

ЕМЕП

Совместная Программа мониторинга и
оценки дальнего атмосферного переноса
загрязняющих веществ в Европе

Руководство ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу

(перевод с английского)

NILU : EMEP/CCC-Report 1/95
REFERENCE : O-7726
DATE : MARCH 1996

REVISION : NOVEMBER 2001

НИЛУ : ЕМЕП/КХЦ-Отчет 1/95
Ссылка : О-7726
Дата : Март 1996

Коррекции : Ноябрь 2001 г.

ЕМЕП – Совместная программа мониторинга и оценки дальнего атмосферного переноса загрязняющих веществ в Европе

Руководство ЕМЕП по отбору проб и химическому анализу



Norwegian Institute for Air Research
P.O. Box 100
N-2007 Kjeller, Norway
Tel.: +47 63898000 – Fax: +47 63898050

Редактирование перевода на русский язык выполнено заведующим российской лабораторией
ЕМЕП Института глобального климата и экологии Росгидромета и РАН, д.ф.-м.н. А.Г.Рябошапко

Коррекции

Коррекция	Дата выхода	Разделы с измененным текстом
1/96	29 марта 1996 г.	Весь текст
1/2001	Ноябрь 2001 г.	Гл. 1 Разделы с 3.2 по 3.7 Разделы 3.10-12 и 4.17-18 Новые разделы по тяжелым металлам Разделы 3.13 и 4.19 Новые разделы по ПХБ Разделы 3.14 и 4.20 Новые разделы по ПАУ Раздел 5.1 Раздел 5.2 Новый раздел "Целевые параметры качества данных (ЦПКД)" Раздел 6.4 Новая система флажков
1/2002	Май 2002	Разделы 3.15 и 4.21 Новые разделы по веществу частиц

Химический Координационный Центр ЕМЕП (КХЦ) будет направлять последующие корректированные версии Национальным управляющим ЕМЕП по обеспечению качества, лабораториям, участвующим в ЕМЕП, и членам Руководящего органа ЕМЕП. Другие специалисты смогут получить корректированные версии по запросу в КХЦ. При направлении запроса на получение корректированных версий должна быть приложена копия этой страницы.

Предисловие

Настоящее Руководство заменяет Руководство по отбору проб и химическому анализу от 1977 года, которое было разработано на начальной фазе программы ЕМЕП. Первая версия данного Руководства вышла в 1996 году. Основные ее части были переписаны и дополнены методами для большего числа компонентов, такими как методы для летучих органических веществ. Многие из этих методов как пробоотбора, так и анализа, применявшихся в прошлые годы, были заменены новыми, усовершенствованными для того, чтобы более полно соответствовать современным требованиям к качеству данных. Руководство дополнено разделом по обеспечению качества, который базируется на Плана обеспечения качества данных ЕМЕП.

В 2001 году Руководство было дополнено рассмотрением тяжелых металлов, ПХВ и ПАУ. Данная версия включила в себя также и аэрозольные частицы.

Изменения и дополнения будут выполняться и в будущем. Самые последние версии всегда могут быть найдены на веб-странице методического руководства ЕМЕП (на английском языке) по адресу:

<http://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>

Следующие специалисты в большей или меньшей степени приняли участие в подготовке данного Руководства (в алфавитном порядке):

Torunn Berg, Christian Dye, Jan Erik Hanssen, Terje Krognеs, John Munthe, Anni Reissell, Jan Schaug, Norbert Schmidbauer, Arne Semb, Kjetil Tørseth, Hilde Thelle Uggerud и Wenche Aas. Kristine Aasarød и Lisbeth Berntsen Storaas собрали все материалы воедино и внесли большое количество правок в текст Руководства.

Норвежский Институт исследований воздуха

Предисловие к переводу на русский язык

Данное Руководство предназначено для стандартизации выполнения процедур пробоотбора и химического анализа загрязняющих веществ в странах Европы. В настоящее время (начало 2006 года) на территории Европы в 37 странах действуют около 270 станций ЕМЕП (с различной степенью активности). Сопоставление результатов мониторинга было бы затруднено (или невозможно), если бы каждая страна применяла произвольный метод отбора и анализа. Цель Руководства состоит в том, чтобы в максимальной степени устранить возможный методологический разнобой, вооружить национальных экспертов проверенными временем надежными методиками, обратить внимание национальных экспертов на необходимость строжайшего соблюдения процедур для получения данных гарантированного качества.

