

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

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

МЕТОДИЧЕСКОЕ ПИСЬМО

ОБЗОР СОСТОЯНИЯ РАБОТ

ПО НАБЛЮДЕНИЮ ЗА ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ

И КИСЛОТНОСТЬЮ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

в 2022 г.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

2023 г.

Методическое письмо обобщает результаты деятельности сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков Росгидромета за 2022 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 2022 год и заполненных Анкет станций. Также обобщены данные измерений химического состава атмосферных осадков, сведения о 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»: заместителем начальника информационно-аналитического центра мониторинга загрязнения атмосферы (ИАЦ ЗА) Н. А. Першиной, научным сотрудником М. Т. Павловой, при участии научного сотрудника Е. С. Харитоновой и аэрохимиков О.Н. Ефимовой и А. С. Михайловой.

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 2022 год.....	6
1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков.....	6
1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков.....	6
1.1.3 Наблюдения за удельной электрической проводимостью (УЭП)	7
1.1.4 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков.....	7
1.2 О работе сети станций мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков в 2022 году.....	7
2. Анализ состояния работ в аналитических лабораториях.....	19
2.1 Химический анализ атмосферных осадков.....	19
2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений.....	30
2.3 Внешний контроль точности результатов измерений.....	32
2.4 Рекомендации по построению градуировочных графиков.....	37
Выводы и рекомендации.....	39
Приложение 1. Анкета: сведения о станциях по наблюдениям за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков.....	43
Приложение 2. Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.....	45
Приложение 3. Основные принципы измерения pH в пробах атмосферных осадков.....	50
Приложение 4. Определение кислотности-щелочности.....	51
Приложение 5. Перечень ионселективных электродов.....	54
Приложение 6. Инструкция для мытья посуды для химического анализа атмосферных осадков.....	55
Приложение 7. Рекомендация по исключению применения портативных приборов.....	56
Приложение 8. 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 2022 году наблюдения за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков проводились на **222** станциях. Из них на **79** станциях – за химическим составом и кислотностью; на **73** – только за кислотностью; и на **70** – только за химическим составом. На рисунке 1 приведена диаграмма развития сети с 1992 года по 2022 г.

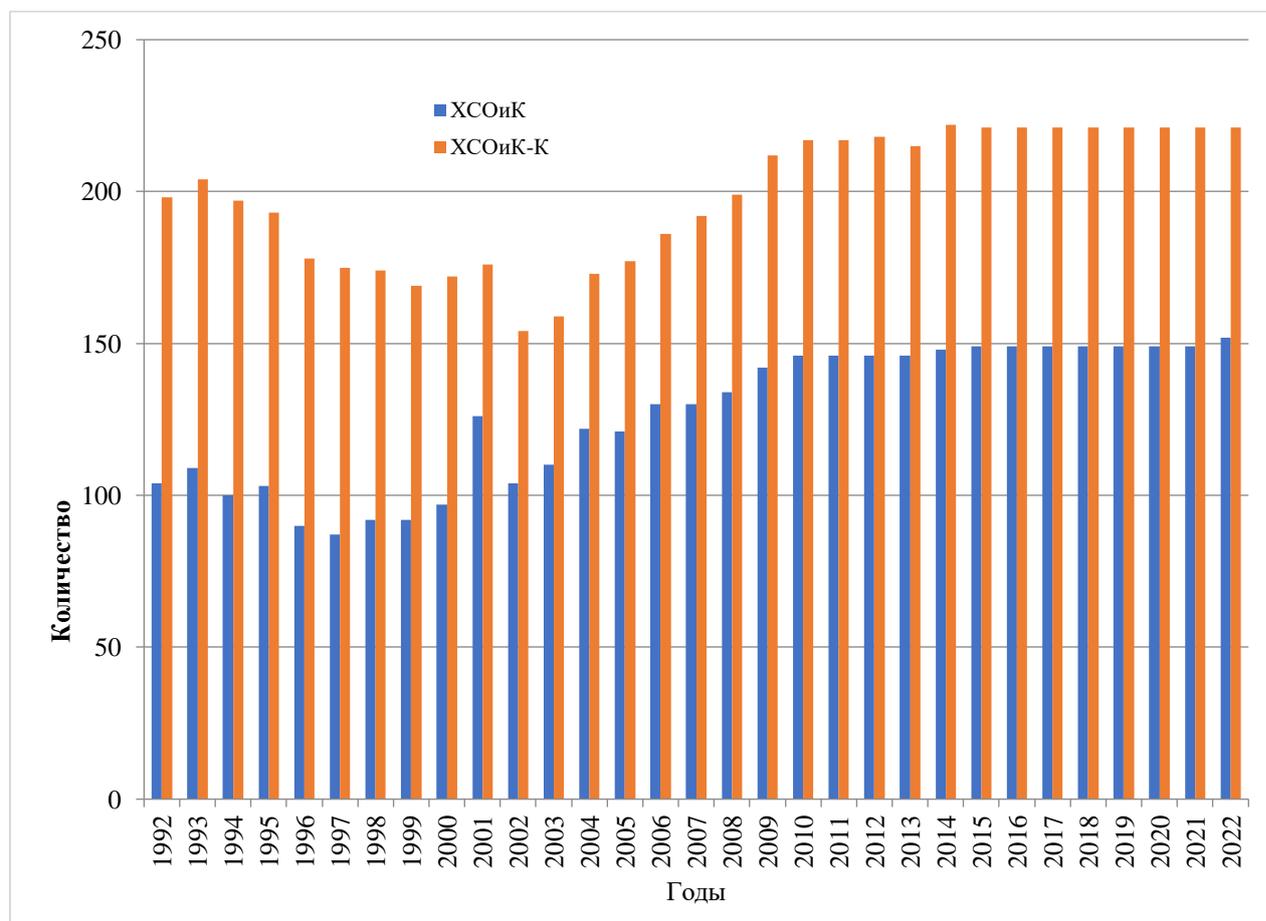


Рисунок 1 – Развитие сети наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, 1991-2022 гг.

ХСОиК – Количество станций, отбирающих пробы атмосферных осадков на химический состав для отправки в лаборатории и измеряющих кислотность в единичных или суточных пробах 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 или суточных пробах после отбора проб непосредственно на станциях, и станций, только измеряющих кислотность 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 на подстилающую поверхность химических соединений, содержащихся в осадках. При этом примеси в осадках, рассматриваются как индикатор загрязнения определенного слоя атмосферы. Это приобретает особое значение для тех территорий, на которых другие виды наблюдений за загрязнением атмосферы не проводятся.

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

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

Вторая фаза начинается, когда проба доставлена в лабораторию. Анализ проб атмосферных осадков в 2022 г, отбираемых для определения их макросостава, выполнялся в 11 региональных химических лабораториях. (Из Приморского УГМС данные поступили только за 7 месяцев 2022 года).

В лабораториях определялись 9 главных ионов – макрокомпонентов (сульфаты, хлориды, нитраты, гидрокарбонаты или кислотность, ионы аммония, натрия, калия, кальция, магния), а также измерение 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 2022г пробы из Мирового центра на территорию РФ не присылались.

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 meteorf.ru. На основе анализа данных многолетних наблюдений подготавливаются научные публикации.

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

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

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

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

1.1. Краткий обзор состояния сети мониторинга за 2022 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», а также Анкет станций за 2022 год. 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	удельная электрическая проводимость в единичных или суточных пробах.

1.1.1 Наблюдения за химическим составом осадков

Недельный отбор в 2022 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). Единичные пробы отбирались в Мурманске, суточные – на станции 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 (Терней), 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 2022 году наблюдения за химическим составом осадков выполнялись на 149 станциях.

1.1.2 Наблюдения за кислотностью осадков

В течение 2022 года с целью уточнения ситуации с сетью наблюдений за кислотностью атмосферных осадков специалистами ФГБУ «ГГО» был продолжен анализ полученных со станций материалов.

В РД 52.24.878-19 рекомендован метод измерения величины рН с электродной парой – измерительным и проточным электродами. Дополнительное обоснование приведено в Приложении 5. **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», «МАРК-901». Браковались случаи с грубыми нарушениями при отборе проб осадков, на которые было указано ранее в Методических письмах, выпускаемых ФГБУ «ГГО».

В 2022г. наблюдения за кислотностью атмосферных осадков выполнялись на 152 станциях.

Возобновили наблюдения станции Калуга и Мосальск (Центральное УГМС).

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» всю информацию в электронном виде по электронной почте.

Начиная с 2019 г. все станции выполняют данные рекомендации.

1.1.3 Наблюдения за удельной электрической проводимостью (УЭП)

В последние годы на станциях, выполняющих наблюдения за кислотностью, по рекомендации ФГБУ «ГГО» проводят измерения электропроводности в отобранных пробах осадков. **В 2022 году такие наблюдения выполнены на 27 станциях.**

1.1.4 Метеорологические наблюдения при отборе проб осадков

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

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

Определяются следующие метеорологические параметры: направление и скорость ветра, температура, относительная влажность, а также вид осадков, количество и вид облаков, из которых осадки выпадают, отмечаются особые явления, если они наблюдались перед отбором или во время отбора пробы. Проводится измерение количества осадков за время отбора. Результаты метеорологических наблюдений и измерений величины рН вносятся в таблицы ТНХО по форме, приведенной в РД 52.04.878-2019.

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

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

При подготовке материалов за год не все УГМС четко и полностью отвечают на вопросы, предложенные Анкетой и макетом представления сведений к Обзору. В Приложении 1 настоящего письма приведен перечень вопросов Анкеты, а в Методических письмах за предыдущие годы макета вопросов к Обзору деятельности сети химического состава и кислотности атмосферных осадков.

В целом, по сравнению с 2021 годом, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В ряде УГМС подготовлены и выполнены Планы мероприятий по устранению недочетов, отмеченных в Методических письмах за предыдущие годы и в замечаниях специалистов ФГБУ «ГГО», сформулированных в ходе методических инспекций. На многих станциях заменены пробоотборные устройства на более удобные, также частично заменены приборы для измерения величины рН, рекомендованные в предыдущих Методических письмах. Тем не менее, на сети еще сохранились отклонения от правил проведения работ, особенно касающиеся отбора проб атмосферных осадков, их хранения и сроков измерений величины рН.

Нарушение правил отбора проб, их хранения и транспортировки, а также измерения рН приводит к тому, что результаты проделанной работы не могут быть достоверными и предоставляться потребителям. Именно поэтому в настоящем письме в Приложении 2 повторно приводится подробная Инструкция по отбору проб атмосферных осадков.

Инструкцию следует распространить на все станции, выполняющие отбор проб атмосферных осадков для химического анализа и (или) измерения величины рН и регулярно проверять выполнение положений Инструкции (РД 52.04.878-2019).

По возможности оснастить все метеостанции приборами для измерения рН, чтобы определение кислотности было более оперативным, а не в течении 1-2 суток в лабораториях УГМС.

Башкирское УГМС

Наблюдения проводились на **5** станциях

Зилаир (х-м, к-с)
Уфа (х-м, к-с, э-пр)

Туймазы (к-с, э-пр)
Чишмы (х-м, к-с)

Стерлитамак (х-м, к-с)

В ноябре 2022г. для станций Уфа и Стерлитамак приобретены рН-метры «рН-150МИ» с комбинированным электродом для измерения кислотности непосредственно на станциях.

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

Специалисты УГМС провели инспекции 3 станций: Уфа, Чишмы, Стерлитамак.

Рекомендуется:

- по возможности заменить комбинированные электроды на электронную пару.

Верхне-Волжское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Верхошижемье (х-м)

Морки (х-м)

Нижний Новгород (х-м, к-с)

Саранск (х-м)

В 2022г не проводились инспекции станций в части выполнения работ по отбору проб атмосферных осадков на ХСОиК.

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

Рекомендуется:

- регулярно инспектировать работу всех станций по отбору проб атмосферных осадков.

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-ед)

Тында (к-ед)

Хабаровск (к-ед)

Хор (к-с)

Чегдомын (к-ед)

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

В 2022 году не поверены приборы для определения рН на станциях: Бикин, Вяземская, Советская Гавань, Сутур, Комсомольск-на-Амуре, Хор, Ленинское, Троицкое, Чегдомын, Николаевск-на-Амуре.

На станции Комсомольск-на-Амуре измерение рН выполняется в лаборатории в течение от 1 часа до 2-х суток в выходные и праздничные дни, т.к. дежурные отказываются проводить измерения рН непосредственно на станции.

На станциях: Троицкое, Хор, Вяземская – отсутствуют запасные ведра.

Пробы осадков трех станций отправлялись в лабораторию ФГБУ «Приморское УГМС» для химического анализа. Однако с августа 2022г из Приморского УГМС данные по ХСО не поступают.

