

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 2018 г.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2019 г.

Методическое письмо обобщает результаты деятельности сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков Росгидромета за 2018 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 2018 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, младшим научным сотрудником М.Т. Павловой, аэрохимиком Е. В. Грановской, научным сотрудником Е.С. Семенец.

Содержание

Введение.....	4
1. Анализ работы сети станций по наблюдению за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков.....	6
1.1 Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2018 год.....	6
1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков.....	6
1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков.....	6
1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков.....	7
1.2 О работе сети станций мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков в 2018 году.....	7
2. Анализ состояния работ в аналитических лабораториях.....	21
2.1 Химический анализ атмосферных осадков.....	21
2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений.....	31
2.3 Внешний контроль точности результатов измерений.....	33
2.4 Рекомендации по построению градуировочных графиков.....	36
Выводы и рекомендации.....	38
Приложение 1. Перечень вопросов к годовому обзору.....	42
Приложение 2. Анкета: сведения о станциях по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков.....	43
Приложение 3. Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.....	45
Приложение 4. Основные принципы измерения рН в пробах атмосферных осадков.....	50
Приложение 5. Определение кислотности-щелочности.....	53
Приложение 6. Перечень ионселективных электродов.....	54
Приложение 7. Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков.....	55
Приложение 8. Рекомендация по исключению применения портативных приборов.....	56
Приложение 9. Рекомендации по использованию данных о кислотности атмосферных осадков.....	57

ВВЕДЕНИЕ

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

В 2018 году наблюдения за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков проводились на **220** станциях. Из них на **74** станциях – за химическим составом и кислотностью; на **71** – только за кислотностью; и на **75** – только за химическим составом. На рисунке 1 приведена диаграмма развития сети с 1991 года по 2018 г.

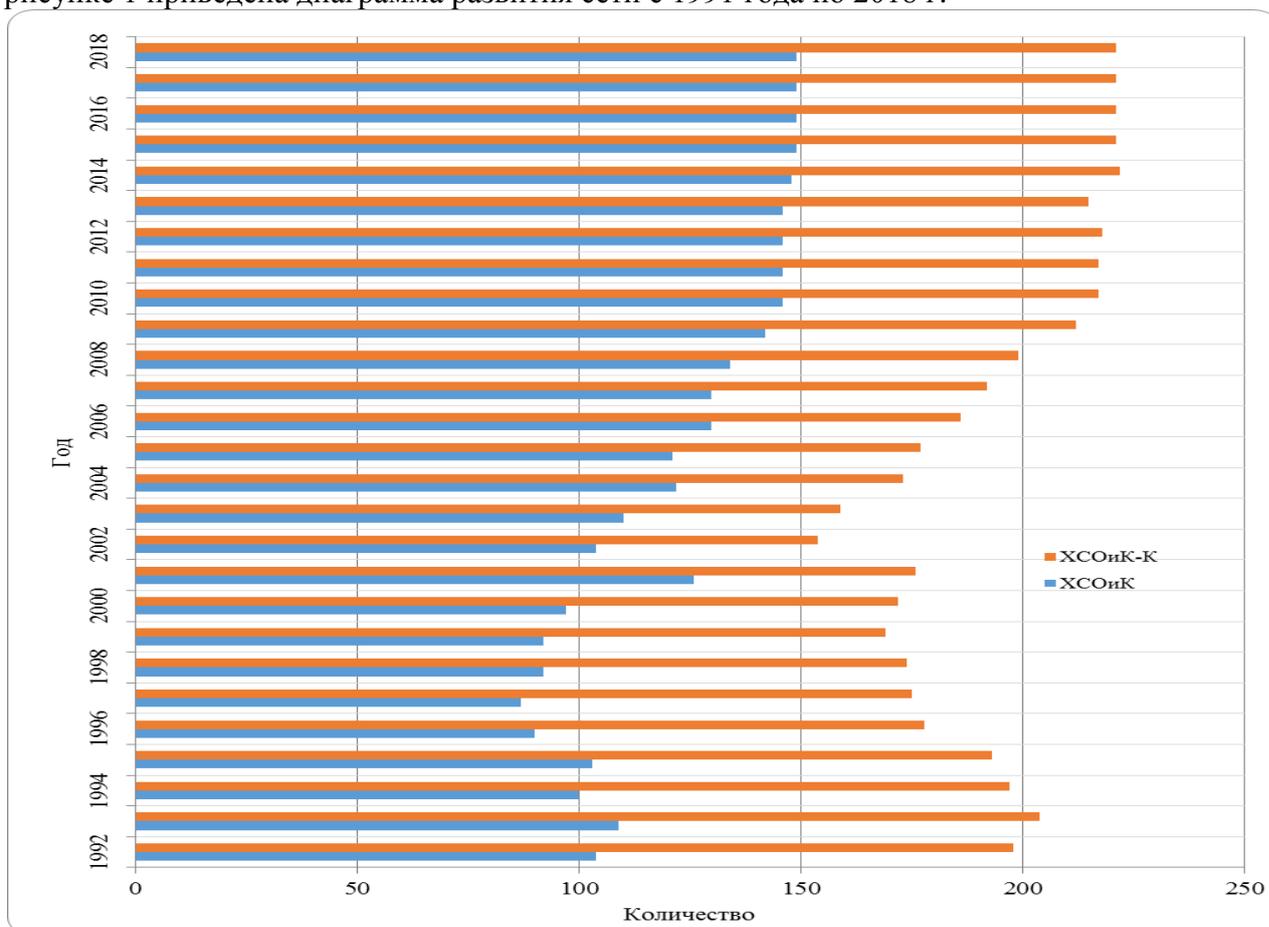


Рисунок 1 – Развитие сети наблюдений за кислотностью и химическим составом осадков, 1991-2018 гг.

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

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

Данные сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков используются для установления общего уровня атмосферного загрязнения, выяснения его динамики, оценки переноса веществ в атмосфере, определения сезонной и суммарной нагрузки содержащихся в осадках химических соединений на подстилающую поверхность. При этом

примеси, содержащиеся в осадках, рассматриваются как индикатор загрязнения определенного слоя атмосферы. Это приобретает особое значение для тех территорий, на которых другие виды наблюдений за загрязнением атмосферы не проводятся.

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

Первая фаза - сбор проб осадков (твердых, смешанных и жидких) в специальное пробоотборное устройство. Количество осадков записывается по показаниям национального осадкоборника. Пробы до отправки в лабораторию хранятся на станции в прохладном месте. Соблюдение правил отбора, хранения и отправки проб в лабораторию является одним из важнейших факторов обеспечения достоверности информации о составе атмосферных осадков.

Вторая фаза начинается, когда проба доставлена в лабораторию. Анализ проб атмосферных осадков в 2018 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 11 региональных химических лабораториях.

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

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

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

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

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

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

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

1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2018 год

Материалы настоящего Методического письма подготовлены на основе ежегодно представляемых из УГМС «сведений о состоянии работ по наблюдениям за химическим составом и кислотности атмосферных осадков на территории УГМС». За 2018 год информация поступила не из всех УГМС вовремя, **из ФГБУ «Северо-Западное УГМС» информация за 2018 год не была представлена.** Материалы УГМС, как правило, оформляются в виде ответов на «перечень вопросов», помещенных в Приложении 1. Методическое письмо включает анализ материалов внешнего и внутреннего контроля, регулярно выполняемых в лабораториях УГМС.

В разделе 1.2 и далее использованы следующие обозначения проб осадков:

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

1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков

Во всех УГМС, кроме ФГБУ «Башкирское УГМС» и ФГБУ «Уральское УГМС» в 2018 году изменений в структуре сети отбора проб атмосферных осадков не произошло. Не измеряли кислотность на станциях Залаир и Чишмы (ФГБУ «Башкирское УГМС») и на станции Нижний Тагил (ФГБУ «Уральское УГМС»).

Недельный отбор в 2018 г. осуществляли на 12-ти станциях (Воейково, Памятная, Приокско-Террасный БЗ, Кавказский БЗ, Воронежский БЗ, Сихотэ-Алинский БЗ, Таксимо, Туруханск, Усть-Вымь, Хамар-Дабан, Шаджатмаз, Яйлю), а единичные пробы - в Мурманске, суточные - на Приморской. Декадные пробы отбирались на станции Ясная Поляна.

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

На остальных станциях осуществлялся месячный отбор проб.

В 2018 году **наблюдения за химическим составом осадков выполнялись на 149 станциях.**

1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков

В течение 2018 года с целью уточнения ситуации с сетью наблюдений за кислотностью атмосферных осадков специалистами ФГБУ «ГГО» был продолжен анализ полученных со станций материалов.

В 2018 году на всех станциях определение величины рН проводилось с применением специальных приборов (рН-метров) в единичных или суточных пробах атмосферных осадков. **В РД 52.04.186-89 (п.4.5.2, ч. II) рекомендован метод измерения величины рН с электродной парой – измерительным и проточным электродами.** Дополнительное обоснование приведено в Приложении 4. **Применение появившихся новых приборов возможно, если они имеют аналогичные характеристики.**

В целом, почти во всех УГМС была проведена значительная работа по оснащению сети

наблюдений за кислотностью осадков современными надежными приборами.

Не все имеющиеся результаты определения рН, полученные на сети кислотности осадков, могут быть рекомендованы к использованию. Сомнительными оказались сведения с повторяющимися одними и теми же значениями рН. В основном это обнаруживается в данных тех станций, которые для измерения кислотности использовали рН-метры с комбинированным электродом и портативные типа «Checker», «HANNA» ИТ-1101, «Piccolo». Браковались случаи с грубыми нарушениями при отборе проб осадков, на которые было указано ранее в Методических письмах, выпускаемых ФГБУ «ГГО». В 2018 г. **наблюдения за кислотностью атмосферных осадков выполнялись на 145 станциях.**

В Методических письмах за предыдущие годы в целях экономии почтовых расходов УГМС и для повышения оперативности обработки данных по кислотности и их архивации было рекомендовано присылать в ФГБУ «ГГО» информацию в электронном виде по электронной почте. В 2018 г. все станции выполняют данные рекомендации.

1.1.3 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков

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

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

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

Проводится измерение количества осадков за время отбора.

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

В связи с пересмотром ГОСТ 17.1.5.05 и Главы 2 Части II РД 52.04.186-89 предлагается освоить форму записи данных наблюдений, единую при отборе проб осадков на химический анализ и для определения величины рН, приведенную в Приложении 3, в которой уточнены требования к выполнению метеорологических наблюдений, а также порядок заполнения таблиц ТрН-1. В части УГМС эта форма уже используется.

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

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

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

В целом, по сравнению с 2017 годом, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В ряде УГМС подготовлены и выполнены Планы мероприятий по устранению недочетов, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы и в замечаниях специалистов ФГБУ «ГГО», сформулированных в ходе методических инспекций. На многих станциях заменены пробоотборные устройства на более удобные, также заменены приборы для измерения величины рН, рекомендуемые в предыдущих Методических письмах. Тем не менее, на

сети еще сохранились отклонения от правил проведения работ, особенно касающиеся отбора проб атмосферных осадков, их хранению и измерений величины рН.

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

Башкирское УГМС

Наблюдения проводились на 5 станциях

Зилаир (х-м)

Туймазы (к-с, э-пр-с)

Стерлитамак (х-м, к-с)

Уфа (х-м, к-с)

Чишмы (х-м)

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

На станции Зилаир и Чишмы не проводились суточные измерения показаний рН, так как прибор вышел из строя и ремонту не подлежит. Таким образом, со стороны УГМС нарушено исполнение Приказа 421 от 18.07.2014 г.

