019 году результаты по внутреннему контролю получены из 11 лабораторий, выполняющих регулярный анализ проб атмосферных осадков сети мониторинга ХСО Росгидромета. Обобщения сделаны по данным внутреннего контроля, выполненного в региональных лабораториях в 2019 году. Внутренний контроль проводился по ГСО.

Нижний Новгород (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2019 году представлены для хлоридов, гидрокарбонатов, рН и удельной электрической проводимости, сульфатов, нитратов и аммония. По сульфатам, нитратам и аммонии представлены градуировочные графики,

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные.**

Нет данных по металлам. Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем измеряемым компонентам.

Архангельск (ФГБУ «Северное УГМС»)

Измерение концентраций анионов и катионов в атмосферных осадках (за исключением гидрокарбонатов) выполнено методом капиллярного электрофореза. Электрофореограммы и градуировочные графики не представлены. Нет данных по рН, удельной электропроводности.

Результаты контроля в целом оцениваются как **удовлетворительные.**

Владивосток (ФГБУ «Приморское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2019 г приведены для хлоридов, гидрокарбонатов, сульфатов, нитратов и аммония. По сульфатам, нитратам и аммонии представлены градуировочные графики,

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные**

Нет данных по металлам, рН и удельной электрической проводимости. Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем компонентам.

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.

Представлены **градуировочные графики для аммония, сульфатов, нитратов. Определение кальция, магния, натрия и калия проводится на эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 7200 Duo. Градуировка прибора производится каждый раз перед началом анализа.**

Результаты контроля **удовлетворительные.**

Курск (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»)

Представлены данные по внутреннему статистическому контролю качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков за первое и второе полугодие и градуировочные графики для аммония, сульфатов, нитратов, натрия и калия. Нет результатов измерений удельной электрической проводимости и рН.

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные.**

Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»)

Получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в электронном виде в форме таблиц. Градуировочные графики не представлены.

Результаты контроля в целом **удовлетворительные**.

Приокско-Тerrasный БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС»)

В 2019 г получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений содержания ионов аммония, сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, величины рН и удельной электрической проводимости в атмосферных осадках в виде таблиц оперативного контроля повторяемости, контроля точности и холостых проб. Градуировочные графики приведены.

Результаты контроля по представленным данным **удовлетворительные**.

Нет данных по металлам.

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 **удовлетворительные**.

Южно-Сахалинск (ФГБУ «Сахалинское УГМС»)

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;

Результаты контроля **удовлетворительные**.

Саянск (ФГБУ «Иркутское УГМС»)

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

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.

Нет данных по магнию.

Градуировочные графики представлены по требуемой форме для всех компонентов.

Результаты контроля по представленным данным **удовлетворительные**.

Уфа (ФГБУ «Башкирское УГМС»)

Получены результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по аммоний, гидрокарбонатам, хлоридам, сульфатам, магнию, кальцию, калию и натрию в виде таблиц и градуировочных графиков. **Градуировочные графики для калия построены неверно.** Отсутствуют результаты контроля по нитратам.

Нет данных проведения внутреннего контроля при измерении рН и удельной электрической проводимости.

Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем компонентам.

2.3 Внешний контроль точности результатов измерений

В 2019 году 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.**

Согласно инструкции при получении раствора в лабораториях необходимо было полученную контрольную пробу разбавить в 5 раз. Для этого отобрать 100 см³ в мерную колбу вместимостью 500 см³ и долить до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешать и оставить на 24 часа.

В приготовленном растворе измерить концентрации сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, аммония, натрия, калия, кальция, магния, pH и удельную электрическую проводимость не менее 3-х раз. Величина pH и удельная электрическая проводимость заданы не были, так как конечный результат этих показателей зависит от качества дистиллированной воды. При выполнении измерений состава контрольной пробы в основном использовались МИ из РД 52.04.186-89 и РД 52.04.167-2018.

Результаты измерений контрольной пробы приведены в таблице 5 и на рисунке 2. В таблице жирным шрифтом выделены значения, определенные с погрешностью выше допустимой. 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. Значения pH дистиллированной воды, которая используется в лабораториях УГМС, и шифрованной пробы приведены на рисунке 3а. Величина удельной электрической проводимости дистиллированной воды – на рисунке 3б.

Наиболее благополучно обстоит дело с определением анионов. Более 80% участвующих лабораторий в основном определили заданные концентрации сульфатов, хлоридов и нитратов, а также аммония 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. Девять из двенадцати лабораторий, принимающих участие в контроле, провели определение сульфатов в границах допустимой погрешности. Не справились лаборатории **Приморского УГМС, Сахалинского УГМС (Александровск-Сахалинский) и Башкирского УГМС** (рисунок 2а).

Хлориды. Также девять из двенадцати лабораторий справились с заданием. Измеренное значение концентрации хлоридов **выше** заданного было определено в лаборатории **Центрального УГМС и Александровск-Сахалинска (Сахалинского УГМС), а в Приморском УГМС содержание хлоридов было определено ниже заданного значения** (рисунок 2б).

