

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 2014 г.**

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2015 г.

Методическое письмо обобщает результаты деятельности сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков Росгидромета за 2014 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 2014 год. Также обобщены данные измерений химического состава атмосферных осадков, сведения по проверке градуировочных графиков для определения в пробах концентраций веществ, материалы анализа результатов внутреннего и внешнего контроля, регулярно проводимых в лабораториях УГМС.

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

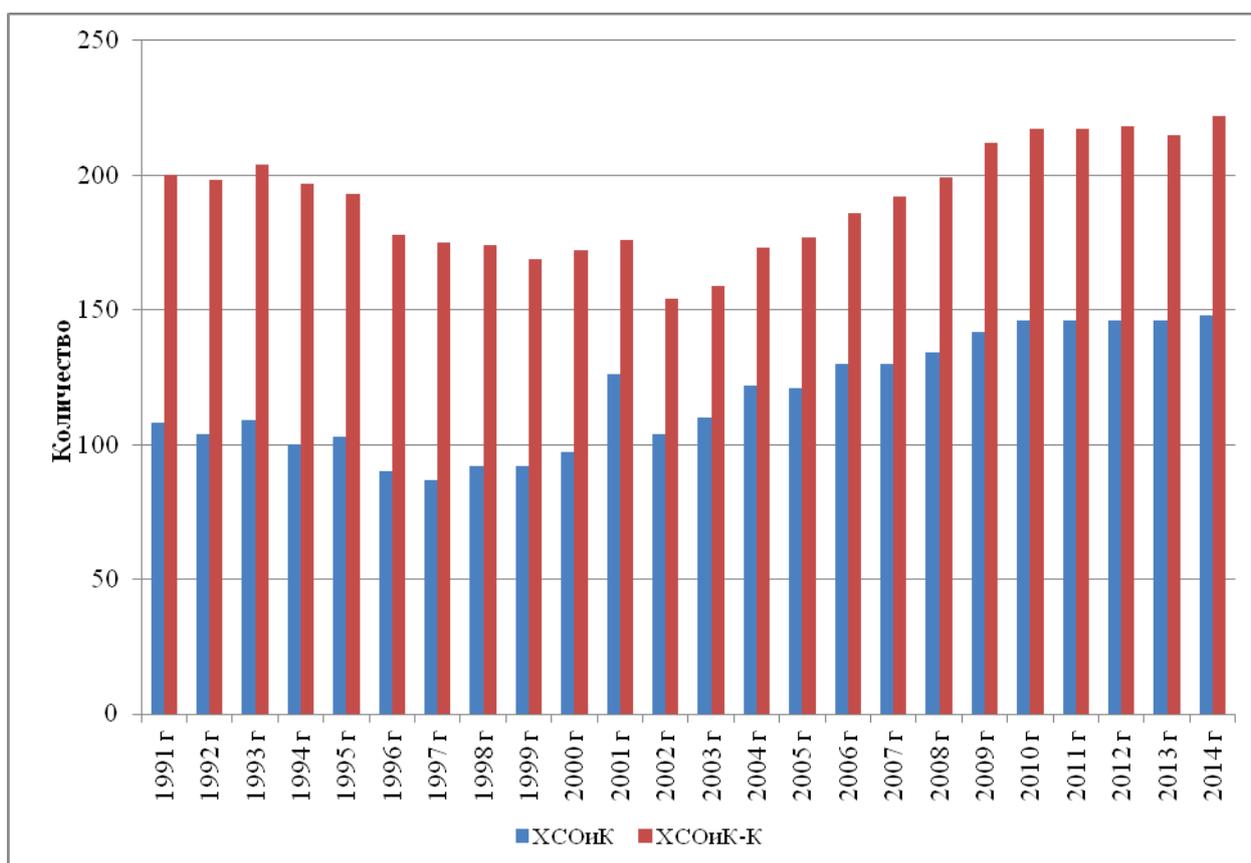
Настоящее методическое письмо подготовлено специалистами ФГБУ «ГГО»: начальником информационно-аналитического центра мониторинга загрязнения атмосферы (ИАЦ ЗА) А. И. Полищук, заместителем начальника информационно-аналитического центра мониторинга загрязнения атмосферы (ИАЦ ЗА) Н. А. Першиной, младшими научными сотрудниками М. Т. Павловой, Е. С. Семенец, метеорологом 1 кат. И. Д. Павловой, техником Т. А. Соколовой.

## Содержание

|  |    |
|--|----|
| Введение.....  | 4  |
| 1 Анализ работы сети станций по наблюдению за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков.....    | 5  |
| 1.1 Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2013 год.....  | 5  |
| 1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков.....   | 5  |
| 1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков.....  | 6  |
| 1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков.....  | 6  |
| 1.2 О работе сети станций мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков в 2013 году..... | 7  |
| 2 Анализ состояния работ в аналитических лабораториях.....   | 18 |
| 2.1 Химический анализ атмосферных осадков.....   | 18 |
| 2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений.....  | 28 |
| 2.3 Внешний контроль точности результатов измерений.....   | 30 |
| 2.4 Рекомендации по построению градуировочных графиков.....  | 35 |
| Выводы и рекомендации.....   | 37 |
| Приложение 1. Перечень вопросов к годовому обзору.....   | 41 |
| Приложение 2. Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.....   | 42 |
| Приложение 3. Основные принципы измерения рН в пробах атмосферных осадков.....                               | 46 |
| Приложение 4. Определение кислотности-щелочности.....  | 49 |
| Приложение 5. Перечень ионселективных электродов.....  | 50 |
| Приложение 6. Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков.....                   | 51 |
| Приложение 7. Рекомендация по применению портативных приборов.....   | 52 |
| Приложение 8. Рекомендации по использованию данных о кислотности атмосферных осадков.....                    | 53 |

## ВВЕДЕНИЕ

Регулярные наблюдения за химическим составом (ХСО) и кислотностью (К) атмосферных осадков на территории РФ были организованы в конце 50-х гг. **В 2014 году наблюдения за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков проводились на 222 станциях.** Из них на 73-х станциях — за химическим составом и кислотностью; на 74-х — только за кислотностью; и на 75-ти — только за химическим составом. На рисунке 1 приведена диаграмма развития сети с 1991 года по 2014 г.



*Рисунок 1. Развитие сети наблюдений за кислотностью и химическим составом осадков, 1991—2014 гг.*

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

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

Первая фаза — сбор проб осадков (твердых и жидких) в специальное пробоотборное устройство. Количество осадков записывается по показаниям национального осадкоборника. Пробы до отправки в лабораторию сохраняются на станции в охлажденном 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 региональную лабораторию. В системе Росгидромета 2009-2014 годах действовало 12 региональных лабораторий. В этих 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 сети для Глобальной службы атмосферы (ГСА) ВМО.

С целью обеспечения качества химического анализа во всех лабораториях периодически выполняется внутренний контроль. Ежегодно ФГБУ «ГГО» проводит и внешний контроль лабораторных измерений путем рассылки образца контроля. Помимо этого три лаборатории из 12-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 и РД 52.18.595-96.

Данные о химическом составе атмосферных осадков публикуются в регулярных изданиях и на сайте Росгидромета. 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. Обзоры публикуются на сайте Росгидромета [www.meteorf.ru](http://www.meteorf.ru). На основе анализа многолетних данных наблюдений подготавливаются научные публикации.

Во многих УГМС информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, подготовке справок и обзоров.

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

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

### **1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2014 год**

#### **1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков**

В УГМС Забайкальском, Камчатском, Обь-Иртышском, Северном, Республики Татарстан, Центральном, ЦЧО и Якутском в 2014 году изменений в структуре сети отбора проб атмосферных осадков для химического анализа не произошло.

В 2014 г в систему Росгидромета были включены 7 станций ФГБУ «Крымское УГМС»: Ишунь, Карадаг, Нижнегорский, Никитский Сад, Опасное (Керчь), Симферополь, и Ялта.

Недельный отбор в 2014 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 и на Приморской. Декадные пробы отбирались на станции Ясная Поляна.

Недельный отбор проводился на 8-ми из 9-ти действующих российских станциях ГСА ВМО: Воронежский БЗ, Кавказский БЗ, Памятная, Приокско-Террасный БЗ, Сихотэ-Алинский БЗ, Туруханск, Усть-Вымь, Шаджатмаз.

На остальных станциях осуществлялся месячный отбор проб.

**К концу 2014 года наблюдения за химическим составом осадков выполнялись на 148 станциях.**

### **1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков**

В течение 2014 года с целью уточнения ситуации с сетью наблюдений за кислотностью атмосферных осадков специалистами ФГБУ «ГГО» был продолжен анализ полученных со станций материалов.

В последние годы практически на всех станциях определение величины рН на станциях проводилось с применением специальных приборов (рН-метров) в единичных или суточных пробах атмосферных осадков. Рекомендован метод измерения величины рН, приведенный в РД 52.04.186-89 (п.4.5.2, ч. II) с двух электродной системой — измерительным и проточным электродами. Применение появившихся новых приборов возможно, если они имеют аналогичные характеристики.

В целом, практически во всех УГМС была проведена значительная работа по оснащению сети наблюдений за кислотностью осадков современными надежными приборами для измерения величины рН. К настоящему времени лишь небольшая часть станций еще применяют некачественные способы определения величины рН. На станциях Воронеж, Калач (ФГБУ «УГМС ЦЧО»), Романовка (ФГБУ «Забайкальское УГМС»), Анадырь и Певек (ФГБУ «Чукотское УГМС») для определения рН использовали портативный прибор «Checker». Станции Никель (ФГБУ «Мурманское УГМС»), все станции ФГБУ «Сахалинское УГМС» и станции Псков и Санкт-Петербург (ФГБУ «Северо-Западное УГМС») величину рН измеряли на портативных приборах типа HANNA. На станции Сусуман (ФГБУ «Колымское УГМС») использовалась гидрохимическая шкала.

Не все имеющиеся результаты определения рН, полученные на сети кислотности осадков, могут быть рекомендованы к использованию. Сомнительными оказались сведения с практически повторяющимися одними и теми же значениями рН. В основном это обнаруживается в данных тех станций, которые для измерения кислотности использовали рН-метры типа «Checker» или «Piccolo». Браковались случаи с грубыми нарушениями при отборе проб осадков, на которые было указано ранее в Методических письмах, выпускаемых ФГБУ «ГГО».

**К концу 2014 года наблюдения за кислотностью атмосферных осадков выполнялись на 147 станциях**

### **1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков**

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

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

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

Проводится измерение количества осадков за время выпадения.

Результаты метеорологических наблюдений и измеренные значения рН вносятся в таблицы ТрН.

В связи с пересмотром ГОСТ 17.1.5.05 и Главы 2 Части II РД 52.04.186-89 предлагается освоить форму записи данных наблюдений, единую при отборе проб осадков на химический анализ и для определения рН, приведенную в Приложении настоящего письма.

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

Все УГМС выполнили работы по подготовке и представлению в «ФГБУ «ГГО» материала «Обзора оперативно-производственной деятельности сети мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков». Однако со стороны ряда УГМС нарушаются сроки представления Обзоров, определенные Приказом № 156 от 30.10.2000. В материалах некоторых УГМС не всегда полностью отражено действительное состояние сети ХСОиК, что выясняется при проведении инспекций со стороны ФГБУ «ГГО».

При подготовке Обзора за год не все УГМС отвечают на вопросы, предложенные в макете 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 изменения, способствующие более полному представлению материала в Обзор.

В целом, по сравнению 2013 годом, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В ряде УГМС и ЦГМС (ЦМС) выполнены Планы мероприятий по устранению недочетов, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы. На многих станциях заменены пробоотборные устройства на более удобные, также заменены приборы для измерения рН, рекомендуемые в предыдущих Методических письмах. Тем не менее, на сети еще сохранились отклонения от правил проведения работ, особенно касающиеся отбора проб атмосферных осадков, их хранения и измерения рН.

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

### **Башкирское УГМС**

Наблюдения проводились на 5 станциях:

|               |              |                    |
|---------------|--------------|--------------------|
| Зилаир (х, к) | Туймазы (к)  | Стерлитамак (х, к) |
| Уфа (к)       | Чишмы (х, к) |                    |

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

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

Специалисты УГМС выполнили инспекцию 3-х станций. Специалисты ФГБУ «ГГО» провели инспекцию работ лаборатории и 2-х станций.

В УГМС проведены мероприятия по устранению недочетов, перечисленных в предыдущих Методических письмах, но не приняты меры, рекомендованные в ходе инспекции ФГБУ «ГГО».

**Рекомендуется:**

- обеспечить станции дистиллированной водой в соответствии с ГОСТ 6709-72;
- проводить инспекции всех станций.

### *Верхне-Волжское УГМС*

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Верхошижемье (х)      Морки (х)      Нижний Новгород (х, к)      Саранск (х)

В Обзоре не приведены сведения об измерениях величины рН в суточных пробах станции Нижний Новгород, данные которых поступают в ФГБУ «ГГО» Присылаемые таблицы по кислотности содержат только значения рН, но отсутствуют: число дней с осадками, сумма осадков и рН и метеоданные. Осадки сливаются за несколько дней, что является грубым нарушением требований РД 52.04.186-89.

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

В Обзоре не приводятся сведения о значении рН дистиллированной воды, используемой на станциях для ополаскивания пробоотборника и сборных сосудов.

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

Результаты анализа проб осадков направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой, однако с большой задержкой, что является нарушением Приказа Росгидромета № 156 от 30.10.2000 г.

В течение 2014 г. инспектирование работ станций не проводилось.

#### **Рекомендуется:**

- регулярно инспектировать работу станций по отбору проб атмосферных осадков;
- принять меры к оснащению ЛФХМ ЦМС пламенным фотометром с целью выполнения полной программы измерений ХСО;
- соблюдать правила отбора проб и измерения рН в суточных пробах и заполнения сопроводительной документации;
- в Обзоре указывать для всех станций значение рН дистиллированной воды, используемой на станциях отбора проб;
- обеспечить ежемесячную передачу результатов анализа проб осадков в соответствии с Приказом Росгидромета № 156 от 30.10.2000 г.