Пробы всех пяти станций анализировались в лаборатории Башкирского УГМС, результаты анализа регулярно направлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой. Измерения ХСО в лаборатории содержат большой процент ошибок.

Инспекций в 2018 году не было.

Рекомендуется:

- приобрести новые рН метры для станции Зилаир и Чишмы; - станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- принять меры по устранению причин ошибочных результатов анализа проб осадков;
- проводить регулярные инспекции всех станций.

Верхне-Волжское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Верхошижемье (х-м)

Морки (х-м)

Нижний Новгород (х-м, к-с)

Саранск (х-м)

УГМС подготовило «План мероприятий по устранению недочетов отмеченных в предыдущих методических письмах». На станции Нижний Новгород выполняются наблюдения за кислотностью в суточных пробах осадков, на стационарном рН-метре «Анион 4100», дата поверки 08.07.2018г. На станции установлены 2 полиэтиленовых ведра HDPE фирмы Vitlab. 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 лаборатории ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС» отсутствует пламенный фотометр, поэтому не определяется содержание калия и натрия в пробах осадков, что не позволяет выполнять полную программу наблюдений за ХСО.

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

В 2018 г сотрудники ОГМО Марийского ЦГМС провели проверку МС Морки в части

выполнения работ по отбору проб атмосферных осадков на ХСО.

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

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.

Дальневосточное УГМС

Наблюдения проводились на 18 станциях.

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

Не решены проблемы с регулярной поверкой приборов для измерения рН, что ведет к снижению достоверности результатов.

В 2018 годах не поверены приборы для определения рН на станциях Вяземская, Николаевск-на-Амуре, Сутур, Троицкое, Чегдомын, Хор, Советская Гавань.

На 2-х станциях Бикин, Ленинское приборы не поверялись с 2015 года, что недопустимо. Полученные данные измерений рН не могут считаться достоверными.

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

Станция Сутур в октябре 2018г оснащена вторым ведром для отдельного сбора проб для химического анализа и измерения кислотности.

Инспекция была на одной из 18 станций - Советская Гавань.

Рекомендуется:

- регулярно выполнять инспектирование всех станций;
- обеспечить ежегодную поверку приборов для измерения рН на всех станциях.

Забайкальское УГМС

Наблюдения проводились на 8 станциях.

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

Подготовлен План мероприятий по устранению замечаний в деятельности сети мониторинга ХСОиК, в ходе выполнения плана четыре станции, выполняющие две программы наблюдений, оснащения вторым пробоотборником для отдельного отбора проб.

Величина рН измеряется в суточных пробах на 4-х станциях, все приборы поверены. Месячные пробы осадков всех 8-ми станций регулярно отправлялись в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутского УГМС» для проведения химического анализа.

В 2018 году проинспектирована работа 7-и станций.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков.

Западно-Сибирское УГМС

Наблюдения проводились на 18 станциях.

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

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

Данные по кислотности на станциях Искитим, Крапивино, Томск часто бывают рН 8,0-8,40, что вызывает сомнения в правильности измерений.

На станции Бийск измерение **рН** выполнялось на **приборе, не имеющем поверки**, вместо поверки используются буферные растворы, значения **рН** одни и те же (6,0, 6,5), это **вызывает сомнение**. В выводе инспекции, проведенной в 2018 году, указано «**замечаний нет**».

На станции Новосибирск (МП-Учебная) рН метр поверен, но не указана дата поверки.

Измерения рН на станциях **Барнаул Искитим** в выходные и праздничные дни выполняются в лабораториях с **опозданием до 2-3 дней**.

Пробы 8-ми станций отправлялись на химический анализ (ХСО) в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС». Заменена стеклянная посуда на полиэтиленовую на станции Искитим для доставки проб в лабораторию.

На станции Яйлю для отбора проб осадков используется стеклянный графин, что является грубым нарушением требований РД 52.04.186-89. Тем не менее, в **Акте инспекции это нарушение не отмечено**.

В 2018 году проинспектировано 11 станций.

Рекомендуется:

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

- обеспечить ежегодную поверку приборов на всех станциях;

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

- в выводах инспекций учитывать отклонения от правил отбора проб осадков;

– станцию Искитим, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб.(+2 запасных).

Иркутское УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

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

Обзор подготовлен в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

На станции **Зима** ведется отбор суточных проб для определения кислотности атмосферных осадков, но **пробы доставляются в Саянскую КЛМС. В отчете не уточнены сроки доставки отобранной пробы в лабораторию** для измерения величины рН. Остается неясным период между отбором пробы и измерением рН. При периоде более 1 суток результаты не отражают величину рН в суточной пробе.

С апреля 2003 года прекращен отбор проб осадков на фоновой станции Баргузинский БЗ, включенной в список станций ГСА ВМО. Станция рассматривается УГМС как труднодоступная и не обеспеченная регулярной почтовой связью для пересылки проб. В соответствии с решением Росгидромета №10-763 от 23.08.18 г. с 27.08.18 г. СФМ Баргузинский заповедник получил статус МС-2.

Для всех станций Иркутским управлением были закуплены белые полипропиленовые ведра вместимостью 10 литров в нужном количестве.

Станция Байкальск продолжает отправлять результаты измерения Н обычной почтой и электронной почтой.

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

В 2018 году выполнена инспекция одной станции Зима, но нет заключения по результатам инспекции.

Рекомендуется:

- **принять меры для восстановления отбора проб атмосферных осадков на станции ГСА ВМО Баргузинский БЗ с последующей отсылкой проб в Саянскую КЛМС;**
- **обеспечить станцию Зима прибором и измерять величину рН непосредственно на станции.**

Камчатское УГМС

Наблюдения проводились на 1-ой станции.

Петропавловск-Камчатский (х-м, к-с).

В УГМС проведены мероприятия по улучшению проведения отбора проб осадков: осадки и твердые и жидкие собираются в ведра из пищевой пластмассы, для отбора проб по двум программам наблюдений используются два ведра.

Пробы анализируются в химической лаборатории ФГБУ «Приморское УГМС».

Измерение рН осадков проводится на станции.

УГМС провело инспекцию станции, результат положительный.

Колымское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

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

В УГМС предприняты усилия по устранению отмеченных ранее недостатков в работе

станций по наблюдению за кислотностью и оснащению станций приборами для измерения величины рН непосредственно на станциях.

Измерение величины рН оперативно выполняется на 3-х станциях. Станция Магадан передает пробы в лабораторию, где измеряется рН, но только в рабочие дни.

Станция **Среднекан** не обеспечена дистиллированной водой. На станции используется комбинированный электрод и значения рН **часто превышают 8,0, что делает данные сомнительными.**

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

Выполнены инспекции 2 станций: Сусуман, Магадан.

Рекомендуется:

- **принять меры для обеспечения станции Среднекан дистиллированной водой;**
- **обеспечить станцию Магадан прибором и измерять величину рН непосредственно на станции во все дни недели;**
- **станцию Палатка, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных).**

Крымское УГМС

Наблюдения проводились на 7-ми станциях.

Ишунь (к-ед)	Карадаг (х-м,к-ед)	Нижнегорский (х-м,к-ед)
Никитский Сад (х-м, к-ед)	Опасное (Керчь) (к-ед)	Симферополь (к-ед)
Ялта (к-ед)		

В УГМС подготовлен План мероприятий по результатам Методических писем за предыдущие годы.

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

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

Проведены инспекции всех 7-ми станций.

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

Рекомендуется:

- **на станции Никитский Сад заменить колбу с маленькой воронкой в качестве пробоотборника на полиэтиленовое ведро 5-10 л из полиэтилена высокой плотности, что предусматривалось планом мероприятий еще на 2017 год;**
- **станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных).**

Мурманское УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

Апатиты (к-ед)	Зареченск (х-м, к-ед)	Кандалакша (к-с)
Кола (к-с)	Краснощелье (х-м, к-ед)	Мончегорск (к-ед)
Мурманск (х-ед, к-ед)	Никель (х-м, к-с)	Падун (х-м, к-с)
Перевал (к-ед)	Янискоски (х-м, к-с)	

В УГМС подготовлен план мероприятий по улучшению работ.

На станции Кола осадкомер Третьякова заменен на полиэтиленовое ведро.

В мае 2018 г. специалистами ЦМС ФГБУ «Мурманское УГМС» проводилась плановая инспекция наблюдений за кислотностью атмосферных осадков на метеорологической станции Апатиты и метеорологической станции Мончегорск и лаборатории Мурманского УГМС. Нарушений отбора и хранения проб атмосферных осадков не обнаружено. Были проведены совместно со специалистами ФГБУ «ГГО» плановые инспекции станций Кола, Падун и Мурманск.

Единичные пробы со станции Мурманск и месячные пробы со всех станций анализировались в лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС». Данные отправлялись в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

Рекомендуется:

- регулярно проводить инспекцию станций, выполняющих отбор проб осадков.

Обь-Иртышское УГМС

Наблюдения проводились на 6 станциях.

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

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

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

На станции Тюмень рН дистиллированной воды 6,63-6,98, что не соответствует ГОСТ 6709-72.

На станции Ханты-Мансийск для отбора проб используются цветные ведра (розовое и голубое).

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

Проведена инспекция всех 6-ти станций.

Рекомендуется:

- не допускать задерживание более, чем на сутки измерения рН в пробах станции Омск;
- оснастить станцию Омск рН-метром для определения рН на станции сразу после отбора проб;
- обеспечить станцию Тюмень дистиллированной водой в соответствии с ГОСТ 6709-72;
- по возможности заменить на всех станциях комбинированный электрод на электродную пару.

Приволжское УГМС

Наблюдения проводились на 9 станциях.

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

УГМС уделяется большое внимание к осуществлению деятельности сети ХСОиК.

Станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков обеспечены вторым ведром для отдельного отбора проб.

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

В течение 2018 г. проведены инспекции всех 9-ти станций.

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

Рекомендуется:

- для всех станций, выполняющих программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, четче указывать в обзоре наличие второго ведра для отдельного отбора проб и приобрести по 2 запасных.

Приморское УГМС

Наблюдения проводились на 6 станциях.

Партизанск (х-м)

Садгород (х-м, к)

Халкидон (х-м)

Сихотэ-Алинский БЗ (х-н)

Тимирязевский (х-м)

Приморская (х-с, к-с)

На станции Приморская, по программе EANET отбираются пробы суточных осадков. Для сбора проб жидких осадков указан «автоматический и ручной осадкосборник». Твердые осадки собираются в эмалированное ведро, но не указано наличие крышки для закрывания его при отсутствии осадков.

На станции Сихотэ-Алинский БЗ для отбора проб жидких осадков используется «ручной осадкосборник, а для твердых – белое полиэтиленовое ведро».

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

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

В сентябре специалистами ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН» проведена инспекция Г-1 Приморская в рамках программы EANET.