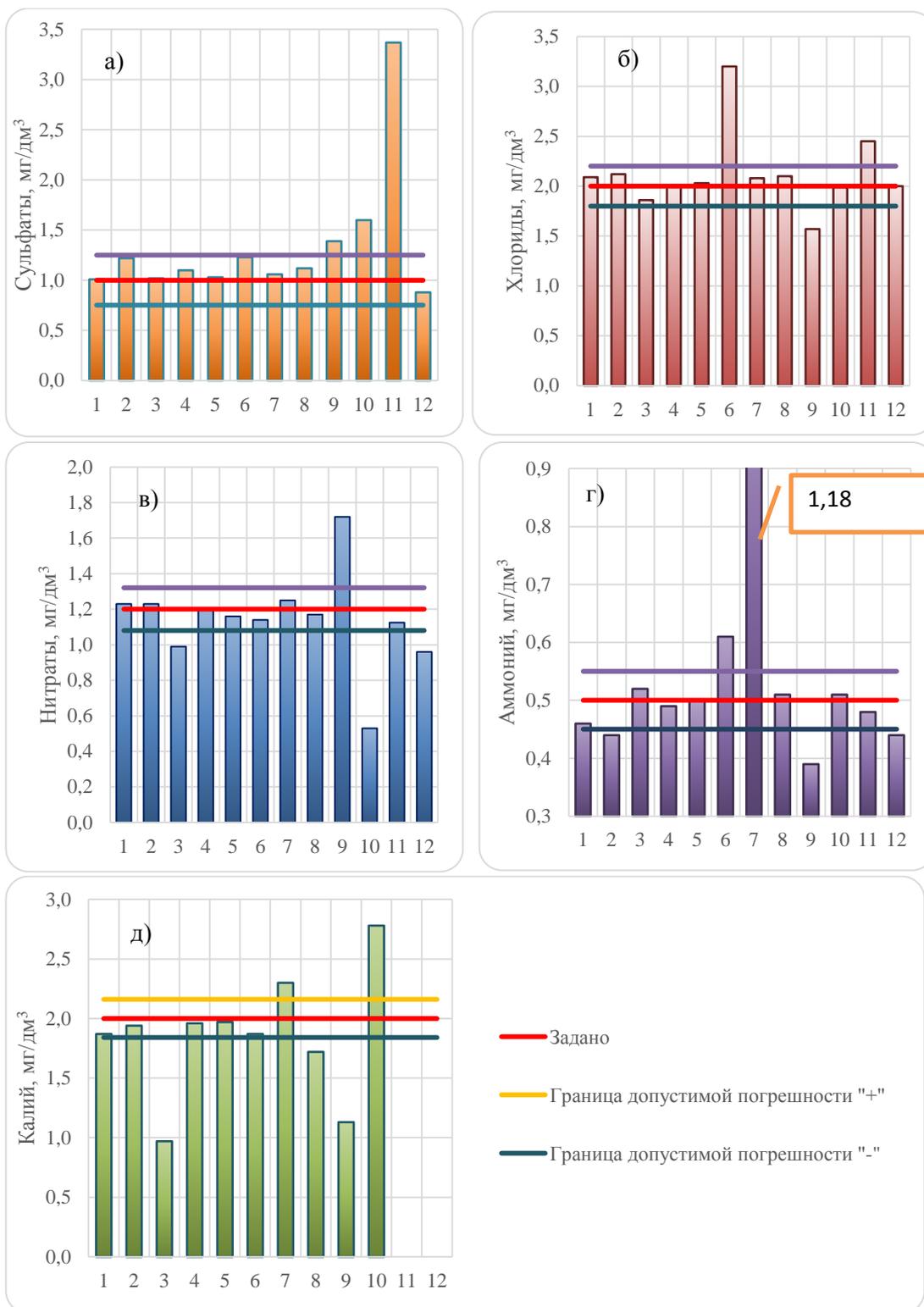


Рисунок 2 – Результаты внешнего контроля 2019 года: а) сульфаты; б) хлориды; в) нитратов; г) аммония; д) калия в лабораториях:

- 1 – ФГБУ «ГГО»; 2 – ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»;
 3 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Южно-Сахалинск); 4 – ФГБУ «Иркутское УГМС»;
 5 – ФГБУ «Мурманское УГМС»; 6 – ФГБУ «Центральное УГМС»;
 7 – ФГБУ «Северное УГМС»; 8 – ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»;
 9 – ФГБУ «Приморское УГМС»; 10 – ФГБУ «Башкирское УГМС»; 11 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Александровск-Сахалинский); 12 – ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС».

Нитраты. Восемь лабораторий определили концентрацию нитратов в границах допустимой погрешности. Результаты измерений нитратов, полученные в лабораториях Сахалинского, Башкирского и Верхне-Волжского УГМС, ниже, а в лаборатории Приморского УГМС в 1,4 раза выше заданного значения (рисунок 2в.).

Аммоний. Определить концентрацию аммония в границах допустимой погрешности смогли только 7 лабораторий: ФГБУ «ГГО», Сахалинского, Иркутского, Мурманского, ЦЧО, Башкирского УГМС и Александровск-Сахалинской (Сахалинского УГМС) (рисунок 2г).

Калий. Определение концентрации калия в контрольном растворе в границах допустимой погрешности смогли определить только 5 из 10-ти лабораторий: ФГБУ «ГГО», УГМС Республики Татарстан, Иркутского, Мурманского и ЦЧО (рисунок 2д).

Кальций, магний и натрий в контрольный раствор не были добавлены. К сожалению, большинство лабораторий определили эти компоненты и самые высокие значения определены в лаборатории Сахалинского УГМС по натрию.

Следует отметить, что в составе стандартных образцов согласно паспорту на ГСО, кроме основного компонента могут присутствовать примеси от 0,08 до 1 %. Поэтому в подготовленном для анализа растворе может присутствовать от 0,03 до 0,05 мг/дм³ соответствующих примесей, которые могут быть определены или не определены в зависимости от порога чувствительности прибора и предела обнаружения. Все, что выше 0,05 мг/дм³, скорее всего, привнесено дополнительно.

Значения в пределах 0,00 – 0,05 мг/дм³ были определены:

- по кальцию — лаборатории Центрального, Республики Татарстан, Северного и Иркутского УГМС;
- по магнию — ФГБУ «ГГО», Центрального, Иркутского, Северного, Республики Татарстан, Мурманского и Приморского УГМС;
- по натрию — лаборатории Иркутского и Центрального УГМС.

Примечание — В ГСО на натрий и калий содержание основного вещества составляет $0,99 \text{ г/дм}^3 \pm 0,01 \text{ г/дм}^3$ - примеси, и соответственно значение калия составляет не $2,0 \text{ мг/дм}^3$, а $1,98 \pm 0,01 \text{ мг/дм}^3$. Поправку вносим, когда строим градуировку уже с учетом, что $1,98 \text{ мг/дм}^3$ равно 2,0. Кроме того, натрий, как основной компонент морских аэрозолей, широко распространен в природе и присутствует практически во всех ГСО, если не является основным компонентом.

Метрологические характеристики

Таблица 4

Номер ГСО	Компонент	Концентрация, мг/дм ³	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при доверительной вероятности P = 0,95, %
ГСО 7474-98	натрий	0,990	± 0,8
ГСО 7473-98	калий	0,990	± 1,0

По данным лабораторий величина рН в дистиллированной воде в основном находилась в пределах 5,5 – 6,1, что соответствует ГОСТ 6702-72 (рисунок 3а).

