

**Т.В. Ходжер, Л.П. Голобокова, О.Г. Нецветаева, В.М. Домышева,
Т.В. Погодаева, И.В. Коровякова-Томберг**

Результаты тестирования химических параметров искусственных стандартных образцов дождей и пресных поверхностных вод

Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск

Поступила в редакцию 16.02.2004 г.

Показаны результаты международной интеркалибрации по стандартным образцам «искусственных кислотных дождей» лаборатории гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института СО РАН (Иркутск) по двум программам: EANET и ВМО. Результаты обсуждены на заседаниях экспертов в Бангкоке (Таиланд), Женеве (Швейцария), а также вошли в отчеты ВМО и EANET. Методы анализа исследуемых объектов признаны приемлемыми и полученные результаты – достоверными.

Важнейшим условием проведения наблюдений за химическим составом различных объектов окружающей среды в разных точках нашей планеты являются единообразие применяемых методов и корректность результатов анализа. Это необходимо для отражения реально существующих особенностей химического состава отдельных объектов окружающей среды. До середины 80-х гг. XX в. контроль качества данных (QA/SAC) не рассматривался на глобальном уровне. В настоящий момент стандартизация методов измерения различных параметров, обмен существующей информацией, унификация форм оперативного обслуживания информацией и прогнозами, осуществление контроля точности являются необходимыми условиями исследования объектов окружающей среды.

Лаборатория гидрохимии и химии атмосферы Лимнологического института СО РАН (г. Иркутск) занимается изучением питьевых, природных, поровых и сточных вод, атмосферных осадков и атмосферного аэрозоля, имеет многолетние ряды наблюдений этих объектов. Созданы базы данных: «Современное гидрохимическое состояние пелагиали Байкала», «Атмосферные аэрозоли Сибири» и «Гидрохимия Енисея». С 1998 г. в лаборатории постоянно проводится тестирование по двум международным программам межлабораторного сравнения анализов искусственно приготовленных образцов дождей и пресных поверхностных вод. Одна из программ осуществляется в рамках Службы глобальных наблюдений за атмосферой (GAW) и контроля качества данных (QA/SAC) под эгидой Всемирной метеорологической организации (ВМО) [<http://qasac-americas.org/>]. Искусственные образцы предоставляются два раза в год Центром научного исследования атмосферы (ASRC, Нью-Йорк, США). В программе участвует более 70 лабораторий из различных стран мира. Вторая программа межлабораторного сравнения проводится

с 1998 г. в рамках международного проекта «Мониторинг кислотных выпадений в Восточной Азии» (Acid Deposition Monitoring Network in East Asia (EANET)) с контролем качества данных (QA/SAC). Искусственные образцы дождевой и пресной поверхностной воды предоставляются Центром кислотных выпадений и оксидантов (ADORC, Ниигата, Япония) один раз в год. В программе участвуют более 20 лабораторий из 10 стран Юго-Восточной Азии [1–4].

Объекты и методы анализа

В искусственных образцах, предлагаемых для тестирования, рекомендуется определить следующие ионы: NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , величины pH и удельной электропроводности (УЭ). Кроме того, для образцов пресной поверхностной воды с 2002 г. введено определение щелочности.

Согласно программе EANET участники тестирования получают два образца искусственно приготовленной дождевой воды с высокой и низкой концентрацией ионов и один образец искусственно приготовленной пресной поверхностной воды. По рекомендованной методике перед анализом готовят три параллельные пробы, разбавляя 10 мл исходного образца до 1000 мл деионизированной водой. Удельная электропроводность деионизированной воды должна быть не более 1,5 мкСм/см. В результате разбавления получают растворы, похожие по минерализации и ионному составу на природную дождевую воду. Образец пресной поверхностной воды анализируют без разбавления. Каждый из образцов анализируют в трех повторностях, и полученные результаты высылают в ADORC. В табл. 1 приведены истинные концентрации некоторых анализируемых образцов, которые были предложены программой EANET.