Рекомендуется:

- проводить регулярные инспекции всех станций;**
- на станции Сихотэ-Алинский БЗ использовать для отбора проб жидких осадков белое полиэтиленовое ведро, вместо «ручного осадкосборника» и оснастить станцию вторым ведром для отдельного сбора на ХСОиК (+ 2 запасных);**
- на станции Приморская рекомендуется заменить эмалированное ведро на полипропиленовое с крышкой и оснастить станцию вторым ведром для отдельного сбора на ХСОиК (+ 2 запасных).**

Сахалинское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Александровск (х-м, к-с)

Поронайск (х-м, к-с)

Южно-Сахалинск (х-м, к-с)

Оха (к-с)

Пробы осадков с 3-х станций анализируются в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС». Результаты анализа направляются в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В Обзоре отмечено, что «инспекции проводятся в соответствии с графиком инспекций, который утверждается начальником ЦМС», но в 2018 г. не проводились из-за недостаточного финансирования и малого количества сотрудников.

Рекомендуется:

- **3 станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных);**

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

Северное УГМС

Наблюдения проводились на 16 станциях.

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

В УГМС были подготовлены Планы мероприятий по результатам Методических писем за предыдущие годы. Однако, судя по присланным сведениям, большая часть мероприятий не выполняется.

По-прежнему, сохраняются грубейшие нарушения правил отбора атмосферных осадков ч.2 п.2.2 РД 52.04.186-89:

- отбор проб атмосферных осадков в осадкомер Третьякова на станциях Амдерма, Троицко-Печорск;

- на станции Амдерма используется дистиллированная вода **pH=6,86, что не соответствует ГОСТ 6709-72 (pH от 5,4 до 6,6);**

- использование соды для промывки пробоотборника на станции Онега;

- на станции Белозерск пробоотборник не закрывается крышкой при отсутствии осадков.

Не для всех станций указан состав для промывания пробоотборных устройств;

На станциях Северодвинск и Сура используются ведра не белого цвета (голубое и серое).

На станциях Б.Брусовица, Н-Мар, Онега, Ухта, Мудьюг, Сыктывкар, Диксон **pH-дистиллированной воды неизвестна;**

На станции Амдерма и Вологда комбинированные электроды хранятся в дистиллированной воде, что является нарушением инструкции по эксплуатации и приводит к искажению результатов измерения. В Северодвинске не указано как замачиваются и хранятся электроды.

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

Сотрудниками ФГБУ «ГГО» в 2018 году были проведены плановые инспекции станций Архангельск, Северодвинск и лаборатории Северного УГМС.

В 2018 году сотрудниками ЛМЗАВиРМ ЦМС ФГБУ «Северное УГМС» были проведены инспекции 4-х станций, выполняющих наблюдения за загрязнением атмосферных осадков: Северодвинск, Архангельск, Онега, Мудьюг. В заключениях инспекций «нарушений не выявлено».

Рекомендуется:

- на станциях Амдерма и Троицко-Печорск (заменить осадкомер Третьякова, приобрести 1 ведро+1 запасное) и Ухта приобрести по два запасных полипропиленовых ведра белого цвета объемом 5-10 литров;
- цветные ведра на белые на станциях Северодвинск и Сура;
- на станции Архангельск и Северодвинск приобрести по три ведра (два из которых запасные и одно для отдельного отбора проб на ХСО и К);
- оснастить станции Белозерск, Б.Брусовица и Мудьюг запасными ведрами;
- обеспечить станции Б.Брусовица, Н-Мар, Онега, Ухта, Мудьюг, Сыктывкар, Диксон дистиллированной водой ГОСТ 6709-72 (рН от 5,4 до 6,6);
- на станции Вологда, Амдерма обеспечить хранение комбинированного электрода в насыщенном растворе хлорида калия;
- по возможности заменить на всех станциях комбинированный электрод на электродную пару;
- приводить полные сведения о работе станций;
- проводить регулярные инспекции всех станций.

Северо-Западное УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

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

Годовой обзор о состоянии работ по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков за 2018 год не представлен в ФГБУ «ГГО».

В УГМС был подготовлен План мероприятия по устранению недостатков, отмеченных в Методическом письме за 2017 год, но, уды по текущим материалам, поступающим в ФГБУ «ГГО» в течение года, **планируемые мероприятия не выполняются.**

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

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

Рекомендуется:

- принять меры по представлению Обзора за истекший год до 03.01 следующего года в соответствии с п.41 Приказа Росгидромета от 30.10.2000 г. №156;
- при подготовке Обзора за год сообщать полные сведения по всем станциям;
- 5 станций, выполняющих программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- по возможности заменить на всех станциях комбинированный электрод на электродную пару.

Северо-Кавказское УГМС

Наблюдения проводились на 14 станциях.

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

В УГМС сохраняются отклонения от правил проведения мониторинга ХСОиК.

В соответствии с планом мероприятий станции оснащены белыми полиэтиленовыми ведрами для отбора проб осадков - жидких и твердых. В сообщении плана указано, что на станции Волгоград портативный «Checker» заменен на милливольтметр рН-150М, а в Обзоре за 2018 год сохранены сведения об использовании портативного прибора «Checker».

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

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

В 2018 году специалистами УГМС проводились инспекции 6-ти станций, некоторые станции инспектируются 1 раз в квартал или ежемесячно.

Все приборы для измерения рН поверены, но не указана поверка рН-метра на станции Владикавказ.

Рекомендуется:

- **заменить портативные рН-метры на стационарные на всех станциях и оснастить их электродной парой вместо комбинированного электрода;**
- **оснастить станцию Шаджатмаз белыми полипропиленовыми ведрами для отбора проб осадков - жидких и твердых.**
- **в годовом обзоре приводить полные и достоверные сведения по всем станциям.**

Среднесибирское УГМС

Наблюдения проводились на 13 станциях.

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

Подготовлен план мероприятий на 2018 год по устранению недостатков, отмеченных в предыдущем методическом письме. Предусматривалось приобретение второго ведра для отдельного отбора проб осадков на станциях Красноярск, Норильск, Шарыпово. В обзоре за 2018 год указано, что на этих станциях для отбора проб осадков используется по одному ведру.

Пробы 7 станций направлялись на химический анализ в Саянскую КЛМС.

Все станции, кроме Туруханска и Балахты, были проинспектированы в 2018 году.

Рекомендуется:

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

(+2 запасных);

- регулярно инспектировать станции, выполняющие отбор проб осадков;
- в отчетах за год сообщать достоверные сведения.

УГМС Республики Татарстан

Наблюдения проводились на 8 станциях.

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

Подготовлен план мероприятий по устранению недостатков, отмеченных в ходе инспекции ФГБУ «ГГО» и в Методическом письме за предыдущий год.

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

В 2018 г. проведена плановая инспекция сотрудниками ФГБУ «ГГО» станций Казань и Вязовые, а также КЛМС.

В течение 2018 года силами УГМС была проинспектирована работа всех 8-ми станций.

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

Рекомендуется:

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

Уральское УГМС

Наблюдения проводились на 12 станциях.

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

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

На станции Курган не указана дата поверки прибора измерения рН. На станции Мирный отсутствует дистиллированная вода.

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

В 2018 году инспектировалась работа 4 станций.

Рекомендуется:

- принять меры по восстановлению измерений рН на станции Нижний Тагил;
- проводить регулярные инспекции всех станций;
- решить вопрос снабжения станции Мирный дистиллированной водой;
- на всех станциях, использующих комбинированные электроды, заменить их на электродную пару;
- станцию Краснотурьинск, выполняющую программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для отдельного сбора проб (+ 2 запасных).

Центральное УГМС

Наблюдения проводились на 12 станциях.

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

Подготовлен План мероприятий по устранению недостатков, отмеченных в Методическом письме за предыдущий год.

На всех станциях приборы для измерения рН поверены в 2018 году.

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

На станции Тверь по рекомендации специалистов из ФГБУ «ГГО» заменили комбинированный электрод на 2 электрода: измерительный и вспомогательный, что позволило повысить точность определения рН атмосферных осадков, также стали измерять электропроводность.

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

Пробы 8 станций анализировались в лаборатории СКФМ Приокско-Террасный БЗ. Результаты химического анализа передавались в ФГБУ «ГГО» электронной почтой.

В 2018 году специалистами УГМС проведена инспекция 6 станций.

Рекомендуется:

- на станциях Кострома, Волово, Тула, Ясная Поляна заменить комбинированный электрод на электродную пару;
- станциям Кострома, Смоленск, Волово, Тула приобрести ведро для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- восстановить измерения кислотности на станции Калуга во исполнение Приказа Росгидромета от 18.07.2014 г. № 421;
- станцию Ясная Поляна обеспечить прибором для измерения рН непосредственно сразу после отбора единичной пробы осадков;
- регулярно инспектировать все станции УГМС.

УГМС ЦЧО

Наблюдения проводились на 12 станциях.

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

На станции Воронежский БЗ осадки собираются в эмалированные емкости с крышкой и измерения рН в единичных пробах проводятся через 1-2 дня.

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

Поверка рН-метра не проведена на станциях Калач, Курск и Фатеж.

В связи с увольнением сотрудника станция Грязи не проводила отбор проб четыре месяца.

Пробы станции ГСА ВМО Воронежский БЗ регулярно отсылаются в лабораторию ФГБУ

«ГГО» для проведения химического анализа, пробы остальных станций анализируются в КЛМЗОС ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС».

Из-за отсутствия в лаборатории необходимого аналитического оборудования измерение кальция и магния выполняется по методикам с меньшей чувствительностью и избирательностью.

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

Специалисты УГМС в 2018 году провели инспекцию одной из 12 станций – Брянск.

Рекомендуется:

- **заменить портативные рН-метры на стационарные с электродной парой на станциях Калач и Орел;**

- **ежегодно поверять приборы измерения рН на всех станциях;**

- **станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для раздельного отбора проб (+2 запасных);**

- **заменить эмалированную посуду для отбора проб осадков на полиэтиленовую на станции Воронежский БЗ;**

- **обеспечить станцию Воронежский БЗ прибором для измерения рН га станции сразу после отбора пробы;**

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

Чукотское УГМС

Наблюдения проводились на 2 станциях.

Анадырь (к)

Певек (к)

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

Для измерений рН на станции Певек используется И-510, но при малом количестве осадков используется рН-метр «**Checker**».

Обе станции регулярно инспектировались.

Рекомендуется:

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

Якутское УГМС

Наблюдения проводились на 8 станциях.

Депутатский (х-м)

Жиганск (х-м)

Кюсюр (х-м)

Полярный (х-м)

Сунтар (х-м)

Тикси (х-м)

Усть-Мома (х-м)

Якутск (х-м)

Пробы осадков 6-ти станций регулярно отправлялись на химический анализ в Саянскую лабораторию. На станции Усть-Мома вместо дистиллированной воды используется кипяченая.

Проведена инспекция станций Якутск и Тикси. Грубых нарушений не выявлено.

Рекомендуется:

- **регулярно проводить инспекции всех станций;**

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

2 АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАБОТ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

2.1 Химический анализ атмосферных осадков

Анализ проб атмосферных осадков в 2018 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 11-ти региональных химических лабораториях.

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

Лаборатории в городах Архангельск, Владивосток, Казань, Мурманск, Южно-Сахалинск и в СФМ (Приокско-Тerrasный БЗ) и ФГБУ «ГГО» выполняют **полный химический анализ** атмосферных осадков по РД 52.04.186-89. Лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС» и ФГБУ «ГГО» освоили и внедрили РД 52.04.167-2018.

Лаборатории в городах Курска, Уфа, Саянск, Нижний Новгород и **из-за отсутствия необходимого аналитического оборудования** в нарушение РД 52.04.186-89 по-прежнему вынуждены проводить химический анализ атмосферных осадков либо в укороченном варианте, либо с использованием методик с меньшей чувствительностью и избирательностью.