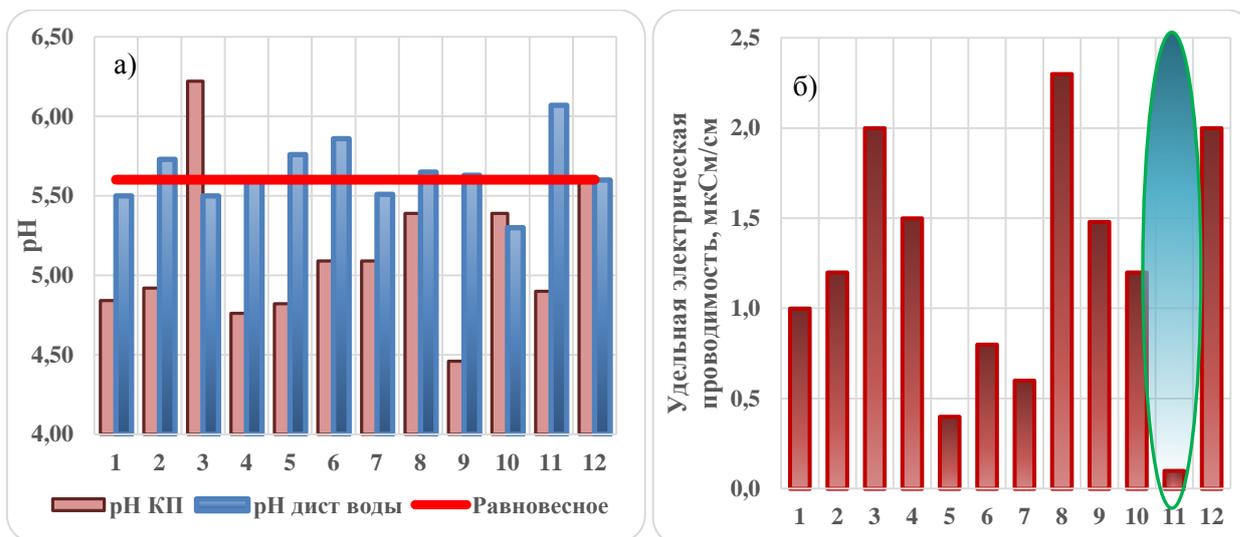


Рисунок 3 – а) Значения рН контрольной пробы и дистиллированной воды; б) удельной электрической проводимости дистиллированной воды в лабораториях Росгидромета:

1 – ФГБУ «ГТО»; 2 – ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»; 3 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Южно-Сахалинск); 4 – ФГБУ «Иркутское УГМС»; 5 – ФГБУ «Мурманское УГМС»; 6 – ФГБУ «Центральное УГМС»; 7 – ФГБУ «Северное УГМС»; 8 – ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»; 9 – ФГБУ «Приморское УГМС»; 10 – ФГБУ «Башкирское УГМС»; 11 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Александровск-Сахалинский); 12 – ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС».

В контрольной пробе по результатам измерений в большинстве лабораторий Росгидромета величина рН в основном ниже или незначительно превышает 5,5. Более высокие значения рН определены в лаборатории Сахалинского УГМС. Полученные результаты показали, что величина рН дистиллированной воды практически не влияет на величину рН контрольной пробы.

Величина удельной электрической проводимости дистиллированной воды в основном соответствует **ГОСТ 6702-72** и не выходила за пределы интервала 0,01– 2,5 мкСм/см (рисунок 3б).

В контрольной пробе измеренное значение удельной электрической проводимости в большинстве лабораторий варьировало от 15 до 25 мкСм/см и в среднем составило 19 мкСм/см. Крайние низкие значения были определены в лабораториях Мурманского и Верхне-Волжского УГМС (около 16 мкСм/см). Значения удельной электрической проводимости в контрольной пробе более 20 мкСм/см были измерены в лабораториях Приморского и Сахалинского УГМС.

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.

Результаты химического анализа контрольной шифрованной пробы, 2019 год

Таблица 5

УГМС, НИУ	Сульфаты	Хлориды	Нитраты	Гидрокарбонаты	Аммоний	Натрий	Калий	Кальций	Магний	Сумма ионов	рН	Удельная электрическая проводимость	Дистиллированная вода	
													рН	Удельная электрическая проводимость
Задано	1,0±0,25	2,0±0,1	1,2±0,12	0,00	0,5±0,05	0,00	2,0±0,16	0,00	0,00	6,70	ед.рН	мкСм/см	ед.рН	мкСм/см
ФГБУ «ГГО» им. А.И. Воейкова,	1,01	2,09	1,23		0,46	0,06	1,77	0,11	0,03	6,78	4,84	19,0	5,5	1,0
УГМС РТ, г. Казань	1,22	2,12	1,23		0,44	0,18	1,94	0,03	0,01	7,17	4,92	18,6	5,73	1
Сахалинское УГМС, г. Южно-Сахалинск	1,02	1,86	0,99	0,5	0,52	1,57	0,97	0,29	0,26	7,98	6,22	24,7	5,50	2,0
Иркутское УГМС, г. Саянск	1,10	2,01	1,20		0,49		1,96	0,00	0,00	6,78	4,76	18,9	5,60	1,5
Мурманское УГМС, г. Мурманск	1,03	2,03	1,16		0,50	0,24	1,97	0,11	0,01	7,05	4,82	16,6	5,76	0,4
Центральное УГМС, СФМ	1,23	3,20	1,14		0,61	0,00	1,87	0,00	0,00		5,09		5,86	0,8
Северное УГМС, г. Архангельск	1,06	2,08	1,25		1,18	0,16	2,30	0,02	0,00	8,05	5,09	18,1	5,51	0,6
УГМС ЦЧО, г. Курск	1,12	2,10	1,17		0,51	0,21	1,72	0,35	0,17	7,35	5,39	17,3	5,65	2,3
Приморское УГМС, г. Владивосток	1,39	1,57	1,72		0,39	0,32	1,13	0,16	0,02	6,70	4,46	25,10	5,63	1
Башкирское УГМС, г. Уфа	1,60	1,99	0,53		0,51	0,55	2,78	0,67	0,08	8,71	5,39	17,7	5,30	1,2
Сахалинское УГМС, г. Александровск-Сахалинский	3,37	2,45	1,13		0,48			0,34			4,90	17,1	6,07	0,1
В-Волжское УГМС, г. Н-Новгород	0,88	2,00	0,96		0,44						5,6	15,6	5,60	2
Среднее	1,34	2,13	1,14	0,50	0,54	0,37	1,84	0,19	0,06	7,40	5,12	18,97	5,64	1,22

2.4 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», 1989г, 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 «ГГО».