### *Дальневосточное УГМС*

Наблюдения проводились на 18 станциях.

|               |                          |                      |
|---------------|--------------------------|----------------------|
| Аян (х)       | Бикин (к)                | Биробиджан (к)       |
| Бичевая (х)   | Благовещенск (к)         | Вяземская (к)        |
| Зея (к)       | Комсомольск-на-Амуре (к) | Константиновка (х)   |
| Ленинское (к) | Николаевск-на-Амуре (к)  | Советская гавань (к) |
| Сутур (х, к)  | Тында (к)                | Хабаровск (к)        |
| Хор (к)       | Чегдомын (к)             | Троицкое (к)         |

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

В УГМС в последние годы проведены работы по оснащению станций приборами для измерения рН. На станциях Советская Гавань и Бикин иономеры «Checker» заменены на рН-метры 150 МИ.

В Обзоре сообщается, что градуировка рН-метров проводится ежеквартально по стандарт-титрам, но не приведена дата поверки приборов.

Проведены инспекции 4-х станций.

**Рекомендуется:**

- **сообщать в Обзоре дату поверки приборов для измерения рН.**

***Забайкальское УГМС***

Наблюдения проводились на 8 станциях.

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

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

На станции Романовка после того как прибор АНИОН 410А вышел из строя в июле, измерения рН выполнялись на рН-метре «Checker», не рекомендуемом для выполнения измерений в атмосферных осадках.

В 2014 году инспекции станций не проводилось.

**Рекомендуется**

- **проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков;**
- **не использовать рН-метр «Checker» для измерений рН в осадках.**

***Западно-Сибирское УГМС***

Наблюдения проводились на 18 станциях.

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

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

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

В Обзоре указана дата поверки рН метров только на одной станции — Новокузнецк (Спиченково), для остальных станций сведений о поверке рН-метров не приведено.

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

Инспекции проводились на 11-ти станциях.

**Рекомендуется:**

- **измерения рН на станциях Барнаул, Бийск, Искитим, Томск проводить непосредственно на месте отбора проб осадков для чего необходимо приобрести для этих станций рН-метры;**
- **приводить в Обзоре сведения о дате поверки рН-метров.**

## *Иркутское УГМС*

Наблюдения проводились на 11 станциях.

|                  |                |                        |
|------------------|----------------|------------------------|
| Байкальск (х, к) | Братск (х, к)  | Большое Голоустное (х) |
| Зима (к)         | Иркутск (х, к) | Исток Ангары (х)       |
| Преображенка (х) | Саянск (х, к)  | Хужир (х)              |
| Хамар-Дабан (х)  | Черемхово (х)  |                        |

Обзор подготовлен в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

На станции Большое Голоустное для отбора проб твердых осадков используется кювета без ветровой защиты.

С сентября 2008 года на станции Зима ведется отбор суточных проб для определения кислотности атмосферных осадков, но измерения рН выполняются в Саянской лаборатории только по мере поступления этих проб.

Пробы станции Зима отправляются в Саянскую лабораторию «по графику дежурной машины» и «по мер поступления в лабораторию» в них измеряется рН.

Наблюдения за ХСО на станции Максимово не проводятся с середины 2003 года. С апреля 2003 года прекращен отбор проб осадков на фоновой станции Баргузинский БЗ, включенной в список станций ГСА ВМО. Обе станции рассматриваются УГМС как труднодоступные и не обеспеченные регулярной почтовой связью для пересылки проб.

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

В 2014 году специалистами ФГБУ «Иркутское УГМС» выполнена инспекция работ по отбору проб осадков на одной станции - Хамар-Дабан.

### **Рекомендуется:**

- **принять меры для восстановления отбора проб атмосферных осадков на станции ГСА ВМО Баргузинский БЗ с последующей отсылкой проб в Саянскую КЛМС;**
- **для станции Большое Голоустное изготовить ветровую защиту для отбора проб твердых осадков;**
- **обеспечить станцию Зима, прибором и измерять рН непосредственно на станции;**
- **регулярно проводить инспектирование работ станций по отбору проб и измерению рН.**

## *Камчатское УГМС*

Наблюдения проводились на 1-ой станции.

Петропавловск-Камчатский (х, к).

Осадки и твердые и жидкие собираются в кюветы из пищевой пластмассы, используется ветровая защита. Пробы отправляются в химическую лабораторию ФГБУ «Приморское УГМС».

УГМС не проводило инспекцию станции.

### **Рекомендуется:**

- **проводить инспекцию станции, выполняющей отбор проб осадков.**

### ***Колымское УГМС***

Наблюдения проводились на 4 станциях.

|             |                    |
|-------------|--------------------|
| Магадан (к) | Палатка (х, к)     |
| Сусуман (к) | Усть-Среднекан (к) |

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

Измерение рН оперативно выполняется на 3-х станциях, станция Магадан передает пробы в лабораторию, где измеряется рН в течение суток, за исключением выходных дней. Станции Палатка и Среднекан оснащены новыми приборами рН-метр ИТ-1011. На станции Сусуман измерения рН выполнялись с применением колориметрического метода (по шкале ГМ-58), не пригодного для определения рН осадков.

Выполнена инспекция одной станции - Магадан.

#### **Рекомендуется:**

- **оснастить станцию Сусуман прибором для измерения рН;**
- **регулярно проводить инспекции станций, выполняющих отбор проб осадков.**

### ***Крымское УГМС***

Наблюдения проводились на 7-ми станциях

|                     |                     |                     |          |
|---------------------|---------------------|---------------------|----------|
| Ишунь (к)           | Карадаг (х,к)       | Нижегородский (х,к) |          |
| Никитский Сад (х,к) | Опасное (Керчь) (к) | Симферополь (к)     | Ялта (к) |

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

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

### ***Мурманское УГМС***

Наблюдения проводились на 12 станциях.

|                |                 |                    |
|----------------|-----------------|--------------------|
| Апатиты (к)    | Баренцбург (к)  | Зареченск (х, к)   |
| Кандалакша (к) | Кола (к)        | Красношелье (х, к) |
| Мончегорск (к) | Мурманск (х, к) | Никель (х, к)      |
| Падун (х, к)   | Перевал (к)     | Янискоски (х, к)   |

В Обзоре ошибочно сообщается о прекращении наблюдений за кислотностью на станции Янискоски с июня 2011 года, но станция включена в список станций, измеряющих кислотность в 2013 и 2014 гг., данные регулярно передавались в ФГБУ «ГГО».

На станции Никель рН измеряется прибором HANNA H19124, не рекомендуемом для измерения в атмосферных осадках.

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 2014 проинспектированы 2 станции.

#### **Рекомендуется:**

- **заменить прибор для измерения рН на станции Никель;**
- **при составлении Обзора внимательно подготавливать информацию.**

### ***Обь-Иртышское УГМС***

Наблюдения проводились на 6 станциях.

|                       |              |               |
|-----------------------|--------------|---------------|
| Омск (х, к)           | Салехард (к) | Тюмень (х, к) |
| Ханты-Мансийск (х, к) | Уренгой (х)  | Шаим (х)      |

В Обзоре указано измерение рН на станции Тюмень, но в ФГБУ «ГГО» эти данные поступали с большим опозданием.

Пробы, отобранные на станции Омск в пятницу и субботу, анализируются в лаборатории через **36—60 часов**.

Пробы 5-ти станций регулярно отправляются на химический анализ в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

Проведена инспекция всех 6-ти станций.

**Рекомендуется:**

**- Оснастить станцию в Омске прибором для измерения рН сразу после отбора проб.**

### ***Приволжское УГМС***

Наблюдения проводились на 9 станциях.

|              |                 |               |
|--------------|-----------------|---------------|
| Кувандык (к) | Оренбург (х, к) | Орск (к)      |
| Пенза (х, к) | Саратов (х, к)  | Самара (к)    |
| Сызрань (к)  | Тольятти (х, к) | Ульяновск (к) |

УГМС уделяется большое внимание к осуществлению деятельности сети ХСОиК. Все лаборатории ежемесячно заполняют электронные таблицы по кислотности осадков и отправляют в ФГБУ «ГГО» по электронной почте.

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

В течение 2014 г. проведены инспекции всех станций.

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

### ***Приморское УГМС***

Наблюдения проводились на 6 станциях.

|                        |                   |                |
|------------------------|-------------------|----------------|
| Партизанск (х)         | Сад-город (х, к)  | Халкидон (х)   |
| Сихотэ-Алинский БЗ (х) | Тимирязевский (х) | Приморская (х) |

На станции Приморская, по программе EANET отбираются пробы единичных осадков. Твердые осадки собираются в эмалированное ведро, но не указано наличие крышки для закрывания его при отсутствии осадков.

В Обзоре указано измерение рН на станции Партизанск, результаты которых не поступают в ФГБУ «ГГО», но нет сообщения об измерениях рН на станции Сад-город, передаваемых в ФГБУ «ГГО».

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

Проводились инспекции станций Приморская и Сад-Город.

**Рекомендуется:**

- проводить регулярные инспекции всех станций;**
- при составлении Обзора внимательно подготавливать информацию.**

## *Сахалинское УГМС*

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Александровск (х, к)

Поронайск (х, к)

Южно-Сахалинск (х, к)

Оха (к)

Для измерения рН используются карманные рН-метры HANNA, не рекомендуемые для измерения в пробах осадков из-за их малой чувствительности.

С 2009 года пробы осадков всех 4-х станций анализировались в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС». С конца 2013 года в пробах станции Оха не измеряется химический состав. Результаты анализа направляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Не приведены сведения об инспекциях, проведенных в 2014 году.

### **Рекомендуется:**

**- заменить карманные рН-метры HANNA, не рекомендуемые для измерения величины рН в осадках;**

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

## *Северное УГМС*

Наблюдения проводились на 16 станциях.

Амдерма (к)

Архангельск (х, к)

Белозерск (х)

Б. Брусовица (х)

Вологда (х, к)

Диксон (х)

Нарьян-Мар (х)

Сура (х)

Мудьюг (х)

Сыктывкар (х, к)

Онега (х)

Череповец (х, к)

Северодвинск (х, к)

Троицко-Печорск (х)

Усть-Вымь (х)

Ухта (х, к)

В УГМС предприняты большие усилия по устранению отмеченных ранее недостатков в работах станций по наблюдению за ХСОиК, оснащению станций пробоотборными устройствами и проверке приборов, используемых на станциях для измерения величины рН. На станции Онега для отбора проб жидких осадков устройство имеет диаметр 19 см, что недостаточно для полного сбора выпадений.

Пробы, отобранные на станции Череповец, отсылаются в лабораторию, где **рН** измеряется **через 12—48 часов**.

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

В 2014 году проинспектирована работа станции Архангельск.

### **Рекомендуется:**

**- проводить регулярные инспекции всех станций, в том числе фоновой станции Усть-Вымь (ГСА ВМО);**

**- оснастить станцию Череповец прибором для измерения величины рН на станции;**

**- на станции Онега использовать для сбора осадков ведро с диаметром 25,5 см, также как и для твердых осадков.**

### *Северо-Западное УГМС*

Наблюдения проводились на 11 станциях.

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

На станциях Санкт-Петербург, Псков рН измеряется на портативных рН-метрах HANNA, не рекомендуемых для измерения в пробах осадков из-за малой чувствительности

Нет сообщения о датах поверки приборов для измерения рН, нечетко указан временной интервал оперативности измерения рН на станциях.

На станции Новгород используется дистиллированная вода с рН=6,8, что не соответствует требованиями ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6).

Химический состав осадков в пробах 9-ти станций анализировался в лаборатории ФГБУ «ГГО».

Специалисты УГМС провели инспекции 3-х станций.

В 2014 году специалисты ФГБУ «ГГО» провели инспекции станций Калевала, Петрозаводск, Санкт-Петербург.

#### **Рекомендуется:**

- в **Обзоре сообщать рН дистиллированной воды для всех станций, измеряющих величину рН в осадках;**
- **в Обзоре сообщать о датах поверки приборов для измерения рН;**
- **обеспечить станцию Новгород дистиллированной водой с рН соответствующей требованиям ГОСТ 6709-72;**
- **указывать временной интервал оперативности измерения рН;**
- **проводить регулярные инспекции всех станций.**

### *Северо-Кавказское УГМС*

Наблюдения проводились на 14 станциях.

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

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

**Величина рН** в пробах станции **Досанг** определяется через **1—5 дней** после доставки проб в лаборатории.

На станциях Ставрополь, Невинномысск, Махачкала пробы твердых осадков отбираются в белые полиэтиленовые ведра, а жидкие осадки – в воронки и колбы с небольшим диаметром принимающей поверхности.

На станциях Волгоград, Краснодар, Ставрополь, Цимлянск величина рН определяется рН-метрах «Checker», «HANNA», «Piscolo», не рекомендуемых ввиду малой чувствительности приборов.

В Обзоре сообщается, что станция Шаджатмаз не обеспечена дистиллированной водой, но ФГБУ «ГГО» регулярно высылают на станцию дистиллированную воду. Не заменены устройства для отбора проб осадков, как это было предусмотрено планом мероприятий от УГМС после инспекции ФГБУ «ГГО» в 2013 году

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

В 2014 году специалистами УГМС проводились инспекции 1 раз в квартал на станциях Волгоград, Ставрополь, Невинномысск, Цимлянск, и 1 раз в месяц на станции Махачкала.

В целом за год проведено по несколько инспекций на 6 станциях.

**Рекомендуется:**

- обеспечить станцию Досанг прибором для измерения величины рН непосредственно на станции;
- заменить рН-метры на станции Волгоград, Краснодар, Ставрополь, Цимлянск;
- заменить пробоотборные устройства на станции Шаджатмаз;
- при составлении Обзора внимательно подготавливать информацию;
- регулярно проводить инспекции всех станций.