В лаборатории Башкирского УГМС (УФА) применяли **ионселективные электроды, не обеспечивающие требуемой чувствительности при измерениях** для анализа проб осадков. В Приложении 6 приведены сведения о мешающих компонентах при использовании ионселективных электродов.

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

Лаборатория Мурманска обслуживает 6 станций своего УГМС, осуществляющих месячный отбор проб, и станции Мурманск, на которой отбираются пробы единичных осадков. В отобранных пробах измеряются все компоненты. Суммарная ошибка химического анализа атмосферных осадков в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

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

Лаборатория Казани обслуживает 17 станций, в том числе 4 станции ФГБУ «УГМС Республики Татарстан», а также 4 станций ФГБУ «Приволжское УГМС» и 5 станций ФГБУ «Уральское УГМС», отбирающих месячные пробы атмосферных осадков, и выполняет определение химического состава на все компоненты. Суммарная ошибка химического анализа не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

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

Лаборатория Курска выполняет химический анализ на все компоненты в

месячных пробах атмосферных осадков с 11 станций ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС». Из-за отсутствия атомно-абсорбционного спектрометра определение концентрации кальция и магния проводится по методике ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

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

Лаборатория Уфы обслуживает 5 станций ФГБУ «Башкирское УГМС», отбирающих месячные пробы атмосферных осадков на химический анализ. В лаборатории проводится определение не всех основных компонентов химического состава. При определении нитратов применяется МИ с ионноселективным электродом, которая не рекомендована для определения нитратов в атмосферных осадках из-за низкой чувствительности. Суммарная ошибка химического анализа в основном превышает 20%. В целом, **качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **неудовлетворительное**.

В лаборатории Саянска выполняется химический анализ в пробах атмосферных осадков, поступающих из 8 УГМС с 46-ти станций, включая 2 станции ГСА ВМО. На 4-х станциях осуществляют недельный отбор проб, на 42-х отбираются месячные пробы. Дополнительно проводится определение фторидов. Из-за отсутствия А-А спектрометра для определения магния используют методику ГХИ РД 52.24.403-95, МУ с ТрБ, что **нежелательно**, так как метод не обладает достаточной чувствительностью и избирательностью и имеет много мешающих влияний. Учитывая загруженность лаборатории (обслуживает 46 станций) и качественный химический анализ, необходимо обеспечить лабораторию основным оборудованием (атомно-абсорбционным спектрометром), чтобы исключить использование для определения магния расчетного метода. Лаборатория принимает участие в интеркалибрации по линии ГСА ВМО 2 раза в год. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. **Качество** аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как **удовлетворительное**.

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

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

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

Таблица 1 - Список методов, применяемых в лабораториях при анализе проб атмосферных осадков (2018 г.)

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

Продолжение таблицы 1

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

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

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

Таблица 2 - Список используемых реактивов и ГСО для химического анализа атмосферных осадков (2018 г.)

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

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ПГО»)	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Хлориды											
ГСО хлорида	до 2019 г.	до 2021 г.	до 2020 г.	12.2010 г.	-	-	до 2020 г.	до 2020 г.	-	до 2020 г.	до 2021 г.
Калий хлорид, 0,1 моль/дм ³	-	-	-	до 2019 г.	с/т 2020	-	до 2019 г.	-	-	до 2021 г.	до 2021 г.
Кислота азотная	до 2019 г.	ГОСТ 4461-77 2015 г.	до 2018 г.	осч до 2019 г.	до 2022-	-	до 2019 г.	-	до 2017 г.	до 2019 г.	-
Натрия хлорид, 0,1 моль/дм ³	-	-	-	до 2022 г.	с/т 2018	-	-	-	-	до 2020 г.	-
Спирт этиловый ректификат	ректиф.	ГОСТ 59- 69-67	ГОСТ 5962	до 2023 г.	до 2020	-	до 2017 г.	-	до 2012 г.	до 2018 г.	ГОСТ 18300
Антисептический раствор (95% спирт)	-	-	-	-	-	-	-	до 2021 г.	-	-	-
Натрия гидроокись	до 2019 г.	-	до 2019 г.	до 2020 г.	до 2019 г.	-	до 2019 г.	-	до 2017 г.	до 2019 г.	до 2019 г.
Бромфеноловый синий	до 2011 г.	-	до 2011 г.	до 2019 г.	до 2021 г.	-	до 2020 г.	-	до 2017 г.	до 2019 г.	до 2019 г.
Дифенилкарбазон	до 2010 г.	-	до 2009 г.	до 2020 г.	до 2021 г.	-	до 2020 г.	-	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2019 г.
Ртути нитрат	до 2019 г.	-	до 2015 г.	до 2018 г.	до 2020 г.	-	до 2019 г.	-	до 2016 г.	до 2019 г.	до 2019 г.
Калия хлорид	-	-	до 2017 г.-	-	до 2020 г.	до 2019	до 2019 г.	-	до 2017 г.	до 2014 г.	-
Dionex sodium carbonate concentrate	-	-	-	-	-	Имп. Дек.2019г «Dionex corporation» США	-	-	-	-	-

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГГО»)	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Нитраты											
ГСО на нитраты	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2021 г.	до 2020 г.	-	-	до 2019 г.	до 2021 г.	до 2018 г.	до 2020 г.	до 2021 г.
Кислота сульфаниловая	до 2019 г.	до 2015 г.	до 2002 г.	до 2021 г.	Чда до 2015 г.	до 2008 г.	до 2020 г.	-	до 2019 г.	до 2020 г.	-
Кислота уксусная ледяная	до 2018 г.	до 2014 г.	до 2015 г.	до 2019 г.	-	до 2015 г.	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2017 г.	до 2019 г.	-
1-нафтиламин	до 2010 г.	-	до 2003 г.	до 2019 г.	-	-	до 2020 г.	-	до 2018 г.	до 2020 г.	-
Кадмий	1981 г.	-	1981 г.	-	-	-	до 2016 г.	ч	до 2017 г.	до 2021 г.	до 2019 г.
Кадмий омедненный	-	-	До 2016 г.	ООО НПП «Акватест»	-	-	-	-	-	-	-
Медь серноокислая (11) 5 водная	до 2020 г.	-	-	-	-	-	-	-	до 2019 г.	-	до 2020 г.
Реактив Грисса	-	-	-	-	-	-	-	до 2019 г.	-	-	до 2019 г.
Аммоний хлористый	до 2019 г.	-	до 2012 г.	до 2021 г.	-	до 2015 г.	до 2021 г.	до 2014 г.	до 2019 г.	до 2021 г.	до 2021 г.
Ртуть хлорид (сулема)	до 2018 г.	-	Чда до 2011 г.	-	-	-	до 2020 г.	-	-	до 2018 г.	-
Dionex sodium carbonate concentrate	-	-	-	-	-	Имп. Дек.2019г «Dionex corporation» США	-	-	-	-	-

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГГО»)	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
Гидрокарбонаты											
ГСО гидрокарбонат	до 2019 г.		до 2020 г.	до 2013 г.	-	-	до 2020 г.		-	до 2019 г.	до 2021 г.
Кислота соляная, 0,1 н	до 2019 г.	до 2011 г.	-	до 2028 г.	-	-	до 2027 г.	до 2023 г.	до 2019 г.	до 2027 г.	до 2019 г.
Натрия тетраборат 10-ти водный	до 2019 г.	-	до 2019 г.	до 2020 г.	-	до 2020 г.	до 2023 г.	до 2022 г.	до 2019 г.	до 2022 г.	до 2020 г.
Метиловый красный	-	-	до 2009 г.	до 2021 г.	до 2020 г.	до 2020 г.	до 2021 г.	-	до 2017 г.	до 2020г	до 2019 г.
Метиленовый голубой	-	-	до 2009 г.	до 2020 г.	до 2020 г.	до 2022 г.	до 2021 г.	-	до 2017 г.	до 2021г.	до 2019 г.
Аммоний											
ГСО ион аммония	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2021 г.	до 2021 г.	-	-	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2021 г.	до 2021 г.
Калий-натрий виннокислый 4-х водный	до 2018 г.	до 2018 г.	до 2019 г.	до 2021 г.	до 2020 г.	-	до 2021 г.	-	до 2019 г.	до 2021 г.	-
Реактив Нesslerа	до 2018 г.	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2020 г.		до 2021 г.	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2021 г.	до 2019 г.
Катионы											
ГСО на натрий	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2020 г.	до 2018 г.	-	-	до 2023 г.	до 2021 г.	до 2019 г.	до 2020 г.	-
ГСО на калий	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2017 г.	-	-	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2022 г.	-
ГСО кальций	до 2019 г.	до 2018 г.	до 2021 г.	до 2018 г.	-	-	до 2018 г.	до 2019 г.	-	до 2020 г.	до 2017 г.
ГСО магний	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2020 г.	до 2018 г.	-	-	-	до 2020 г.	-	до 2020 г.	до 2016 г.

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГГО»)	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Центральное УГМС»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «В-Волжское УГМС» г. Н-Новгород
Метансульфоновая кислота	-	-	-	-	-	Имп. 12.2020, «Fluka», Германия	-	-	-	-	-
Кислота соляная, 38%	До 2019 г.	-	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2019 г.	-	до 2019 г.	-	до 2019 г.	до 2019 г.	до 2019 г.
Кислота азотная	до 2019 г.	ГОСТ 4461-77 2015 г.	до 2018 г.	осч до 2019 г.	до 2022 г.	-	до 2019 г.	-	до 2017 г.	до 2017 г.	-
Кислота серная	до 2019 г.	до 2018 г.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Эриохром черный ЕТ-00	-	-	-	-	-	-	до 2020 г.	-	до 2017 г.	-	-
Аскарит	-	-	-	-	до 2019 г.	-	до 2020 г.	-	-	до 2017 г.	-
Трилон Б	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017 г.	-	-
Аммиак водный 25%	-	-	-	-	-	-	до 2019 г.	-	до 2017 г.	-	-
Мурексид	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017 г.	-	-
Натрий едкий 98 % - ный в чешуйках									до 2017 г.		
Стандарт-титр аммоний хлористый, 0,1н									до 2015 г.		

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

Таблица 3 - Список оборудования лабораторий, выполняющих химический анализ атмосферных осадков (2018 г.)