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 "А" в строке 1 указать "Сст.р-ров, мг/л";
2. В столбце "В" в строке 1 - "Допт";
3. В столбце "А" записать по порядку концентрации стандартных растворов для построения градуировочного графика, начиная с нулевой точки "0";
4. В столбце "В" записать измеренное значение оптической плотности стандартных растворов среднее из трех измерений для построения градуировочного графика;
5. Выделить "мышкой" столбцы с данными, поставить курсор на "Мастер диаграмм", в появившемся окне выбрать "точечную", затем "готово";
6. 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.
7. В появившемся окошке выбрать строку "добавить линию тренда". Появится новое окошко.
8. В появившемся окне выбрать тип "Линейная".
9. Не закрывая окно, в "Параметрах" поставить галочки — "показывать уравнение на диаграмме" и "поместить на диаграмму величину достоверности аппроксимации (R^2)", затем "ОК". На диаграмме появится уравнение типа " $y=ax + b$ " и величина достоверности аппроксимации " R^2 ". " y " — оптическая плотность, " x " — концентрация компонента мг/л. Отсюда " $x=(y-b)/a$ "
10. Столбец "С" озаглавить №№п/п;
11. Столбец "D" — №№ проб;
12. Столбец "E" — "С, мг/л пробы";
13. Столбец "F" — "Допт, пробы";
14. Поставить курсор на "E"—2;
15. На строке формул " fx ", поставить $= (F2 - b)/a$;

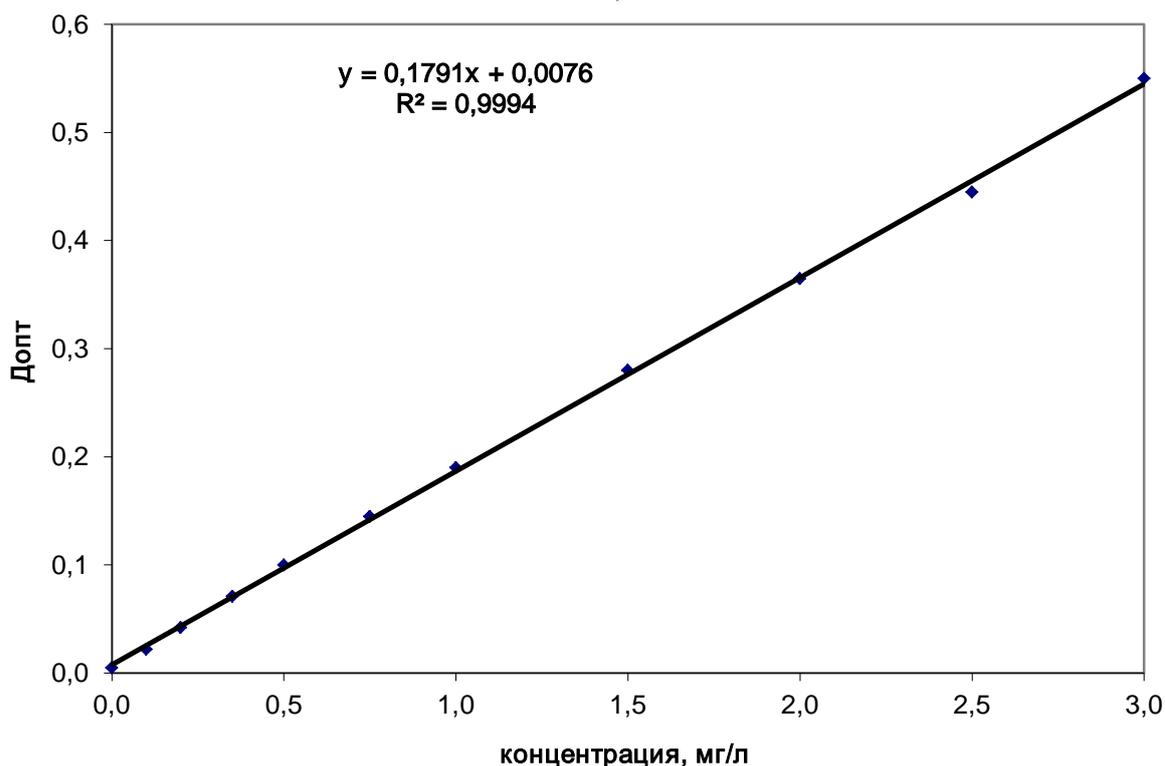
16. Поставить курсор на "Е-2" (при этом в строке формул появится формула), нажать "копировать", выделить нужное количество клеток столбца "Е" и нажать "вставить".

17. При внесении в столбец "F" данных оптической плотности в столбце "Е" будет автоматически отображена концентрация компонента в мг/л.

Таблица 6 - Результаты измерений рабочих стандартных растворов для построения градуировочной характеристики

Сст.р-ров, мг/л	Д _{опт}	Сст.р-ров, мг/л	Д _{опт}
0.00	0.005	1,00	0,190
0.10	0.022	1,50	0,280
0.20	0.042	2,00	0,365
0.35	0.071	2,50	0,445
0.50	0.100	3,00	0,550
0.75	0.145		

Аммоний, мг/л



Дата:

Анализ выполнил(а):

Рисунок 4. Пример построения градуировочного графика по данным таблицы 5.

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. По состоянию на 1 января 2020 года национальная сеть наблюдений за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) осадков, включая станции ГСА ВМО, представлена **221 станцией**.