В 2022 проинспектирована работа 7 станций: Биробиджан, Благовещенск, Бикин, Николаевск-на-Амуре, Троицкое, Хабаровск, Чегдомын.

Рекомендуется:

- оснастить станцию Комсомольск-на-Амуре рН метром для измерения кислотности непосредственно на станции;

- заменить комбинированные электроды на электродную пару на станциях, измеряющих величину рН;

- обеспечить все станции запасными ведрами;
- обеспечить ежегодную поверку приборов для измерения рН на всех станциях;
- выполнять инспектирование станций по графику.

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)	

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

В 2022 году проинспектирована работа 5 станций: Петровский Завод, Чита, Улан-Удэ, Нерчинск, Дульдурга.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков.

Западно-Сибирское УГМС

Наблюдения проводились на **18** станциях.

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

В 2022г не поступили Анкеты из УГМС.

Данные взяты из Годового обзора, возможны расхождения.

На станциях: Барнаул, Бийск, Тогул отсутствуют запасные ведра.

На станции Новосибирск ведра красного цвета, что может исказить результаты измерений.

На станции Средний Васюган нет сведений о наличии дистиллированной воды.

Приборы не поверены на станциях: Новосибирск, Искитим, Бийск, Барнаул.

Пробы 8-ми станций отправлялись на химический анализ в Саянскую КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

В 2022 году проинспектировано 12 станций: Барнаул, Бийск, Кемерово, Кузедеево, Крапивино, Новокузнецк, Славгород, Тогул, Топки, Томск, Центральный Рудник, Яйлю.

Рекомендуется:

- обеспечить ежегодную поверку приборов на всех станциях;
- станцию Искитим, выполняющих программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить двумя ведрами для отдельного отбора проб, (+2 запасных);
- обеспечить дистиллированной водой станцию Средний Васюган;
- заменить комбинированные электроды на электродную пару;
- приобрести запасные ведра для станций Бийск, Барнаул, Тогул;
- заменить ведра на станции Новосибирск согласно требованиям

РД_52.04.878-2019.

Иркутское УГМС

Наблюдения проводились на **11** станциях.

Байкальск (х-м, к-с, э-пр)	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, э-пр)	Хамар-Дабан (х-н)
Хужир (х-м)	Черемхово (х-м)	

Обзор подготовлен в Саянской КЛМС ФГБУ «Иркутское УГМС».

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

В 2022 году проведена инспекция станции Саянск.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций, выполняющих отбор проб осадков;
- заменить комбинированные электроды на электродную пару на станциях Братск, Зима, Иркутск, Саянск;
- дооснастить станцию Иркутск вторым запасным ведром.

Камчатское УГМС

Наблюдения проводились на 1 станции.

Петропавловск-Камчатский (х-м, к-с).

Пробы анализируются в химической лаборатории ФГБУ «Приморское УГМС».

Данные по кислотности регулярно отсылаются в ФГБУ «ГГО».

Приморское УГМС с августа 2022г. не предоставляет данные ХСО в ФГБУ «ГГО».

Колымское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

Магадан (к-с)

Палатка (х-м, к-с)

Среднекан (к-с)

Сусуман (к-с)

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

Пробы со станции Палатка отправлялись на химический анализ в лабораторию ФГБУ «Приморское УГМС». Приморское УГМС с августа 2022г. не предоставляет данные ХСО в ФГБУ «ГГО».

На станции Сусуман необходимо обновить столик для пробоотборника.

Выполнены инспекции 2-х станций: Магадан, Палатка.

Рекомендуется:

- проводить инспекции всех станций ежегодно;
- обновить столик для пробоотборника на станции Сусуман.

Крымское УГМС

Наблюдения проводились на 8 станциях.

Ишунь (к-ед)

Карадаг (х-м, к-ед)

Нижнегорский (х-м, к-ед)

Никитский Сад (х-м, к-ед)

Опасное (Керчь) (к-ед)

Симферополь (к-ед)

Ялта (к-ед)

Симферополь АЭ (к-ед)

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

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

Проведены инспекции всех 8-ти станций.

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

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

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

На станциях Кола, Перевал и Янискоски в перерыве работы метеостанций пробоотборники не закрываются на случай выпадения осадков.

В 2022 г. специалистами ЦМС ФГБУ «Мурманское УГМС» проведены плановые инспекции 3-х станций: Зареченск, Кола, Мурманск.

Рекомендуется:

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

Обь-Иртышское УГМС

Наблюдения проводились на **6** станциях.

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

В Тюмени рН определяется не на станции, а в лаборатории, в пробах за выходные дни величина рН измеряется в первый рабочий день, в течение 1-3 суток; такой интервал недопустим для определения рН в суточных пробах. На станции требуются сменные ведра с крышками, колбы для сбора суточных проб.

На станции Омск требуется замена крышек ведер.

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

В 2022 г. проведены инспекции всех 6-ти станций.

Рекомендуется:

- оснастить станцию Тюмень сменными ведрами и посудой, согласно требованиям РД_52.04.878-2019 и рН-метром для определения кислотности непосредственно на станции сразу после отбора проб во все дни недели;

- контролировать рН дистиллированной воды, доставляемой на станции Шаим и Уренгой для ополаскивания пробоотборника после мытья хозяйственным мылом;

- оснастить станцию Омск крышками для ведер.

Приволжское УГМС

Наблюдения проводились на **9** станциях.

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

Пробы 4-х станций регулярно отправлялись в лабораторию ФГБУ «УГМС Республики Татарстан». Информация о химическом составе и кислотности атмосферных осадков используется при оценке экологического состояния региона, при подготовке справок и обзоров.

В течение 2022 г. проведены инспекции всех 9-ти станций.

Рекомендуется:

- на станции Тольятти организовать измерение кислотности согласно требованиям РД_52.04.878-2019, а не на следующие сутки после отбора.

Приморское УГМС

Наблюдения проводились на 6 станциях.

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

Данные из ФГБУ «Приморское УГМС» прекратили поступать с августа 2022г. Анкеты за 2022г и Годовой Обзор не представлены.

Сахалинское УГМС

Наблюдения проводились на 4 станциях.

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

На станции Александровск и Поронайск пробы на рН и ХСО отбираются в одно ведро, как и в прошлом году.

На станции Оха нет запасного ведра, используется портативный рН-метр HI9125 с комбинированным электродом. Инспекция станции не проводилась с 2014 г.

Пробы осадков 4-х станций анализируются в лаборатории ФГБУ «Сахалинское УГМС».

Проведены инспекции на станциях Южно-Сахалинск и Поронайск.

Рекомендуется:

- заменить на станции Оха портативный рН-метр на стационарный, оснащенный электродной парой, приобрести запасное ведро;

- установить на станциях Александровск и Поронайск параллельно второй пробоотборник для раздельного отбора проб на кислотность и химию осадков, (+по 2 запасных);

- проводить регулярные инспекции всех станций;

- оснастить станцию Южно-Сахалинск вторым запасным ведром.

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)		

На станциях Ухта и Архангельск – отбор проб в одно ведро на ХСО и К.

На станциях Онега, Мудьюг, Северодвинск и Нарьян-Мар требуются запасные ведра.

На станциях Диксон, Троицко-Печорск необходимо обновление пробоотборного устройства.

На станции Череповец требуется обновление штатива.

На станции Амдерма комбинированный электрод хранится в дистиллированной воде, что категорически запрещено.

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

В 2022 году специалистами ФГБУ «ГГО» дистанционно проинспектировано 2 станции: Череповец и Вологда.

Специалистами ФГБУ «Северного УГМС» проведены инспекции станций Череповец и Нарьян-Мар.

Рекомендуется:

- оснастить станции Онега, Мудьюг, Нарьян-Мар и Северодвинск запасными ведрами;

- обеспечить станцию Амдерма раствором 3М КСЛ для хранения комбинированного электрода, пока не заменили его на электродную пару;

- на станциях Диксон и Троицко-Печорск обновить пробоотборники;

- на станции Череповец обновить штатив для пробоотборника;

- установить на станциях Архангельск и Ухта параллельно второй пробоотборник для раздельного отбора проб на кислотность и химию осадков;

- проводить регулярные инспекции всех станций.

Северо-Западное УГМС

Наблюдения проводились на 11 станциях.

Воейково (х-н)

Ефимовский (х-м)

Калевала (х-м, к-с)

Калининград (х-м, к-с)

Лесогорский (х-м)

Новгород (к-с)

Олонец (х-м, к-с)

Петрозаводск (х-м, к-с)

Псков (к-с)

Санкт-Петербург (х-м, к-с)

Советск (х-м, к-с, э-пр)

На станции Псков кислотность измеряется по-прежнему на портативном рН-метре (Testo 206), не рекомендуемом для измерения в пробах осадков из-за малой чувствительности.

На станции Калининград – отбор проб в одно ведро на ХСО и К.

На станциях Петрозаводск и Калевала нет запасных ведер.

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

В 2022 г специалистами Северо-Западного УГМС проведены инспекции 5 станций: Санкт-Петербург, Лесогорский, Псков, Калининград, Советск.

Рекомендуется:

- на станции Петрозаводск организовать измерение кислотности согласно требованиям РД_52.04.878-2019, а не на следующие сутки после отбора;

- заменить на станции Псков портативный рН-метр на стационарный с электродной парой.

- обеспечить станцию Калининград вторым ведром для раздельного отбора проб на химию осадков и для определения рН;

- обеспечить запасными ведрами станции Петрозаводск и Калевала;

- обновить пробоотборное устройство на станции Олонец;

- регулярно инспектировать все станции.

Северо-Кавказское УГМС

Наблюдения проводились на 14 станциях.

Астрахань (к-с)

Владикавказ (к-с)

Волгоград (к-с)

Досанг (к-с)

Краснодар (к-ед, э-пр)

Кавказский БЗ (х-н)

Морозовск (х-м)

Махачкала (к-с)

Невинномысск (к-с)

Ростов-на-Дону (к-с)

Сочи (к-с)

Ставрополь (к-с)

Цимлянск (х-м, к-с)

Шаджатмаз (х-н)

Величина рН определялась на станциях Волгоград, Невинномысск и Ставрополь портативными рН-метрами с комбинированным электродом, не рекомендуемыми ввиду малой чувствительности.

С сентября 2022г на станции Краснодар установлен Анион 4102 с комбинированным электродом и Анион 4150 для измерения электропроводности.

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

В 2022 году специалистами УГМС проводились инспекции 7 станций: Владикавказ, Волгоград, Махачкала, Невинномысск, Ростов-на-Дону, Ставрополь, Сочи; некоторые станции инспектируются 1 раз в квартал или ежемесячно.

На станциях Невинномысск и Волгоград требуется обновление пробоотборника.

На станциях Ростов-на-Дону, Махачкала, Шаджатмаз отсутствуют запасные ведра.

Рекомендуется:

- заменить портативные рН-метры на стационарные на станциях Волгоград, Невинномысск и Ставрополь.

- станции Владикавказ, Краснодар, Махачкала, Ростов-на-Дону, оснастить рН-метры электродной парой вместо комбинированного электрода;

- станции Ростов-на-Дону, Шаджатмаз и Махачкала оснастить запасным пробоотборником;

- обеспечить станцию Цимлянск вторым ведром и 2-мя запасными для раздельного отбора проб на химию осадков и для определения рН;

- оснастить станцию Шаджатмаз белыми полипропиленовыми ведрами для отбора жидких и твердых проб осадков в соответствии с требованиями РД 52.04.878-19.

Среднесибирское УГМС

Наблюдения проводились на 13 станциях.

Ачинск (к-с, э-пр)

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)

Норильск (х-м, к-с)

Туруханск (х-н)

Хакасская (к-ед)

Шарыпово (х-м, к-с)

Шумиха (к-с)

На станции Норильск используется дистиллированная вода с показателем рН 7,3 выше значения, допустимого по ГОСТ Р 58144-2018 (рН от 5,0 до 7,0), что может приводить к искажениям результатов измерения рН в пробах осадков.

На станции Шумиха с мая по декабрь измерения кислотности не проводились, в связи с выходом из строя хлорсеребряного электрода.

Для станций Балахта, Байкит, Туруханск, Шумиха, Кызыл не приведено значение рН дистиллированной воды.

На станции Байкит, согласно Анкете, пробоотборник между дождями не закрывается, растаивание твердых осадков происходит без закрывания крышкой, проба до отправки в лабораторию хранится на полу в помещении станции.

На станции Енисейск пробы отбираются в белое эмалированное ведро, с июля введен в строй портативный рН метр-420 с комбинированным электродом, что не рекомендуется при определении рН в атмосферных осадках ввиду низкой чувствительности. Комбинированный электрод хранится в дистиллированной воде, что категорически запрещается.