Приборы	Санкт-Петербург, ФГБУ «ГТО»	ФГБУ «Северное УГМС», г. Архангельск	ФГБУ «Мурманское УГМС», г. Мурманск	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	ФГБУ «Сахалинское УГМС», г. Южно-Сахалинск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Башкирское УГМС», г. Уфа	ФГБУ «В-Волжское УГМС» г. Новгород	ФГБУ «Центральное УГМС»
КФК	-	-	-	КФК-3 УХЛ 4.2 (2004 г)	КФК-2 (1989)	-	-	-	-	-	КФК-3
Иономер (рН-Метр) Титратор	АНИОН 4100 (2013)	рН-150 МИ (2015)	Титратор АТП-02 (2008)	И-500 (2001 г)	АНИОН-4110 (2008)	АНИОН- 4100 (2006)	МЕТ- TLER TOLEDO S220 (2013)	АНИОН- 7020 (2003)	АНИОН 4100 (2015) Нитратомер ИТ-1201 (2016)	«АНИОН 4120» (2015)	ЭКОТЕСТ- 120 (2007)
Кондук- тометр	HANNA ЕС 215 (2009)	АНИОН 4100	IonLabCond 7110 (2013)	АНИОН- 410 А (2000)	АНИОН- 4120, 4100 (2007, 2015)	Mettler Toledo (2014)	HI 98308 (2008)	АНИОН- 7051 (2013)	АНИОН 4120 (2015)	«АНИОН 4102 (2015 г)	HI 2315 (2018) «Hanna»
ААС	iCE-3000 (2009)	-	-	-	КВАНТ- Z- ЭТА	Shimadzu AA-6200 (2009 г)	КВАНТ- Z-ЭТА (2003)	iCAP 6200 Duo (2011)	ААС АА- 7000 (2016)	ААС КВАНТ-2АТ (2014)	-
ПФМ	M-410 Schermood (2008)	-	-	ПФА-378 (2001)	ПАЖ-2 (1984)	Sherwood M-410 (2011)	-	-	-	-	-
Спектро- фотометр	UNICO 2100 (2008)	UNICO 1201 (2010)	-	-	UNICO 1201, 2010 (2012)	UNICO 1201 (2005)	UNICO 2100 (2008)	ПЭ 3000УФ (2010)	UNICO (2015)	Спектрофото- метр «ПЭ-5400ВИ» (2013)	UNICO 1201 (2007)
Хромато- графия, электрофо- рез	ICS-900, (2009)	АПК на базе ICS-900 (2013)	«Стайер-А» 2 шт. (2008, 2012)	-	-	-	-	-	-	-	«Капель - 105М» (2016)

Примечания – 1. Сведения получены из материалов при проведении ВНЕШНЕГО контроля в 2018 году.

2. Красным выделено оборудование, не рекомендованное к использованию для химического анализ атмосферных осадков.

2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений за 2018 год

В 2018 году результаты по внутреннему контролю получены из 11 лабораторий, выполняющих регулярный анализ проб атмосферных осадков сети мониторинга ХСО Росгидромета. Обобщения сделаны по данным внутреннего контроля, выполненного в региональных лабораториях в 2018 году. Внутренний контроль проводился по ГСО.

Нижегород (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2018 году представлены для хлоридов, гидрокарбонатов, рН и удельной электрической проводимости, сульфатов, нитратов и аммония. По сульфатам, нитратам и аммонии представлены градуировочные графики,

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные.**

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

Архангельск (ФГБУ «Северное УГМС»)

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

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

Владивосток (ФГБУ «Приморское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в 2018 г для хлоридов, гидрокарбонатов, рН и удельной электрической проводимости, сульфатов, нитратов и аммония. По сульфатам, нитратам и аммонии представлены градуировочные графики,

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные**

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

Казань (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»)

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

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

Результаты контроля **удовлетворительные.**

Курск (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС»)

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

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные.**

Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»)

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

Результаты контроля **удовлетворительные.**

Приокско-Террасный БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС»)

В 2018 г получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений содержания ионов аммония, сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, величины рН и удельной электрической проводимости в атмосферных осадках в виде таблиц оперативного контроля повторяемости, контроля точности и холостых проб. Градуировочные графики приведены.

Результаты контроля по представленным данным **удовлетворительные.**

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

Санкт-Петербург (ФГБУ «ГГО»)

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

Градуировочные графики построены по всем компонентам по предлагаемой форме.

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

Результаты контроля **удовлетворительные.**

Южно-Сахалинск (ФГБУ «Сахалинское УГМС»)

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

Результаты контроля **удовлетворительные.**

Саянск (ФГБУ «Иркутское УГМС»)

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

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

Нет данных по магнию.

Градуировочные графики представлены по требуемой форме для всех компонентов.

Результаты контроля по представленным данным **удовлетворительные.**

Уфа (ФГБУ «Башкирское УГМС»)

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

Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем компонентам.

2.3 Внешний контроль точности результатов измерений

В 2018 году был проведен внешний контроль качества измерений химического состава атмосферных осадков с использованием синтетической пробы кислотного дождя для определения основных компонентов атмосферных осадков: сульфатов, нитратов, хлоридов, аммония, натрия, калия, кальция и магния, а также pH и удельной электрической проводимости. **Участвовали 12 лабораторий Росгидромета.**

В качестве эксперимента для пересылки в лаборатории контрольный раствор был помещен в пробирки из полипропилена с завинчивавшейся крышкой, производства Китай, объемом 50 см³ и отправлен по почте в лаборатории УГМС. Также для оценки влияния внутренней поверхности пробирки из полипропилена и регистрации изменений содержаний компонентов контрольный раствор был помещен на хранение в лаборатории ГГО в холодильнике в колбе из химически стойкого полиэтилена и в пробирке из полипропилена.

Согласно инструкции при получении раствора в лабораториях необходимо было перенести **50** мл контрольного раствора из пробирки в мерную колбу, емкостью **500** мл и долить до метки бидистиллированной водой. Тщательно перемешать и оставить на 24 часа.

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

Результаты измерений контрольной пробы, полученные из лабораторий выявили большой разброс данных практически по всем компонентам. Анализ результатов показал, что содержания большинства компонентов в контрольной пробе снизились от 5 до 50 и более %, а в отдельных случаях, наоборот, увеличились.

После получения результатов контроля из лабораторий был проведен химический анализ образцов, оставленных на хранение в лаборатории ГГО. В контрольном растворе из пробирки также произошли изменения в основном в сторону снижения концентраций большинства компонентов. Самое существенное снижение отмечено для сульфатов, хлоридов - на 10%, и для натрия и калия - в среднем на 20%. В колбе из химически стойкого полиэтилена концентрации натрия и калия также снизились в среднем на 20 %. Содержание остальных компонентов практически не изменилось (рисунок 2).

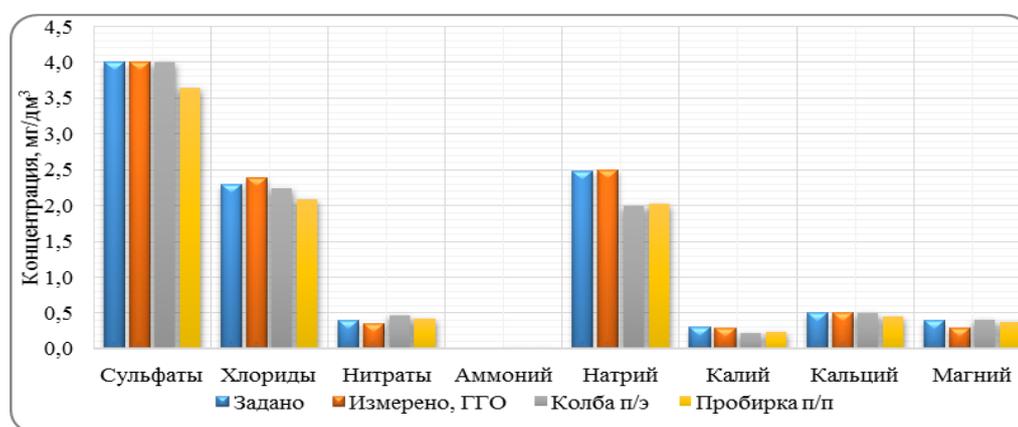


Рисунок 2 – Изменения концентраций компонентов в контрольном растворе во время хранения в лаборатории ФГБУ «ГГО».

Изменения химического состава контрольного раствора произошли, скорее всего, в процессе контакта раствора с поверхностью полипропилена из-за проницаемости полимерных материалов в зависимости от условий хранения во время пересылки. Как утверждает С. А. Рейтмингер [Проницаемость полимерных материалов. М. «Химия», 1974 г.272 с, с 207], перенос низкомолекулярных веществ из весьма разбавленных растворов в полимерах обусловлен в основном активированной диффузией. При этом наблюдается изменение концентрации электролита в растворе.

Ввиду того, что кальций, магний и нитраты оказались наиболее устойчивы при хранении, оценка качества приводится по показателю точности только для этих компонентов, хотя и в этом случае наблюдается значительный разброс в результатах измерений в лабораториях (рисунок 3).

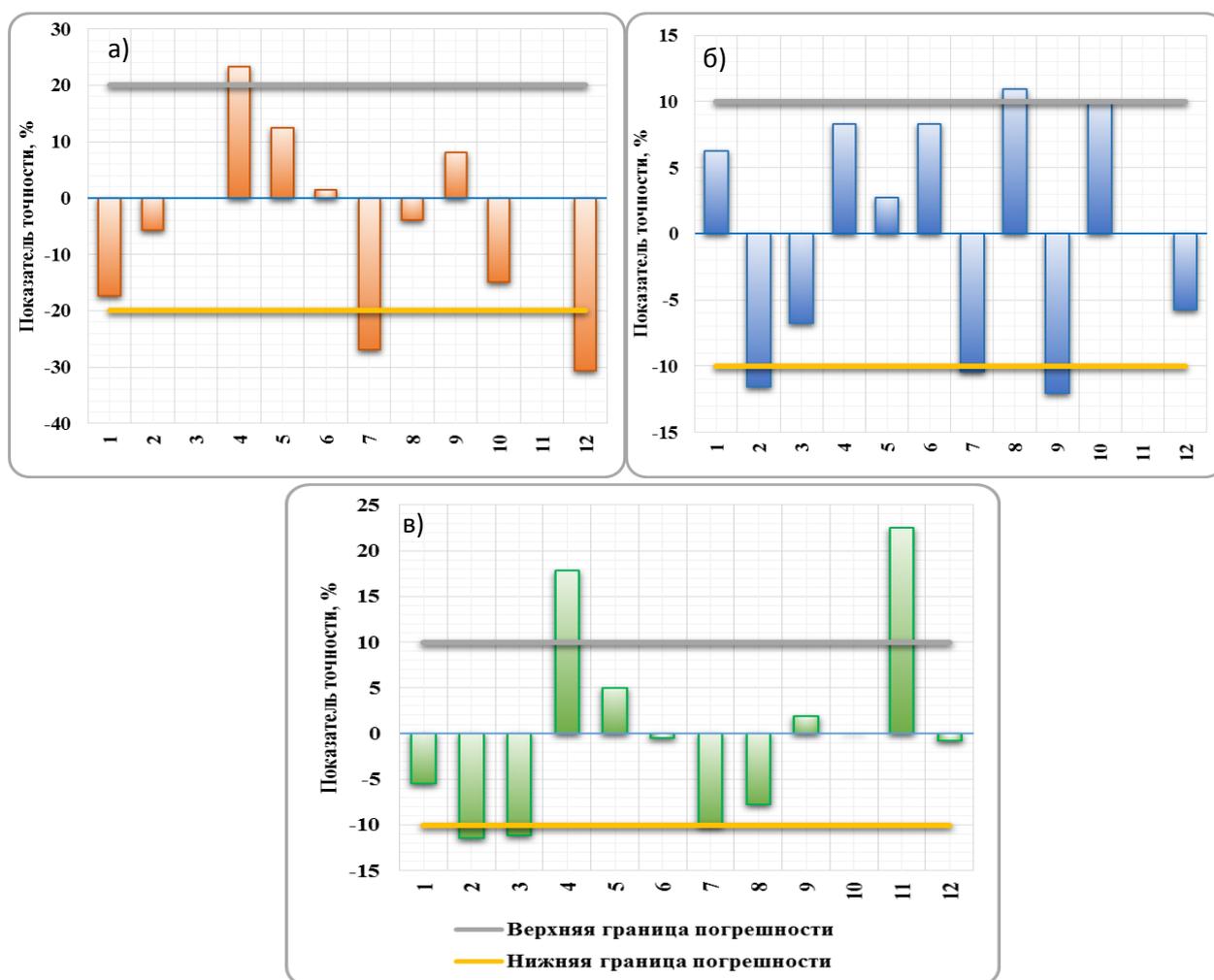


Рисунок 3 – Показатель точности измерения концентрации в синтетической пробе кислотного дождя в лабораториях Росгидромета: а) магния; б) кальция; в) нитратов: 1 – «ГГО»; 2 – УГМС Республики Татарстан; 3 – Сахалинского УГМС; 4 – Иркутского УГМС; 5 – Мурманского УГМС; 6 – Центрального УГМС; 7 – Северного УГМС; 8 - Центрально-Черноземного УГМС; 9 – Приморского УГМС; 10 – Башкирского УГМС; 11 – Александровск-Сахалинский; 12 – Верхне-Волжского УГМС

Величина рН дистиллированной воды также влияет на величину рН разбавленной

контрольной пробы: более низкому значению рН в дистиллированной воде в основном соответствует более низкое значение рН контрольной пробы.