### *Среднесибирское УГМС*

Наблюдения проводились на 13 станциях.

|                 |               |                   |
|-----------------|---------------|-------------------|
| Ачинск (к)      | Балахта (х)   | Байкит (х)        |
| Ермаковское (х) | Енисейск (к)  | Красноярск (х, к) |
| Кызыл (к)       | Назарово (к)  | Норильск (х, к)   |
| Туруханск (х)   | Хакасский (к) | Шарыпово (х, к)   |
| Шумиха (к)      |               |                   |

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

Приобретены приборы АНИОН 4100 в июне 2014 года на станциях Енисейск, Шумиха и Шарыпово.

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

В 2013 году проинспектированы 3 станции.

**Рекомендуется:**

- регулярно инспектировать станции, выполняющие отбор проб осадков.

### *УГМС Республики Татарстан*

Наблюдения проводились на 8 станциях.

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

При подготовке Обзора в разделе для станции — первой по списку заполнены все графы, для остальных станций в строках графы помечены, как повторы первой строки, хотя программа работ отличается, в том числе и по измерениям величины рН.

Не указаны приборы для измерения рН на станциях Казань и Вязовые, а также даты поверки рН-метров.

Не приведено значение рН дистиллированной воды, используемой на станциях.

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

Все станции проинспектированы в 2014 г.

**Рекомендуется:**

- для каждой станции сообщать в Обзоре рН дистиллированной воды;
- указывать тип прибора для измерения рН и его поверку на станциях Вязовые и Казань.
- при составлении Обзора внимательно подготавливать информацию.

## **Уральское УГМС**

Наблюдения проводились на 13 станциях.

|                       |                      |                  |
|-----------------------|----------------------|------------------|
| В. Дуброво (х)        | Губаха (к)           | Екатеринбург (к) |
| Каменск-Уральский (к) | Красноурьинск (х, к) | Курган (к)       |
| Н.Тагил (к)           | Мирный (х)           | Невьянск (х)     |
| Памятная (х)          | Пермь (к)            | Челябинск (к)    |
| Шатрово (х)           |                      |                  |

Не сообщены даты последней поверки приборов, измеряющих рН.

В Обзоре для станции Красноурьинск не приведены сведения об измерениях рН, которые поступают регулярно в ФГБУ «ГГО»

На станции Н.Тагил используется дистиллированная вода с рН = 6,74, что не соответствует требованиям ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6).

Пробы 4-х станций отправлялись на химический анализ в лабораторию УГМС «Республики Татарстан», пробы фоновой станции Памятная анализировались в лаборатории ФГБУ «ГГО»

Работа 8-ми станций была проинспектирована в 2014 году.

**Рекомендуется:**

- **обеспечить станцию Нижний Тагил дистиллированной водой в соответствии с требованием ГОСТ 6709-72;**
- **в Обзоре приводить дату последней поверки приборов для измерения рН.**

## **Центральное УГМС**

Наблюдения проводились на 12 станциях.

|                              |                 |                          |
|------------------------------|-----------------|--------------------------|
| Балчуг (х)                   | Волово (х, к)   | Калуга (х)               |
| Кострома (х, к)              | Мосальск (х)    | Переславль-Залесский (х) |
| Приокско-Террасный БЗ (х, к) | Смоленск (х, к) | Сысоево (Рязань) (х)     |
| Тверь (х, к)                 | Тула (х, к)     | Ясная Поляна (х, к)      |

На станциях Балчуг, Волово, Калуга, Кострома, Мосальск, Переславль-Залесский и Сысоево (Рязань), величина рН дистиллированной воды неизвестна.

На станциях Кострома и Смоленск, Тула величина рН измеряется в пробах «по окончании осадков», но не указан интервал между отбором проб и измерением рН.

На станциях Волово и Тула величина рН измеряется на неупрежденных приборах.

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 ФГБУ «Центральное УГМС», которая не оснащена всеми необходимыми приборами, поэтому анализ проб осадков 8-ми станций Центрального УГМС до мая был неполный. С мая 2014 года начато освоение анализов проб на содержание ионов металлов.

Результаты анализа передавались в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2014 году специалистами УГМС проведена инспекция двух станций – Балчуг (Москва) Калуга. Инспекции остальных станций не проводились.

В 2014 году специалисты ФГБУ «ГГО» провели инспекции станций Балчуг (Москва), Приокско-Террасный БЗ, Тверь, Смоленск и инспекцию работ лаборатории СКФМ

**Рекомендуется:**

- **ежегодно поверять приборы измерения рН на станциях Волово и Тула;**
- **приводить дату последней поверки приборов для измерения рН;**
- **в Обзоре приводить значения рН дистиллированной воды для всех станций;**
- **регулярно инспектировать все станции УГМС.**

## ***УГМС ЦЧО***

Наблюдения проводились на 12 станциях.

|                       |                     |                |
|-----------------------|---------------------|----------------|
| Белгород (х, к)       | Брянск (х, к)       | Воронеж (х, к) |
| Воронежский БЗ (х, к) | Грязи (х, к)        | Калач (х, к)   |
| Курск (х, к)          | Липецк (х, к)       | Орел (х, к)    |
| Тамбов (х, к)         | Старый Оскол (х, к) | Фатеж (х, к)   |

На станции Воронежский БЗ осадки собираются в эмалированное ведро с крышкой.

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

Пробы со станции Воронежский БЗ отсылаются на химический анализ в лабораторию ФГБУ «ГГО», пробы остальных станций анализируются в лаборатории УГМС «ЦЧО».

Специалисты УГМС не проводил инспекции станций в течение нескольких лет.

**Рекомендуется:**

**- обеспечить отбор проб осадков на станции Воронежский БЗ в полиэтиленовое ведро;**

**- заменить карманные рН-метры «Checker» на станциях Воронеж и Калач;**

**- проводить регулярные инспекции всех станций, в том числе станции ГСА ВМО Воронежский БЗ.**

## ***Чукотское УГМС***

Наблюдения проводились на 2 станциях.

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

На обеих станциях отбираются единичные пробы. Измерения рН выполняются на станциях рН-метрами Checker, не рекомендуемых ввиду малой чувствительности приборов.

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

Обе станции регулярно инспектировались.

**Рекомендуется:**

**- заменить карманные рН-метры «Checker».**

## ***Якутское УГМС***

Наблюдения проводились на 8 станциях.

|                 |             |               |              |
|-----------------|-------------|---------------|--------------|
| Депутатский (х) | Жиганск (х) | Кюсюр (х)     | Полярный (х) |
| Сунтар (х)      | Тикси (х)   | Усть-Мома (х) | Якутск (х)   |

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

В Обзоре не отражено наличие дистиллированной воды на станциях и ее рН.

Химический анализ проб станций Тикси и Кюсюр выполнялся в лаборатории Тиксинского ЦГМС — филиале ФГБУ «Якутское УГМС». Результаты анализа направлялись в ФГБУ «ГГО» лишь по истечении года, вместо указания по Приказу Росгидромета № 156 от 30.10.2000 — ежемесячно.

Проведена инспекция 3-х станций.

**Рекомендуется:**

**- в Обзоре указывать значение рН дистиллированной воды, используемой для ополаскивания пробоотборных устройств на станциях;**

**- регулярно проводить инспекции всех станций.**

## 2 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАБОТ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

### 2.1 Химический анализ атмосферных осадков

Анализ проб атмосферных осадков в 2014 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 12 региональных химических лабораториях.

Химические лаборатории в городах Мурманск ФГБУ «Мурманского УГМС», Владивосток ФГБУ «Приморского УГМС», Казань ФГБУ «Республики Татарстан, и в ФГБУ «ГГО» выполняют полный химический анализ атмосферных осадков по РД 52.04.186-89 и РД 52.18.595-96.

Лаборатории, расположенные в Курске ФГБУ «УГМС ЦЧО», Уфе ФГБУ «Башкирского УГМС», Саянске ФГБУ «Иркутского УГМС» Архангельске ФГБУ «Северного УГМС», Тикси ФГБУ «Якутского УГМС», Приокско-Тerrasном БЗ ФГБУ «Центрального УГМС», Южно-Сахалинске ФГБУ «Сахалинского УГМС» и Нижнем Новгороде ФГБУ «Верхне-Волжского УГМС» **из-за отсутствия необходимого аналитического оборудования** в нарушение РД 52.04.186-89 были **вынуждены** проводить химический анализ атмосферных осадков либо в укороченном варианте, либо с использованием методик с меньшей чувствительностью и избирательностью. В некоторых лабораториях для анализа проб осадков применяют **ионселективные электроды, не обеспечивающие удовлетворительной требуемой чувствительности при измерениях**. В Приложении приведены сведения о мешающих компонентах при использовании ионселективных электродов.

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

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

**Лаборатория ФГБУ «ГГО» выполняла химический анализ атмосферных осадков 23 станций, в том числе 3 станций ФГБУ «Крымское УГМС»**. Из них 6 станций отбирали недельные пробы и 1 станция - декадные пробы. В лаборатории проводилось измерение всех компонентов по РД 52.04.186-89. **Дополнительно** в пробах измерялось содержание **цинка**. Суммарная ошибка анализа, в основном, не превышала 5 %. Лаборатория регулярно участвует в сериях по интеркалибрации, организуемых ГСА ВМО - 2 раза в год и ЕМЕР- 1 раз в год. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Казани обслуживала 17 станций**, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков, и выполняла определение химического состава на все компоненты по РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка химического анализа не превышала 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Нижнего Новгорода** выполняла химический анализ месячных проб атмосферных осадков **4 станций**. Измерение содержания кальция, магния и дополнительно цинка выполнялось на атомно-абсорбционном спектрометре в смежной лаборатории. Из-за отсутствия соответствующего аналитического оборудования не проводилось измерение натрия и калия, поэтому оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по балансу анионов и катионов не проводится. **Дополнительно** проводится измерение **цинка**. Отмечались высокие значения концентраций цинка в пробах станций Саранск и Морки.

**Лаборатория Курска** выполняла химический анализ месячных проб атмосферных осадков **11 станций** на все компоненты. **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 превышала 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Приокско-Тerrasного БЗ** выполняла **неполный химический анализ** месячных проб атмосферных осадков **8-ми станций**. **Из-за отсутствия** соответствующего аналитического оборудования не измеряется содержание натрия, калия, кальция и магния. В марте, апреле, мае, августе, ноябре и декабре 2014 г. определение **катионов** осуществлялось **в лаборатории** мониторинга **поверхностных вод** ФГБУ «Центральное УГМС» на атомно-абсорбционном спектрофотометре SOLAAR 94. **Суммарная ошибка** химического анализа в эти месяцы, в основном, **превышала допустимую**, поэтому оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как неудовлетворительная.

**Лаборатория Тикси** обслуживала **2 станции**, которые отбирали месячные пробы атмосферных осадков. Не проводилось измерение натрия, калия, хотя в 2010 году был приобретен пламенный фотометр PFP-7. Концентрации кальция и магния проводилось по методике ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ, поэтому оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по балансу анионов и катионов не проводится.

**Лаборатория Уфы** обслуживала **3 станции**, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков на химический анализ. В лаборатории проводилось определение всех основных компонентов химического состава. Из-за отсутствия атомно-абсорбционного спектрометра определение концентрации кальция и магния проводится по методике ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ. При определении нитратов применялась **методика** с ионноселективным электродом, которая **не рекомендована** для определения нитратов в атмосферных осадках из-за низкой чувствительности. Следует особо отметить, что в лаборатории нет отдельного помещения для определения химического состава атмосферных осадков. Химический анализ проб атмосферных осадков проводился в различных лабораториях центра разными специалистами. Из-за недостатка лабораторной посуды для анализа проб атмосферных осадков использовалась посуда, применяемая при проведении химического анализа проб природных вод и атмосферного воздуха, что является источником дополнительного загрязнения. **Суммарная ошибка химического анализа в основном превышает 20 %**. В целом, **качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **неудовлетворительное**.

В **лаборатории Саянска** выполнялся химический анализ в пробах атмосферных осадков **45 станций**. При этом 4 станции осуществляли недельный отбор проб, 41 станция отбирали месячные пробы. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышала 5 %. Лаборатория регулярно принимает участие в сериях по интеркалибрации, организуемых ГСА ВМО 2 раза в год. **Дополнительно** проводится определение **фторидов**. Из-за отсутствия А-А спектрометра для определения **магния** использовался расчетный метод по **Руководству** контроля загрязнения атмосферы. **1979, п. 8.2.11, что нежелательно**, так как метод не обладает достаточной чувствительностью и избирательностью и имеет много мешающих влияний. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Владивостока** обслуживает **12 станций**. Из них 10 станций проводили отбор месячных проб, одна — недельных проб атмосферных осадков и одна единичных. В отобранных пробах определялись все основные компоненты по РД 52.04.186-89. Суммарная ошибка анализа не превышала 5 %. Лаборатория участвует в программе ЕАНЕТ. **Дополнительно** проводится определение содержания **цинка**. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Архангельска** выполняла химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на **14 станциях**. Определение **кальция** из-за **отсутствия**

атомно-абсорбционного спектрометра в 2014 году проводилось по методике **ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ**. При этом, содержание кальция определялось расчетным методом за вычетом концентрации магния из общей жесткости. Суммарная ошибка химического анализа атмосферных осадков в основном не превышала 5 %. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как удовлетворительное.

**Лаборатория Южно-Сахалинска УГМС** выполняла химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на **3-х станциях**. Суммарная ошибка химического анализа атмосферных осадков в основном не превышала 5 %. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных оценивается как удовлетворительное.

Все лаборатории представляли в ФГБУ «ГГО» полученные результаты химического анализа в виде таблиц заданной формы. Большинство лабораторий присылали данные по электронной почте.

Список методов, применяемых в лабораториях при анализе проб атмосферных осадков (2014 г.)