На станциях Ачинск, Енисейск нет запасных ведер.

На станции Красноярск – одно ведро при параллельном отборе и нет запасной кюветы для твердых осадков.

На станции Шарыпово необходима замена пробоотборников для раздельного отбора проб атмосферных осадков на ХСО и К и 2 запасных ведра из химически стойкого белого

полиэтилена высокого давления, пригодных для использования при высоких и низких температурах воздуха.

На станции Балахта просят обновить пробоотборные ведра.

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

В 2022 году выполнены инспекции 6 станций: Ачинск, Байкит, Красноярск, Кызыл, Назарово, Норильск.

Рекомендуется:

- на станции Енисейск заменить эмалированное ведро на полиэтиленовое, согласно требованиям РД_52.04.878-2019; обеспечить станцию раствором 3М КСL для хранения комбинированного электрода, пока не заменили его на электродную пару;

- станции Ачинск, Енисейск, Красноярск оснастить запасными ведрами;

- заменить комбинированный электрод на электродную пару на станциях Енисейск, Кызыл, Назарово, Норильск;

- для станции Байкит приобрести компактный холодильник для хранения пробы, приобрести крышки для ведер, провести инструктаж по РД_52.04.878-2019;

- вовремя приобретать вышедшее из строя оборудование для станций, чтобы не было потери данных в наблюдениях длительный срок;

- регулярно инспектировать все станции.

УГМС Республики Татарстан

Наблюдения проводились на **8** станциях.

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

В течение 2022 года силами УГМС была проинспектирована работа 6-ти станций: Акташ, Муслюмово, Вязовые, Казань, Мензелинск, Тетюши.

В лаборатории УГМС химический состав осадков анализируется в пробах своего УГМС, а также пробы 4-х станций Приволжского УГМС и 5-ти станций Уральского УГМС.

Уральское УГМС

Наблюдения проводились на **13** станциях.

В. Дуброво (х-м)	Губаха (к-с)	Екатеринбург (к-с)
Каменск-Уральский (к-с)	Красноурьинск (х-м, к-с)	Курган (к-с)
Мирный (х-м)	Невьянск (х-м)	Нижний Тагил (к-с)
Памятная (х-н)	Пермь (к-с, э-пр)	Челябинск (к-с)
Шатрово (х-м)		

На всех станциях, которые отбирают осадки на кислотность, измерение величины рН проводятся в лабораториях, т.е. на следующий день после отбора осадков, пробы субботы и воскресенья анализируются в первый рабочий день после выходных.

На станции Каменск-Уральский не измерялась кислотность январь-июль в связи с выходом из строя электрода.

На станции Красноурьинск – отбор в одно ведро на ХСО и К. Станция нуждается в полном обновлении оборудования для отбора проб согласно РД 52.04.878-2019. Для пересылки почтой проб на ХСО не хватает полиэтиленовых колб.

На станции Челябинск комбинированный электрод хранится в дистиллированной воде, что категорически запрещено.

На станциях Каменск-Уральский, Невьянск и Нижний Тагил нет запасных ведер. Для станции Мирный дистиллированная вода покупается, рН воды неизвестна. Пробы 4-х станций отправлялись на химический анализ в лабораторию УГМС «Республики Татарстан», а пробы одной станции Памятная (фоновая станция ГСА ВМО) – в лабораторию ФГБУ «ГГО».

В 2022 году инспектировалась работа 3х станций: Пермь, Челябинск и Губаха.

Рекомендуется:

- для всех станций – приобрести рН-метры для метеостанций и выполнять измерения все дни, включая выходные, для обеспечения оперативности измерений;
- на станции Краснотурьинск – обновить оборудование для отбора проб: параллельно 2 пробоотборника для отдельного отбора проб на кислотность и химию осадков в соответствии с РД 52.04.878-19;
- на всех станциях заменить комбинированные электроды на электродную пару;
- вовремя приобретать вышедшее из строя оборудование для станций, чтобы не было потери данных в наблюдениях длительный срок;
- обеспечить станцию Краснотурьинск полиэтиленовой посудой для отправки ХСО;
- обеспечить станции Каменск-Уральский, Невьянск и Нижний Тагил запасными ведрами;
- обеспечить станцию Челябинск раствором 3М KCL для хранения комбинированного электрода, пока не заменили его на электродную пару.

Центральное УГМС

Наблюдения проводились на 12 станциях.

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

С апреля 2022г. возобновились наблюдения за кислотностью атмосферных осадков на станциях Калуга и Мосальск.

Все станции, измеряющие рН, оснащены приборами с 2-мя электродами, кроме станции Волово.

На станциях Волово, Калуга, Кострома, Мосальск, Сысоево (Рязань), Тула отбор проб для измерения рН и на химию осадков выполняется в один пробоотборник.

Станциям Тверь и Тула требуется замена пробоотборных ведер.

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-Террасного БЗ.

В 2022 году, согласно Анкетам, специалистами УГМС проведены инспекции всех станций, кроме станции Переславль-Залесский.

Рекомендуется:

- на станциях Волово заменить комбинированный электрод на электродную пару;
- заменить пробоотборные ведра на станциях Тверь и Тула;
- станциям Волово, Калуга, Кострома, Мосальск, Сысоево (Рязань), Тула приобрести дополнительно ведра для отдельного отбора проб (+2 запасных);
- на станции Приокско-Террасный БЗ заменить пробоотборники на рекомендуемые РД 52.04.878-19;
- регулярно инспектировать все станции.

Центрально-Черноземное УГМС

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 станциях Калач, Орел измерение рН выполняется карманными рН-метрами, не рекомендуемыми ввиду малой чувствительности приборов.

На станции Орел комбинированный электрод хранится в воде, что является нарушением инструкции по эксплуатации.

Для станции Белгород не приведено значение рН дистиллированной воды, требуется посуда согласно РД 52.04.878-2019.

На станции Фатеж измерение рН проводится на неупомянутом приборе. Дата последней поверки 27.06.2019.

На станции Калач дата последней поверки не указана.

На станциях Белгород, Брянск, Калач, Орел отсутствуют запасные пробоотборники.

На станциях Воронежский БЗ, Грязи, Калач, Курск, Липецк, Орел, Фатеж отбор проб на ХСО и К производится в один пробоотборник.

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

Специалисты УГМС в 2022 году провели инспекцию станций: Брянск, Оскол, Воронеж.

Станция Воронежский БЗ проинспектирована специалистами НИУ Росгидромета.

Рекомендуется:

- заменить портативный рН-метр на стационарный с электродной парой на станциях Калач, Орел;

- заменить комбинированный электрод на электронную пару на станциях: Брянск, Грязи, Липецк, Тамбов;

- станции: Воронежский БЗ, Грязи, Калач, Курск, Липецк, Орел, Фатеж, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить вторым ведром для раздельного отбора проб (+2 запасных);

- обеспечить станцию Белгород запасными ведрами и требуемой посудой согласно РД 52.04.878-2019;

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

- проводить регулярные инспекции всех станций.

Чукотское УГМС

Наблюдения проводились на 2 станциях.

Анадырь (к-ед)

Певек (к-ед, э-пр)

Станции Анадырь и Певек не имеют пробоотборных устройств, ведра закреплены тросами.

На станции Певек нет запасного ведра, последняя поверка рН-метра 05.10.2020.

На станции Анадырь измерения рН выполняются портативным рН-метром «Checker», не рекомендуемым ввиду малой чувствительности прибора.

Обе станции регулярно инспектировались.

Рекомендуется:

- на станции Анадырь заменить рН-метр «Checker» на стационарный с двумя электродами;

- оборудовать обе станции пробоотборными установками согласно РД 52.04.878-2019;

- вовремя поверять приборы.

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)

Годовой отчет и Анкеты из УГМС за 2022 год в ФГБУ «ГГО» не поступали.

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

Рекомендуется:

- регулярно проводить инспекции всех станций;
- принять меры по обеспечению станции Усть-Мома дистиллированной водой.
- своевременно отправлять Годовой обзор и Анкеты в ФГБУ «ГГО»

2. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАБОТ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

2.1 Химический анализ атмосферных осадков

Анализ проб атмосферных осадков в 2022 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, разработанные специалистами ФГБУ «ГГО» и присылают данные по электронной почте. 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.

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

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

Лаборатория ФГБУ «ГГО» выполняет химический анализ проб атмосферных осадков **24-х станций, включая 7 станций ГСА ВМО, поступающих с территории 8 УГМС (Уральского, Северо-Кавказского, Северо-Западного, Северного, Центрального, Центрально-Черноземного, Крымского, Якутского).** Недельные пробы присылают 6 станций, декадные пробы – 1 станция. С 17-ти станций поступают пробы за месяц. В отобранных пробах измеряются все компоненты. Дополнительно в пробах измеряется содержание цинка. Суммарная ошибка анализа не превышает 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

Лаборатория в Казани (ФГБУ «УГМС Республики Татарстан») анализирует пробы **17 станций, в том числе 8-ми станций своего УГМС, а также 4-х станций ФГБУ «Приволжское УГМС» и 5-ти станций ФГБУ «Уральское УГМС»**, отбирающих месячные пробы атмосферных осадков, и выполняет определение химического состава на все компоненты. Суммарная ошибка химического анализа не превышает 5 %. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

Лаборатория в Нижнем Новгороде (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС») выполняет химический анализ месячных проб атмосферных осадков **4-х станций своего УГМС.** Измерение содержания кальция, магния и дополнительно цинка выполняется на атомно-абсорбционном спектрометре в смежной лаборатории. 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 и оценить качество проведенного химического анализа.

Лаборатория в Курске (ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС») выполняет химический анализ на все компоненты в месячных пробах атмосферных осадков **11-ти станций своего УГМС.** Анализы большинства компонентов выполнены в соответствии с РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы», часть II, (М., Гидрометеиздат, 1991), кальций – по РД 52.24.403-2007 «Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б», жесткость – по РД 52.24.395-2007 «Жесткость воды. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с «трилоном Б». Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

Лаборатория СФМ (ФГБУ «Центральное УГМС») выполняет химический анализ месячных проб атмосферных осадков 8-ми станций своего УГМС. Определение катионов проводят в лаборатории ОМПВ ЦМСФГБУ «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 часто превышала допустимую, поэтому оценка качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как неудовлетворительная.

Лаборатория в Уфе (ФГБУ «Башкирское УГМС»), анализирует пробы 4-х станций ФГБУ «Башкирское УГМС», отбирающих месячные пробы атмосферных осадков на химический анализ. В лаборатории освоена методика РД 52.04.167-2018, проводится определение всех основных компонентов химического состава. Для определения нитрат-иона необходимо приобрести шейкер. При расчете баланса ионов ошибка в основном не превышает 5 %.

В лаборатории Саянска (ФГБУ Иркутское УГМС) выполняется химический анализ в пробах атмосферных осадков, поступающих с 46-ти станций из 6-ти УГМС, (ФГБУ «Забайкальское УГМС», ФГБУ «Западно-Сибирское УГМС», ФГБУ «Иртышское УГМС», ФГБУ «Обь-Иртышское УГМС», ФГБУ «Среднесибирское УГМС», ФГБУ «Якутское УГМС»). На 4-х станциях осуществляют недельный отбор проб, на 42-х отбираются месячные пробы. Дополнительно проводится определение фторидов. Суммарная ошибка химического анализа в основном не превышает 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

Лаборатория во Владивостоке (ФГБУ «Приморское УГМС») анализирует пробы 12 станций, поступающих из 4-х УГМС: ФГБУ «Дальневосточное УГМС», ФГБУ «Камчатское УГМС», «ФГБУ Колымское УГМС», ФГБУ Приморское 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. **В 2022г результаты химического анализа атмосферных осадков и кислотности в ФГБУ «ГГО» поступили только за 7 месяцев.**

Лаборатория в Архангельске (ФГБУ «Северное УГМС») выполняет химический анализ в месячных пробах атмосферных осадков, отобранных на 14-ти станциях своего УГМС. Определение ионного состава осадков (за исключением гидрокарбонатов) проводилось методом капиллярного электрофореза на приборе «Капель 104Т» по ПНД Ф 14.1:2:4.157-2000 и ПНД Ф 14.1:2:3:4.282-2018. Ошибка химического анализа ионного состава атмосферных осадков в основном не превышает 5%. Качество аналитических измерений химического состава атмосферных осадков оценивается как удовлетворительное.

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

Таблица 1 - Список методов, применяемых в лабораториях при анализе проб атмосферных осадков (2022 г.)