В контрольной пробе по результатам измерений в большинстве лабораторий Росгидромета величина рН в основном около или незначительно превышает 6,0. Более высокие значения рН определены в лабораториях Центрального, Приморского и Верхне-Волжского УГМС. При этом по данным лабораторий величина рН в дистиллированной воде находилась в пределах 5,5 – 6,1, что соответствует ГОСТ 6702-72 (рисунок 4а).

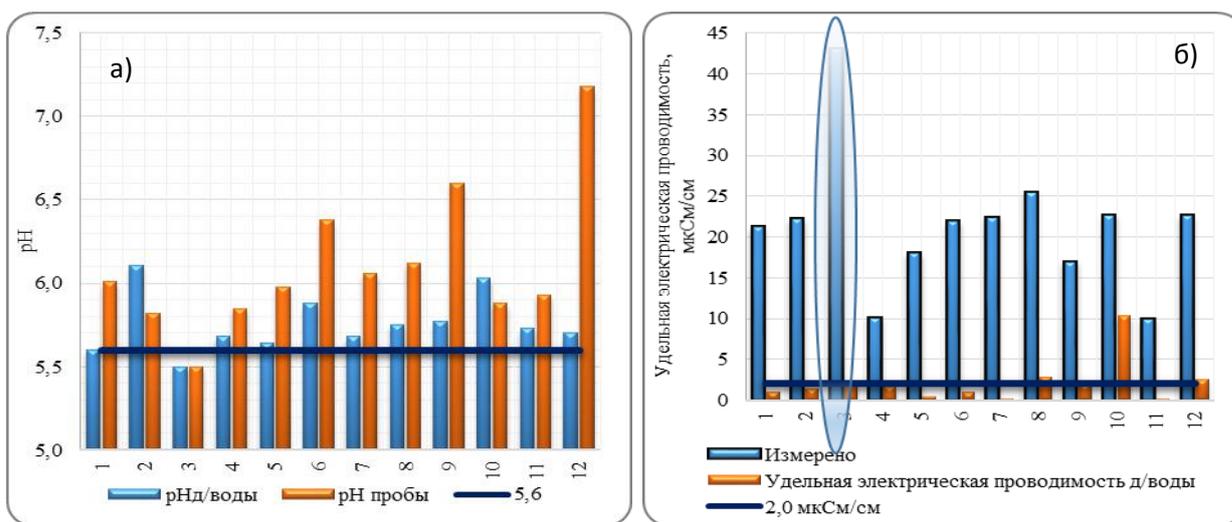


Рисунок 4 – Значения рН и удельной электрической проводимости контрольной пробы и дистиллированной воды в лабораториях Росгидромета: 1 – «ГГО»; 2 – УГМС Республики Татарстан; 3 – Сахалинского УГМС; 4 – Иркутского УГМС; 5 – Мурманского УГМС; 6 – Центрального УГМС; 7 – Северного УГМС; 8- Центрально-Черноземного УГМС; 9 – Приморского УГМС; 10 – Башкирского УГМС; 11 – Александровск-Сахалинский; 12 – Верхне-Волжского УГМС

По сведениям из лаборатории **Башкирского УГМС** величина удельной электрической проводимости дистиллированной воды равна 10,3 мкСм/см, что **не соответствует ГОСТ 6702-72**. Во всех остальных лабораториях УГМС дистиллированная вода соответствовала ГОСТ 6702-72 и величина удельной электрической проводимости не выходила за пределы интервала 0,06– 2,5 мкСм/см (рисунок 4б).

В контрольной пробе измеренное значение удельной электрической проводимости в большинстве лабораторий варьировало от 17 до 25,5 мкСм/см и в среднем составило 21,5 мкСм/см. Крайне низкие значения были определены в лабораториях Александровск-Сахалинска и Иркутского УГМС (10 мкСм/см). В лаборатории **Сахалинского УГМС** удельная электрическая проводимость составила 43 мкСм/см, что практически **в 2 раза выше среднего значения** (21,5 мкСм/см).

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

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

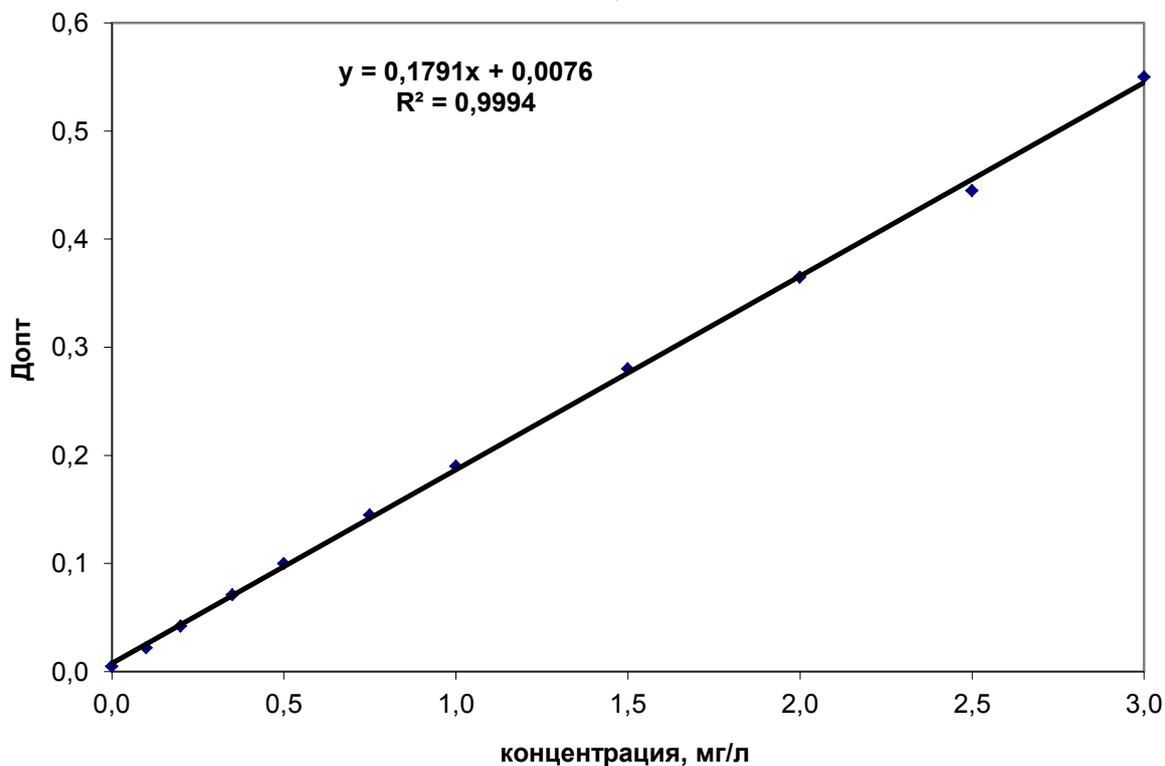
1. В столбце "А" в строке 1 указать "Сст.р-ров, мг/л";
2. В столбце "В" в строке 1 - "Допт";
3. В столбце "А" записать по порядку концентрации стандартных растворов для построения градуировочного графика, начиная с нулевой точки "0";
4. В столбце "В" записать измеренное значение оптической плотности 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 " fx ", 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.

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

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

Аммоний, мг/л



Дата:

Анализ выполнил(а):

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

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

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

ВЫВОДЫ

1. Сеть мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков продолжает функционировать. По сравнению с предыдущими годами, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В части УГМС проведены мероприятия по устранению недочетов, отмеченных в предыдущих Методических письмах. Сотрудники УГМС (ЦГМС), метеостанций и лабораторий прилагают определенные усилия по поддержанию данного вида наблюдений. По состоянию на 1 января 2019 года национальная сеть наблюдений за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) осадков, включая станции ГСА ВМО, представлена 220 станциями.

2. В нескольких УГМС - Верхне-Волжском, Крымском и Приволжском информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, подготовке справок и обзоров.

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

4. Почти все УГМС проводили инспекции. В течение 2018 года **проинспектировано 94 станции**. В некоторых УГМС инспектируются одни и те же станции, оставляя другие без посещения. Наибольшее внимание инспекциям станций уделялось в УГМС Забайкальском, Западно-Сибирском, Крымском, Обь-Иртышском, Приволжском, Среднесибирском, Республики Татарстан.

5. **Специалистами ФГБУ «ГГО» в 2018 году проведены инспекции 7 станций и 3-х лабораторий:** Кола, Падун, Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»); Архангельск, Северодвинск (ФГБУ «Северное УГМС»); Казань, Вязовые (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»). В инспекциях проверено соблюдение требований 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. Наиболее существенные нарушения отмечены:

- на станции Яйлю (Западно-Сибирское УГМС), где суточная проба осадков отбирается в стеклянный графин, что приводит к искажению величины рН;

- на станциях Амдерма, Троицко-Печорск ФГБУ «Северное УГМС», где пробы осадков отбираются из осадкомера Третьякова, предназначенного только для измерения суммарного количества 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 соблюдаются правила и сроки измерения кислотности атмосферных осадков, что приводит к получению **недостовверных результатов:**

- Интервал между отбором пробы (суточной или единичной) и измерением рН превышает одни сутки. Измерения на станции Омск (Обь-Иртышское УГМС) проводится через 30-60 часов, на станциях Барнаул и Искитим (Западно-Сибирское УГМС), Ясная Поляна (Центральное УГМС) допускается интервал до 2-3 дней, пробы станции Зима (Иркутское УГМС) анализируются через 1-2 недели после доставки в удаленную лабораторию, на станции Магадан анализ проб выполняется только в рабочие дни в лаборатории;

- Отсутствует дистиллированная вода, соответствующая ГОСТ 6709-72 на станциях Тюмень (Обь-Иртышское УГМС), Мирный (Уральское УГМС), Среднекан (Колымское УГМС), Б.Брусовица, Диксон, Мудьюг, Нарьян-Мар, Онега, Сыктывкар,

Ухта (Северное УГМС);

- Измерения рН выполняются на приборах, не имеющих поверки: на станциях Бикин и Ленинское (Дальневосточное УГМС) последняя поверка 2015 года, нет поверки в 2018 году приборов на станциях Бийск (Западно-Сибирское УГМС) и Калач, Курск и Фатеж (УГМС ЦЧО);

- Используются портативные приборы малой чувствительности, не рекомендованные для измерения рН атмосферных осадков: Checker, Piccolo – на станциях Волгоград и Краснодар (Северо-Кавказское УГМС), Калач (УГМС ЦЧО), Анадырь и Певек (Чукотское УГМС), Псков, Санкт-Петербург, Советск (Северо-Западное УГМС).