Таблица 1

| №№ п/п | УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатория   | Определяемые компоненты   |                           |                           |                           |                           |                             |                           |                            |                            |                            |                            | кальций                    | магниий                    |                            |
|--------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
|        |   | рН                        | удельная проводимость     | сульфаты                  | хлориды                   | нитраты                   | гидрокарбонаты, кислотность | аммоний                   | натрий                     | калий                      | натрий                     | калий                      |                            |                            | кальций                    |
| 1.     | ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск             | 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.4.5.3.   | РД 52.04.186-89, п.4.5.6. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. |
| 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 52.04.186-89, п.4.5.5. | РД 52.04.186-89, 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.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. |
| 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.4.5.3.   | РД 52.04.186-89, п.4.5.6. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. |
| 4.     | ФГБУ «Центральное УГМС», Приокско-Террасный 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.4.5.3.   | РД 52.04.186-89, п.4.5.6. |                            | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. |                            |                            |                            |                            |                            |
| 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 52.04.186-89, 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.4.5.3.   | РД 52.04.186-89, п.4.5.6. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ  |
| 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.4.5.3.   | РД 52.04.186-89, п.4.5.6. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.10. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. |
| 7.     | ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС», г. Нижний 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.4.5.3.   | 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. | РД 52.04.186-89, п.4.5.11. |

Продолжение таблицы 1

| №№ п/п | УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатория | Определяемые компоненты   |                           |                           |                           |                           |                                    |                           |                            |                            |                                   |  |
|--------|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|--|
|        |   | рН                        | удельная проводимость     | сульфаты                  | хлориды                   | нитраты                   | гидрокарбонаты, кислотность        | аммоний                   | натрий                     | калий                      | кальций                           | магний                                       |
| 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  | <b>РД 52.24.380</b>       | 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.4.5.10. |                                   |  |
| 9.     | ФГБУ «Якутское УГМС», п.Тикси                 | 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  |                            |                            |                                   |  |
| 10.    | ФГБУ «ГТО», г. Санкт-Петербург                | 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  | РД 52.04.186-89, п.4.5.11         | РД 52.04.186-89, п.4.5.11                    |
| 11.    | ФГБУ «ЦЗО УГМС», г. Курек                     | 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.4.5.2. | 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 52.04.186-89, п.4.5.10. | <b>РД 52.24.403 -95, МУ с ТрБ</b> | <b>РД, 1979г, общая жесткость, п. 8.2.11</b> |
| 12.    | 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  | РД 52.04.186-89, п.4.5.11         | РД 52.04.186-89, п.4.5.11                    |

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 (см. РД 52.04.186-89).

Список используемых реактивов и ГСО для химического анализа атмосферных осадков (2014 г.)

Таблица 2

| Реактивы                 | УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория |                                    |                               |                                       |                        |                                     |                                 |                         |   |                     |                                       |  |
|--------------------------|--|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------------------------|---|---------------------|---------------------------------------|--|
|                          | Санкт-Петербург (ФГУ «ЛТО»)                  | ФГУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск | ФГУ «Башкирское УГМС», г. Уфа | ФГУ «Приморское УГМС», г. Владивосток | ФГУ «Центральное УГМС» | ФГУ «Северное УГМС», г. Архангельск | ФГУ «Иркутское УГМС», г. Саянск | Тиксинский филиал УГМС» | ФГУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск | ФГУ «ЛПО», г. Курск | ФГУ «Республики Татарстан», г. Казань | ФГУ «Верхне-Волжское УГМС», г. Нижний Новгород |
| Барий хлористый          | х.ч, до 2009г                                | х.ч. до 2014 г.                    | до 2017 г                     | х.ч. до 2015 г                        | ч.до 2017              | до 2015 г                           | до 2016 г                       | до 2013 г               | до 2016 г                                 | ст-типр, до 2010    | до 2015 г                             | до 2016 г, чда                                 |
| Этилен-гликоль           | до 2012г                                     | до 2013 г                          | до 2015 г                     | до 2015 г                             | ч.д.а до 2015 г        | до 2016 г                           | до 2015 г                       | до 2013 г               | до 2014 г                                 | -                   | до 2015 г                             |  |
| Кислота соляная, 0,1 н   | до 2019 г                                    | до 2015 г                          | до 2015 г                     | До 2017 г                             | до 2018 г              | Ст-типр до 2014 г                   | до 2023 г                       | до 2013 г               | до 2023 г                                 | до 2019 г           | до 2021 г                             | до 2019 г                                      |
| Кислота азотная          | -  | Осч до 2013 г                      | до 2014 г                     | осч до 2015 г                         | с/г 2018               | до 2014 г                           | до 2011 г                       |                         | До 2014 г                                 | -                   | до 2014 г                             | до 2015 г                                      |
| Кислота серная           |  | до 2015 г                          |                               |                                       |                        |                                     |                                 |                         |   |                     |                                       |  |
| Спирт этиловый ректифика | ректиф.                                      | ГОСТ 59-69-67                      | ГОСТ 5962                     | до 2017 г                             | ГОСТ 18-300-87, техн   | 51652-2000 до 2014 г                | до 2017 г                       |                         | ГОСТ 59-69-67                             | до 2012 г           | до 2014 г                             | ГОСТ 18300                                     |
| Глицерин                 | -  | -                                  | -                             | -                                     | -                      | -                                   | -                               | 1987 г                  | -   | до 2012г            | до 2015 г                             | до 2015 г чда                                  |
| Калия сульфат            | -  | -                                  | -                             | -                                     | -                      | -                                   | -                               |                         |   | -                   | до 2015 г                             |  |
| ГСО сульфата             | до 2016 г                                    | до 2018г.                          | до 2016 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   | до 2017 г                       |                         | до 2017 г                                 | до 2018 г           | до 2016 г                             | До 2015 г                                      |
| ГСО хлорида              | до 2015 г.                                   | до 2015 г                          | до 2014 г                     | 12.2010                               | -                      | -                                   | до 2016 г                       |                         | до 2015 г                                 | -                   | до 2016 г                             | до 2016 г                                      |
| ГСО на нитраты           | до 2016 г                                    | до 2016 г                          | до 2016 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   | до 2016 г                       |                         | до 2016 г                                 | до 2016 г           | до 2016 г                             | до 2015 г                                      |
| ГСО ион аммония          | до 2015 г                                    | до 2016 г                          | до 2015 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   | до 2017 г                       |                         | до 2016 г                                 | до 2016 г           | до 2016 г                             | до 2015 г                                      |

Продолжение таблицы 2

| Реактивы                                | УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория |                                    |                               |                                       |                        |                                     |                                 |  |   |                    |                                       |                                      |
|---|--|------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|---|--------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
|   | Санкт-Петербург (ФГУ «ПТО»)                  | ФГУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск | ФГУ «Башкирское УГМС», г. Уфа | ФГУ «Приморское УГМС», г. Владивосток | ФГУ «Центральное УГМС» | ФГУ «Северное УГМС», г. Архангельск | ФГУ «Иркутское УГМС», г. Саянск | Тиксинский филиал «ФГУ» Якутское УГМС» | ФГУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск | ФГУ «ЦО», г. Курск | ФГУ «Республики Татарстан», г. Казань | ФГУ «В-Волжское УГМС», г. Н-Новгород |
| Натрия гидроокись                       | до 2011 г                                    | до 2015 г                          | до 2012 г                     | до 2015 г                             | с/г 2015               | до 2014 г                           | до 2015 г                       | до 2010 г                              | до 2014 г                                 | до 2007 г          | до 2015 г                             | до 2015 г                            |
| ГСО на натрий                           | до 2016 г                                    | до 2015 г                          | до 2015 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   | до 2014 г                       |  | до 2016 г                                 | до 2017 г.         | до 2015 г                             |                                      |
| ГСО гидрокарбонат                       | до 2015 г                                    |                                    | до 2016 г                     | до 2013 г                             | -                      | -                                   | до 2016 г                       |  | до 2014 г                                 | -                  | до 2016 г                             |                                      |
| ГСО на калий                            | до 2016 г                                    | до 2015 г                          | до 2017 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   | до 2015 г                       | -                                      | до 2015 г                                 | до 2018 г.         | до 2015 г                             |                                      |
| ГСО кальций                             | до 2017 г                                    | до 2015 г                          | до 2017 г                     | до 2013 г                             | -                      | -                                   | до 2017 г                       | -                                      | до 2015 г                                 | -                  | до 2015 г                             | до 2019 г                            |
| ГСО магний                              | до 2015 г                                    | до 2015 г                          | до 2015 г                     | до 2014 г                             | -                      | -                                   |                                 |  | до 2015 г                                 | -                  | до 2015 г                             | до 2018 г                            |
| Ртути нитрат                            | до 2012 г                                    | до 2012 г                          | до 2016 г                     | до 2017 г                             | до 2013 г              | до 2011 г                           | до 2015 г                       | до 2008 г                              | до 2014 г                                 | 1998 г             | до 2012 г                             | до 2015 г                            |
| Бромфеноловый синий                     | до 2012 г                                    | до 2014 г                          | до 2011 г                     | до 2011 г                             | до 2015 г              | до 2010 г                           | до 2014 г                       | чда                                    | чда                                       | до 2002 г          | до 2013 г                             | до 2016 г                            |
| Дифенилкарбазон                         | до 2010 г                                    | до 2015 г                          | до 2009 г                     | до 2013 г                             | до 2015 г              | до 2012 г                           | до 2016 г                       | до 2010 г                              |   | до 2003 г          | до 2013 г                             | до 2015 г                            |
| Калий хлорид, 0,1 моль/дм <sup>3</sup>  | -  | до 2014 г                          | -                             | до 2015 г                             | с/г 2012               | -                                   | до 2017 г                       |  | -   | -                  | до 2022 г                             |                                      |
| Натрия хлорид, 0,1 моль/дм <sup>3</sup> | -  | до 2014 г                          | -                             | до 2013 г                             | с/г 2012               | -                                   |                                 | до 2009 г                              | -   | -                  | до 2022 г                             |                                      |
| Калия хлорид                            | -  | -                                  | до 2015 г-                    | -                                     | до 2016 г-             | -                                   | -                               |  | -   | -                  | до 2014 г                             |                                      |
| Кислота сульфаниловая                   | до 2013 г                                    | до 2014 г                          | до 2002 г-                    |                                       | Чда до 2015 г          | до 2008 г                           | до 2014 г                       | до 2013 г                              | -   | чда                | до 2015 г                             |                                      |
| Кадмий                                  | 1981 г                                       | 1981 г                             | 1981 г                        |                                       | -                      | 1989 г                              | до 2013 г                       | чда                                    | ч   | -                  | до 2016 г                             | до 2016 г                            |

Продолжение таблицы 2

|          |                                     | УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория |                                    |               |                               |                 |                                       |           |                        |           |                                 |                                       |   |                    |                                       |                                     |               |
|----------|-------------------------------------|--|------------------------------------|---------------|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-----------|------------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------------|---|--------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------|
| Реактивы | Санкт-Петербург (ФБУ «ПТО»)         | до 2010 г                                    | ФБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск | до 2015 г     | ФБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа | до 2003 г-      | ФБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток | до 2015 г | ФБУ «Центральное УГМС» | до 2008 г | ФБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск | Тиксинский филиал ФБУ «Якутское УГМС» | ФБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск | ФБУ «ЦО», г. Курск | ФБУ «Республики Татарстан», г. Казань | ФБУ «В-Волжское УГМС» г. Н-Новгород |               |
|          | 1-нафтиламин                        | до 2010 г                                    | до 2015 г                          | до 2003 г-    | до 2015 г                     | Чда до 2015 г - | до 2008 г                             | до 2016 г | чда                    | -         | чда                             | -                                     | до 2015 г                                 | чда                | до 2015 г                             | до 2016 г                           |               |
|          | Медь                                | -  |                                    |               |                               | до 2015 г       |                                       |           |                        | до 2015 г |                                 |                                       |   | чда                | -                                     | до 2016 г                           |               |
|          | сернистая (11) 5 водная             | -  |                                    |               |                               |                 |                                       |           |                        |           |                                 |                                       |   |                    |                                       |                                     |               |
|          | Реактив Грисса                      | -  | -                                  | -             | -                             | -               | -                                     | -         | -                      | -         | -                               | -                                     | до 2017 г                                 | -                  | -                                     | до 2015 г                           |               |
|          | Аммоний хлористый                   | до 2015 г                                    | до 2013 г                          | до 2012 г     | до 2013 г                     |                 | до 2015 г                             | до 2016 г | до 2011 г              | до 2014 г | до 2016 г                       | до 2016 г                             | до 2014 г                                 | до 2010 г          | до 2014 г                             | до 2015 г                           |               |
|          | Ртуть хлорид (сулема)               | до 2015 г                                    | до 2014 г                          | Чда до 2011 г | -                             | -               | до 2015 г                             | до 2015 г | хч                     | -         | до 2015 г                       | -                                     | -   | -                  | до 2013 г                             |                                     |               |
|          | Кислота уксусная ледяная            | до 2010 г                                    | до 2014 г                          | до 2015 г     | до 2015 г                     | -               | до 2015 г                             | до 2015 г | до 2014 г              | до 2015 г | до 2015 г                       | до 2015 г                             | до 2015 г                                 | до 2007 г          | до 2015 г                             |                                     |               |
|          | Калий-натрий виннокислый 4-х водный | до 2015 г                                    | до 2016 г                          | до 2017 г     | до 1988 г                     | до 2016 г       | до 2012 г                             | до 2016 г | до 2012 г              | до 2012 г | до 2016 г                       | до 2016 г                             | -   | до 2013 г          | до 2015 г                             |                                     |               |
|          | Реактив Несслера                    | до 2015 г                                    | до 2015 г                          | до 2015 г     | до 2017 г                     | до 2016 г       | до 2014 г                             | до 2015 г | до 2014 г              | до 2014 г | до 2015 г                       | до 2015 г                             | -   | до 2012 г          | до 2017 г                             | до 2017 г                           | до 2017 г чда |
|          | Удельная электрическая проводимость | до 2015 г                                    | -                                  | -             | -                             | -               | -                                     | -         | -                      | -         | до 2015 г                       | до 2015 г                             | до 2015 г                                 | до 2017 г          | -                                     |                                     |               |
|          | Стандарт-титры для рН-метрии        | до 2015 г                                    | до 2016 г                          | до 2016 г     | до 2017 г                     | до 2016 г       |                                       |           | до 2013 г              | до 2016 г | до 2016 г                       | до 2016 г                             | до 2016 г                                 | до 2016 г          | до 2015 г                             | до 2016 г                           |               |
|          | Калибровочные растворы Hanna        |  |                                    |               | до 2016 г                     |                 |                                       |           |                        |           |                                 |                                       |   |                    |                                       |                                     |               |