Программа ЕМЕП является программой регионального уровня. Это значит, что она не рассчитана на условия городов. В тоже время «региональность» предполагает наличие выраженного влияния антропогенных выбросов от городов и промышленных центров, удаленных от мест отбора проб на десятки и сотни километров. В той связи данные мониторинга программы ЕМЕП не могут характеризовать уровни загрязнения атмосферы в масштабах полушария или планеты в целом. Несмотря на эти ограничения, материал Руководства может быть весьма полезен как специалистам, занимающимся проблемами загрязнения атмосферы городов, так и тем, кто изучает глобальное загрязнение атмосферы.

Перечень видов наблюдений в рамках ЕМЕП весьма широк. Это обстоятельство обуславливает необходимость использования различных физико-химических методов пробоотбора и анализа, включая такие технически сложные как хроматография, масс-спектрометрия, рентгеновская спектроскопия и т.д. Безусловно, данное Руководство не может претендовать на детальное описание каждой методики. Освоение отдельных видов анализа только с его использованием вряд ли возможно. По нашему мнению, для скорейшего включения новых стран в выполнение программы ЕМЕП весьма полезной была бы стажировка национальных экспертов в наиболее технически оснащенных и имеющих многолетний опыт работ лабораториях Европы. К таким, например, можно отнести Norwegian Institute for Air Research [www.nilu.no], Finnish Meteorological Institute [www.fmi.fi], Czech Hydrometeorological Institute [www.chmi.cz].

Перевод Руководства сопряжен с определенными трудностями адекватной передачи смысла тех или иных понятий. Английский язык свободнее оперирует условными понятиями, сокращениями, аббревиатурами. При переводе мы постарались сделать текст максимально понятным русскоязычному читателю. Ряд случаев требует развернутого толкования. В качестве примера можно рассмотреть термин «точность». Многочисленные технические словари трактуют английские термины «accuracy» и «precision» как синонимы и дают один перевод на русский – «точность». В Руководстве (и не только) эти понятия употребляются в различных смыслах.

Там, где это будет возможно, мы будем использовать сноски для объяснения отдельных терминов и сокращений. Для облегчения понимания русскоязычная версия снабжена глоссарием, дающим толкование отдельных терминов в тех случаях, когда односложный перевод на русский язык затруднителен, а также перечнем сокращений и аббревиатур.

А.Г.Рябошапка, редактор перевода на русский язык

Глоссарий

(составлен редактором русского перевода)

Термин	Толкование термина
Базовый раствор	Калибровочный раствор высокой концентрации, из которого путем разбавления готовят рабочий калибровочный раствор для текущих нужд.
Блок последовательных фильтров	Система последовательно расположенных а потоке воздуха фильтров в едином фильтродержателе; как правило, включает в себя 2 или 3 фильтра, имеющих различные физико-химические свойства.
Газовый счетчик	Прибор для определения интегрального объема пропущенного через пробоотборную систему воздуха.
Главные ионы	Ионы, составляющие порядка 99% массы всех ионов в атмосферных осадках; к ним относятся сульфаты, нитраты, хлориды, аммоний-ион, натрий, калий, кальций, магний, ион водорода; иногда в измеряемых количествах могут присутствовать нитриты и фториды; часто употребляемый термин «основные ионы» может вводить в заблуждение, поскольку читатель может отнести их только к катионам.
Деионизированная вода	Вода, из которой удалены главные ионы; по степени чистоты превосходит бидистиллированную воду; свежеприготовленная деионизированная вода имеет электрическую проводимость около 0,05 мкS/см; после установления равновесия с атмосферным CO ₂ электропроводность повышается до ≈1,5 мкS/см.
Деньюдер	Прибор для улавливания газов из газо-аэрозольной смеси; использует принцип диффузии в ламинарном потоке смеси, пропускаемой через длинную тонкую трубку; скорость диффузионного потока к стенкам трубки для легких молекул на порядки выше, чем для тяжелых аэрозольных частиц; стенки трубки покрыты веществом, селективно поглощающим молекулы данного газа.
Загрязняющее вещество	Вещество, находящееся в атмосфере или атмосферных осадках, и вызывающее негативное воздействие на человека и окружающую среду; в русском языке (в соответствии с ГОСТом) принципиально отличается от термина «загрязнитель», который трактуется как «источник загрязняющего вещества».
Импрегнирование	Пропитка фильтра раствором кислот, щелочей или солей с последующим высушиванием.
Импрегнированный фильтр	Целлюлозный фильтр, пропитанный кислотным или щелочным агентом для поглощения из проходящего потока воздуха газов, обладающих щелочными или кислотными свойствами, соответственно.
Лабораторная бланковая проба	Проба (фильтр, осадки и т.д.), с которой выполняются все лабораторные манипуляции (хранение, обработка, анализ), но которая не имеет отношения отбору проб на станции; периодическое использование таких проб необходимо для оценки качества работы лаборатории и возможного загрязнения химикатов, посуды и аппаратуры на аналитическом этапе.
ЛОС – легколетучие	В английском языке - VOC – volatile organic compounds; обычно рассматриваются органические соединения с числом атомов