9. За отчетный период химический состав проб атмосферных осадков регулярно анализировался в 11 региональных лабораториях.

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

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

12. В 2018 году ФГБУ «ГГО» проводила **внешний контроль** точности результатов измерений. Участвовали 12 сетевых лабораторий Росгидромета, выполняющих измерения химического состав атмосферных осадков. В большинстве лабораторий были получены неудовлетворительные результаты практически по всем элементам. Возможно, в процессе контакта раствора с поверхностью полипропилена из-за проницаемости полимерных материалов во время пересылки, в зависимости от условий хранения и вследствие активированной диффузии произошли изменения химического состава контрольного раствора.

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

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

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

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 представляют ежегодные Обзоры о проделанной работе в соответствии с Приказом Росгидромета от 31.10.2000 г. №156. **Так, ФГБУ «Северо-Западное УГМС» не представило Обзор за 2018 год.** В некоторых случаях Обзоры не полностью отражают состояние работ.

18. ФГБУ «ГГО» в течение 2018 года провело дополнительное анкетирование станций для более полного представления ситуации по программе наблюдений за ХСОиК, но данные, представленные в анкетах, не всегда корректны. В последующие года ФГБУ «ГГО» продолжит выборочное анкетирование станций по форме Анкеты (Приложение 2).

РЕКОМЕНДАЦИИ

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

• **Устранить недостатки в работе сети станций, проводящих наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, в соответствии с замечаниями, изложенными для каждого УГМС в настоящем методическом письме и в пп. 7и 8 «Выводов». О плане мероприятий по устранению недостатков и его реализации информировать ФГБУ «ГГО» в течение месяца после получения настоящего Методического письма.**

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

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

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

• Продолжить освоение единой формы сопроводительного документа отбора проб атмосферных осадков для последующего химического анализа и при определении величины рН (Приложение 3).

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

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

• Все пункты наблюдений следует обеспечить инструкциями по отбору, хранению и транспортировке проб атмосферных осадков.

• В случае использования кювет для сбора проб твердых атмосферных осадков необходимо везде обеспечить ветровую защиту.

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

• **Предпочтительно использовать ведра из полиэтилена высокой прочности как для отбора проб жидких, так и твердых атмосферных осадков.**

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

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

• **Исключить случаи измерения рН в единичных и суточных пробах с интервалом более 24 часа: станции Зима (ФГБУ «Иркутское УГМС»), Магадан «ФГБУ Колымское УГМС»), Омск (ФГБУ «Обь-Иртышское УГМС»), Ясная Поляна**

(«ФГБУ «Центральное УГМС»). Для этого оснастить приборами для измерения рН станции.

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

- При отсутствии возможности инструментального измерения величины 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 8).

- Аналитическим лабораториям при определении ХСО использовать методики, указанные в РД 52.04.186-89, РД 52.04.167-2018.

- Всем лабораториям выполнять проверку правильности измерения химического состава осадков по двум критериям – ионному балансу и балансу электропроводности согласно РД 52.04.186-89, с.470. **В тех случаях, когда относительные отклонения суммы ионов превышают 5%, а удельной электропроводности – 20%, анализ проб осадков должен быть проведен заново.**

- Выполнять **внутренний контроль** качества анализов **дважды в год** согласно рекомендациям Приложения 5 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.

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

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

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

- При подготовке в УГМС материалов годового Обзора работы оперативно-производственных сетевых органов в части наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков (Приказ Росгидромета № 156 от 31.10.2000 г.) рекомендуется отразить **ВСЕ** пункты о состоянии работ в соответствии с **Приложением 1**. Допускается не использовать табличную форму, но по всем позициям представить полную текстовую информацию.

- При подготовке справок, обзоров об экологическом состоянии окружающей среды использовать информацию по данным наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков, учитывая материалы Приложения 9 настоящего письма.

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.

**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) единичные, суточные, месячные _____
3. Период отбора проб (единичные, суточные, месячные) _____
4. Оборудование и количество (1, 2 параллельно) для отбора жидких осадков (установка ГГО, ведро, материал, цвет и т.д.) _____
5. Оборудование для отбора твердых осадков (кювета с ветровой защитой, размер кюветы, полиэтиленовое ведро и т.д.) _____
6. Соблюдение правил отбора проб, согласно РД 52.04.186-89, и наличие на станциях Инструкции по отбору проб, закрывается пробоотборник крышкой между осадками _____
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 интервал времени 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.

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

1. Название станции
2. Географические координаты станции, почтовый адрес станции
3. Год начала наблюдений по программе ХСОиК
7. Дежурство на станции
5. ФИО начальника метеостанции
6. ФИО ответственного лица за сбор, оформление, хранение и отправку проб атмосферных осадков на химический состав и кислотность.
4. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК) единичные, суточные, месячные
5. Наличие на станциях Инструкции по отбору проб, РД 52.04.186-89
9. Указать количество пробоотборников при отборе проб жидких и твердых осадков для химического анализа и для кислотности:
 - 9.1 Один.
 - 9.2 Два параллельно.
10. Тип пробоотборников для отбора проб на химический состав или кислотность, их описание, материал, из которого сделаны, цвет.
11. Закрывается ли пробоотборник крышкой в перерывах между осадками
10. При использовании кюветы для отбора проб твердых осадков указать:
 - 10.1 Наличие ветровой защиты;
 - 11 Указать каким образом растаиваются твердые осадки (закрывается кювета или ведро, чем закрывается, имеется ли специальная крышка)
12. Сообщить состояние и потребность в обновлении пробоотборных устройств, наличие штатива
13. Сообщить частоту промывания пробоотборника, используемый состав для промывания (мыло хозяйственное, порошок, сода и т.п.)
14. Указать место, где хранятся отобранные пробы до отправки в химическую лабораторию
15. Указать место, где хранятся все сборные сосуды (кюветы, воронки, бутылочки)
16. Указать при отборе проб на химический анализ:
 - 16.1 Отправляется вся отобранная проба _____
 - 16.2 Формируется суммарная проба на станции и отправляется аликвота (часть пробы) _____
17. Обеспечена ли станция дистиллированной водой для промывки сборных сосудов, указать рН дистиллированной воды
18. Определение рН:
 - 18.1 Тип и марка прибора _____
 - 18.2 Электродная пара _____
 - 18.3 Комбинированный электрод _____
 - 18.4 На станции непосредственно в течение суток
 - 18.5 В лаборатории – указать временной интервал после отбора
19. Как хранятся электроды между измерениями (в каком растворе):
 - 19,1 Электродная пара _____
 - 19.2 Комбинированный электрод _____
20. Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки
21. Проведение инспекций и результаты проверки
22. Причины повышенного загрязнения проб или крайних значений рН:

- 22.1 Местоположение станции _____
- 22.2 Наличие охранной зоны _____
- 22.3 Открытость станции (удаленность в м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередач, местных источников загрязнения) _____
- 22.4 Подстилающая поверхность метеоплощадки и ближайшего окружения (наличие и характер пылящих поверхностей, наличие и характеристика дорог и обочин (асфальт, щебенка, песок и т.д.), наличие возделанных огородов/взлетных полос) _____
- 22.5 Загрязняющие объекты в радиусе 2 км (котельные, дымящие трубы, промышленные предприятия, с-х угодья, склады удобрений, ГСМ и химических веществ, проезжие дороги и их покрытие, жилые дома и постройки) _____
- 22.6 Отопление станции (тип отопления - печное, электрическое, паровое); характеристика используемого топлива - уголь, дрова _____

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

ИНСТРУКЦИЯ ПО ОТБОРУ ПРОБ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

1 Отбор проб

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

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

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

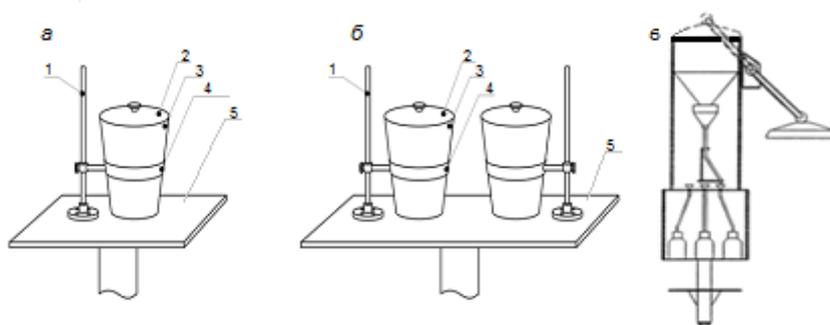


Рисунок 1 – Установки для отбора проб атмосферных осадков

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

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

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

5. Пробоотборник для отбора проб АО располагается на метеоплощадке, на столике размером не менее 80х80 см, установленном на расстоянии не менее 3 м от площадки для наблюдений за температурой почвы.

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

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

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

9. Ведро объемом не менее 5 литров, изготовленное из белого полиэтилена с крышкой тщательно вымыть чистой водой с хозяйственным мылом (**стиральные порошки и моющие средства для мытья осадкосборной посуды не применять**). Затем ведро

необходимо несколько раз тщательно ополоснуть чистой водой и последний раз — дистиллированной. Ведро можно использовать для отбора как жидких, так и твердых (снега) осадков. Ветровая защита в этом случае не требуется.

10. В период отсутствия осадков пробоотборное устройство необходимо закрывать крышкой, чтобы осадки не испарялись и внутрь не попадали различные твердые и пылеобразные загрязнения. Если осадки идут с небольшими перерывами (1—2 часа), то ведро можно не закрывать.

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

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

13. Переливать пробу в сборную колбу необходимо с помощью воронки из химического стекла или белого полиэтилена. Воронку необходимо вымыть теплой водой с хозяйственным мылом и тщательно выполоскать чистой водой и дважды ополоснуть дистиллированной водой. После использования воронку опять промыть, как указано выше, тщательно стряхнуть остатки воды и поместить на хранение в чистый полиэтиленовый пакет. После заполнения одной колбы используют следующую свободную колбу.

14. Следует помнить, что нельзя смешивать осадки, выпавшие в течение разных недель — при недельном, декад — при декадном или месяцев - при месячном отборе проб. В случае продолжительного дождя или снегопада необходимо собрать их полное количество, при этом могут быть последовательно заполнены несколько колб. **Пробы необходимо хранить при температуре +5 °С.**

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

16. Емкость с пробой надписывают, указав время отбора пробы (месяц, неделя, сутки и т. д.) и отправляют в химическую лабораторию для анализа как можно быстрее. До отправки заполненные емкости с пробами атмосферных осадков необходимо хранить в плотно закрывающемся шкафу на отдельной полке или в холодильнике.

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

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

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

20. Если в зимний период используют кювету, ее в ветровую защиту. По окончании выпадения твердых осадков, кювету или ведро закрывают крышкой, переносят в помещение метеостанции. Кювета или ведро с осадками должны быть закрыты крышками до полного таяния снега, и находиться как можно дальше от источников обогрева.

21. В конце каждого месяца установки для отбора проб атмосферных осадков промывают теплой водой с хозяйственным мылом, затем теплой чистой водой, после чего ополаскивают дистиллированной водой не менее трех раз и помещают в чистые полиэтиленовые пакеты.