Таблица 1

Химический состав искусственных образцов по программе EANET

Искусственные образцы дождя										
рН	УЭ	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺	
	мкСм/см	мг/л								
1998 г.										
4,05	7,94	8,02	5,79	4,57	2,20	0,43	1,65	0,32	1,53	
4,51	2,82	2,80	2,24	1,60	0,77	0,29	0,57	0,11	0,53	
1999 г.										
4,14	6,38	6,44	4,65	3,69	1,77	0,35	1,32	0,27	1,22	
4,59	2,30	2,31	1,67	1,35	0,64	0,13	0,48	0,09	0,45	
2000 г.										
4,10	6,23	5,73	3,93	3,59	1,18	0,39	1,18	0,28	1,09	
4,85	1,55	1,93	1,71	0,55	0,20	0,19	0,44	0,19	0,33	
2001 г.										
4,10	7,45	8,17	5,79	3,84	1,57	0,62	1,65	0,45	1,58	
4,82	1,76	2,07	1,20	1,22	0,63	0,16	0,53	0,09	0,30	
2002 г.										
4,30	3,75	3,86	3,16	1,19	0,31	0,27	0,77	0,17	0,72	
5,15	0,69	0,85	0,53	0,32	0,12	0,08	0,26	0,04	0,08	
Искусственные образцы пресной поверхностной воды										
рН	УЭ	Щелочность	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	NH ₄ ⁺
	мкСм/м	мг-экв/л	мг/л							
2001 г.										
6,10	7,45	—	15,74	3,19	5,47	3,54	0,77	3,53	0,38	2,73
2002 г.										
6,69	7,76	0,21	10,61	4,13	4,87	8,07	0,77	4,12	0,57	0,27

Суммарное содержание ионов искусственных образцов дождей изменяется в пределах от 2,28 до 24,51 мг/л, что соответствует 0,04–0,48 мг-экв/л, искусственных образцов пресной поверхностной воды — от 35,4 до 46,2 мг/л или 1,07–1,29 мг-экв/л.

Участникам тестирования по программе ВМО предлагается по три образца искусственной дождевой воды, соответствующих по составу природным кислым дождям. Образцы значительно различаются между собой величинами концентраций ионов. За период участия лаборатории гидрохимии и химии атмосферы в программе ВМО диапазон суммы ионов образцов изменялся от 2,67 до 29,17 мг/л или 0,07–0,68 мг-экв/л (табл. 2).

Оценка правильности определения ионного состава пробы (R_1) заключается в сопоставлении суммы эквивалентов катионов (ΣC) и анионов (ΣA) [5]:

$$R_1 = 100 \cdot (\Sigma C - \Sigma A) / (\Sigma C + \Sigma A).$$

Допустимые диапазоны расхождения суммы катионов и анионов [6] зависят от величины концентрации определяемых компонентов (табл. 3).

Измерение тестируемых параметров в образцах дождевой и пресной воды проводится теми же методами, которые используются для анализа исследуемых объектов в лаборатории. Необходимо упомянуть, что в лаборатории применяют современные, по возможности, не требующие специальной подготовки образца, высокоэффективные методы гидрохимического анализа. Используемые стандартные образцы состава растворов отдельных ионов приобретаются в Центре сети мониторинга кислотных выпадений в Восточной Азии (Ниигата, Япония).

Таблица 2

Химический состав искусственных образцов по программе ВМО

№ калибрации	№ пробы	рН	УЭ	Cl ⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻
			мкСм/см	мг/л							
22	1	3,49	161,6	2,84	0,50	0,40	0,78	0,12	1,85	12,04	1,08
	2	3,53	136,5	0,94	0,27	0,01	0,10	0,09	0,49	11,41	1,02
	3	3,89	69,0	1,13	0,20	0,15	0,53	0,10	1,35	6,85	0,44
24	1	4,61	21,8	0,78	0,04	0,34	0,13	0,10	0,42	5,30	0,61
	2	5,12	8,4	0,30	0,03	0,15	0,09	0,05	0,15	1,94	0,29
	3	4,45	42,6	2,08	0,06	0,79	0,29	0,25	1,32	1,34	1,32
26	1	4,68	22,0	1,62	0,02	0,24	0,18	0,12	1,04	2,44	0,45
	2	4,96	11,9	0,80	0,01	0,17	0,11	0,08	0,48	1,47	0,25
	3	4,59	38,1	3,59	0,10	0,62	0,39	0,25	2,30	4,26	0,77
28	1	4,6	22,0	1,15	0,04	0,34	0,13	0,10	0,41	2,02	0,61
	2	4,74	11,5	0,34	0,02	0,11	0,03	0,04	0,08	0,73	0,21
	3	4,60	37,8	4,52	0,10	0,61	0,38	0,24	2,27	3,06	0,77

Таблица 3

Допустимые диапазоны расхождения суммы катионов и анионов	
($\Sigma C + \Sigma A$), мг-экв/л	R_1 , %
<0,05	± 30
0,05–0,10	± 15
>0,10	± 8

Величину рН воды с точностью 0,02 ед. измеряли с помощью рН-метра фирмы «Hogiba» (Япония) с комбинированным электродом 6366-10С. Измерение величины электропроводности проводили кондуктометром той же фирмы с электролитической ячейкой 1 см⁻¹. В диапазоне от 1 до 100 мкСм/см точность измерения составляет 0,05 % [7].