органические соединения	углерода от 2 до 5; включают в себя углеводороды, спирты, кетоны, альдегиды и проч.
Мокрые выпадения	Процесс поступления вещества из атмосферы на поверхность земли в составе атмосферных метеоров (дождь, снег, град, туман). Термин также может трактоваться как величина потока вещества, перенесенного из атмосферы на подстилающую поверхность в составе метеоров. Иногда называются «влажными выпадениями», английский термин – “wet deposition”.
Полевая бланковая проба	Проба (фильтр, осадки и т.д.), с которой выполняются все манипуляции, кроме экспозиции на станции мониторинга (подготовка к экспозиции, пересылка на станцию, установка в пробоотборное устройство и снятие, хранение, обработка, анализ); периодическая обработка таких проб необходима для оценки возможного загрязнения суммарно на всех этапах работы с пробой; величину бланкового сигнала в этом случае можно считать фоновой в определении данного загрязняющего вещества; статистически достаточная совокупность полевых бланковых значений используется для оценки предела детектирования метода.
Постоянно открытый осадкосборник	Прибор (сосуд) для сбора атмосферных осадков; приемная часть для сбора осадков открыта постоянно; возможно поступление вещества из атмосферы в данный осадкосборник не только с атмосферными осадками, но и в периоды между выпадениями осадков.
Предел детектирования	В данном Руководстве это минимальное количество вещества в пробе, которое может быть измерено количественно с вероятностью 99,8%; следовательно, вероятность ошибки, когда ложный сигнал может быть принят за полезный, весьма мала и составляет 0,2%.
Прецизионность	См. термин «Точность определения»
Процедура стандартных действий	Строго установленный порядок действий персонала станции мониторинга или аналитической лаборатории при отборе и анализе проб; строгое соблюдение процедуры стандартных действий является одним из важнейших условий получения достоверных результатов при мониторинге загрязнения атмосферы и атмосферных осадков.
Расходомер	Прибор для определения скорости потока воздуха в пробоотборной системе в данный момент времени
Станция мониторинга	Специально оборудованная площадка для отбора проб и защищенное от внешней среды помещение; для региональных программ мониторинга станция должна быть удалена от локальных источников загрязнения атмосферы, и результаты измерений на ней должны характеризовать ситуацию на значительной территории; как правило, на станции выполняется минимальное количество измерений – взвешивание проб, измерение рН осадков (редко); однако, установленные на станции автоматические анализаторы дают окончательный результат, записываемый, как правило, компьютером.
Суммарная газообразная ртуть	Ртуть в атмосфере находится как в газовой, так и аэрозольной фазах; газообразная составляющая представлена элементарной ртутью, летучими органическими соединениями (например, диметилированная ртуть) и летучими неорганическими соединениями (например, дихлорид ртути).
Сухое выпадение	Процесс поступления вещества из атмосферы, не связанный с