№№ п/п	УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатории	Определяемые компоненты									
		рН	удельная проводимость	сульфаты	хлориды	нитраты	гидрокарбона- ты, 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.	РД 52.24.367- 95 РД 52.04.186- 89	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	М 02 2406-13		РД 52.04.167-2018.
3.	ФГБУ «Приморское УГМС», г. Владивосток	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.		РД 52.04.186-89, п.4.5.11
4.	ФГБУ «Центральное УГМС», Приокско- Террасный БЗ	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, 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.	ПНД Ф 14.1:2:4.157 – 2000			РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	ПНД Ф 14.1:2:3:4.282 – 2018			
6.	ФГБУ «Иркутское УГМС», г. Саянск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.		РД 52.24.403- 95, МУ с ТрБ
7.	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС», г. Н.Новгород	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	–	–	РД 52.04.186-89, п.4.5.11

Продолжение таблицы 1

№№ п/п	УГМС, (НИУ), город, где находится лаборатории	Определяемые компоненты										
		рН	удельная проводимость	сульфаты	хлориды	нитраты	гидрокарбона- ты, кислотность	аммоний	натрий	калий	кальций	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 «ГГО», г. Санкт- Петербург	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.333-93			РД 52.04.186-89, п.4.5.8, п.4.5.3.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.6.	РД 52.04.186-89, п.4.5.10.		РД 52.04.167-2018	
10.	ФГБУ «ЦЧО УГМС», г. Курск	РД 52.04.186- 89, п.4.5.2.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.1.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.4.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.7.	РД 52.04.186- 89, п.4.5.5.	РД 52.04.186-89, п.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- 2007	РД, РД 52.24.395- 2007
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		ПНДФ 14.1:2:4.135–98	

Примечание. 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. Лаборатории ФГБУ «Мурманское УГМС», «Башкирское УГМС» и ФГБУ «ГГО» освоили и внедрили РД 52.04.167-2018.

Таблица 2 - Список используемых реактивов и ГСО для химического анализа атмосферных осадков (2022 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 «ЦЦО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. г. Нижний Новгород
pH											
Стандарт-титры для рН-метрии	до 2023 г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2018г.	-	до 2027г	до 2023г.	до 2023 г.	до 2017г.	до 2023г.	1,65, 9,18 до 2024г.
Калибровочные растворы Нанпа	-		-	-	до 2023г	-	-	-	-	-	-
Калий хлористый, 99,8 %	до 2023 г.		до 2022г				до 2025г		до 2017г.		до 2025г
Удельная электрическая проводимость											
ГСО УЭП 4		до 2025г	до 2025г	до 2018г.	до 2023-	до 2024г	до 2023г.	до 2025г	до 2017г.	-	-
ГСО УЭП 5		до 2024	до 2025				-	до 2025г.	до 2017г.		
Калий хлористый, 99,8 %	до 2023 г.										
Сульфаты											
Барий хлористый	до 2023 г.	-	до 2024г.	до 2023г.	ч. до 2023г	-	до 2024г	до 2025г.	до 2017г.	до 2022г.	до 2025г.
Этиленгликоль	до 2022 г.	-	до 2022г.	до 2020г	ч.д.а до 2023г	-	до 2023г	до 2022г.	-	до 2021г.	-
Глицерин	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017г.	-	до 2025г.
ГСО сульфата	до 2025 г.	до 2026г.	до 2024г.	до 2019г.	до 2024г	до 2025г	до 2023г	до 2026г.	до 2024г.	до 2022г.	до 2025г.
Кислота соляная стандарт-титр							до 2031г		До 2030 г		До 2031
Стандарт-титр серная кислота (0,1N)											

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГО»)	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
Натрий углекислый кислый	до 11.2021г.										
Натрий углекислый	до 10 2021г.										
Хлориды											
ГСО хлорида	до 2024г.	до 2023г	до 2024г.	-	до 2023г	до 2024г	до 2024г.	до 2025г.	-	до 2022г.	до 2027г.
Аммоний хлористый, стандарт-титр				-			до 2025г		до 2018г	до 2023г	до 2025г
Калий хлорид, 0,1 моль/дм ³	-	-	-	до 2023г.	с/г 2023г	-	до 2022г.	-	-	до 2022г.	до 2025г.
Кислота азотная, 70 %	до 2022г.		до 2022г.	до 2022г.	до 2022г-	-	до 2023г.	-	до 2017г.	до 2022г.	до 2023г.
Натрия хлорид, 0,1 моль/дм ³	-		-	до 2018г.	с/г 2022г	-	-	-	-	до 2023г.	-
Спирт этиловый ректификат	ректиф.	-	ГОСТ 5962	до 2024г.	до 2023г		Не огранич.		2012г.	до 2021г.	ГОСТ 18300
Натрия гидроокись	до 2022г.	-	до 2023г.	до 2021г.	до 2023г	до 2023г	до 2023г.	до 2023г.	до 2018г.	до 2022г.	до 2021г
Бромфеноловый синий	до 2022г.	-	до 2022г.	до 2023г.	до 2023г	-	до 2023г.	до 2025г.	до 2021г.	до 2024г.	до 2025г
Дифенилкарбазон	до 2023г.	-	до 2021г.	до 2023г.	до 2022г	-	до 2023г.	до 2024г.	до 2021г.	до 2022г.	до 2024г
Ртути нитрат	до 2024г.	-	до 2022г.	до 2020г.	до 2022г	-	до 2023г.	до 2023г.	до 2016г.	до 2022г.	до 2023г
Калия хлорид	-	-	-	-	до 2023г	до 2023г	-	-	до 2017г.	до 2022г.	-

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГТО»)	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-	ФГБУ «ЦЧО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «Верхне- Волжское УГМС» г. Нижний Новгород
Нитраты											
ГСО на нитраты	до 2024г.	до 2024г.		до 2014г.	до 2023г.	до 2024г.	до 2024г.	до 2024г.	до 2022г.	до 2022г.	до 2025г.
Кислота сульфаниловая	до 2023г.	-	до 2024г.	до 2022г.	до 2024г -		до 2024г.	до 2022г.	до 2019г.	до 2023г.	-
Кислота уксусная, лед	до 2021г.	-		до 2016г.	до 2024г -	-	до 2023г.	до 2024г.	до 2017г.	до 2022г.	-
1-нафтиламин	до 2022г.	-	до 2024г.	до 2022г.	до 2024г.	-	до 2024г.	до 2023г.	до 2018г.	до 2023г.	-
Кадмий	До 2024г.	-	до 2025г.		до 2024г -		до 2024г.	до 2022г.	до 2017г.	до 2023г.	б/срока годн.
Кадмий омедненный	-	-		ООО НПП «Акватест»	до 2024г -	-			-	-	-
Медь сернокислая (11) 5 водная	до 2022г.	-		-	до 2024г -				до 2019г.	-	до 2024г.
Реактив Грисса	-	-		-	до 2024г -	-	-	-	-	-	до 2024г.
Аммоний хлористый	до 2022г.	-	до 2023г.	до 2021г.	до 2024г.	-	до 2025г.	до 2024г.	до 2019г.	до 2024г.	до 2025г.
Ртути хлорид (сулема)	до 2018г.	-	до 2024г.	-	до 2024г -	-	До 2022г	-	-	до 2023г.	-
Кислота соляная	до 2023г.		до 2023г.	до 2016г.	до 2024г.		до 2023г.		до 2017г.		До 2022
Натрий углекислый кислый	до 2022г.				до 2024г.						
Натрий углекислый	до 2022г.				до 2024г.						
Стандарт-титр серная кислота (0,1N)					до 2024г.						

Продолжение таблицы 2

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
Гидрокарбонаты											
ГСО гидрокарбонат	до 2022г.	до 2023г.	до 2024г.	-	до 2023г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2024г	-	до 2021г.	до 2024г.
Кислота соляная, 0,1 н	до 2027г.	до 2029г.	до 2023г	до 2013г.	до 2023г -	до 2021г -	до 2031г.	до 2027г.	до 2019г.	до 2028г.	до 2031г.
Натрия тетраборат 10-ти водный	до 2022г.	-	до 2024г.	до 2013г.	до 2023г -	до 2023г -	до 2023г.	до 2023г.	до 2019г.	до 2026г.	до 2025г.
Метиловый красный	до 2023г-	до 2023г.	до 2024г.	до 2024г.	до 2023 г.	до 2023г.	до 2024г.	до 2024г	до 2024г.	до 2024г	до 2025г.
Метиленовый голубой	до 2023г.	до 2022г.	до 2022г.	до 2024г.	до 2023 г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2024г	до 2022г.	до 2023г.	до 2025г.
Аммоний											
ГСО ион аммония	до 2023г.	до 2023г	до 2024г.	до 2018г.	до 2023г.	до 2024г	до 2024г.	до 2024г.	до 2022г.	до 2022г.	до 2025г.
Калий-натрий виннокислый 4-х водный	до 2023г.	-	до 2024г.	до 2023г.	до 2023 г.	-	до 2023г.	до 2026г.	до 2022г.	до 2022г.	-
Реактив Несслера	до 2023г.	-	до 2023г.	до 2020г.	до 2023 г.	-	до 2025г.	до 2025г.	до 2018г.	до 2023г.	до 2024г.
Кислота азотная стандарт- титр											
Катионы											
ГСО на натрий	до 2023г.	до 2025г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2023г	до 2024г	до 2024г.	до 2024г	до 2023г.	до 2023г.	-
ГСО на калий	до 2024г.	до 2025г.	до 2022г.	до 2023г.	до 2023г	до 2026г	до 2024г.	до 2024г	до 2023г.	до 2025г.	-
ГСО кальций	до 2024г.	до 2025г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2023г	до 2024г	до 2024г.	до 2025г	-	до 2023г.	до 2026г
ГСО магний	до 2024г.	до 2025г.	до 2023г.	до 2023г.	до 2023г	до 2025г	до 2025г.	до 2023г	-	до 2023г.	до 2025г
Диэтаноламин(бис2окси- этиламин)	-	-	-	-	до 2023г	до 2024г	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГТО»)	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 «ЦЦО», г. Курск	ФГБУ «Республики Татарстан», г. Казань	ФГБУ «В-Волжское УГМС» г. Н- Новгород
Катионы											
Гексадецилтриметиламмония гидроксил	-	-	-	-	-	до 2024г	-	-	-	-	-
Кислота соляная, 38%	До 2022г.	-	до 2023г	до 2019г.	до 2023г.	до 2021г.	-	-	до 2017 г.	-	до 2021г.
Кислота азотная	до 2022г.		до 2022г.	до 2022г.	до 2023г.	-	-	-	до 2017 г.	до 2022г.	до 2021г.
Лантан азотнокислый 6-ти водный	-		-	-	-	-	до 2023г.-	-	-	-	-
Кислота серная, 0,1Н	до 2022г.		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Эриохром черный ЕТ-00	-		-	-	-	-	до 2020 г.	-	до 2017г.	-	-
Аскарит	до 2023 г.		-	-	до 2020 г.	-	до 2023 г.	-	-	до 2022г.	-
Трилон Б	-	-	-	-	-	-	до 2022г	-	до 2017г.	-	-
Аммиак водный 25%	-	-	-	-	-	-	до 2021г	-	до 2017г.	-	-
Мурексид	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2017г.	-	-
Натрий едкий 98 % -ный в чешуйках	-		-	-	-	до 2021г			до 2018г.	-	до 2024г
Стандарт-титр аммоний хлористый, 0,1н	-	-	-	-	-	-	-	-	до 2019 г.	-	-
Винная кислота	-	-	-	-		до 2024г	-	-	-	-	-
Бензимидазол	-	-	-	-		до 2023г	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 2

Реактивы	УГМС (НИУ), город, где находится лаборатория										
	Санкт-Петербург (ФГБУ «ГТО»)	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 «В-Волжское УГМС» г. Н-Новгород
Катионы											
18-краун-6	-	-	-	-		до 2024г	-	-	-	-	-
Калия нитрат, х.ч.											
Калия хлорид, х.ч.											
Калий фосфорнокисл. 1 замещ., ч.д.а.											
Кислота о-фосфорная, х.ч.											

П р и м е ч а н и е:

В таблице 2 приведены сведения, полученные в результате опроса при проведении ВНЕШНЕГО контроля.

Таблица 3 - Список оборудования лабораторий, выполняющих химический анализ атмосферных осадков (2022 г.)