Определение концентрации анионов HCO_3^- (щелочность), NO_3^- , Cl^- и SO_4^{2-} выполняли на микролончном хроматографе «Милихром А-02» фирмы «ЭкоНова» (Россия). Прибор находится в эксплуатации с 1997 г., и на нем успешно произведено свыше 10000 измерений. Метод основан на непрямой УФ-детекции анионов после разделения их на колонке с динамически модифицированной обращенной фазой NUCLEOSIL 5-C18 («Macherey Nagel», Германия). В качестве элюента использовали бифталат калия в 10%-м растворе ацетонитрила. Предельная чувствительность хроматографического анализа составляет 0,05 мг-экв/л с погрешностью 4–7% [8].

Определение ионов аммония проводили колориметрическим методом с реактивом Несслера на фотоколориметре КФК-2. Погрешность определений составляет при концентрации NH_4^+ свыше 0,03 мг-экв/л – 10%, 0,006–0,03 мг-экв/л – 25% и 0,001–0,006 мг-экв/л – 50% [9, 10].

Для определения концентрации ионов магния и кальция использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии с воздушно-ацетиленовым пламенем. Измерения выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-30 производства фирмы «Zeiss Jena» (Германия). Прибор находится в эксплуатации с 1990 г. Метод позволяет определять ионы кальция при $\lambda = 422,7$ нм в пределах от 0,0025 до 1 мг-экв/л и ионы магния при $\lambda = 285,2$ нм от 0,0004 до 0,4 мг-экв/л с погрешностью 2–3% [11]. Содержание ионов натрия и калия определяли методом пламенной эмиссионной спектроскопии при $\lambda = 589$ нм (Na^+) и 766,5 нм (K^+). В диапазоне концентраций 0,003 – 0,3 мг-экв/л погрешность определения ионов натрия составляет 3%, калия – 5% [12]. Для устранения действия мешающих факторов при определении ионов кальция и магния использовали добавки хлорида лантана, при определении ионов натрия и калия – хлорида цезия.

Сопоставляя величины концентраций исследуемых компонентов образцов (см. табл. 1, 2) с пределами их обнаружения в используемых методах, можно сделать вывод, что абсолютные концентрации определяемых ионов в некоторых случаях находились на пороге чувствительности метода.

Результаты

Результаты измерений искусственных образцов по программе EANET показаны на рис. 1, 2. Наименьшие отклонения от истинных значений наблюдаются при определении величины рН и электропроводности, концентрации Cl^- , NO_3^- , Mg^{2+} и NH_4^+ .