Продолжение таблицы 2

|                                     |                              | УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория |                                |  |                         |                                      |                                  |   |  |                     |  |                                       |
|-------------------------------------|------------------------------|--|--------------------------------|--|-------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|---|--|---------------------|--|---------------------------------------|
| Реактивы                            | Санкт-Петербург (ФГБУ «ЛТО») | 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 | Тиксинский филиал ФГБУ «Якутское УГМС» П. Тикси | ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск | ФГБУ «ЦО», г. Курск | ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань | ФГБУ «В-Волжское УГМС», г. Н-Новгород |
| Метилловый красный                  | -                            | -  | до 2009 г                      | до 1983 г                              | до 2016 г               | до 2009 г                            | Из ПГО                           | до 1993 г                                       | -  | Нет сведений        | -                                      | до 2016 г                             |
| Метиленовый голубой                 | -                            | -  | до 2008 г                      | до 2006 г                              | до 2016 г               | до 2008 г                            | Из ПГО                           | до 2007 г                                       | -  | 1978 г              | -                                      | до 2016 г                             |
| Натрия тетраборат 10-ти водный      | до 2019 г                    | -  | до 2017 г                      | до 2016 г                              | -                       | до 2015 г                            | до 2018 г                        | до 2013 г                                       | до 2016 г                                  | до 2011 г           | до 2014 г                              | до 2019 г                             |
| Хромоген черн.                      |                              |  | -                              |  |                         |                                      | до 2014 г                        |   |  |                     |  |                                       |
| Ортофосфорная кислота               |                              |  | до 2013 г                      |  |                         |                                      |                                  |   |  |                     |  |                                       |
| Калия гидроксид                     |                              |  | до 2003 г                      |  |                         |                                      |                                  | до 2012 г                                       |  |                     |  |                                       |
| Мурекид                             |                              |  | -                              |  |                         |                                      | -                                |   |  |                     |  |                                       |
| ГСО общей жесткости                 |                              |  | до 2018 г                      |  |                         |                                      | -                                |   |  |                     |  |                                       |
| Аскарит                             |                              |  |                                |  | до 2015 г               |                                      | до 2014 г                        | до 2011 г                                       |  |                     | до 2014 г                              |                                       |
| Антисептический раствор (95% спирт) |                              |  |                                |  |                         |                                      |                                  | до 2009 г                                       | до 2018 г                                  |                     |  |                                       |
| Калий омыленный                     |                              |  |                                | ООО НПФ «Акватест»                     |                         |                                      |                                  |   |  |                     |  |                                       |

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 УГМС», «Якутского» и «Северного» УГМС, по-прежнему, не приводят данные о наличии ГСО.

**Список оборудования лабораторий, выполняющих химический анализ атмосферных осадков (2014 г.)**

**Таблица 3**

| Приборы                           | УТМС (НИУ), город, где расположена лаборатория |  |  |                        |                                  |  |  |  |  |                                     |                               |   |
|-----------------------------------|--|--|--|------------------------|----------------------------------|--|--|--|--|-------------------------------------|-------------------------------|---|
|                                   | Санкт-Петербург, ФГУП «ЛТО»                    | ФГУП «Северное УТМС», г. Архангельск             | ФГУП «Мурманское УТМС», г. Мурманск                    | ФГУП «ЛЦО», г. Курск   | ФГУП «Иркутское УТМС», г. Саянск | ФГУП «Приморское УТМС», г. Владивосток | Тиксинский филиал ФГУП «Якутское УТМС», п. Тикси | ФГУП «Сахалинское УТМС», г. Южно-Сахалинск | ФГУП «Республики Татарстан», г. Казань | ФГУП «Волжское УТМС», г. Новгород   | ФГУП «Центральное УТМС»       |   |
| <b>КФК</b>                        |  | КФК-2-УХЛ 4.2 (1986 г)                           |  | КФК-3 УХЛ 4.2 (2004 г) |                                  |  | КФК-3 (2005 г)                                   | DR 2800 (2009 г)                           | КФК-3 (2003 г)                         | КФК-3-КМ (2013 г)                   | КФК-3                         | КФК-2                                       |
| <b>Иономер (рН-Метр) Титратор</b> | <b>АНИОН 4100 (2013 г)</b>                     | АНИОН-410 В1, (2000) рН-метр И-130.2М.1 (1996 г) | РН-метр HANNA рН-211, (2003), Титратор АТП-02 (2008 г) | И-500 (2001 г)         | АНИОН-4110 (2008 г)              | АНИОН-4100 (2006 г)                    | АНИОН 4101 рН- метр (2006 г)                     | <b>МЕТ- TLER TOLED O S220 (2013 г)</b>     | рН-673М (2003 г)                       | АНИОН 410В1 (2000 г), иономер И-130 | <b>НН 1131 (портативный)</b>  | ЭКОТЕСТ-2000 (2002 г), ЭКОТЕСТ-120 (2007 г) |
| <b>Кондуктометр</b>               | HANNA ЕС 215 (2009 г)                          | НН 8733 (портат.) (1998 г.)                      | <b>IonLabCond 7110 (2013 г)</b>                        | АНИОН-410 А (2000 г)   | АНИОН-4120 (2007 г)              | Mettler Toledo (2011 г)                | АНИОН 4151 (2009 г)                              | НН 98308 (2008 г)                          | АНИОН-4100 (2010 г)                    | ЭЖА-2 (1999 г)                      | <b>МАРК-603 (2013 г)</b>      | <b>АНИОН-4150 (2014 г)</b>                  |
| <b>ААС</b>                        | iCE-3000 (2009 г)                              | <b>НЕТ</b>                                       | Квант 2А (2001 г) КВАНТ- Z-ЭТА                         | <b>НЕТ</b>             | КВАНТ- Z-ЭТА                     | Shimadzu AA-6200 (2009 г)              | <b>НЕТ</b>                                       | КВАНТ- Z-ЭТА (2003 г)                      | <b>iCAP 6200 Duo (2011г)</b>           | СПЕКТР-5-3                          | <b>ААС КВАНТ-2АТ (2014 г)</b> | <b>НЕТ</b>                                  |
| <b>ПФМ</b>                        | М-410 Scherwood (2008 г)                       | <b>ПФМ УХЛ 4.2 (1985 г)</b>                      | <b>ПАЖ-2 (1990 г)</b>                                  | <b>ПФМ (1985 г)</b>    | <b>ПАЖ-2 (1984 г)</b>            | Sherwood М-410                         | РФР-7 (2010 г)                                   |  | РФР7/С (2000 г)                        | <b>НЕТ</b>                          | <b>НЕТ</b>                    | <b>НЕТ</b>                                  |
| <b>Спектрофотометр</b>            | UNICO 2100 (2008 г)                            | UNICO 1201 (2010 г)                              | UNICO 2800 (2012 г), UNICO 1201 (2012 г)               |                        | UNICO 1201, 2010 (2012 г)        | UNICO 1201 (2005 г)                    | <b>СФ-46 (1992 г)</b>                            | UNICO 2100 (2008 г)                        | UNICO 1201 (2007 г)                    | <b>UNICO (2013 г)</b>               | Спектрофотометр «ПЭ-5400ВИ»   | UNICO 1201 (2007 г)                         |
| <b>Хроматограф</b>                | ICS-900, (2009 г)                              |  | «Стайер-А» (2012 г)                                    |                        |                                  |  |  |  |  |                                     |                               |   |

*Примечание.* Сведения получены в результате опроса при проведении внешнего контроля за 2014 год. Красным цветом выделено новое оборудование.

## 2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений за 2014 год

В 2014 году результаты по внутреннему контролю получены из лабораторий всех УГМС.

Обобщения сделаны по данным внутреннего контроля, выполненного в региональных лабораториях в 2014 году. Внутренний контроль проводился по ГСО. Результаты контроля, в основном, удовлетворительные.

### Архангельск (ФГБУ «Северное УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков представлены в электронном виде для всех компонентов за исключением магния.

Из-за отсутствия атомно-абсорбционного спектрометра определение кальция и магния по-прежнему проводится по МВИ массовой концентрации кальция в водах титриметрическим методом с трилоном Б (РД 52.24.403-95), что является нарушением РД 52.04.186-89.

Для аммония, нитратов и сульфатов построены градуировочные графики по предложенной форме с указанием параметров построения. **Высокая оптическая плотность холостой пробы при определении нитратов свидетельствует о низком качестве дистиллированной воды.**

Результаты в целом оцениваются как удовлетворительные.

### Владивосток (ФГБУ «Приморское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2014 году представлены в полном объеме с градуировочными графиками. Результаты удовлетворительные

### Казань (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»)

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

Результаты контроля удовлетворительны.

**Градуировочные графики не представлены.**

### Курск (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»)

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

- контроль стабильности градуировочной характеристики;
- анализ холостых лабораторных проб;
- контроль точности;
- контроль повторяемости;
- результаты контроля удовлетворительны.

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

Из-за отсутствия прибора определение концентрации магния и кальция проводилось по РД 52.24.403-95. МУ «Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция в водах титриметрическим методом с трилоном Б».

Градуировочные графики представлены по требуемой форме для всех компонентов.

### **Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»)**

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

Результаты удовлетворительные.

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

Внутренний контроль качества аналитических измерений ионов кальция, магния и цинка в атмосферных осадках выполнен в ЛФХМ ЦМС ФГБУ «Верхне-Волжского УГМС».

Результаты представлены в виде таблиц и градуировочных графиков. По остальным компонентам результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений отсутствуют.

### **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;
- контроль точности;
- контроль повторяемости.

Результаты контроля в целом удовлетворительные.

### **Южно-Сахалинск (ФГБУ «Сахалинское УГМС»)**

Результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений определяемых компонентов в атмосферных осадках в условиях повторяемости в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС» в период 2013 года для всех компонентов. Результаты удовлетворительные.

Градуировочные графики отсутствуют.

### **Саянск (ФГБУ «Иркутское УГМС»)**

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

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

Результаты представлены:

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

Градуировочные графики представлены по требуемой форме для всех компонентов.

### **Уфа (ФГБУ «Башкирское УГМС»)**

Получены результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков по аммонiu,

гидрокарбонатам, хлоридам, сульфатам, магнию, калию и натрию в виде таблиц и градуировочных графиков.

Для всех перечисленных компонентов внутренний статистический контроль показал удовлетворительные результаты.

### **Приокско-Тerrasный БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС»)**

В 2014 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. Градуировочные графики не приведены.

### **Тикси (ФГБУ «Якутское УГМС»)**

В 2014 г представлены результаты контроля качества аналитических измерений по нитратам, сульфатам, аммонiu и кальциu в виде таблиц и градуировочных графиков. Следует отметить высокую холостую пробу для сульфатов и аммония, что говорит о низком качестве дистиллированной воды. Контроль проводился по шифрованной пробе из ФГБУ «ГГО». Результаты оцениваются как неудовлетворительные.

## **2.3 Внешний контроль точности результатов измерений в 2014 году**

В 2014 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 рН и удельной электрической проводимости. Участвовали 14 лабораторий Росгидромета в том числе ЛФХМА ФГБУ «Северо-Западное УГМС», а также лаборатория Лимнологического института Сибирского отделения РАН (ЛИН СО РАН).

В контрольной пробе предлагалось измерить концентрации сульфатов, хлоридов, нитратов, аммония, натрия, калия, кальция, магния, значение рН и удельную электрическую проводимость. Результаты измерений сульфатов, хлоридов, нитратов, аммония, натрия, калия, кальция, и магния приведены в таблице 5 и в виде диаграмм (рисунок 2 а, б, в, г, д, е, ж, з). Значение рН и удельная электрическая проводимость заданы не были, так как конечный результат этих показателей зависит от качества дистиллированной воды. Жирным шрифтом выделены неудовлетворительные результаты. Влияние качества дистиллированной воды на рН и удельную электрическую проводимость показано на рисунке 3 а и б. При выполнении измерений в контрольной пробе в основном использовались МВИ из РД 52.04.186-89.

С заданием на 100 % справились 3 лаборатории: лаборатория ФГБУ «ГГО», лаборатория ФГБУ «Мурманское УГМС» и лаборатория ЛИН СО РАН. В лабораториях УГМС «Республики Татарстан», ФГБУ «УГМС ЦЧО» были получены неудовлетворительные результаты при измерении концентрации натрия, а ФГБУ «Северное УГМС» — калия. Остальные лаборатории справились с заданием на 40—50 %. Большинство ошибок было сделано при определении металлов в основном из-за отсутствия соответствующего оборудования (атомно-абсорбционных спектрометров и пламенных фотометров) и использования гидрохимических методов, не рекомендованных к использованию при определении химического состава атмосферных осадков.