Средства измерений	Санкт-Петербург, ФГБУ «ГГО»	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 «Сахалинское УГМС», г. Александровск-Сахалинский	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)	КФК-2 (1989)	-	-	-	-	-	-	КФК-3, (2015)
Иономер (рН-Метр) Титратор	АНИОН 4100 (2013)	рН-150 МИ (2016)	И-160МИ, (2018)	И-500 (2001)	АНИОН-4110 (2008)	АНИОН-4100 (2006)	METTLER TOLEDO S220 (2012)	рН-метр HI 9125 порт (2019)	АНИОН-7020 (2003)	АНИОН 4100 (2015)	«АНИОН 4120» (2015)	ЭКОТЕСТ -120 (2007)
Кондуктометр	HANNA EC 215 (2009)	АНИОН 4100, (2018)	МАРК-603 (2014)	АНИОН -410 А (2000)	АНИОН-4120, 4100 (2007, 2015)	MettlerToledo (2014)	HI 98308 (2010)	HI98308 порт,2008г	АНИОН-7051 (2013)	АНИОН 4120 (2015)	«АНИОН 4102 (2015)	HI 2315 (2018) «Hanna»
ААС	iCE-3000 (2009)	--	КВАНТ - 2АТ, 2014г-	-	ААС «КВАНТ-2МТ» (2021)	ShimadzuAA -6200 (2009)	КВАНТ- Z-ЭТА (2003)	-	iCAP 6200 Duo (2018)	ААС АА-7000 (2016)	ААС КВАНТ-2АТ (2014)	-
ПФМ	M-410 Scherwood (2008)	-	-	ПФА-378 (2013)	ПАЖ-2 (1984)	Sherwood M-410 (2011)	КФК-3 2010г-	-	-	Нитратомер ИТ-1201 (2016)	-	-
Спектрофотометр	UNICO 2100 (2008)	UNICO 1201 (2010)	-	-	UNICO 1201, 2010 (2012)	UNICO 1201 (2005)	UNICO 2100 (2013)	В-1100, 2019г	ПЭ 3000УФ (2010)	UNICO (2015)	Спектрофотометр «ПЭ-5400ВИ» (2013)	Спектрофотометр ПЭ5300В, (2019)
Хроматография, электрофорез	ICS-900, (2009)	Капель 104Т, 2019г	«Стайер-А», 2 шт. (2008, 2012)	-	-	-	-	-	-	-	-	«Капель - 105М» (2016)

Примечания – 1. Сведения получены из материалов при проведении ВНЕШНЕГО контроля в 2022 году.

2.2 Внутренний контроль точности результатов измерений за 2022 год

В 2022 году результаты по внутреннему контролю получены из 11 лабораторий, регулярно анализирующих пробы атмосферных осадков сети мониторинга ХСО Росгидромета. Обобщения сделаны по данным внутреннего контроля, выполненного в региональных лабораториях в 2022 году.

Нижний Новгород (ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»)

Результаты внутреннего статистического контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков году представлены для хлоридов, гидрокарбонатов, рН и удельной электрической проводимости, сульфатов, нитратов и аммония. По сульфатам, нитратам и аммонии приведены градуировочные графики и таблицы с результатами стабильности градуировочных характеристик.

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные**.

Результаты контроля и градуировочные графики по кальцию и магнию представлены с результатами внешнего контроля. Нет данных по натрию и калию. Необходимо представлять данные по внутреннему контролю по всем измеряемым компонентам.

Архангельск (ФГБУ «Северное УГМС»)

Внутренний контроль качества аналитических измерений компонентов в атмосферных осадках проведен в условиях повторяемости. Измерение концентраций анионов и катионов в атмосферных осадках (за исключением гидрокарбонатов) выполнено методом капиллярного электрофореза. Представлен Отчет о градуировке по методу: D:\Капель\Elforun\Методы\катионы.mtk с электрофореограммами и градуировочными графиками для аммония, калия, натрия, магния, кальция. По-прежнему, как и в 2021г, нет данных по рН и удельной электропроводности.

Результаты контроля по полученным данным в целом оцениваются как **удовлетворительные**.

Владивосток (ФГБУ «Приморское УГМС»)

Нет данных

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 выполняется 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, результаты контроля холостых проб при определении иона аммония и нитрат-иона. Нет результатов измерений удельной электрической проводимости.

Результаты контроля по перечисленным компонентам **удовлетворительные**.

Мурманск (ФГБУ «Мурманское УГМС»)

Получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений химического состава атмосферных осадков в электронном виде. Результаты измерений стандартных растворов для построения градуировочных характеристик и градуировочные графики для анионов и катионов представлены с результатами внутреннего контроля.

Результаты контроля в целом **удовлетворительные**.

Приокско-Террасный БЗ (ФГБУ «Центральное УГМС»)

Получены результаты внутреннего контроля качества аналитических измерений содержания ионов аммония, сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, натрия, калия, кальция и магния, величины рН, 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**.

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; контроля 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. Градуировочные графики построены для катионов и сульфат-ионов, нитрат-ионов и аммония по предлагаемой форме.

Приведены данные по контролю точности величины рН и удельной электрической проводимости для дистиллированной воды. 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. 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, нитратам, сульфатам, магнию, кальцию, калию и натрию в виде таблиц и градуировочных графиков.

Результаты контроля по представленным данным **удовлетворительные**.

2.3 Внешний контроль точности результатов измерений

В 2022 году был проведен внешний контроль качества измерений химического состава атмосферных осадков с использованием синтетической пробы дождя для определения основных

компонентов атмосферных осадков: сульфатов, нитратов, хлоридов, аммония, натрия, калия, кальция и магния, а также рН и удельной электрической проводимости. **Участвовали 10 лабораторий Росгидромета. Лаборатории Центрально-Черноземного и Приморского УГМС участия не принимали.**

Согласно «Инструкции для приготовления контрольной пробы 2022 г.» рекомендовано полученную контрольную пробу разбавить в 10 раз. Для этого пипеткой с одной меткой отобрать 50 см³, перелить в мерную колбу вместимостью 500 см³ и долить до метки дистиллированной водой.

В приготовленном растворе измерить концентрации сульфатов, хлоридов, нитратов, гидрокарбонатов, аммония, натрия, калия, кальция, магния, рН и удельную электрическую проводимость не менее 3-х раз. Заполнить Таблицы 1 – 4, приведенные в Инструкции по приготовлению контрольной пробы. Результаты измерений внести в таблицу 1. В таблицах 2 и 3 привести сведения о применяемых методах, приборах и реактивах. В таблице 4 – результаты измерений рабочих стандартных растворов для построения градуировочных графиков и градуировочные графики для сульфатов, нитратов, аммония, натрия, калия, кальция и магния, а также величины рН, удельной электрической проводимости пробы и дистиллированной воды.

При выполнении измерений состава контрольной пробы в основном использовались МИ из РД 52.04.186-89 и РД 52.04.167-2018.

Результаты измерений контрольной пробы приведены в таблице 5 и на рисунке 2. В таблице 5 жирным шрифтом выделены значения, определенные с погрешностью выше допустимой. На рисунке 2 сплошная красная линия – заданное значение, зеленые и синие линии – границы допустимой погрешности для каждого компонента.

Величина рН и удельная электрическая проводимость заданы не были. Значения рН дистиллированной воды, которая используется в лабораториях УГМС, и шифрованной пробы приведены на рисунке 3а. Значение удельной электрической проводимости дистиллированной воды – на рисунке 3б.

Сульфаты. Определить концентрацию сульфатов в границах допустимой погрешности удалось семи лабораториям. В лабораториях Сахалинского (Южно-Сахалинск), Иркутского, и Верхне-Волжского УГМС содержание сульфатов в контрольной пробе значительно ниже заданного значения (рисунок 2а).

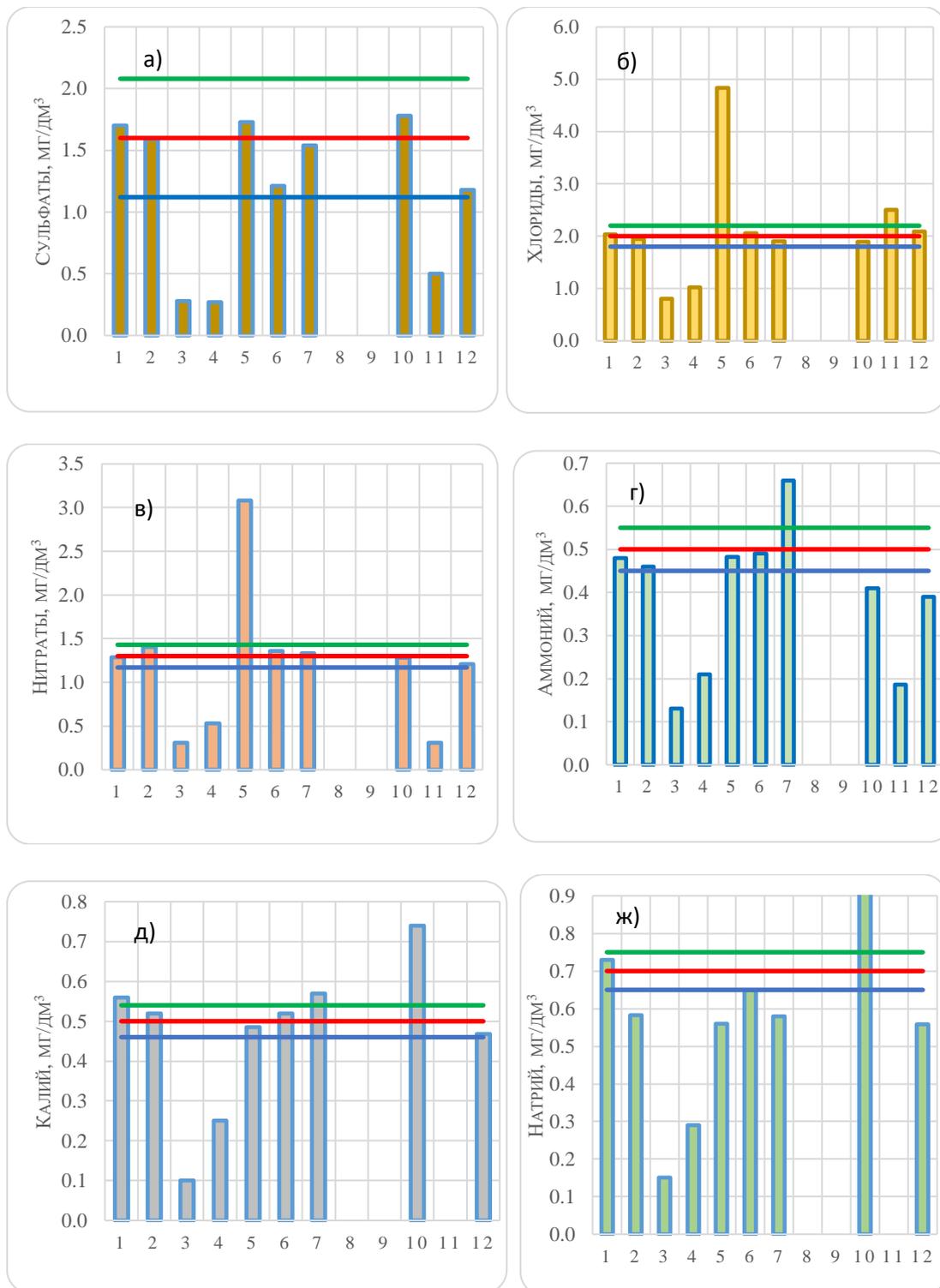
Хлориды. Семь лабораторий в основном справились с заданием. Измеренное значение концентрации хлоридов ниже заданного было определено в лабораториях Сахалинского и Иркутского УГМС. В лаборатории Мурманского УГМС концентрация хлорида превысила заданное в 2,5 раза. (рисунок 2б).

Нитраты. Концентрацию нитратов в границах или близко к границам допустимой погрешности удалось определить в лабораториях ФГБУ «ГГО», ФГБУ «УГМС Республики Татарстан», ФГБУ «Мурманское УГМС», ФГБУ «Центральное УГМС», ФГБУ «Северное УГМС», ФГБУ «Башкирское УГМС». Результаты измерений нитратов, полученные в лабораториях ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Южно-Сахалинск), ФГБУ «Иркутское УГМС» и ФГБУ «Верхне-Волжского УГМС» ниже заданного значения (рисунок 2в).

Аммоний. Только четыре лаборатории из 10-ти показали удовлетворительные результаты при определении иона аммония. (рисунок 2г). В лаборатории Северного УГМС измеренное содержание аммония выше заданного значения на 17 %. Результаты остальных лабораторий определили концентрацию аммония в контрольной пробе ниже заданной.

Калий. Значения концентрации калия, близкие к заданному значению в контрольной пробе, получили шесть лабораторий из девяти участвующих. Это лаборатории: ФГБУ «ГГО»; ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»; ФГБУ «Мурманское УГМС», ФГБУ «Центральное УГМС»; ФГБУ «Северное УГМС» и ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС» (рисунок 2д).