22. Использование для мытья установки для отбора проб атмосферных осадков синтетических стиральных порошков и питьевой соды категорически запрещается, поскольку следы этих веществ при последующем ополаскивании водой полностью не удаляются и могут быть причиной искажения химического состава осадков.

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

Примечания:

• 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

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

Станция _____ Год _____ Месяц _____ Период отбора _____

Дата выпадения осадков	Начало и конец отбора пробы, (час:мин)	Осадки		Ветер		Относительная влажность, %	Температура воздуха, °С	Облачность		№№ Колб, в которые слиты осадки	Удельная электрическая проводимость, χ , мкСм/см	рН	Примечание
		Характер и вид	Количество по осадкомеру, мм	Направление, « ⁰ »	Скорость, м/с			Количество (общ/низ)	Форма				
Число дней с осадками _____		Число колб -----	Количество осадков, мм за период отбора _____										

Наблюдатель _____
подпись_____
инициалы, фамилия

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЯ pH В ПРОБАХ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

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

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

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

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

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

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

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

концентрацию ионов, что обеспечивает низкое электрическое сопротивление.

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

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

К достоинствам комбинированных электродов следует отнести следующее:

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

Все это делает комбинированные электроды очень привлекательными.

Тем не менее, **электродная пара предпочтительнее** комбинированного электрода. В результате многочисленных экспериментов было установлено, что при измерении рН комбинированным электродом **сильно разбавленных растворов**, таких как **атмосферные осадки, происходит изменение состава пробы вследствие быстрого** истечения раствора KCl из электрода в анализируемый раствор. Из-за низкой минерализации атмосферных осадков обеспечение стабильного потенциала занимает больше времени, чем при использовании 2-х электродов. При этом увеличивается контакт измеряемой пробы с атмосферой и, как следствие, в результате поглощения углекислого газа из атмосферного воздуха изменяются изначальные характеристики пробы. Это приводит к ошибке измерения и ложным результатам. Поэтому **настоятельно рекомендуется применять** отдельную **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	рН	V_{HCl} 0,005Н мл	$(V_{\text{HCl}}*0.005)$	$V_{\text{буры}}$ мл	$(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$	$(V_{\text{HCl}}*0.005) -$ $(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})$ мг-экв/пробе	$(V_{\text{HCl}}*0.005) -$ $(V_{\text{буры}}*N_{\text{буры}})*$ 50 C_1 мг-экв/л	C_2 мг/л
1 (кислая)	4,57	1,0	0,005	0,81	0,00555	-0,00055	-0,028	0,028 кисл
2 (равновесная)	5,60	1,0	0,005	0,73	0,00500	0	0	0
3 (щелочная)	6,77	2,0	0,01	0,80	0,00548	0,00452	0,226	13,79 HCO ₃

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

$$C_2 = C_1 * m, \text{ мг/л,}$$

где:

C_1 – концентрация иона в мг-экв/л;

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

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

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

Перечень ионселективных электродов

Электроды с поликристаллической мембраной

Определяемый ион	Диапазон определения, моль/л	Нижний предел обнаружения, мг/л	Допустимый диапазон pH	Мешающие ионы
F ⁻	1—1·10 ⁻⁶	0,02	5—7	—
Cl ⁻	1—3·10 ⁻⁵	1,75	1—12	S ²⁻ , I ⁻ , Br ⁻

Электроды с мембраной из ПВХ

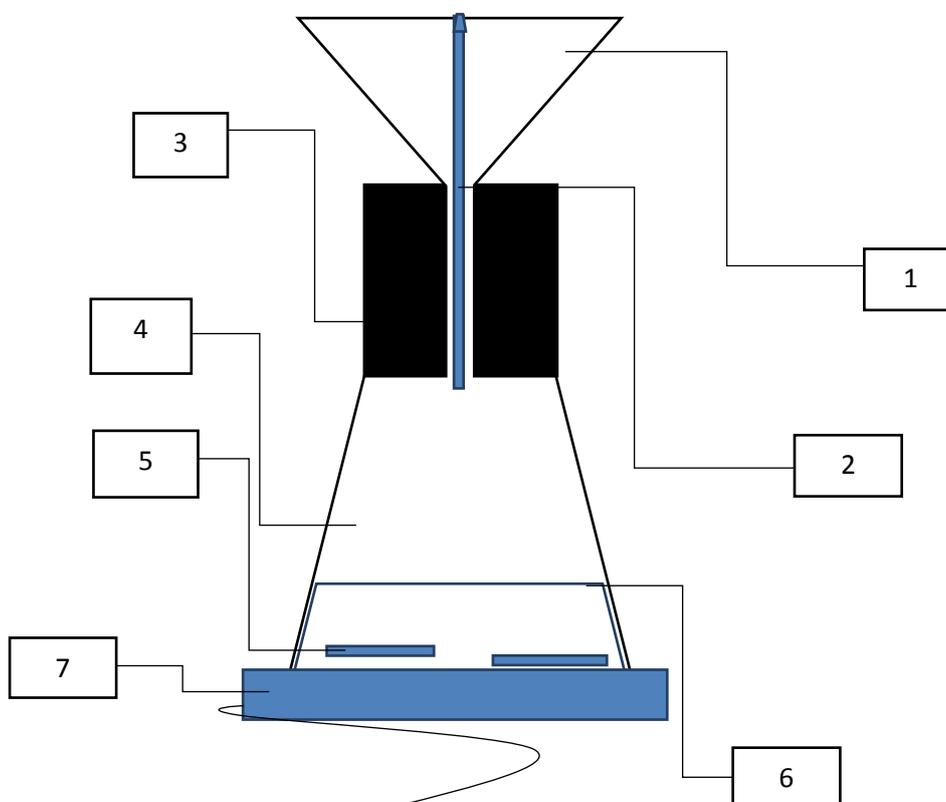
Концентрации, при которых мешающие ионы влияют на определение

Определяемый ион	Диапазон определения моль/л	Нижний предел обнаружения, мг/л	Допустимый диапазон pH	Мешающие ионы
K ⁺	0,1—1·10 ⁻⁵	0,4	1—9	Na ⁺ , NH ⁺ , Ca ²⁺
Ca ²⁺	0,1—2·10 ⁻⁵	2,3	4,5—10	Na ⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺
NO ₃ ⁻	0,2—2·10 ⁻⁵	1,3	1—10	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
NH ₄ ⁺	0,2—2·10 ⁻⁵	0,2	0—8,5	Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺

Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков

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

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



**РЕКОМЕНДАЦИЯ
ПО ИСКЛЮЧЕНИЮ ПРИМЕНЕНИЯ ПОРТАТИВНЫХ ПРИБОРОВ
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЕЛИЧИНЫ pH
И ПОРТАТИВНЫХ И КАРМАННЫХ КОНДУКТОМЕТРОВ В АТМОСФЕРНЫХ
ОСАДКАХ**

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

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

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

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

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

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ДАННЫХ О КИСЛОТНОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

Атмосферные осадки (АО) обычно всегда имеют немного кислую реакцию среды, поскольку содержащийся в воздухе диоксид углерода (CO_2) вступает в химическую реакцию с дождевой водой, образуя слабую угольную кислоту. При среднем содержании диоксида углерода в атмосфере, равном 0,03%, концентрация ионов водорода в равновесном водном растворе при 20 °С составит $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а значение рН соответственно будет равно 5,40-5,60. Принято считать, что именно такое равновесное значение рН должны иметь незагрязненные атмосферные осадки в отсутствие других примесей. В то же время в атмосфере кроме диоксида углерода может присутствовать целый ряд как кислотообразующих веществ, так и пылевых частиц, влияющих на кислотность атмосферных осадков. Границей естественного закисления атмосферных осадков считается значение рН равное 5,00 (Израэль, 1989)

Кислотные дожди оказывают вредное воздействие на растения, наземные и водные организмы, усиливают коррозию металлических конструкций и коммуникаций, а также приводят к закислению поверхностных вод и почвенного покрова. Кислотность, измеряемая величиной рН, определяется как в месячных, так и в суточных (единичных) пробах АО. Кислотность относится к неустойчивым параметрам, а ее значение может изменяться в течение хранения пробы (Качественная оценка загрязнения окружающей среды (по данным о химическом составе атмосферных осадков). – П.Ф.Свистов, А.И.Полищук, Н.А.Першина, Труды ГГО, вып. 562, стр.76-94, 2010). Поэтому значения рН, полученные в результате измерения суточных (единичных) проб, являются наиболее информативными.

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

Контроль качества исходных данных наблюдений

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

1) Отбор проб атмосферных осадков

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

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

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

2) Контроль качества аналитических измерений

2.1) применение не рекомендуемых средств измерений

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

2.2) неправильная эксплуатация прибора

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

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

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

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

Наибольший интерес представляет информация о (об):

1. Изменении величины рН АО за определенный период

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При расчете в Excel применяется формула – «СРЗНАЧ»

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

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

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

Таблица 2 – Пример вычисления среднего значения pH и сравнения результатов, полученных путем арифметического осреднения и осреднения через концентрацию ионов водорода

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

3. Повторяемости разных значений pH единичных проб

При исследовании единичных проб атмосферных осадков диапазон изменения pH, как правило, расширяется: могут встречаться значения меньше 4,00 и больше 7,00 ед.pH, в то время как в отдельных месячных пробах pH изменяется от 4 до 7 при выраженном преобладании значений от 5 до 7 (см. рисунок).

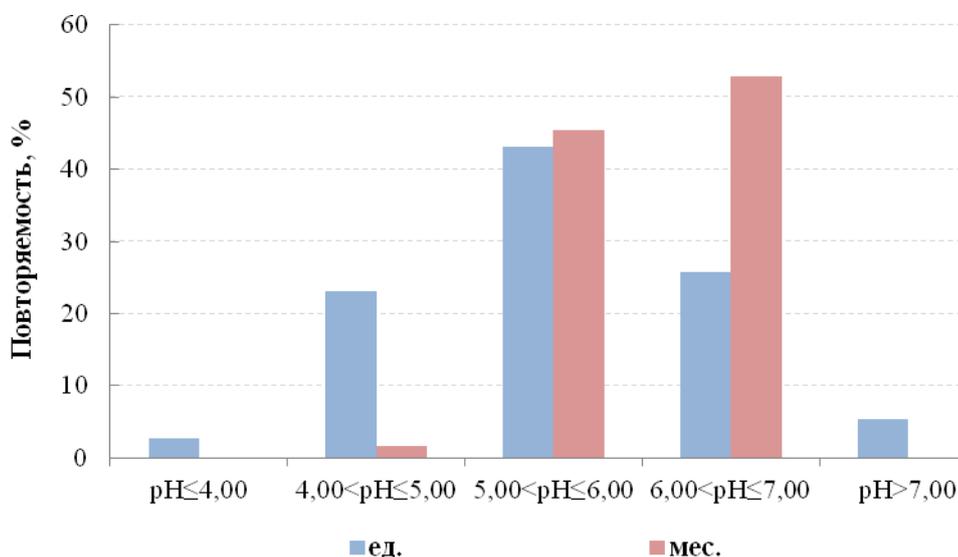


Рисунок – Повторяемость (%) значений pH, рассчитанных по суммарным месячным и единичным пробам осадков на ст. Северодвинск (2006-2015 гг.)

4. Величине влажного выпадения иона водорода

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

иона водорода.

Расчет величины влажного выпадения иона водорода осуществляется по формуле:

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

где:

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

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

q_i — сумма осадков за месяц, мм;

n — количество месяцев в году с осадками.