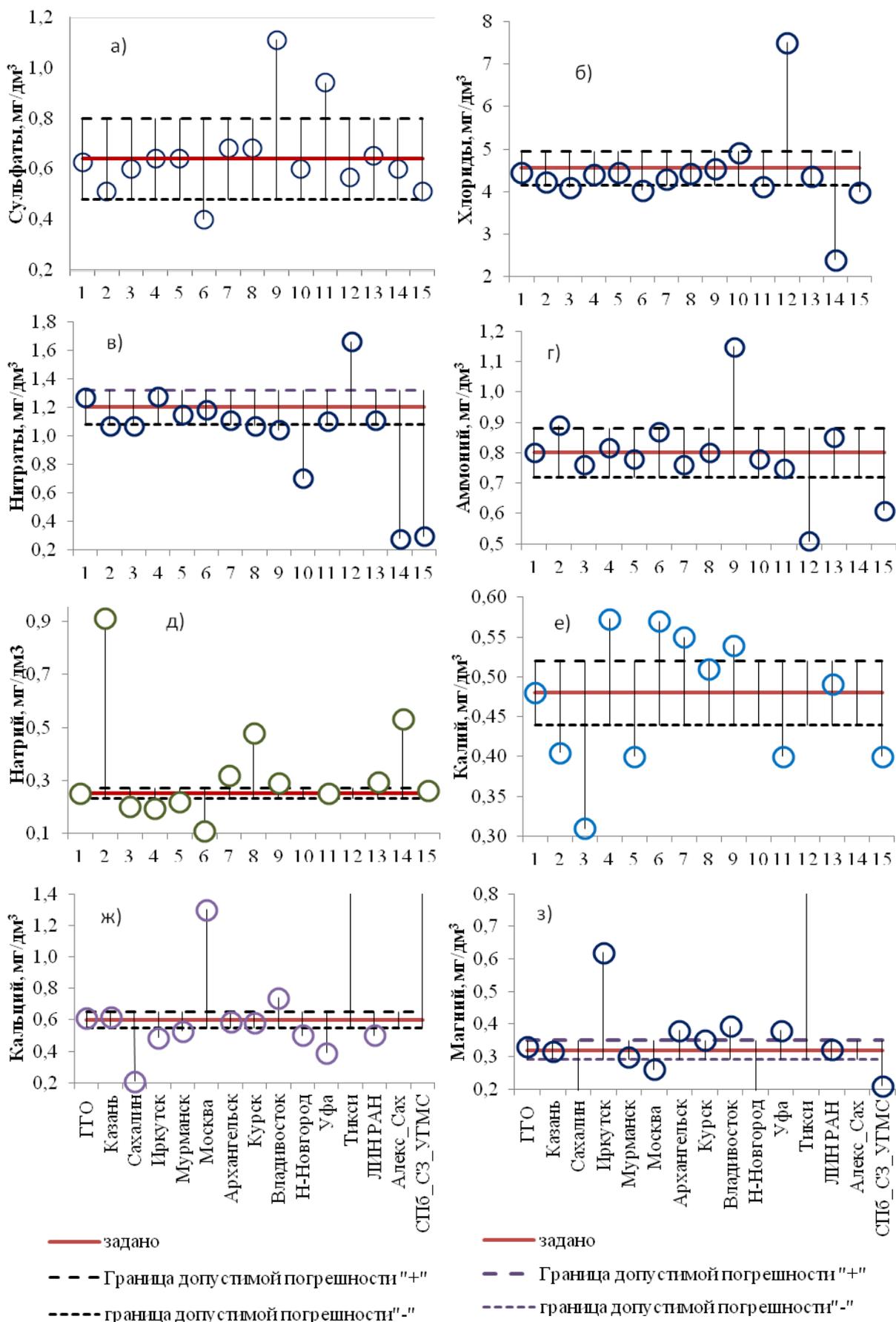


Рисунок 2. Диаграммы измеренных значений компонентов в синтетической пробе кислотного дождя: а) сульфаты; б) хлориды; в) нитраты; г) аммоний; д) натрий; е) калий; ж) кальций; з) магний.

На рисунке 2 приведены диаграммы измеренных значений компонентов в синтетической пробе кислотного дождя. Сплошная линия это заданное значение, пунктиром указаны границы допустимой погрешности для каждого компонента.

**Сульфаты.** Двенадцать из пятнадцати лабораторий, принимающих участие в контроле, провели определение сульфатов в границах допустимой погрешности. Не справились лаборатории Центрального, Приморского и Башкирского УГМС (рисунок 2а).

**Хлориды.** В основном, большинство лабораторий справились с заданием. В лаборатории Якутского УГМС измеренное значение концентрации хлоридов превышало заданное в 1,7 раза, а в лаборатории Александровска-Сахалинского — в 2,1 раза ниже заданного (рисунок 2б).

**Нитраты.** В лабораториях УГМС Сахалинского (Александровск-Сахалинский), Верхне-Волжского, Якутского и Северо-Западного ошибка при определении нитратов в контрольной пробе превышала суммарную ошибку определения в 4 и более раз (рисунок 2в). Результаты измерений нитратов в остальных лабораториях укладываются в границы допустимой погрешности.

**Аммоний.** За границами допустимой погрешности оказались лаборатории Приморского, Якутского и Северо-Западного УГМС (рисунок 2г). Результаты остальных лабораторий удовлетворительные.

**Натрий.** Результаты определения натрия в контрольной пробе в границах допустимой погрешности были получены только в 6-ти лабораториях: ГГО, УГМС Республики Татарстан, Мурманском, Башкирском, Север-Западном УГМС и лаборатории ЛИН РАН (рисунок 2д).

**Калий.** Определение калия в границах допустимой погрешности было проведено только в 3-х лабораториях: ГГО, ЛИН РАН и Центрально-Черноземного УГМС (г. Курск) (рисунок 2е).

**Кальций.** С определением кальция в пределах допустимой погрешности справились 6 лабораторий: ГГО, УГМС Республики Татарстан, Мурманского, Северного, Центрально-Черноземного и ЛИН РАН (г. Иркутск). Как уже было сказано выше, для определения катионов металлов требуется соответствующее оборудование. Так для определения кальция требуется атомно-абсорбционный спектрометр с пламенным атомизатором типа КВАНТ-2А. Такое оборудование имеется в лабораториях ГГО, Мурманского, Приморского, Верхне-Волжского УГМС и УГМС Республики Татарстан. В остальных лабораториях для определения кальция и магния используют гидрохимический метод по **РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ**, предел обнаружения которого выше концентраций кальция и магния в атмосферных осадках. Невозможность получения достоверных результатов еще раз было подтверждена. Полученные результаты не укладываются в границы допустимой погрешности.

**Магний.** Аналогичная ситуация складывается с определением магния, для которого также требуется атомно-абсорбционный спектрометр. Поэтому с заданием справились только лаборатории, в которых есть необходимое оборудование. Это лаборатории ГГО, УГМС Мурманского, Республики Татарстан, Центрально-Черноземного и ЛИН РАН.

На рисунке 3 приведены диаграммы для дистиллированной воды и контрольной пробы после разбавления. Более низкое значение рН в разбавленной контрольной пробе было в случае более низкого значения рН в исходной дистиллированной воде. В лабораториях УГМС Республики Татарстан и Якутского УГМС при рН дистиллированной воды более 6,1—6,4 рН контрольной пробы близка к равновесному значению (5,65).

По-прежнему, самое высокое значение удельной электрической проводимости установлено в лаборатории Башкирского УГМС — 3,7 мкСм/см.

Согласно ГОСТ 6702-72 величина удельной электрической проводимости не должна превышать  $5,0 \cdot 10^{-4}$  мкСм/м или 5,0 мкСм/см. В большинстве лабораторий, за

исключением лаборатории Башкирского УГМС, величина удельной электрической проводимости находится в интервале 0,8—2,5 мкСм/см. 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.**

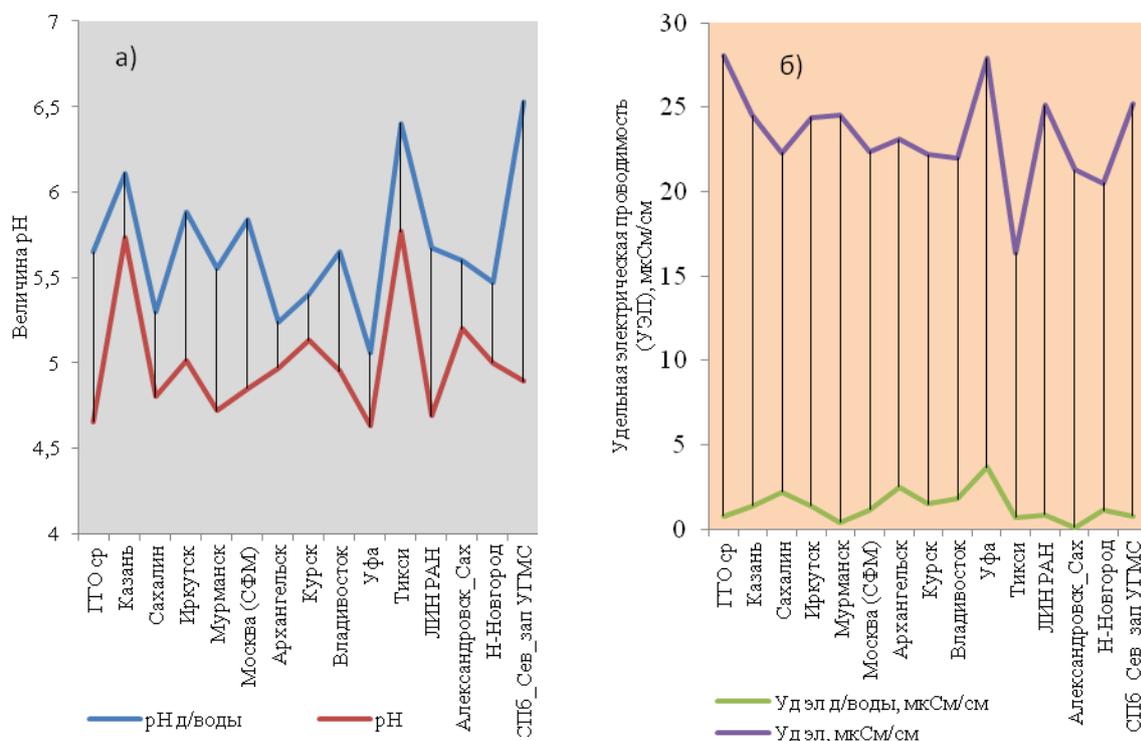


Рисунок 3. Диаграммы для дистиллированной воды и контрольной пробы после разбавления.

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

б) Удельная электрическая проводимость контрольной пробы после разбавления дистиллированной водой и удельная электрическая проводимость дистиллированной воды.

Результаты измерений компонентов синтетической кислотной контрольной пробе, 2014 г.

Таблица 4

| УГМС, НИУ                 | Сульфаты           | Хлориды          | Нитраты          | Гидрокарбонаты | Аммоний          | Натрий           | Калий            | Кальций          | Магний           | рН              | Удельная электрическая проводимость | Кислотность | рН                  | Удельная электрическая проводимость |
|---------------------------|--------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------|---------------------|-------------------------------------|
|                           | мг/дм <sup>3</sup> |                  |                  |                |                  |                  |                  |                  |                  |                 | ед. рН                              | мкСм/см     | мкг/дм <sup>3</sup> | ед. рН                              |
| <b>Задано</b>             | <b>0,64±16</b>     | <b>4,05±0,40</b> | <b>1,20±0,12</b> | <b>0,00</b>    | <b>0,80±0,08</b> | <b>0,25±0,02</b> | <b>0,48±0,04</b> | <b>0,60±0,05</b> | <b>0,32±0,03</b> | <b>4,7±0,24</b> | <b>28±5,6</b>                       |             |                     |                                     |
| ГГО                       | 0,63               | 3,95             | 1,27             |                | 0,80             | 0,25             | 0,48             | 0,61             | 0,33             | 4,66            | 28,1                                | 22          | 5,65                | 0,80                                |
| Республики Татарстан      | 0,51               | 3,72             | 1,07             |                | 0,89             | <b>0,91</b>      | 0,41             | 0,62             | 0,32             | 5,73            | 24,5                                |             | 6,11                | 1,40                                |
| Сахалинское               | 0,60               | 3,60             | 1,07             |                | 0,76             | 0,20             | <b>0,31</b>      | <b>0,21</b>      | <b>0,08</b>      | 4,80            | 22,3                                |             | 5,3                 | 2,20                                |
| Иркутское                 | 0,64               | 3,91             | 1,28             |                | 0,82             | 0,19             | <b>0,57</b>      | <b>0,49</b>      | <b>0,62</b>      | 5,01            | 24,4                                | 7           | 5,88                | 1,40                                |
| Мурманское                | 0,64               | 3,94             | 1,15             | <b>0</b>       | 0,78             | 0,22             | 0,40             | 0,53             | 0,30             | 4,72            | 24,5                                |             | 5,55                | 0,40                                |
| Центральное               | <b>0,40</b>        | 3,53             | 1,18             |                | 0,87             | <b>0,11</b>      | <b>0,57</b>      | <b>1,30</b>      | 0,26             | 4,85            | 22,4                                | 17          | 5,84                | 1,18                                |
| Северное                  | 0,68               | 3,80             | 1,11             |                | 0,76             | 0,32             | <b>0,55</b>      | 0,59             | 0,38             | 4,97            | 23,1                                |             | 5,24                | 2,50                                |
| Центрально-Черноземное    | 0,68               | 3,93             | 1,07             |                | 0,80             | <b>0,48</b>      | 0,51             | 0,58             | 0,35             | 5,13            | 22,2                                |             | 5,40                | 1,50                                |
| Приморское                | <b>1,11</b>        | 4,04             | 1,04             |                | <b>1,15</b>      | 0,29             | <b>0,54</b>      | 0,74             | <b>0,39</b>      | 4,95            | 22,0                                |             | 5,65                | 1,80                                |
| Верхне-Волжское           | 0,60               | 4,42             | <b>0,70</b>      |                | 0,78             |                  |                  | 0,50             | <b>0,18</b>      | 5,00            | 20,5                                | 40          | 5,47                | 1,12                                |
| Башкирское                | <b>0,94</b>        | 3,62             | 1,10             |                | 0,75             | 0,25             | 0,40             | <b>0,39</b>      | 0,38             | 4,63            | 27,9                                | 25          | 5,06                | 3,69                                |
| Якутское                  | 0,57               | <b>7,01</b>      | <b>1,66</b>      | <b>1,04</b>    | <b>0,51</b>      |                  |                  | <b>1,48</b>      | <b>1,98</b>      | 5,77            | 16,4                                |             | 6,4                 | 0,70                                |
| ЛИН РАН                   | 0,65               | 3,87             | 1,11             |                | 0,85             | 0,29             | 0,49             | 0,50             | 0,32             | 4,69            | 25,1                                |             | 5,67                | 0,85                                |
| Александровск-Сахалинский | 0,60               | <b>1,90</b>      | 0,28             |                |                  | <b>0,53</b>      |                  |                  |                  | 5,20            | 21,3                                |             | 5,60                | 0,10                                |
| Северо-Западное           | 0,51               | <b>3,49</b>      | <b>0,29</b>      | <b>1</b>       | <b>0,61</b>      | 0,26             | 0,4              | <b>1,99</b>      | <b>0,21</b>      | 4,89            | 25,2                                |             | 6,53                | 0,8                                 |
| Среднее                   | 0,65               | 3,92             | 1,03             | 0,68           | 0,80             | 0,33             | 0,47             | 0,75             | 0,44             | 5,00            | 23,33                               |             | 5,69                | 1,36                                |
| Станд. отклон             | 0,17               | 1,02             | 0,36             |                | 0,14             | 0,21             | 0,08             | 0,49             | 0,46             | 0,35            | 2,92                                |             | 0,41                | 0,91                                |