Натрий. С определением натрия в пределах или близко к пределам обнаружения справились только две лаборатории: ФГБУ «ГГО» и ФГБУ «Центральное УГМС». В лаборатории ФГБУ «Башкирское УГМС» содержание натрия в контрольной пробе приблизительно в 1,5 раза выше заданного значения. В остальных лабораториях концентрация натрия в пробе определена ниже заданного значения (рисунок 2ж).



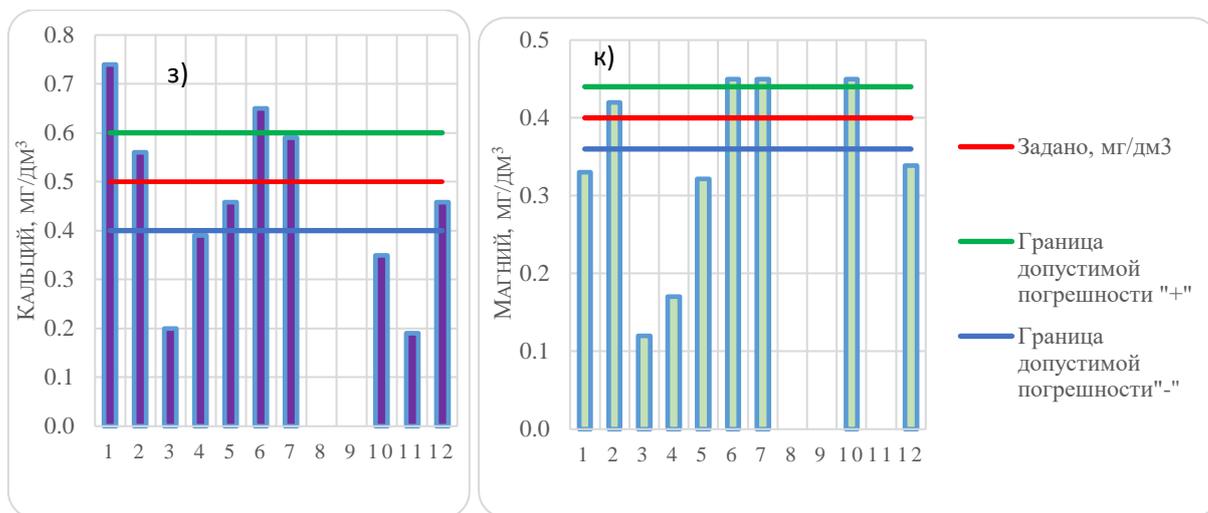


Рисунок 2 – Результаты внешнего контроля 2022 года в лабораториях:

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

Кальций. Содержание кальция в контрольной пробе близко к заданному значению в границах допустимой погрешности было определено в шести лабораториях. В ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Южно-Сахалинск) и «Верхне-Волжское УГМС» измеренное значение в 2,5 раза ниже заданного, а в лаборатории ФГБУ «ГГО» концентрация кальция выше заданного значения в 1,5 раза (рисунок 2з).

Магний. Четыре из десяти лабораторий смогли определить содержание магния в контрольной пробе в границах или близко к границам допустимой погрешности: ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»; ФГБУ «Центральное УГМС»; ФГБУ «Северное УГМС», ФГБУ «Башкирское УГМС» (рисунок 2к).

По данным лабораторий измеренное значение величины рН в дистиллированной воде в основном находилась в пределах 5,5 – 5,9 (рисунок 3а), что соответствует ГОСТ Р 58144-2018 (см. Примечание).

В контрольной пробе по результатам измерений в большинстве лабораторий Росгидромета значение величины рН, в основном, выше 5,0 и близки к равновесному значению. Более высокие значения рН определены в лабораториях ФГБУ «Иркутское УГМС», ФГБУ «Центральное УГМС», ФГБУ «Северное УГМС», ФГБУ «Центрально-Черноземное УГМС» и ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»

Полученные результаты показали, что рН дистиллированной воды не оказывает существенного влияния на рН контрольной пробы.

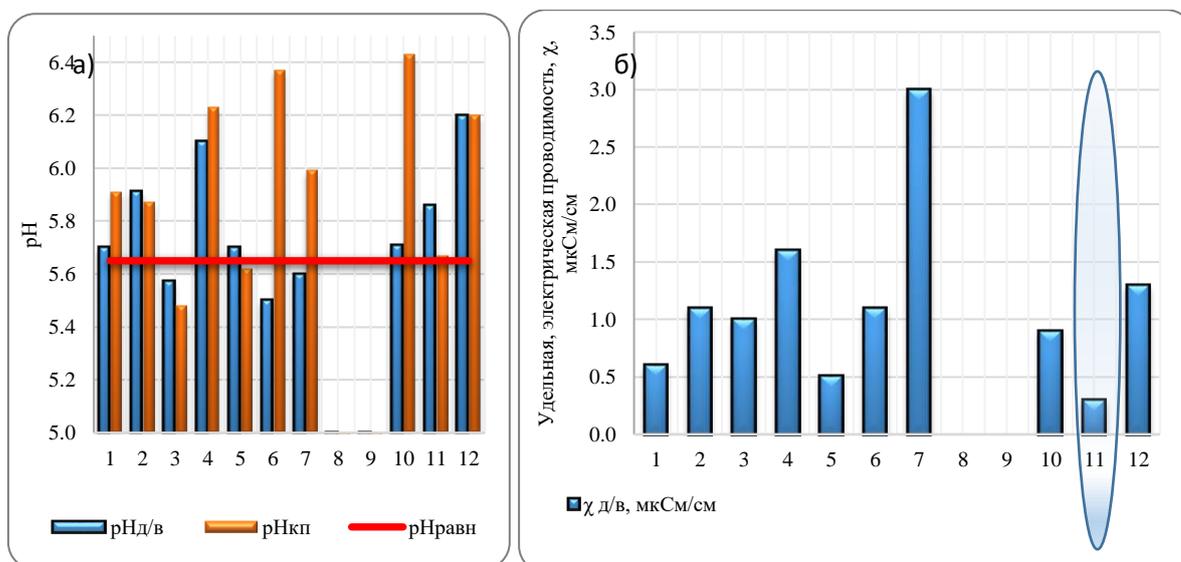


Рисунок 3 – а) Значения pH контрольной пробы и дистиллированной воды; б) удельной электрической проводимости дистиллированной воды в лабораториях Росгидромета: 1 – ФГБУ «ГГО»; 2 – ФГБУ «УГМС Республики Татарстан»; 3 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Южно-Сахалинск); 4 – ФГБУ «Иркутское УГМС»; 5 – ФГБУ «Мурманское УГМС»; 6 – ФГБУ «Центральное УГМС»; 7 – ФГБУ «Северное УГМС»; 10 – ФГБУ «Башкирское УГМС»; 11 – ФГБУ «Сахалинское УГМС» (Александровск-Сахалинский); 12 – ФГБУ «Верхне-Волжское УГМС»

Величина удельной электрической проводимости дистиллированной воды в большинстве лабораторий не выходила за пределы интервала 0,2 – 2,0 мкСм/см и в основном соответствует ГОСТ Р 58144-2018 (рисунок 3б). Однако, 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.

В контрольной пробе измеренное значение удельной электрической проводимости в большинстве лабораторий варьировало от 5,0 до 19,6 мкСм/см и в среднем составило 13,01 мкСм/см. Также отмечается отсутствие заметного влияния величины удельной электрической проводимости дистиллированной воды на проводимость контрольной пробы.

Примечание:

С 1 июля 2021 года вступил в силу новый ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия». В новом стандарте предусмотрено использование современных методов количественного химического анализа. Действие ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» на территории Российской Федерации прекращено с 1 июля 2021 года

Результаты химического анализа контрольной шифрованной пробы, 2022 год

Таблица 5

УГМС, НИУ	Сульфаты	Хлориды	Нитраты	Гидро-карбонаты	Аммоний	Натрий	Калий	Кальций	Магний	рН	Удельная электрическая проводимость	Дистиллированная вода		
												рН	Удельная электрическая проводимость	
	мг/дм ³													
Задано	1,60±0,48	2,00±0,20	1,30±0,13	0,00	0,50±0,05	0,70±0,05	0,50±0,04	0,50±0,10	0,40±0,04	ед. рН	мкСм/см	ед. рН	мкСм/см	
ГГО им. А.И. Воейкова, г. Санкт-Петербург	1,58	1,95	1,31	0,00	0,40	0,73	0,39	0,56	0,41					
ГГО им. А.И. Воейкова, г. Санкт-Петербург	1,70	2,04	1,29	0,86	0,48	0,73	0,56	0,74	0,33	5,91	18,0	5,7	0,60	
УГМС РТ, г. Казань	1,59	1,95	1,40	0,00	0,46	0,58	0,52	0,56	0,42	5,9	15,9	5,9	1,10	
Сахалинское УГМС, г. Южно-Сахалинск	0,28	0,80	0,31	0,24	0,13	0,15	0,10	0,20	0,12	5,5	6,0	5,6	1,00	
Иркутское УГМС, г. Саянск	0,27	1,02	0,53	1,06	0,21	0,29	0,25	0,39	0,17	6,2	8,3	6,1	1,60	
Мурманское УГМС, г. Мурманск	1,73	4,84	3,08	0,48	0,48	0,56	0,49	0,46	0,32	5,6	16,9	5,7	0,51	
Центральное УГМС, СФМ	1,21	2,06	1,36	1,05	0,49	0,65	0,52	0,65	0,45	6,4	15,8	5,5	1,10	
Северное УГМС, г. Архангельск	1,54	1,90	1,33	0,00	0,66	0,58	0,57	0,59	0,45	6,0	19,6	5,6	3,00	
УГМС ЦЧО, г. Курск	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Приморское УГМС, г. Владивосток	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
Башкирское УГМС, г. Уфа	1,78	1,89	1,28	1,19	0,41	0,92	0,74	0,35	0,45	6,4	17,2	5,7	0,90	
Сахалинское УГМС, г. Александровск-Сахалинский	0,50	2,50	0,31	1,42	0,19	–	–	0,19		5,7	4,9	5,9	0,30	
В-Волжское УГМС, г. Н-Новгород	1,22	2,09	1,22	0,63	0,39	0,58	0,46	0,47	0,35	6,20	7,60			
среднее	1,18	2,11	1,21	0,69	0,39	0,56	0,47	0,46	0,34	5,98	13,01	5,7	1,12	

2.4 Рекомендации по построению градуировочных графиков

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

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

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

Построение градуировочного графика в таблице EXCEL

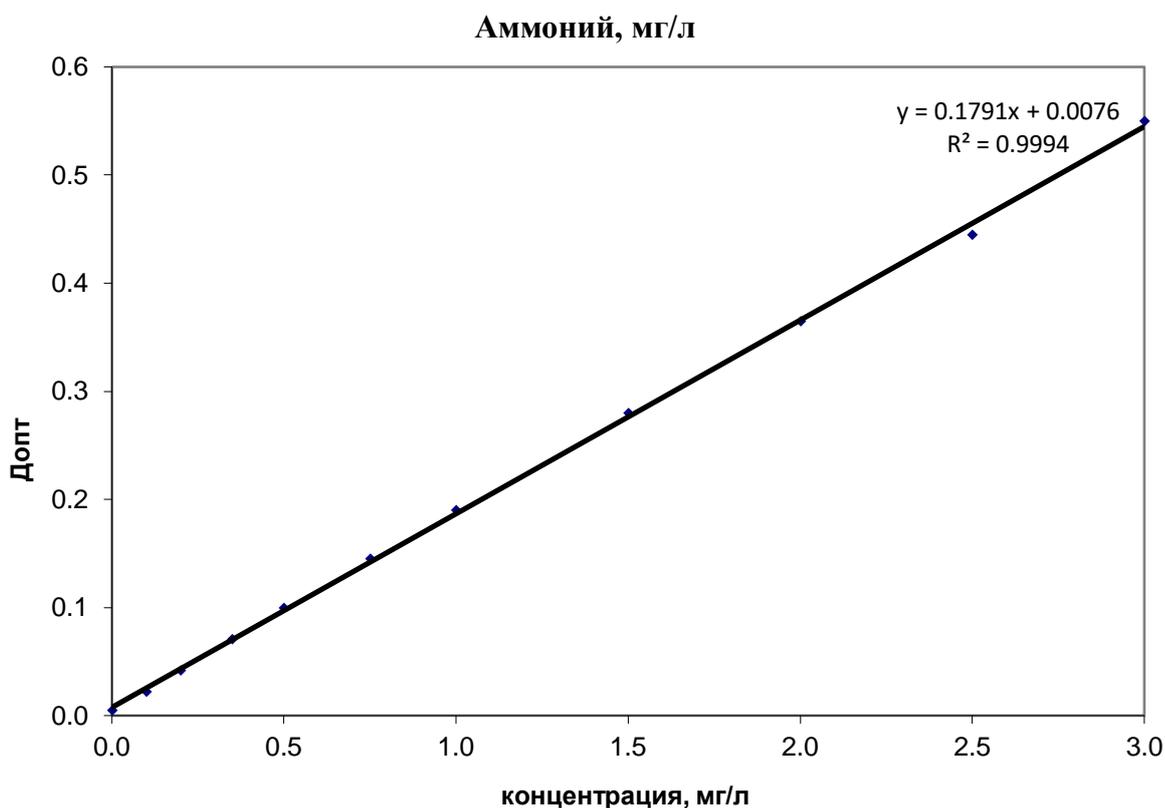
1. В столбце "А" в строке 1 указать "Сст.р-ров, мг/л";
2. В столбце "В" в строке 1 - "Допт";
3. В столбце "А" записать по порядку концентрации стандартных растворов для построения градуировочного графика, начиная с нулевой точки "0";
4. В столбце "В" записать измеренное значение оптической плотности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

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

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

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

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		



Дата:

Анализ выполнил(а):

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

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

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

ВЫВОДЫ

1. Сеть мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков продолжает функционировать. По сравнению с предыдущими годами, состояние сети мониторинга ХСОиК заметно улучшилось. В части УГМС проведены мероприятия по устранению недочетов, отмеченных в предыдущих Методических письмах. По состоянию на 1 января 2022 года национальная сеть наблюдений за химическим составом и кислотностью (ХСОиК) осадков, включая станции ГСА ВМО, представлена **222 станциями**.