2. В нескольких УГМС - Верхне-Волжском, Крымском и Приволжском информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, 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. Почти все УГМС проводили инспекции. В течение 2019 года проинспектировано – **107 станций**. В некоторых УГМС инспектируются одни и те же станции, оставляя другие без посещения. Наибольшее внимание инспекциям станций уделялось в УГМС Дальневосточном, Западно-Сибирском, Крымском, Приволжском, Северо-Кавказском, Обь-Иртышском, Республики Татарстан и Центральном.

5. Специалистами ФГБУ «ГГО» в 2019 году проведены инспекции 5 станций: Санкт-Петербург (Северо-Западное УГМС), Красноярск, Норильск, Туруханск и Шумиха (Среднесибирское УГМС). В инспекциях проверено соблюдение требований РД 52.04.878-2019.

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. В **Дальневосточном УГМС**, на станциях **Калач (УГМС ЦЧО)** и **Санкт-Петербург (Северо-Западное УГМС)** работают на **неповеренных приборах**.

На станциях в той или иной степени допускаются отклонения от РД 52.04.878-2019, что приводит к искажению данных о химическом составе и кислотности осадков.

Например:

- на станции **Яйлю (Западно-Сибирское УГМС)** пробу осадков отбирают в стеклянный графин;
- на станциях **Воронеж, Грязи, Липецк и Брянск (УГМС ЦЧО)** используют стеклянную посуду для хранения проб осадков;
- на станции **Никитский Сад (Крымское УГМС)** заменить колбу с маленькой воронкой на полипропиленовое ведро, согласно **РД 52.04.878-2019**.

Кроме того, на многих станциях до сих пор используются для отбора проб кюветы, эмалированные ведра, которые необходимо заменить на оборудование, указанное в РД 52.04.878-2019. Также необходимо все станции, отбирающие пробы на химический состав и кислотность оснастить двумя установками для параллельного отбора.

В части УГМС не улучшилось положение на сети наблюдений за кислотностью атмосферных осадков. Измерения кислотности осадков проводятся с отклонениями от РД 52.04.878-2019, не соблюдаются правила и сроки измерения кислотности атмосферных осадков, что приводит к получению недостоверных результатов: интервал между отбором

пробы (суточной или единичной) и измерением рН превышает одни сутки. Измерения на станции **Омск (Обь-Иртышское УГМС)** проводились **через 30-60 часов**, на станциях **Барнаул и Искитим (Западно-Сибирское УГМС), Ясная Поляна (Центральное УГМС)** допускался интервал до **2-3 дней**, пробы станции **Зима (Иркутское УГМС)** анализировались **2 раза в неделю** после доставки в лабораторию Саянска). На станции **Воронежский БЗ** измерения рН проводились через **1-2 дня**. Использовались **портативные приборы малой чувствительности**, не рекомендованные для измерения рН атмосферных осадков: **Невинномысск и Ставрополь – «Checker» Краснодар – «Piccolo», ИТ-1101 (Северо-Кавказское УГМС), Калач – «Checker» (УГМС ЦЧО), Анадырь – «Checker» (Чукотское УГМС), Псков и Санкт-Петербург (Северо-Западное УГМС)**. За отчетный период химический состав проб атмосферных осадков регулярно анализировался в **11 региональных лабораториях**.

7. Результаты анализа химического состава осадков и кислотность заносят в формы электронных таблиц, разработанные специалистами ФГБУ «ГГО». Заполненные формы пересылают по электронной почте в ФГБУ «ГГО».

8. В 2019 году в 12-ти лабораториях был выполнен **внутренний контроль** качества измерений проб атмосферных осадков и результаты были представлены в ФГБУ «ГГО». Лаборатории ФГБУ «Башкирское УГМС, ФГБУ «ГГО» и ФГБУ «Мурманское УГМС» освоили РД 52.04.167-2018.

9. В 2019 году ФГБУ «ГГО» проводила **внешний контроль** точности результатов измерений. Участвовали 12 сетевых лабораторий Росгидромета, выполняющие измерения химического состав атмосферных осадков. В большинстве лабораторий были получены удовлетворительные результаты по многим компонентам.

10. Не все химические лаборатории имеют возможности обновить парк приборов, приобрести свежие реактивы и средства контроля.

11. Особую озабоченность вызывает оснащение аналитических лабораторий в целом. Особенно это касается лабораторий ФГБУ «Центрально-Черноземное» УГМС (г. Курск), ФГБУ «Центральное» УГМС (Приокско-Тerrasный БЗ), ФГБУ «Иркутское» УГМС (г. Саянск).

12. В течение нескольких лет не улучшается работа лаборатории ФГБУ Башкирское УГМС. Результаты химического анализа текущих проб осадков и измерений контрольных проб остаются неудовлетворительными.

13. 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.

14. ФГБУ «ГГО» в течение 2019 года провело дополнительное анкетирование станций для более полного представления ситуации по программе наблюдений за ХСОиК, но данные, представленные в анкетах, не всегда корректны. В последующие года ФГБУ «ГГО» продолжит выборочное анкетирование станций по форме Анкеты (Приложение 1). Все УГМС представляют ежегодные Обзоры о проделанной работе в соответствии с Приказом Росгидромета от 31.10.2000 г. №156. В некоторых случаях Обзоры не полностью отражают состояние работ. Имеет место искажение данных в Годовом отчете Северо-Западного УГМС. В Обзорах и Анкетах имеются расхождения в приведенных сведениях, что может привести к снижению достоверности сведений о состоянии сети. ХСОиК.

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 и в п. 6 «Выводов». 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 52.04.878-2019 и последующими изменениями к нему; заполнение графы «Количество осадков по (стандартному) осадкомеру» обязательно.

• 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 РД 52.04.878-2019, правильность измерений кислотности (рН), а также проверку условий хранения проб осадков.

• Все пункты наблюдений следует обеспечить РД 52.04.878-2019.

• Станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить двумя пробоотборниками для раздельного отбора проб (+ 2 запасных ведра).

• 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 (стационарными приборами рН-метрами типа АНИОН) и обучить персонал станций правилам измерения величины рН.