	переносом атмосферной влаги. Сухое выпадение примеси реализуется постоянно, как в периоды между осадками, так и во время осадков. Термин также может трактоваться как величина потока вещества, перенесенного из атмосферы на подстилающую поверхность. Английский термин – “Dry deposition”.
Точность определения	В английском языке используется два термина “accuracy” и “precision”, которые большинством словарей переводятся на русский язык одним словом «точность»; в первом случае под словом «точность» понимают величину отклонения среднего значения при многократном измерении одной и той же пробы от заведомо известного «истинного» значения (стандарта, например); в этом случае результат однократного измерения может значительно отличаться от среднего по многим измерениям, но для совокупности многих измерений отклонение среднего от «истинного» может быть малым; во втором случае речь идет о воспроизводимости результатов (или «кучности»); здесь отклонение единичного измерения от среднего может быть малым, но отклонение среднего от «истинного» большим; метод может быть признан точным, если отклонение результата единичного измерения, среднего результата многих измерений и «истинного» значения не велико.
Трассерные элементы	Элементы или их соединения, присутствующие в очень малых количествах; например, в отличие от главных ионов в осадках, трассерные элементы дают вклад в общую минерализацию на уровне малых долей процента.
Фильтродержатель	Устройство, поддерживающее фильтр и направляющее поток газо-аэрозольной смеси через материал фильтра; не должно допускать проскока смеси мимо фильтра; фильтр обычно поддерживается с тыльной стороны тонкой прочной сеткой, предохраняющей фильтр от разрыва под напором фильтруемой смеси, особенно в сырую погоду.
Химическая бланковая проба	Проба только химических реагентов, используемых в анализе того или иного вещества, с которой выполняются все лабораторные манипуляции (хранение, обработка, анализ), но которая не имеет отношения ни к отбору проб на станции, ни к носителям загрязняющего вещества (фильтры, бутылки с пробами); периодическое использование таких проб необходимо для оценки возможного загрязнения химикатов, посуды и аппаратуры на аналитическом этапе.
Чистая комната	Тщательно очищенное помещение, находящееся под избыточным давлением специально очищенного воздуха для предотвращения попадания загрязняющих веществ извне.
WO автоматический пробоотборник атмосферных осадков	«WO» - аббревиатура английских слов «wet only»; пробоотборник атмосферных осадков, приемная часть которого открывается только при начале выпадения осадков и плотно закрывается крышкой с окончанием осадков; считается, что такой метод позволяет избежать нежелательного попадания в пробу различных веществ в сухие периоды.

Список использованных аббревиатур

Аббре- виатура	Расшифровка
АМАП	Программа мониторинга и оценки загрязнения Арктики
ВМО	Всемирная метеорологическая организация
ГСА	Глобальная служба атмосферы ВМО
ЕМЕП	Европейская программа мониторинга и оценки Конвенции 1979 года о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния
КХЦ	Химический координационный центр программы ЕМЕП
НИЛУ	Норвежский институт исследований воздуха
ПАРКОМ	Парижская конвенция об охране Северного моря от загрязнения
ХЕЛКОМ	Хельсинская комиссия об охране Балтийского моря от загрязнения
AAS	Атомно-абсорбционная спектрометрия
AES	Атомно-эмиссионная спектрометрия
BCR	Название стандарта. См. напр.: http://www.irmm.jrc.be/html/reference_materials_catalogue/catalogue/BCR/index.htm
CV-AFS	Атомно-флуоресцентная спектроскопия холодного пара
DNPH	Динитро-фенилгидразин
EN	Стандарт Европейского Союза
FID	Фотоионизационный детектор
GC	Газовая хроматография
GC-MS	Газовая хроматография / Масс-спектрометрия
GF-AAS	Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой кюветой
HPLC	Жидкостная хроматография высокого разрешения
IAEA	Международное агентство по атомной энергии
IC	Ионная хроматография
ICP-MS	Масс-спектрометрия на индуктивно связанной плазме
INAA	Нейтронно-активационный анализ
LC-MS	Жидкостная хроматография / Масс-спектрометрия
NILU	См. НИЛУ
NIST	Национальный институт стандартов и технологии США
PIXE	Метод протон-индуцированной рентгенографии
PUF	Полиуретановая пена
TurboVar	Установка для концентрирования пробы высококипящих органических веществ путем медленной отгонки растворителя (ротационный испаритель)
VOC	Летучие органические соединения
XRF	Метод рентгеновской флуоресценции