2. В трёх 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. **С сентября 2022г данные из Приморского УГМС не поступают.**

4. Почти все УГМС проводили инспекции. В течение 2022 года проинспектировано **104 станции**. В некоторых УГМС инспектируются одни и те же станции, оставляя другие без посещения. Специалистами ФГБУ «ГГО» в 2022 году проинспектированы 2 станции ФГБУ «Северного УГМС»): Череповец, Вологда и метеостанция ФГБУ «ГГО» – Воейково. В инспекциях проверено соблюдение требований РД 52.04.878-2019. Одна станция Воронежский БЗ инспектировалась специалистами НИУ Росгидромета

5. Недостаточное финансирование отражается на материально-техническом оснащении всей сети в целом. На части станций нет удовлетворительного оборудования для отбора проб осадков. На станциях Шумиха (Среднесибирское УГМС) и Каменск-Уральский (Уральское УГМС) не измерялась кислотность осадков ввиду выхода из строя хлорсеребряных электродов 8 и 7 месяцев соответственно. Необходимо оперативно заменять вышедшее из строя оборудование. Так как электроды необходимо менять раз в год, рекомендуется приобретать их заранее к сроку поверки.

6. Измерения величины рН проводились на рН-метрах, не имеющих ежегодной поверки, в УГМС:

- Дальневосточном на 10-х станциях: Бикин, Вяземская, Советская Гавань, Сутур, Комсомольск-на-Амуре, Хор, Ленинское, Троицкое, Чегдомын, Николаевск-на-Амуре;
- Западно-Сибирском на 4-х станциях: Новосибирск, Искитим, Бийск, Барнаул;
- Центрально-Черноземном на 2-х станциях: Фатеж и Калач;
- Чукотском на станции Анадырь.

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

Например:

- на некоторых станциях до сих пор используются для отбора проб кюветы, эмалированные ведра;

- отбор проб на два вида наблюдений (кислотность и химический анализ) отбираются в один и тот же пробоотборник вместо установки двух параллельных.

- использовались портативные приборы малой чувствительности, не рекомендованные для измерения рН атмосферных осадков:

-Checker в УГМС Центрально-Черноземном на станции Калач и в Чукотском на станции Анадырь;

- HI 98128 на станции Орел в Центрально-Черноземном УГМС;

- HI 9125 на станции Оха в Сахалинском УГМС;

- Testo 206 на станции Псков в Северо-Западном УГМС;

- МАРК-901 на станции Волгоград в Северо-Кавказском УГМС;

-Seven Compact S220 на станциях Невинномысск и Ставрополь в Северо-Кавказском УГМС.

8. На многих станциях величина рН в отобранных пробах измеряется не на станции, а в лабораториях, не работающих в выходные и праздничные дни. Пробы, отобранные в выходные и праздничные дни, анализируются в первый рабочий день, и интервал между отбором пробы и измерением кислотности превышает одни сутки, что является отклонением от правил РД 52.04.878-2019, не соблюдаются правила и сроки измерения кислотности атмосферных осадков, что приводит к получению недостоверных результатов.

9. За отчетный период химический состав проб атмосферных осадков регулярно анализировался в 11 региональных лабораториях. **Данные из Приморского УГМС поступили в ФГБУ «ГГО» только за 7 месяцев. Неоднократные запросы в Приморское УГМС остались без ответов.**

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

11. В 2022 году в 10-ти лабораториях был выполнен внутренний контроль качества измерений проб атмосферных осадков и результаты были представлены в ФГБУ «ГГО».

12. В 2022 году ФГБУ «ГГО» проводила **внешний контроль** точности результатов измерений. Участвовали 10 лабораторий Росгидромета, выполняющие измерения химического состава атмосферных осадков.

13. Не все химические лаборатории имеют возможности обновить парк приборов, приобрести свежие реактивы и средства контроля. Особую озабоченность вызывает оснащение аналитических лабораторий в целом. Это касается лабораторий УГМС: Верхне-Волжского УГМС (г. Нижний Новгород), Центрально-Черноземного (г. Курск), Центрального (Приокско-Тerrasный БЗ), где из-за отсутствия финансирования измерения химического состава осадков выполняется на оборудовании, не рекомендованном к применению.

14. ФГБУ «ГГО» с 2019 года продолжает анкетирование станций по форме Анкеты (Приложение 1). Не все УГМС представляют ежегодные Обзоры о проделанной работе в соответствии с Приказом Росгидромета от 31.10.2000 г. №156. В некоторых случаях Обзоры не полностью отражают состояние работ. В Обзорах и Анкетах имеются расхождения в приведенной информации, что затрудняет получить надежные сведения о состоянии сети ХСОиК.

РЕКОМЕНДАЦИИ

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

- Устранить недостатки в работе сети станций, проводящих наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, в соответствии с замечаниями, изложенными для каждого УГМС в настоящем методическом письме и в разделе «Выводы». О плане мероприятий по устранению недостатков и сроках его реализации информировать ФГБУ «ГГО» в течение месяца после получения настоящего Методического письма.
- Довести информацию настоящего письма до всех подразделений, выполняющих работы по мониторингу химического состава и кислотности атмосферных осадков.
- Все осадки, собранные на станции в течение месяца (при отборе месячных проб) или недели (при отборе недельных проб), рекомендуется отправлять в **полном** объеме в соответствующую аналитическую лабораторию для анализа.
- Сопроводительная документация к пробам осадков и результатам химического анализа должна заполняться в соответствии с требованиями РД 52.04.878-2019 и последующими изменениями к нему; заполнение графы «Количество осадков по (стандартному) осадкомеру» обязательно.
- УГМС и региональным лабораториям обеспечить надлежащий контроль над соблюдением правил отбора и хранения проб атмосферных осадков на станциях, а также обеспечить регулярность отправки проб или сообщений об их отсутствии в лаборатории.
- УГМС обеспечить лаборатории и станции посудой и оборудованием для отбора, хранения и отправки проб для последующего химического анализа.

- Необходимо включить в программу проведения инспекции метеостанций проверку наличия и выполнения РД 52.04.878-2019, правильность измерений кислотности (рН), а также проверку условий хранения проб осадков.
 - Все пункты наблюдений следует обеспечить РД 52.04.878-2019.
 - Станции, выполняющие программу наблюдений за химическим составом и кислотностью осадков, оснастить двумя пробоотборниками для отдельного отбора проб (+ 2 запасных ведра).
 - Оснастить станции, выполняющие наблюдения за кислотностью атмосферных осадков, стационарными рН-метрами типа АНИОН и обучить персонал станций работе на приборах.
 - Станциям, измеряющим кислотность, и лабораториям, выполняющим анализ проб атмосферных осадков, в работе применять новый ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия», вступивший в силу с 1 июля 2021 года. В новом стандарте предусмотрено использование современных методов количественного химического анализа Действие ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» на территории Российской Федерации прекращено с 1 июля 2021 года
 - **НЕ ПРИМЕНЯТЬ ПОРТАТИВНЫЕ ПРИБОРЫ** в виду их малой чувствительности (см. Приложение 7).
 - Аналитическим лабораториям при определении ХСО использовать методики, указанные в РД 52.04.186-89, РД 52.04.167-2018.
 - Всем лабораториям выполнять проверку правильности измерения химического состава осадков по двум критериям – ионному балансу и балансу электропроводности согласно РД 52.04.186-89, с.470. **В тех случаях, когда относительные отклонения суммы ионов превышают 5%, а удельной электропроводности – 20%, анализ проб осадков должен быть переделан.**
 - Выполнять **внутренний контроль** качества анализов **дважды в год** согласно рекомендациям Приложения 5 (Методическое письмо «Состояние работ по наблюдению за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков», 2000-2004 гг.).
 - При построении градуировочных графиков и калибровке приборов пользоваться ГСО. Градуировочные графики строить с учетом холостой пробы.
 - Региональным лабораториям ежегодно передавать результаты химического анализа в УГМС и ЦГМС, станции которых закреплены за лабораториями.
 - В планах повышения квалификации необходимо предусмотреть стажировку специалистов аналитических лабораторий в ФГБУ «ГГО».
 - Всем станциям, осуществляющим наблюдения за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков, заполнять Анкету (Приложение 1) и отправлять электронной почтой (файл MSWord), в свое УГМС и в ФГБУ «ГГО» в конце текущего года. Дублирование в бумажном виде не требуется.
 - УГМС при подготовке материалов годового Обзора работы оперативно-производственных сетевых органов в части наблюдений за кислотностью и химическим составом атмосферных осадков (Приказ Росгидромета № 156 от 31.10.2000 г.) использовать данные Анкет (Приложение 1). Не допускать расхождений в сведениях Анкет и годового Обзора. Использовать образец Анкеты из последнего методического письма.
 - Обзоры за год отправлять в ФГБУ «ГГО» по электронной почте (файл MSWord), дублирование в бумажном виде не требуется.
 - При подготовке справок, обзоров об экологическом состоянии окружающей среды использовать информацию по данным наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков, учитывая материалы Приложения 8.
- Для повышения качества информации, получаемой на сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков, следует принять все необходимые меры со стороны руководства Росгидромета и УГМС.

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

1. Название станции _____
2. Географические координаты станции, почтовый адрес станции, телефон _____
3. Координатный номер станции _____
4. Электронная почта станции _____
5. Год начала наблюдений по программе ХСОиК _____
6. Дежурство на станции _____
7. ФИО начальника метеостанции _____
8. ФИО ответственного лица за сбор, оформление, хранение и отправку проб атмосферных осадков на химический состав и кислотность. _____
9. Вид наблюдений (ХСО, К, ХСОиК, электропроводность) единичные, суточные, месячные (нужное подчеркнуть).
10. Наличие на станциях Инструкции по отбору проб, РД 52.04.878-2019 _____
11. Указать количество пробоотборников при отборе проб жидких и твердых осадков для химического анализа и для кислотности (нужное подчеркнуть):
 - 11.1. Один.
 - 11.2. Два параллельно.
12. Указать количество запасных пробоотборников (ведра, кюветы) _____
13. Тип пробоотборников (штатив +емкость) для отбора проб на химический состав или кислотность, их описание, материал, из которого сделаны, цвет _____
14. Закрывается ли пробоотборник крышкой в перерывах между осадками: да, нет (нужное подчеркнуть)
15. При использовании кюветы для отбора проб твердых осадков указать: Наличие ветровой защиты: да, нет (нужное подчеркнуть)
 Указать каким образом растаиваются твердые осадки (закрывается кювета или ведро, чем закрывается, имеется ли специальная крышка) _____
16. Сообщить состояние и потребность в обновлении пробоотборных устройств _____
17. Сообщить частоту промывания пробоотборника, используемый состав для промывания (мыло хозяйственное, порошок, сода и т.п.) _____
18. Указать место, где хранятся отобранные пробы до отправки в химическую лабораторию _____
19. Указать место, где хранятся все сборные сосуды, материал, из которого сделаны сборные сосуды, цвет_ (кюветы, воронки, колбы) _____
20. Указать при отборе проб на химический анализ:
 - 20.1. Отправляется вся отобранная проба _____