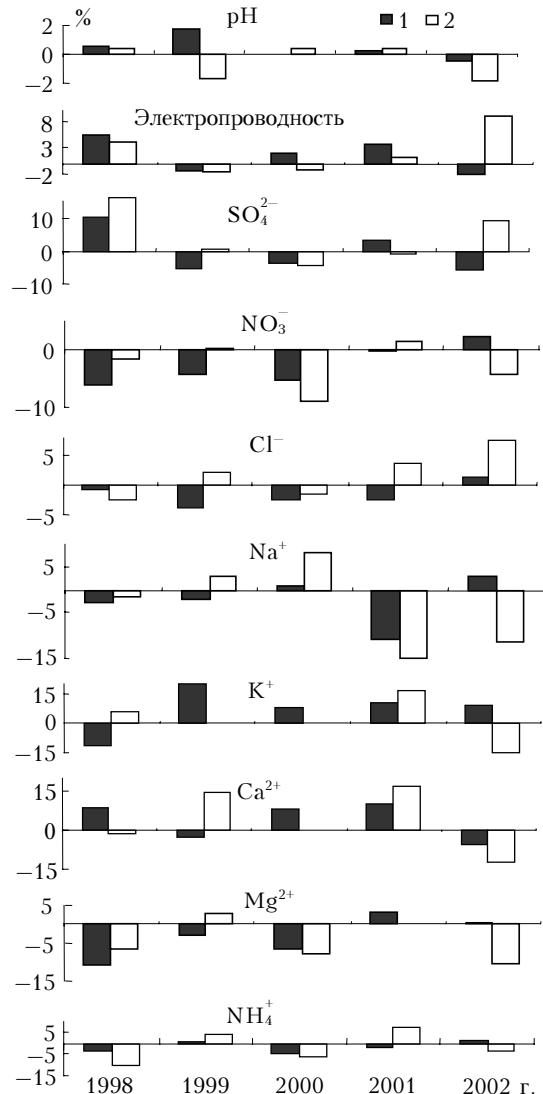


Рис. 1. Отклонение полученных результатов анализа образцов искусственных дождей от истинных их значений в межлабораторном тестировании по программе EANET (1 – образец с высокой концентрацией, 2 – с низкой концентрацией)

Основная часть результатов определения концентрации этих компонентов имеет отклонение от истинных значений не более 3%, и пятая часть результатов отклоняется от истинных значений на 5–10%. Найденные значения концентрации SO_4^{2-} в искусственных образцах отличаются от истинных на 0,4–5,2%, и только в одном случае расхождение превысило 10%. Отклонения полученных величин концентраций ионов Na^+ и Ca^{2+} от истинных их значений, в основном, составляют не более 10%.

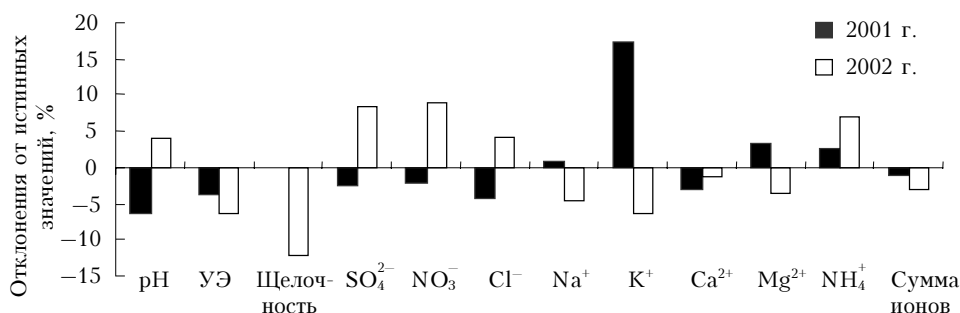


Рис. 2. Отклонение полученных результатов анализа образцов искусственных пресных поверхностных вод от истинных их значений в межлабораторном тестировании по программе EANET

В образцах с очень малым содержанием этих катионов расхождения достигают 15%. Наибольшие различия найденных и истинных значений концентрации выявлены при определении ионов калия. Наряду с тем что в отдельных случаях достигнута полная сходимость значений (отклонение 0,0%), имеются расхождения в определении до 19%. Расхождение баланса (R_1) составляет 0,3–2,9% и только в образце с низкой концентрацией последней серии достигает 4,3%.

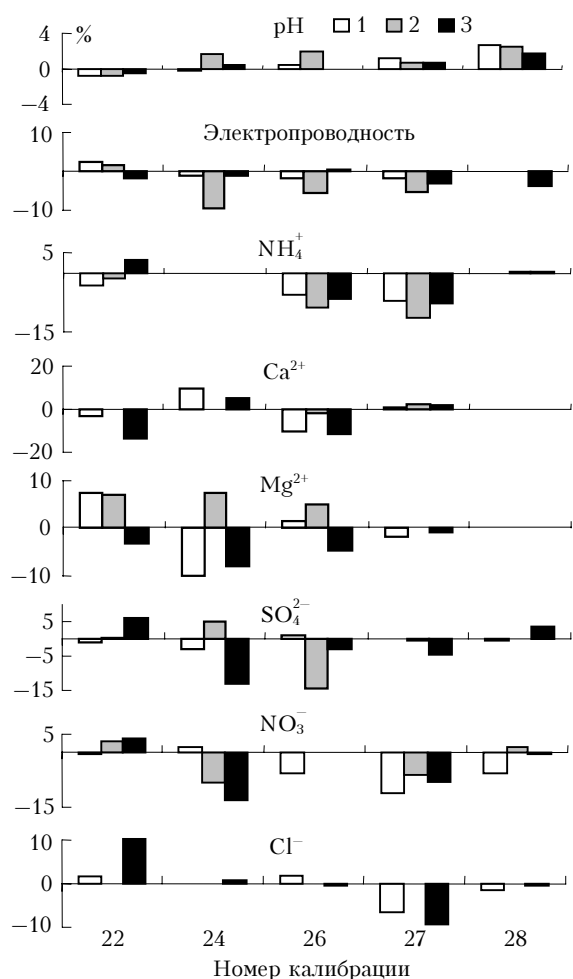


Рис. 3. Отклонение полученных результатов анализа образцов искусственных дождей от истинных их значений в межлабораторном тестировании по программе ВМО (1–3 – номера образцов)