Содержание

Номер главы / раздела / пункта / подпункта	Название	Стр.
1	Введение	1
2	Критерии выбора месторасположения станции мониторинга	5
2.1	Репрезентативность по территории	5
2.2	Репрезентативность в отношении топографических характеристик местности	6
2.2.1	Техническое оснащение	8
2.2.2	Документация	8
2.2.3	Расстояние между станциями мониторинга	8
2.3	Ссылки	9
3	Методы пробоотбора	11
3.1	Количество осадков и определение основных ионов в пробах осадков	11
3.1.1	Введение	11
3.1.2	Принципы	11
3.1.3	Требования к месту пробоотбора	11
3.1.4	Пробоотборное оборудование	12
3.1.5	Процедура пробоотбора	15
3.1.6	Химический анализ	17
3.1.7	Расчет и представление результатов	18
3.1.8	Обеспечение качества	19
3.1.9	Специфические проблемы при отборе проб и анализе осадков	21
3.1.10	Ссылки	22
3.2	Отбор проб на диоксид серы, сульфаты, азотную кислоту, аммоний-ион, нитраты и аммиак с использованием блока последовательных фильтров	22
3.2.1	Введение в многообразие методов пробоотбора	22
3.2.2	Принцип использования блока последовательных фильтров	24
3.2.3	Помехи	24
3.2.4	Пробоотборное оборудование	25
3.2.5	Требования к пункту пробоотбора	27

3.2.6	Процедура пробоотбора	28
3.2.7	Очистка фильтров	30
3.2.8	Пропитка фильтров	32
3.2.9	Экстрагирование из фильтров	34
3.2.10	Расчет результатов	36
3.2.11	Обеспечение качества	37
3.2.12	Ссылки	38
3.3	Отбор проб на диоксид азота	39
3.3.1	Определение диоксида азота с использованием метода поглощения иодидом	40
3.3.1.1	Введение	40
3.3.1.2	Принцип	40
3.3.1.3	Эффективность пробоотбора и помехи	41
3.3.1.4	Пробоотборное оборудование	41
3.3.1.5	Возможности закупки оборудования	43
3.3.1.6	Требования к месту пробоотбора	43
3.3.1.7	Подготовка поглотительной системы	43
3.3.1.8	Процедура пробоотбора	44
3.3.1.9	Подготовка проб и химический анализ	44
3.3.1.10	Расчет концентраций в воздухе	45
3.3.1.11	Ссылки	45
3.4	Пробоотбор на диоксид серы, сульфаты, азотную кислоту, аммоний-ион, нитраты и аммиак с использованием кольцевых деньюдеров	46
3.4.1.1	Введение	46
3.4.1.2	Принципы	46
3.4.1.3	Пробоотборное оборудование	47
3.4.1.4	Возможности закупки оборудования	47
3.4.1.5	Требования к месту пробоотбора	48
3.4.1.6	Процедура пробоотбора	48
3.4.1.7	Подготовка проб и химический анализ	50
3.4.1.8	Расчет результатов	51
3.4.1.9	Обеспечение качества	51
3.4.1.10	Комментарии к процедуре отбора проб на деньюдеры	52
3.4.1.11	Ссылки	52
3.5	Очистка и пропитка фильтров	53
3.6	Экстракция из фильтров	53
3.7	Определение в воздухе легких углеводородов	53
3.7.1	Введение	53
3.7.2	Принципы	53
3.7.3	Пробоотборное оборудование	53
3.7.4	Процедура пробоотбора	54
3.7.5	Очистка канистр перед первым использованием	54
3.7.6	Возможности закупки оборудования	55