## 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

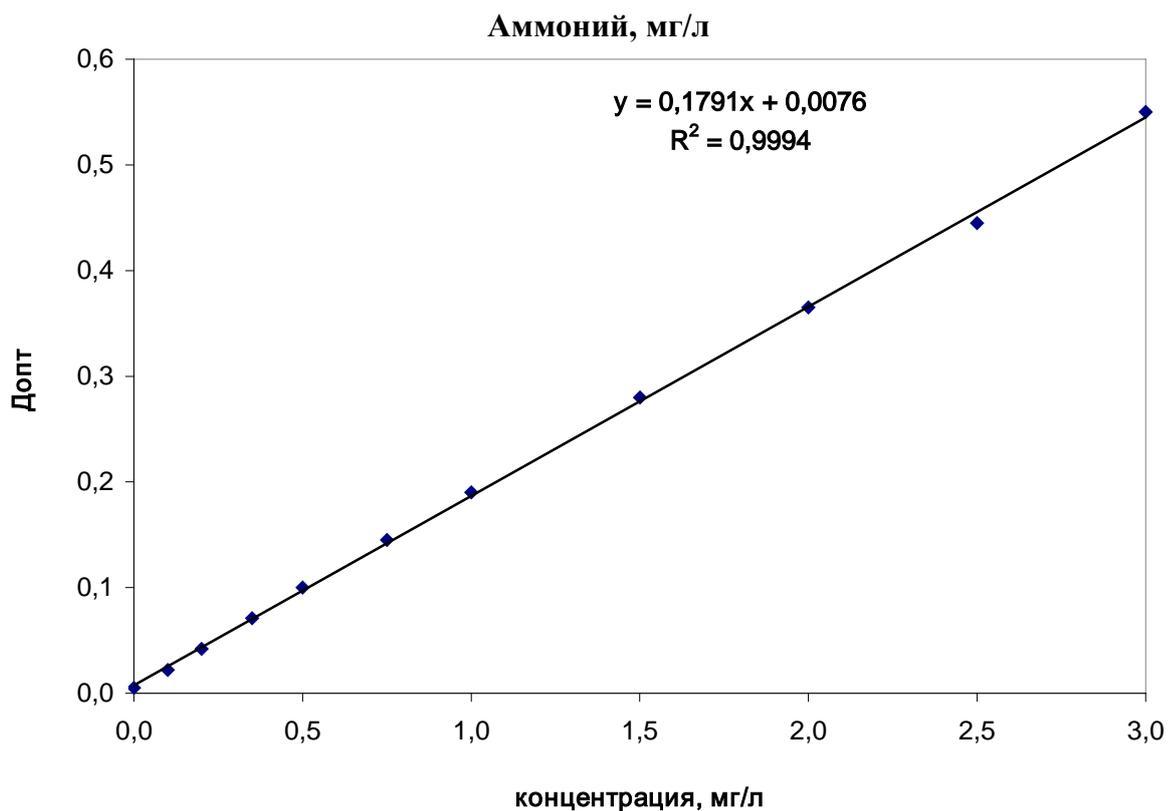
1. В столбце "А" в строке 1 указать "Сст.р-ров, мг/л";
2. В столбце "В" в строке 1 - "Допт";
3. В столбце "А" записать по порядку концентрации стандартных растворов для построения градуировочного графика, начиная с нулевой точки "0";
4. В столбце "В" записать измеренное значение оптической плотности 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 " $R$ ". " $y$ " — 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 " $f_x$ ", поставить  $=(F2 - b)/a$ ;
16. Поставить курсор на "E-2" (при этом в строке формул появится формула), нажать "копировать", выделить нужное количество клеток столбца "E" и нажать "вставить".

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

Результаты измерений рабочих стандартных растворов для построения градуировочной характеристики

Таблица 5

| С <sub>ст.р-ров</sub> , МГ/Л | Д <sub>опт</sub> | С <sub>ст.р-ров</sub> , МГ/Л | Д <sub>опт</sub> |
|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------|
| 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            |                              |                  |



Дата:

Анализ выполнил(а):

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

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

## **ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ**

### **Выводы**

1. Сеть мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков продолжает функционировать. По сравнению с предыдущими годами, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. Сотрудники УГМС (ЦГМС), метеостанций и лабораторий прилагают определенные усилия по поддержанию данного вида наблюдений. По состоянию на 1 января 2015 года национальная сеть наблюдений за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) осадков, включая станции ГСА ВМО, представлена 222 станциями.

2. Недельный отбор осадков для определения ХСО осуществлялся на 12 станциях, на станции Ясная Поляна — декадный отбор, на станциях Мурманск и Приморская — единичный отбор проб. На остальных станциях отбирались пробы за месяц.

3. Почти все УГМС проводили инспекции. В течение 2014 года специалисты УГМС проинспектировали 74 станции. Также выполнены инспекции 9 станций силами специалистов ФГБУ «ГГО» с целью проверки состояния работ по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков. В течение 2014 года не проводились инспекции станций в Верхне-Волжском, Забайкальском, Камчатском, Сахалинском и ЦЧО УГМС. В некоторых УГМС инспектируются одни и те же станции, оставляя другие без посещения. Наибольшее внимание уделялось проведению инспекций в УГМС Обь-Иртышском, Приволжском, Республики Татарстан, где проинспектирована работа всех станций.

4. Специалистами ФГБУ «ГГО» в 2014 году проведены инспекции станций Калевала, Петрозаводск, Санкт-Петербург, ФГБУ «Северо-Западное УГМС», станции Приокско-Тerrasный БЗ, Балчуг (Москва), Тверь и Смоленск ФГБУ «Центральное УГМС», станций Чишмы, Уфа и лаборатории ФГБУ «Башкирское УГМС». В ходе инспекций проверено соблюдение правил отбора, хранения и отправки проб атмосферных осадков; выявлены нарушения требований, проведена подробная консультация и обучение персонала лабораторному анализу проб осадков, измерению рН на станциях, оказана методическая помощь и даны рекомендации по устранению выявленных недостатков.

На станциях Воронеж, Калач (ФГБУ «УГМС ЦЧО»), Романовка (ФГБУ «Забайкальское УГМС»), Анадырь и Певек (ФГБУ «Чукотское УГМС») для определения рН использовали портативный прибор «Checker». На станции Никель (ФГБУ «Мурманское УГМС»), на всех станциях ФГБУ «Сахалинское УГМС», на станциях Псков и Санкт-Петербург (ФГБУ «Северо-Западное УГМС») значение рН измерялось на портативных приборах типа HANNA. На станции Сусуман (ФГБУ «Колымское УГМС») использовалась гидрохимическая шкала.

5. В УГМС Забайкальском, Мурманском, Сахалинском, Северо-Западном, Чукотском, на станциях для измерения рН используются приборы портативного типа. Такие рН-метры не обеспечивают достаточной точности определения рН до 0,01, согласно требованиям РД 52.04.186-89.

6. Недостаточное финансирование отражается на качестве выполнения наблюдений и на материально-техническом оснащении всей сети в целом. На части станций нет удовлетворительного оснащения для отбора проб осадков.

7. На станциях в той или иной степени допускаются отклонения от правил отбора проб атмосферных осадков.

8. В части УГМС не улучшилось положение на сети наблюдений за кислотностью атмосферных осадков. Измерения кислотности осадков проводятся с отклонениями от РД 52.04.186-89: не соблюдается требование отбора единичных проб и правила их измерений; нарушаются сроки измерения кислотности атмосферных осадков.

9. За отчетный период химический состав проб атмосферных осадков анализировался в 12 региональных лабораториях.

10. Все лаборатории, кроме **Тиксинской**, освоили и активно применяли ПЭВМ в оперативной деятельности. Результаты анализа химического состава осадков заносили в специальные формы электронных таблиц, разработанные специалистами ФГБУ «ГГО». В таблицах предусмотрена полная обработка результатов и их контроль в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89. А именно: автоматический подсчет суммы ионов и перевод показателей в единицы мг-экв/л, автоматический контроль анализа по ионному балансу и по электропроводности, расчет выпадений по каждому компоненту. Эти же лаборатории регулярно использовали электронную почту для передачи данных анализа в ФГБУ «ГГО».

11. В 2014 году в 12-ти лабораториях выполнялся **внутренний контроль** качества измерений проб атмосферных осадков, результаты были представлены в ФГБУ «ГГО».

12. В 2014 году ФГБУ «ГГО» проводила **внешний контроль** точности результатов измерений. Участвовали 14 лабораторий Росгидромета в том числе ЛФХМА ФГБУ «Северо-Западного УГМС», а также лаборатория Лимнологического института Сибирского отделения РАН (ЛИН СО РАН). Все лаборатории провели анализ контрольных проб и представили результаты в ФГБУ «ГГО».

13. В части химических лабораторий не в полной мере обеспечено единство и качество измерений - используются разные методики химического анализа, в том числе гидрохимические и потенциометрические, не рекомендуемые для анализа проб атмосферных осадков.

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

15. Особую озабоченность вызывает оснащение аналитических лабораторий в целом. Особенно это касается лабораторий ФГБУ «Центрально-Черноземное» (в г. Курск) и ФГБУ «Центральное УГМС» (в Приокско-Тerrasном БЗ).

16. Из-за отсутствия в некоторых лабораториях атомно-абсорбционного спектрометра содержание иона кальция определяют на пламенном фотометре. При этом содержание иона магния определяется расчетным путем по результатам измерения общей жесткости. В этом случае определение иона магния приводит к большим погрешностям результатов измерений.

17. Не все УГМС своевременно представляют ежегодные Обзоры о проделанной работе, в некоторых случаях Обзоры не полностью отражают состояние работ.

18. 93 станции из 147, осуществляющих наблюдения за кислотностью атмосферных осадков, освоили и применяют передачу полученных данных по электронной почте.

### **Рекомендации**

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

- **Устранить недостатки в работе сети станций, проводящих наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, в соответствии с замечаниями, изложенными для каждого УГМС в настоящем методическом письме. О плане мероприятий по устранению недостатков сообщить в ФГБУ «ГГО».**

- **Довести информацию настоящего письма до всех подразделений, выполняющих работы по мониторингу химического состава и кислотности атмосферных осадков.**

- **Принять меры по выполнению Приказа № 421 от 18 .07 2014 г. «О развитии наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков», опубликованного на сайте Росгидромета [meteorf.ru](http://meteorf.ru).**

- **Все осадки, собранные на станции в течение месяца (при отборе месячных проб) или недели (при отборе недельных проб), рекомендуется отправлять в полном объеме в соответствующую аналитическую лабораторию для анализа.**

- Сопроводительная документация к пробам осадков и результатам химического анализа должна заполняться в соответствии с требованиями РД 52.04.186-89 и последующими изменениями к нему; заполнение графы «Количество осадков по (стандартному) осадкомеру» обязательно.

- Начать освоение единой формы сопроводительного документа отбора проб атмосферных осадков для последующего химического анализа и для определения величины рН, приведенной в Приложении.

- По-возможности использовать электронную почту для передачи таблицы измерений величины рН в ФГБУ «ГГО».

- УГМС и региональным лабораториям обеспечить надлежащий контроль соблюдения правил отбора и хранения проб атмосферных осадков на станциях, а также обеспечить регулярность отправки проб или сообщений об их отсутствии в лаборатории.

- Необходимо включить в программу проведения инспекции метеостанций проверку наличия и выполнения инструкций по отбору и хранению проб осадков, правильность измерений кислотности (рН), а также проверку условий хранения проб осадков.

- Все пункты отбора проб осадков следует обеспечить инструкциями по отбору, хранению и транспортировке проб атмосферных осадков.

- Строго следить за качеством материала пробоотборника; эмалированная посуда должна быть только белого цвета, без нарушения эмалевого покрытия.

- Необходимо везде обеспечить ветровую защиту кювет для сбора твердых осадков.

- В перерывах между осадками более 2-х часов закрывать крышкой пробоотборник.

- Для предотвращения загрязнения проб атмосферных осадков азотной кислотой станциям, расположенным в биосферных заповедниках, не использовать одно и то же пробоотборное оборудование для сбора проб атмосферных осадков на общий химический анализ и на анализ тяжелых металлов.

- Оснастить станции, выполняющие наблюдения за кислотностью атмосферных осадков, соответствующей инструментальной техникой (приборами рН-метрами или АНИОН) и обучить персонал станций правилам измерения величины рН. **Перерыв между отбором пробы и измерением рН должен быть не более 24 часов.**

- **При отсутствии возможности инструментального измерения рН на станции КАЧЕСТВЕННУЮ ОЦЕНКУ КИСЛОТНОСТИ по РД 52. 04.186-89 (с.431) ПРОВОДИТЬ НЕ СЛЕДУЕТ.**

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

- **Принять меры по измерению величины рН в выходные и праздничные дни непосредственно на станции в день отбора пробы.**

- В Обзоре указывать временной интервал между отбором проб и измерением величины рН, **не использовать формулировку «по мере поступления пробы».**

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

- Всем лабораториям выполнять проверку правильности измерения химического состава осадков по двум критериям – ионному балансу и балансу электропроводности (РД 52.04.186-89, с.470). **В тех случаях, когда относительные отклонения суммы ионов и удельной электропроводности превышают 5 %, анализ проб осадков должен быть проведен заново.**

- Выполнять **внутренний контроль** качества анализов **дважды в год** согласно рекомендациям Приложения 5 Методического письма за 2000—2004 гг.