Итоги тестирований по программе ВМО отображены на рис. 3. Как и в искусственных образцах по программе EANET, наименьшие отклонения найденных значений от истинных выявлены при определении величин pH, электропроводности и концентрации NH_4^+ , Cl^- и NO_3^- . Удовлетворительная сходимость результатов отмечена при определении концентраций ионов SO_4^{2-} и Mg^{2+} . Большие расхождения (до 20%) существуют между истинными и найденными значениями концентрации ионов K^+ , значительные отклонения имеются и при определении концентрации ионов Na^+ и Ca^{2+} .

В целом, отклонения найденных величин концентраций в искусственных образцах дождей и пресных вод от их истинных величин не превышают допустимых значений. Большие расхождения проявляются в основном в тех образцах, где концентрация определяемого компонента близка к пределу его обнаружения.

Заключение

Результаты международного тестирования по искусственным образцам дождей и пресных вод обсуждены на заседаниях экспертов в Японии (Ниигата), Бангкоке, Паттае (Таиланд), Женеве (Швейцария), а также вошли в отчеты ВМО и программы EANET. Методы анализа исследуемых объектов, применяемые в лаборатории гидрохимии и химии атмосферы, признаны приемлемыми, полученные результаты достоверными и качество проводимых в лаборатории анализов удовлетворяющим необходимым требованиям. По результатам международного тестирования лаборатория гидрохимии и химии атмосферы имеет высокий рейтинг.

1. *Report of the Inter-laboratory Comparison Project 1998. (Round Robin analysis Survey) 1st. Attempt. Acid Deposition and Oxidant Research Centers. November, 1999. 33 p.*
2. *Report of the Inter-laboratory Comparison Project 1999. (Round Robin analysis Survey) 2nd. Attempt. Acid Deposition and Oxidant Research Centers. October, 2000. 33 p.*
3. *Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2000 on Wet Deposition. 3rd. Attempt. Acid Deposition and Oxidant Research Centers. November, 2001. 37 p.*
4. *Report of the Inter-laboratory Comparison Project 2001 on Wet Deposition. 4th. Attempt. Acid Deposition and Oxidant Research Centers. November, 2002. 36 p.*

5. *Manual for sampling and chemical analysis*. EMEP/CCC.-Report 1/95/ 0-7726. June, 1995. 176 p.
6. *Quality Assurance/ Quality Control (QA/AC) Program for Wet Deposition Monitoring in East Asia*. March, 2000. 29 p.
7. *РД 52.24.495-95* Методические указания. Методика выполнения измерений рН и удельной электропроводности вод. Ростов-на-Дону, 1995. 9 с.
8. *Барам Г.И., Верещагин А.Л., Голобокова Л.П.* Микроколоночная высокоэффективная жидкостная хроматография с УФ-детектированием для определения анионов в объектах окружающей среды // *Ж. анал. химии*. 1999. Т. 54. № 9. С. 962–965.
9. *РД 52.24.383-95* Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации аммиака и ионов аммония в водах фотометрическим методом с реактивом Несслера. Ростов-на-Дону, 1995. 18 с.
10. *Справочник по гидрохимии* /Под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеониздат, 1989. 392 с.
11. *ИСО 7890-86* Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод. М., 1987. 6 с.
12. *ИСО 9964-3-93* Качество воды. Определение содержания натрия и калия спектрометрическим методом эмиссии в пламени. М., 1993. 12 с.

T.V. Khodzher, L.P. Golobokova, O.G. Netsvetaeva, V.M. Domyshcheva, T.V. Pogodaeva, I.V. Korovyakova-Tomberg. **Results of testing the chemical parameters of artificial standard samples of rains and surface fresh waters.**

The results of international intercalibration made against standard samples of «artificial acid rains» by the laboratory for hydrochemistry and atmospheric chemistry of the Limnological Research Institute of RAS SB (Irkutsk) are presented. The results were obtained within the framework of two programs: EANET and WMO. The results were discussed at the session of experts in Bangkok (Thailand), Geneva (Switzerland) and included in WMO and EANET reports. Methods of the analysis of studied objects were recognized acceptable and the results were recognized authentic.