- 20.2. Формируется суммарная проба на станции и отправляется аликвота (часть пробы) _____
21. Обеспечена ли станция дистиллированной водой для промывки сборных сосудов, указать рН дистиллированной воды _____
22. Определение рН:
- 22.1. Тип и марка прибора _____
- 22.2. Электродная пара _____
- 22.3. Комбинированный электрод _____
- 22.4. На станции непосредственно в течение 2-х часов: да, нет (нужное подчеркнуть)
- 22.5. В лаборатории (указать временной интервал после отбора) _____
23. Как хранятся электроды между измерениями (в каком растворе):
- 23.1. Электродная пара _____
- 23.2. Комбинированный электрод _____
24. Определение электропроводности:
- 24.1. Тип и марка прибора _____
- 24.2. Обеспеченность средствами поверки, указать дату последней поверки всех приборов _____
- 24.3. Проведение инспекций и результаты проверки _____
- 24.4. Регулярность наблюдений (указать, когда не было наблюдений) _____
- 24.5. Причина отсутствия проб (данных) _____
25. Причины повышенного загрязнения проб или крайних значений рН:
- 25.1. Местоположение станции _____
- 25.2. Наличие охранной зоны _____
- 25.3. Открытость станции (удаленность в м от деревьев, холмов, зданий, линий электропередач, местных источников загрязнения) _____
- 25.4. Подстилающая поверхность метеоплощадки и ближайшего окружения (наличие и характер пылящих поверхностей, наличие и характеристика дорог и обочин (асфальт, щебенка, песок и т.д.), наличие возделанных огородов/взлетных полос) _____
- 25.5. Загрязняющие объекты в радиусе 2 км (котельные, дымящие трубы, промышленные предприятия, с-х угодья, склады удобрений, ГСМ и химических веществ, проезжие дороги и их покрытие, жилые дома и постройки) _____
- 25.6. Отопление станции (тип отопления - печное, электрическое, паровое); характеристика используемого топлива - уголь, дрова _____

- 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. Каждая графа обязательна к заполнению.
- Анкету (Приложение 1), заполненную в электронном виде (**файл MSWord**), отправлять в свое УГМСи в ФГБУ «ГГО» по электронной почте, дублирование в бумажном виде не требуется.

Приложение 2

Отбор проб при наблюдениях за химическим составом атмосферных осадков

Отбор проб

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

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

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

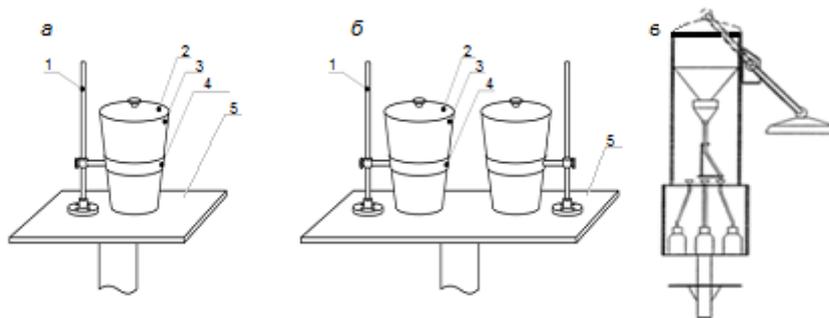


Рисунок 1 – Установки для отбора проб атмосферных осадков
а – установка для отбора суммарных проб атмосферных осадков; б – установка для отбора суммарных и единичных проб; в – автоматический пробоотборник;

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

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

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

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

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

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

9. Ведро объемом не менее 5 литров, изготовленное из белого полиэтилена с крышкой тщательно вымыть чистой водой с хозяйственным мылом (стиральные порошки и моющие средства для мытья осадкосборной посуды не применять). Затем ведро необходимо несколько раз тщательно ополоснуть чистой водой и последний раз — дистиллированной. Ведро можно использовать для отбора как жидких, так и твердых (снега) осадков. Ветровая защита в этом случае не требуется.

10. В период отсутствия осадков пробоотборное устройство необходимо закрывать крышкой, чтобы осадки не испарялись и внутрь не попадали различные твердые и

пылеобразные загрязнения. Если осадки идут с небольшими перерывами (1—2 часа), то ведро можно не закрывать.

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

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

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

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

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:

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

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

2. Форма записи информации при отборе проб атмосферных осадков

Лист 1

Территориальный орган министерства (службы, агентства) _____

Год _____ Месяц _____ Период отбора _____

Станция _____ Область _____ Район _____

Широта _____ Долгота _____

Начальник станции _____ Старший наблюдатель _____

Наблюдатели _____

Высота метеоплощадки _____

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

Таблицу составил(а) _____

инициалы, фамилия, должность

Замечания критического контроля на станции _____

инициалы, фамилия, должность

Проверил _____

инициалы, фамилия, должность

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, «°»	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 слабозабавленным растворам.

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

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

Для того чтобы измерить pH, требуется средство измерения, чувствительное к ионам водорода, которые определяют значение pH. Принцип измерения состоит во взаимодействии между сенсором со стеклянной мембраной (измерительный электрод), чувствительной к ионам водорода, и раствором образца. Согласно теории, стекло стеклянного электрода (pH-сенсора) — это ионообменник, который может вступать в ионообменное взаимодействие с раствором. Стекло при этом рассматривается как твердый электролит. Стекло, состоящее из окислов натрия, кальция, кремния, обладает резко выраженным специфическим 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 pH-значение раствора. Этот потенциал является линейной функцией

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

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

К достоинствам комбинированных электродов следует отнести следующее:

- они компактнее электродной пары;
- проще в обслуживании;
- применение одного датчика вместо двух снижает вероятность внесения загрязнений в пробу;

- многочисленные варианты конструкционного исполнения позволяют проводить измерения в самых различных условиях, даже таких, в которых прямые измерения при помощи электродной пары невозможны.

Все это делает комбинированные электроды очень привлекательными.

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 КСl из электрода в анализируемый раствор. Из-за низкой минерализации атмосферных осадков обеспечение стабильного потенциала занимает больше времени, чем при использовании 2-х электродов. При этом увеличивается контакт измеряемой пробы с атмосферой и, как следствие, в результате поглощения углекислого газа из атмосферного воздуха изменяются изначальные характеристики пробы. Это приводит к ошибке измерения и ложным результатам. Поэтому **настоятельно рекомендуется применять** раздельную **электродную пару**. При этом электрод сравнения необходимо устанавливать несколько ниже стеклянного шарика измерительного электрода.

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

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

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

1. Подготовка

1.1. Включить прибор в сеть и прогреть не менее 20—30 мин.

1.2. Открыть заливочное отверстие в электроде сравнения.

1.3. Проверить уровень электролита в электроде сравнения. При необходимости электролит следует долить. Внутри электрода сравнения должно всегда находиться небольшое количество кристаллов хлористого калия. Уровень электролита в электроде при измерениях должен быть выше уровня анализируемого раствора!

1.4. Тщательно промыть электроды дистиллированной водой.

2. Калибровка

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

Примечание. В первые несколько дней эксплуатации прибора или нового стеклянного электрода калибровку прибора по буферным растворам следует проводить каждый день, так как

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

3. Измерение рН

3.1 Концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор так, чтобы измерительный шарик стеклянного электрода был полностью погружен в раствор, а электрод сравнения был установлен немного ниже измерительного электрода. После того, как показания прибора примут установившееся значение, записывают величину рН в журнал.

3.2 После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой. **Часть пробы, которая использовалась для измерения рН, обратно в емкость с пробой выливать нельзя, так как проба при этом загрязняется.**

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

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

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ-ЩЕЛОЧНОСТИ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ТИТРОВАНИЯ

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

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

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

$$C_2 = C_1 * m, \text{ мг/л,}$$

где:

C_1 —концентрация иона в мг-экв/л;

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

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

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

Перечень ионселективных электродов

Электроды с поликристаллической мембраной

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

Электроды с мембраной из ПХВ

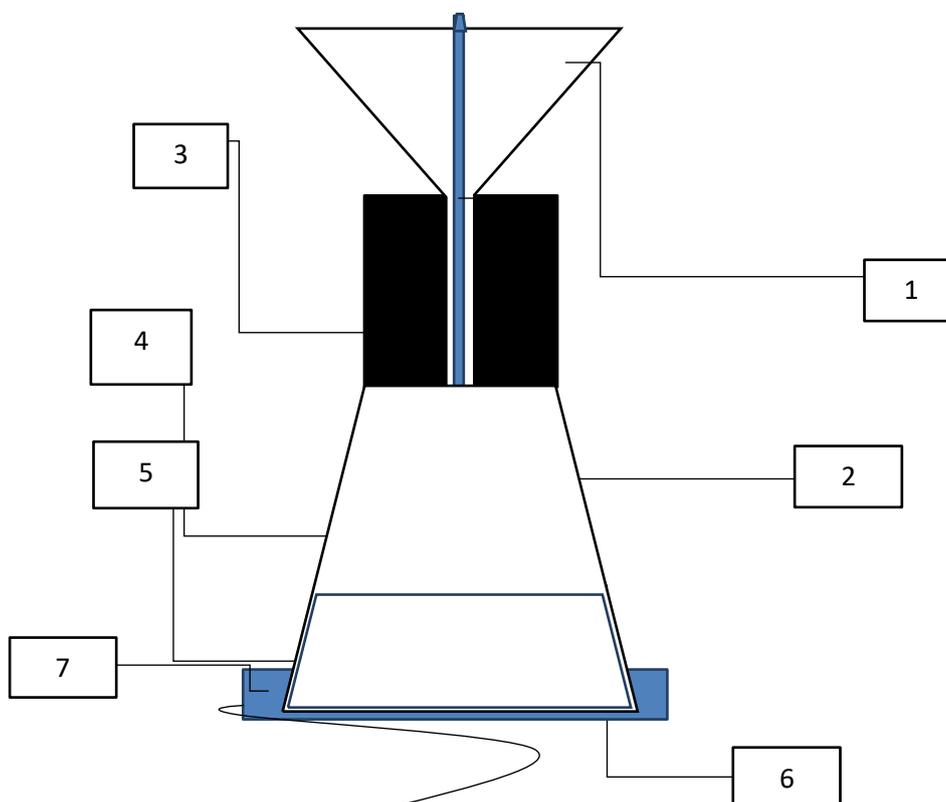
Концентрации, при которых мешающие ионы влияют на определение

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 105⁰С.
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 (СО₂) 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 нерекомендованных пробоотборников	Защелачивание проб (при отборе в стеклянный пробоотборник, осадкомер Третьякова)
Нарушение правил эксплуатации и чистоты пробоотборника – мытье с использованием недопустимых моющих средств (сода, 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 нерекомендуемых 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 на ст. Калининград минимальное значение рН выпавших осадков 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):

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

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 рН и сравнения результатов, полученных путем арифметического осреднения и осреднения через концентрацию ионов водорода

№ п/п	Измеренные значения рН	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 рН единичных проб

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

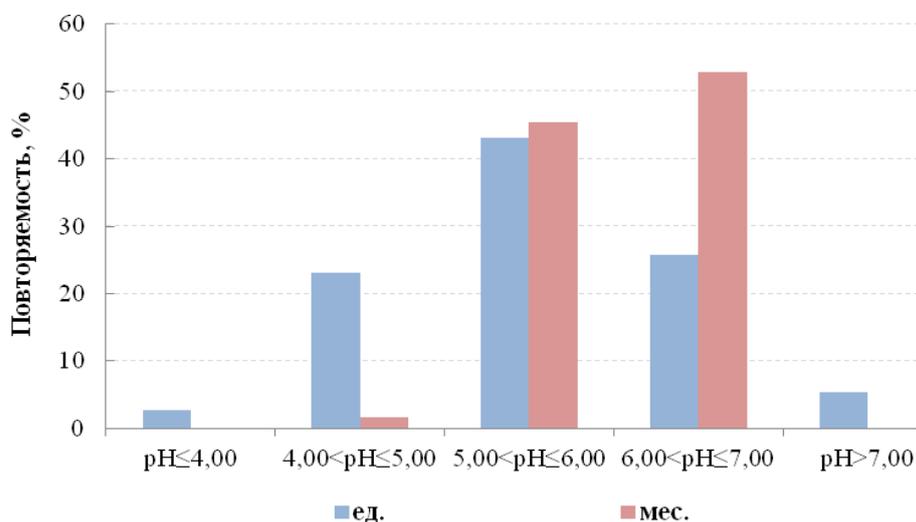


Рисунок – Повторяемость (%) значений рН, рассчитанных по суммарным месячным и единичным пробам осадков на ст. Северодвинск (2006-2015 гг.)

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.