• **НЕ ПРИМЕНЯТЬ ПОРТАТИВНЫЕ ПРИБОРЫ в виду их малой чувствительности (см. Приложение 7).**

• Аналитическим лабораториям при определении ХСО использовать методики, указанные в РД 52.04.186-89, 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.**

• Выполнять **внутренний контроль** качества анализов дважды в год согласно рекомендациям Приложения 5 (Методическое письмо «Состояние работ по наблюдению за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков», 2000-2004 гг.).

- При построении градуировочных графиков и калибровке приборов пользоваться ГСО. Градуировочные графики строить с учетом холостой пробы.

- Принять меры по улучшению качества химического анализа проб атмосферных осадков в лаборатории **ФГБУ «Башкирское УГМС»**.

- Региональным лабораториям ежегодно передавать результаты химического анализа в УГМС и ЦГМС, станции которых закреплены за лабораториями.

- В планах повышения квалификации необходимо предусмотреть стажировку специалистов аналитических лабораторий в ФГБУ «ГГО».

- Всем станциям, осуществляющим наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, заполнить Анкету (Приложение 1), заполненную в электронном виде (файл MSWord), отправлять в свое УГМС, и в ФГБУ «ГГО» по электронной почте, дублирование в бумажном виде не требуется.

- УГМС при подготовке 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.) использовать данные Анкет (Приложение 1).

- Годовые отчеты отправлять в ФГБУ «ГГО» по электронной почте (файл MSWord), дублирование в бумажном виде не требуется.

- При подготовке справок, обзоров об экологическом состоянии окружающей среды использовать информацию по данным наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков, учитывая материалы Приложения 8.

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.

АНКЕТА

СВЕДЕНИЯ О СТАНЦИЯХ ПО НАБЛЮДЕНИЯМ ЗА ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ И КИСЛОТНОСТЬЮ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

1. Название станции _____
2. Географические координаты станции, почтовый адрес станции _____
3. Год начала наблюдений по программе ХСОиК _____
4. Дежурство на станции _____
5. ФИО начальника метеостанции _____
6. ФИО ответственного лица за сбор, оформление, хранение и отправку проб атмосферных осадков на химический состав и кислотность. _____
7. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК) единичные, суточные, месячные (нужное подчеркнуть)
8. Наличие на станциях Инструкции по отбору проб, РД 52.04.878-2019 _____
9. Указать количество пробоотборников при отборе проб жидких и твердых осадков для химического анализа и для кислотности (нужное подчеркнуть):
 - 9.1. Один.
 - 9.2. Два параллельно.
10. Указать количество запасных пробоотборников (ведра, кюветы) _____
11. Тип пробоотборников (штатив +емкость) для отбора проб на химический состав или кислотность, их описание, материал, из которого сделаны, цвет _____
12. Закрывается ли пробоотборник крышкой в перерывах между осадками: да, нет (нужное подчеркнуть)
13. При использовании кюветы для отбора проб твердых осадков указать: Наличие ветровой защиты: да, нет (нужное подчеркнуть)
Указать каким образом растаиваются твердые осадки (закрывается кювета или ведро, чем закрывается, имеется ли специальная крышка) _____
14. Сообщить состояние и потребность в обновлении пробоотборных устройств _____
15. Сообщить частоту промывания пробоотборника, используемый состав для промывания (мыло хозяйственное, порошок, сода и т.п.) _____
16. Указать место, где хранятся отобранные пробы до отправки в химическую лабораторию _____
17. Указать место, где хранятся все сборные сосуды (кюветы, воронки, колбы) _____
18. Указать при отборе проб на химический анализ:
 - 18.1. Отправляется вся отобранная проба _____
 - 18.2. Формируется суммарная проба на станции и отправляется аликвота (часть пробы) _____
19. Обеспечена ли станция дистиллированной водой для промывки сборных сосудов, указать рН дистиллированной воды _____
20. Определение рН:
 - 20.1. Тип и марка прибора _____
 - 20.2. Электродная пара _____
 - 20.3. Комбинированный электрод _____
 - 20.4. На станции непосредственно в течение 2-х часов: да, нет (нужное подчеркнуть)

- 20.5. В лаборатории (указать временной интервал после отбора) _____
21. Как хранятся электроды между измерениями (в каком растворе):
- 21.1. Электродная пара _____
- 21.2. Комбинированный электрод _____
22. Определение электропроводности:
- 22.1. Тип и марка прибора _____
- 22.2. Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки всех приборов _____
- 22.3. Проведение инспекций и результаты проверки _____
- 22.4. Регулярность наблюдений (указать, когда не было наблюдений) _____
- 22.5. Причина отсутствия проб (данных) _____
23. Причины повышенного загрязнения проб или крайних значений pH:
- 23.1. Местоположение станции _____
- 23.2. Наличие охранной зоны _____
- 23.3. Открытость станции (удаленность в м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередач, местных источников загрязнения) _____
- 23.4. 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) _____
- 23.5. 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) _____
-
- 23.6. Отопление станции (тип отопления - печное, электрическое, паровое); характеристика используемого топлива - уголь, дрова _____
-

П р и м е ч а н и е – Обязательно сообщать о причинах закрытия станций, кем принято решение, указывать координаты, расположение и наличие загрязняющих объектов для вновь открывающихся станций. Каждая графа обязательна к заполнению.

**Инструкция по отбору проб атмосферных осадков
(Отбор проб при наблюдениях за химическим составом атмосферных осадков
РД 52.04.878-2019 введен в действие Приказом Росгидромета от 20.08.2019 № 398)**

1 Отбор проб

1. При отборе проб должно быть полностью исключено попадание посторонних загрязняющих веществ в АО.

2. В качестве пробоотборника для отбора проб жидких и твердых осадков может использоваться следующее оборудование.

3. Ведро емкостью не менее 5 дм³ с крышкой, изготовленное из химически стойкого белого полиэтилена высокого давления (рисунки 1а и 1б).