- При построении градуировочных графиков и калибровке приборов пользоваться ГСО во избежание дополнительных ошибок, связанных с качеством используемых реактивов. Градуировочные графики строить с учетом холостой пробы.

- Региональным лабораториям, выполняющим химический анализ проб атмосферных осадков, регулярно передавать результаты анализа в УГМС и ЦГМС, станции которых закреплены за лабораториями.

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

- При подготовке 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.) УГМС рекомендуется отразить **ВСЕ** пункты о состоянии работ в соответствии с **Приложением 1**. Допускается не использовать табличную форму, но по всем позициям представить текстовую информацию.

- Рекомендуется использовать информацию о химическом составе и кислотности атмосферных осадков в оперативной практике УГМС (ЦГМС) (см. Приложение).

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

## Приложение 1

### ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ

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

1. Название станции \_\_\_\_\_
2. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК) \_\_\_\_\_
3. Период отбора проб (единичные, суточные, месячные) \_\_\_\_\_
4. Оборудование для отбора жидких осадков (установка ГГО, ведро и т.д.) \_\_\_\_\_
5. Оборудование для отбора твердых осадков (кювета с ветровой защитой, полиэтиленовое ведро и т.д.) \_\_\_\_\_
6. Соблюдение правил отбора проб, согласно РД 52.04.186-89 и наличие на станциях Инструкции по отбору проб \_\_\_\_\_
7. Тара и место хранения проб (подробно) \_\_\_\_\_
8. Регулярность наблюдений (указать, когда не было наблюдений) \_\_\_\_\_
9. Причина отсутствия проб (данных) \_\_\_\_\_

---

10. Измерения рН осадков в период выпадения:  
Метод и название прибора измерения рН \_\_\_\_\_  
Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки  
Где измеряют рН (на станции, в лаборатории) \_\_\_\_\_  
Оперативность при измерениях рН (на станции непосредственно в течение суток, в лаборатории – указать время после отбора) \_\_\_\_\_  
Как эксплуатируются электроды (замачивание в р-ре 0,1 НСl 1 раз/месяц и хранение в дистиллированной воде) \_\_\_\_\_  
Обеспеченность станции дистиллированной водой \_\_\_\_\_  
Указать рН дистиллированной воды \_\_\_\_\_
11. Проведение инспекций и результаты проверки \_\_\_\_\_
12. Анализ причин повышенного загрязнения проб или крайних значений рН \_\_\_\_\_

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

## ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ПРОБ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

### 1 Отбор проб

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

количество, при этом могут быть последовательно заполнены несколько колб. **Пробы необходимо хранить при температуре +5 °С.**

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

#### ***Примечания:***

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

## 2. Форма записи информации при отборе проб атмосферных осадков

Лист 1

Территориальный орган министерства (службы, агентства) \_\_\_\_\_

---

Год \_\_\_\_\_ Месяц \_\_\_\_\_ Период отбора \_\_\_\_\_

Станция \_\_\_\_\_ Область \_\_\_\_\_ Район \_\_\_\_\_

Широта \_\_\_\_\_ Долгота \_\_\_\_\_

Начальник станции \_\_\_\_\_ Старший наблюдатель \_\_\_\_\_

Наблюдатели \_\_\_\_\_

Высота метеоплощадки \_\_\_\_\_

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

---

Таблицу составил(а) \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия, должность

Замечания критического контроля на станции \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия, должность

Проверил \_\_\_\_\_

инициалы, фамилия, должность



## **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 слабоминерализованных растворов (атмосферных осадков, снежного покрова)**

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

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

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

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

Потенциал между двумя электродами — это мера ионов водорода в растворе, которая по определению, дает pH-значение раствора. Этот потенциал является линейной

функцией концентрации ионов водорода в растворе, что позволяет проводить количественные измерения.

**Комбинированные электроды** намного более просты в обращении, чем два отдельных электрода и очень часто используются в настоящее время. Комбинированные стеклянные 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.

Однако, существует небольшое количество случаев, когда электродная пара предпочтительнее комбинированного электрода. Это анализ сильно разбавленных растворов, таких как **атмосферные осадки**. В этом случае истечение раствора KCl из электрода сравнения быстро изменяет состав пробы, что приводит к ошибке измерения. Поэтому при таком анализе **следует 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   | $V_{\text{HCl}}$<br>0,005Н<br>мл | $(V_{\text{HCl}}*0.005)$ | $V_{\text{буры}}$<br>мл | $(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$ | $(V_{\text{HCl}}*0.005)-$<br>$(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$<br>мг-экв/пробе | $(V_{\text{HCl}}*0.005)-$<br>$(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})*$<br>50<br>$C_1$<br>мг-экв/л | $C_2$<br>мг/л             |
|--------------------|------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--|--|---------------------------|
| 1<br>(кислая)      | 4,57 | 1,0                              | 0,005                    | 0,81                    | 0,00555                             | -0,00055   | -0,028   | 0,028<br>кисл             |
| 2<br>(равновесная) | 5,60 | 1,0                              | 0,005                    | 0,73                    | 0,00500                             | 0  | 0  | 0                         |
| 3<br>(щелочная)    | 6,77 | 2,0                              | 0,01                     | 0,80                    | 0,00548                             | 0,00452  | 0,226  | 13,79<br>HCO <sub>3</sub> |

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

$$C_2 = C_1 * t, \text{ мг/л,}$$

где:

$C_1$  — концентрация иона в мг-экв/л;

$t$  — 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 рН | Мешающие ионы                                      |
|------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| F <sup>-</sup>   | 1—1·10 <sup>-6</sup>        | 0,02                            | 5—7                    | —  |
| Cl <sup>-</sup>  | 1—3·10 <sup>-5</sup>        | 1,75                            | 1—12                   | S <sup>2-</sup> , I <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> |

Электроды с мембраной из ПВХ

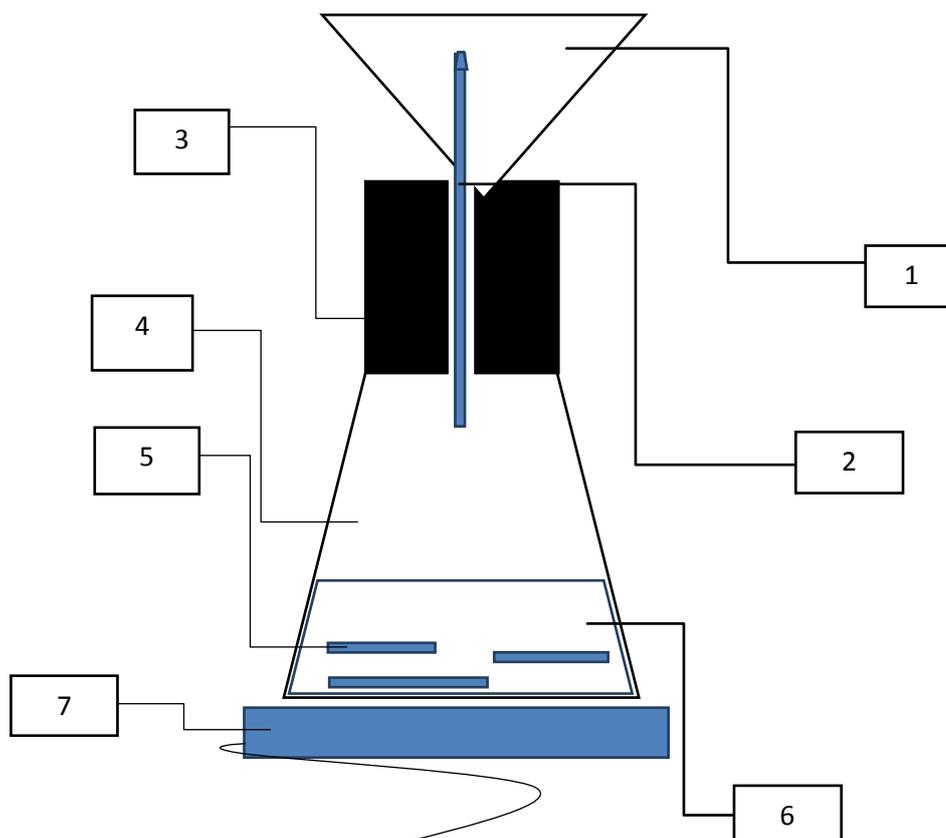
Концентрации, при которых мешающие ионы влияют на определение.

| Определяемый ион             | Диапазон определения моль/л | Нижний предел обнаружения, мг/л | Допустимый диапазон рН | Мешающие ионы  |
|------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------|--|
| K <sup>+</sup>               | 0,1—1·10 <sup>-5</sup>      | 0,4                             | 1—9                    | Na <sup>+</sup> , NH <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> |
| Ca <sup>2+</sup>             | 0,1—2·10 <sup>-5</sup>      | 2,3                             | 4,5—10                 | Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>  |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 0,2—2·10 <sup>-5</sup>      | 1,3                             | 1—10                   | Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>       |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | 0,2—2·10 <sup>-5</sup>      | 0,2                             | 0—8,5                  | Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup>  |

**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 , 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 см<sup>3</sup>; 5 — кипелки (капиллярные трубочки); 6 — дистиллированная вода; 7 — электроплитка.



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

**НЕ ИСПОЛЬЗОВАТЬ** портативные приборы для измерения рН и удельной электропроводности из-за низкой чувствительности.

Чувствительность портативного рН-метра составляет 0,2 ед. рН. Согласно РД 52.04.186-89 при настройке рН-метра по буферным растворам ошибка измерения не должна превышать 0,05 ед. На портативном рН-метре такую разницу уловить невозможно. Следовательно, ошибка при настройке по буферным растворам и при измерении проб может значительно превысить допустимую суммарную погрешность.

**ПОРТАТИВНЫЙ КОНДУКТОМЕТР ТАКЖЕ** из-за низкой чувствительности величину удельной электропроводности дистиллированной воды до 1,0 мкСм/см измеряет как нулевую и при низких концентрациях проб погрешность измерения удельной электропроводности **может значительно превысить допустимую суммарную ошибку.**

## Рекомендации

### по использованию данных о кислотности атмосферных осадков

Выпадение кислотных дождей оказывает вредное влияние на поверхностные воды и почвенный покров, на растения, наземные и водные организмы; усиливает коррозию металлических конструкций и коммуникаций, разрушение зданий. Границей естественного закисления атмосферных осадков считается значение рН равное 5,00 (Израэль, 1989). В качестве критического можно принять значение рН осадков равное 4,00 (Ежемесячные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1981—1985 гг.).

Таким образом, сведения о кислотности единичных (суточных) проб атмосферных осадков рекомендуется регулярно публиковать в изданиях — обзорах загрязнения окружающей среды. При этом необходимо использовать достоверные данные, которые могут быть получены только при условии соблюдения всех правил отбора и хранения проб атмосферных осадков, а также при правильном измерении рН. В региональный обзор может быть помещена информация о:

1. Минимальном и максимальном значениях рН с указанием даты выпадения осадков с крайними значениями рН. Кроме того указываются средние за период значения рН. При вычислении среднего значения необходимо учитывать, что  $pH = -\lg [H^+]$ , поэтому необходимо перевести величину рН в концентрацию иона водорода  $[H^+]$  по формулам (1, 2).

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

$$f(x) = ((\text{СТЕПЕНЬ}(10; -pH)) \quad (2)$$

Затем вычислить среднюю концентрацию ионов водорода по формуле (3)

$$[H_{cp}] = \frac{\sum_{i=1}^n [H_i]}{n} \quad (3)$$

Среднее значение рН рассчитать по формуле (4)

$$pH_{cp} = -\lg[H_{cp}] \quad (4)$$

Таблица 1. Пример вычисления среднего значения рН и сравнения результатов, полученных путем арифметического осреднения и осреднения через концентрацию ионов водорода.

| № п/п   | Измеренные значения рН | Концентрация иона водорода по формуле (2), $[H^+]$ , г/дм <sup>3</sup> |
|---------|------------------------|--|
| 1       | 6,00                   | $0,001 \cdot 10^{-3}$  |
| 2       | 5,40                   | $0,00398 \cdot 10^{-3}$  |
| 3       | 5,20                   | $0,0063 \cdot 10^{-3}$   |
| 4       | 5,00                   | $0,010 \cdot 10^{-3}$  |
| 5       | 4,50                   | $0,0316 \cdot 10^{-3}$   |
| 6       | 4,00                   | $0,100 \cdot 10^{-3}$  |
| Среднее | $pH_{cp} = 5,02$       | $pH_{[H_{cp}]} = 4,59$   |

- Долях случаев выпадения осадков различной градации рН. Вычисляется доля кислых осадков, к которым относятся осадки со значением рН ниже 5,00. При этом данная информация может быть представлена как в табличном, так и в графическом виде.
- Пример обработки информации о кислотности атмосферных осадков приведен на рисунке.

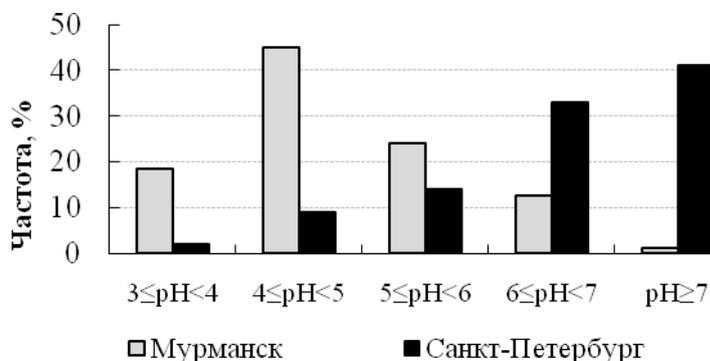


Рисунок — Повторяемость распределения рН атмосферных осадков

- 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/м<sup>2</sup> (т/км<sup>2</sup>) 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.