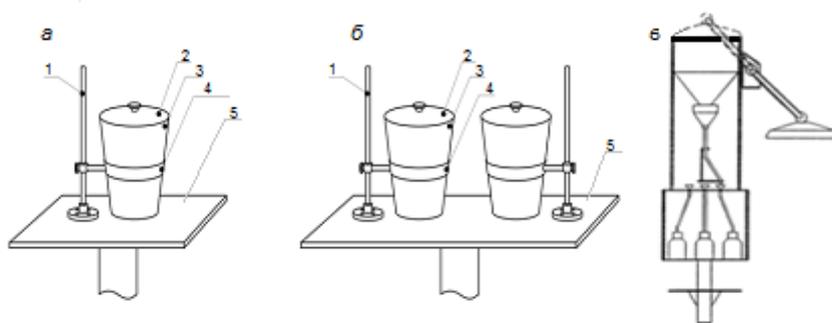


Рисунок 1 – Установки для отбора проб атмосферных осадков

а – установка для отбора суммарных проб атмосферных осадков; б – установка для отбора суммарных и единичных проб; в – автоматический пробоотборник;

1 – штатив; 2 – крышка; 3 – полиэтиленовое ведро; 4 – кольцо держателя; 5 – стол

4. Автоматический пробоотборник, состоящий из воронки и приемного сосуда и снабженный сенсором, который автоматически открывает крышку над приемной поверхностью в начале выпадения АО и закрывает ее после их прекращения (рисунок 1в). При этом сенсор должен срабатывать при интенсивности выпадения АО, превышающей 0,05 мм в час.

5. Пробоотборник для отбора проб АО располагается на метеоплощадке, на столике размером не менее 80x80 см, установленном на расстоянии не менее 3 м от площадки для наблюдений за температурой почвы.

6. Приемная поверхность пробоотборника для отбора проб АО должна быть не ниже 1,5 м от подстилающей поверхности.

7. Если на станции выполняются два вида наблюдений (ХСОиК), необходима установка двух пробоотборников параллельно (рисунок 1б): один из которых используется только при отборе проб АО для последующего химического анализа, а второй – при отборе проб АО для определения рН и удельной электрической проводимости χ на станции.

8. На станции должны быть запасные пробоотборники. Если на станции проводится только один вид наблюдений (ХСО или Кислотность), то должен быть один запасной пробоотборник. В случае двух параллельных видов наблюдений (ХСОиК) необходимо два запасных пробоотборника.

9. Ведро объемом не менее 5 литров, изготовленное из белого полиэтилена с крышкой 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.

10. В период отсутствия осадков пробоотборное устройство 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 можно не закрывать.

11. В конце периода отбора ведро закрывают крышкой и переносят в помещение станции, где переливают пробу в специально подготовленную для этого посуду.

12. Посуда для пробы присылается из лаборатории и используется только для проб атмосферных осадков.

13. 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.

14. 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.**

15. Пробоотборник, используемый 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.

16. 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.

17. Пробу с атмосферными осадками необходимо сопроводить таблицей (Приложение 3), в которой указать номер колбы, время выпадения осадков, характер и вид осадков, количество осадков по стандартному осадкомеру, направление и скорость ветра, температуру воздуха, погоду. Отметить особые явления, если таковые наблюдались в период, предшествующий отбору или во время отбора пробы.

18. Если есть возможность на станции, в пробе сразу после отбора можно измерить значение рН. Значения рН после измерения необходимо занести в таблицу.

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

20. Если в зимний период используют кювету, ее в ветровую защиту. По окончании выпадения твердых осадков, кювету или 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.

21. 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.

22. 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.

23. В помещении, где хранятся пробы осадков, нельзя хранить химические вещества бытового и производственного характера (поваренную соль, растворы аммиака, кислот, оснований и так далее).

Примечания:

• Сведения об измерениях рН представлять только в формате файла Excel, содержащем 12 листов (по числу месяцев в году: один лист – один месяц).

• Необходимо результаты измерений каждого месяца заносить в лист соответствующего месяца последовательно и **ЕЖЕМЕСЯЧНО** пересылать обновленный файл (все 12 листов) **ЭЛЕКТРОННОЙ ПОЧТОЙ**.

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

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 слабонерастворенным 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 слабонерализованных 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 оксидов натрия, кальция, кремния, обладает резко выраженным специфическим средством 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 рН-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 рН-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 рН 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 рН-метра с двумя электродами: измерительным и вспомогательным

Перед первым применением, а также раз в месяц электроды необходимо замачивать в 0,1N 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 рН 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 Концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор так, чтобы измерительный шарик стеклянного электрода был полностью погружен в раствор, а электрод сравнения был установлен немного ниже измерительного электрода. После того, как показания прибора примут установившееся значение, 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. Заливочное отверстие электрода сравнения необходимо закрыть.

Примечание. Следует отметить, что рН должен быть измерен 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 растапливают в закрытом ведре (кювете) 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	$(V_{\text{HCl}}*0.005)$	$V_{\text{буры}}$ мл	$(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$	$(V_{\text{HCl}}*0.005) -$ $(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$ мг-экв/пробе	$(V_{\text{HCl}}*0.005) -$ $(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})*$ 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—1·10 ⁻⁶	0,02	5—7	—
Cl ⁻	1—3·10 ⁻⁵	1,75	1—12	S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻

Электроды с мембраной из ПВХ

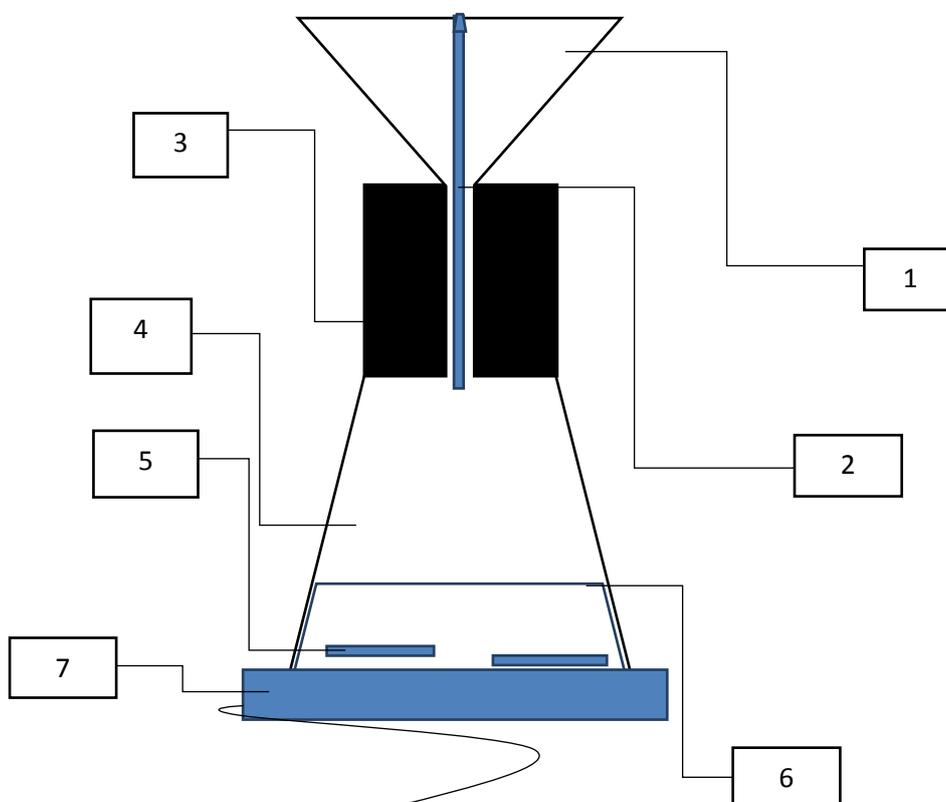
Концентрации, при которых мешающие ионы влияют на определение

Определяемый ион	Диапазон определения моль/л	Нижний предел обнаружения, мг/л	Допустимый диапазон pH	Мешающие ионы
K ⁺	0,1—1·10 ⁻⁵	0,4	1—9	Na ⁺ , NH ⁺ , Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,1—2·10 ⁻⁵	2,3	4,5—10	Na ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺
NO ₃ ⁻	0,2—2·10 ⁻⁵	1,3	1—10	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	0,2—2·10 ⁻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 трубка; 3 — резиновая пробка с отверстием; 4 — стеклянная колба из термостойкого стекла вместимостью 500 см³; 5 — кипелки (капиллярные трубочки); 6 — дистиллированная вода; 7 — электроплитка.



**РЕКОМЕНДАЦИЯ
ПО ИСКЛЮЧЕНИЮ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРТАТИВНЫХ ПРИБОРОВ
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЕЛИЧИНЫ pH
И ПОРТАТИВНЫХ И КАРМАННЫХ КОНДУКТОМЕТРОВ 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 рН соответственно будет равно 5,40-5,60. Принято считать, что именно такое равновесное значение рН 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 рН 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 рН, 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). – П.Ф.Свистов, А.И.Полищук, Н.А.Першина, Труды ГГО, вып. 562, стр.76-94, 2010). Поэтому значения рН, 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 рН.

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 рН 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 табл.1

Таблица 1 – Возможные причины получения недостоверных величин рН
(по методическим материалам и инспекционному контролю)

Причина	Последствия
Использование не рекомендованных пробоотборников	Защелачивание проб (при отборе в стеклянный пробоотборник, осадкомер Третьякова)
Нарушение правил эксплуатации и чистоты пробоотборника – мытье с использованием недопустимых моющих средств (соды, порошка)	
Открытый пробоотборник в периоды отсутствия осадков	Повышенное содержание основных ионов вследствие сухого осаждения аэрозолей приводит к искажению химического состава осадков и, следовательно, недостоверным значениям рН
Хранение проб осадков в помещении, где хранятся химические вещества бытового и производственного характера	

2) Контроль качества аналитических измерений

2.1) применение не рекомендуемых средств измерений

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

2.2) неправильная эксплуатация прибора

Перед началом измерения величины рН необходимо проводить калибровку прибора по буферным точкам. Вследствие того, диапазон изменения рН 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 рН в пробах атмосферных осадков представлены в Приложении 4.

3) Оценка непоказательных значений в исходных рядах наблюдений за кислотностью рН осадков

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

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

Наибольший интерес представляет информация о (об):

1. Изменении величины рН АО за определенный период

В данном случае следует отразить наименьшие и максимально высокие значения рН.

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

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

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

а) Изначально необходимо перевести величину рН в концентрацию ионов водорода ($[\text{H}^+]$) по формуле (1):

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

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

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

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

При расчете в Excel применяется формула – «СРЗНАЧ»

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

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

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

Таблица 2 – 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
pH_{cp}	5,06	4,68

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 (см. рисунок).

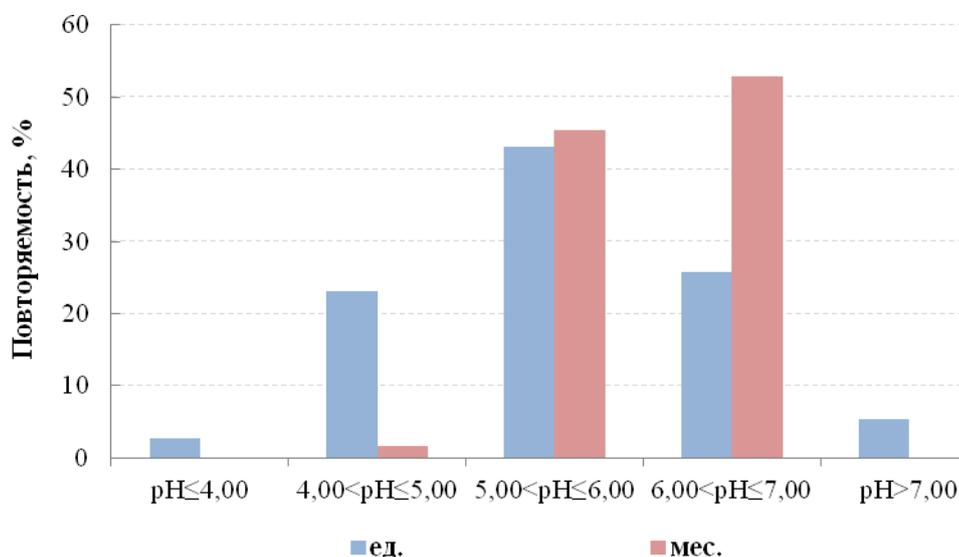


Рисунок – Повторяемость (%) значений pH, рассчитанных по суммарным месячным и единичным пробам осадков на ст. Северодвинск (2006-2015 гг.)

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.