3.7.7	Ссылки	55
3.8	Определение альдегидов и кетонов в окружающем воздухе	56
3.8.1	Введение	56
3.8.2	Принципы	56
3.8.3	Пробоотборное оборудование	57
3.8.4	Возможности закупки оборудования	57
3.8.5	Подготовка озонового скруббера	58
3.8.6	Процедура пробоотбора	58
3.8.7	Правила пробоотбора	61
3.8.8	Процедура подготовки бланковой пробы	61
3.8.9	Ссылки	61
3.9	Определение озона	62
3.9.1	Введение	62
3.9.2	Область применения	62
3.9.3	Принципы	62
3.9.4	Реагенты и материалы	63
3.9.5	Аппаратура	64
3.9.5.1	УФ-фотометрический анализатор озона в окружающем воздухе	64
3.9.5.2	Аппаратура для калибровки	64
3.9.5.3	Калибровка анализатора озона в окружающем воздухе	67
3.9.6	Сотрудничество с ГСА ВМО по измерениям приземного озона	67
3.9.7	Ссылки	68
3.10	Пробоотбор тяжелых металлов в осадках	68
3.10.1	Введение	68
3.10.2	Критерии выбора места пробоотбора	68
3.10.3	Процедура пробоотбора	69
3.10.3.1	Оборудование	69
3.10.3.2	Очистка	70
3.10.3.3	Процедура стандартных действий	70
3.10.4	Консервация и фильтрование проб осадков	72
3.10.4.1	Хранение проб	72
3.10.4.2	Фильтрование осадков	72
3.10.5	Полевые бланковые пробы	72
3.10.6	Измерение влияния сухих выпадений	73
3.10.7	Обеспечение качества	73
3.10.8	Ссылки	74
3.11	Пробоотбор тяжелых металлов в аэрозольных частицах	75
3.11.1	Введение	75
3.11.2	Пробоотборное оборудование	76
3.11.2.1	Пробоотборник воздуха	76
3.11.2.2	Фильтры	76
3.11.3	Процедура пробоотбора	76
3.11.4	Бланковые фильтры	77

3.11.5	Экстракция из фильтров	77
3.11.6	Процедура использования бланковых фильтров	77
3.11.7	Расчет результатов	78
3.11.8	Обеспечение качества	78
3.12	Пробоотбор ртути в осадках и в воздухе	78
3.12.1	Введение	78
3.12.2	Методы пробоотбора для ртути в осадках	79
3.12.2.1	Конструкция пробоотборника и материалы	79
3.12.2.2	Процедура очистки оборудования из стекла	80
3.12.2.3	Процедура пробоотбора	81
3.12.2.4	Контроль качества - обеспечение качества	82
3.12.2.5	Полевые бланковые пробы	82
3.12.2.6	Специфические проблемы	83
3.12.3	Методы пробоотбора для суммарной газообразной ртути в воздухе	84
3.12.3.1	Конструкция пробоотборника и процедура очистки	84
3.12.3.2	Процедура пробоотбора	85
3.12.3.3	Хранение пробы	85
3.12.3.4	Стандартизация объема воздуха	85
3.12.3.5	Контроль качества - обеспечение качества	86
3.12.3.6	Специфические проблемы	86
3.12.3.7	Обобщающие замечания	86
3.12.4	Интеркалибровки	86
3.12.5	Возможности закупки оборудования	87
3.12.6	Ссылки	88
3.13	Отбор проб стойких органических загрязняющих веществ, пестицидов и ПХБ	89
3.13.1	Принципы	89
3.13.2	Оборудование для отбора воздуха	89
3.13.3	Процедура пробоотбора	90
3.13.4	Взвешивание фильтров	91
3.13.5	Экстрагирование проб	91
3.13.6	Очистка оборудования	92
3.13.6.1	Очистка пробоотборника	92
3.13.6.2	Очистка полиуретановых поглотителей	92
3.13.6.3	Очистка стеклянного оборудования	93
3.13.6.4	Очистка прочего оборудования	93
3.14	Пробоотбор ПАУ в воздухе	93
3.14.1	Принципы	93
3.14.2	Пробоотборное оборудование и инструменты	93
3.14.3	Очистка оборудования	94
3.14.3.1	Очистка стеклянного оборудования	94
3.14.3.2	Очистка стекловолоконных фильтров	94
3.14.3.3	Экстракция проницаемых кювет	94
3.14.3.4	Очистка пробоотборника	94
3.14.3.5	Очистка PUF-поглотителей	94

3.14.3.6	Очистка ХАД-2	95
3.14.4	Пробоотбор	95
3.14.5	Взвешивание фильтров	95
3.14.6	Экстракция	95
3.14.7	Предварительное концентрирование	96
3.15	Измерение аэрозольных частиц PM_{10}	96
3.15.1	Введение	96
3.15.2	Пробоотборное оборудование	97
3.15.2.1	Входное отверстие импактора	97
3.15.3	Фильтры	100
3.15.4	Помехи	100
3.15.5	Процедура пробоотбора	101
3.15.6	Обслуживание и калибровка	101
3.15.7	Процедура взвешивания	102
3.15.8	Бланковые фильтры	103
3.15.9	Возможности закупки оборудования	103
3.15.10	Ссылки	104
3.15.11	Измерения аэрозольных частиц $PM_{2.5}$ и PM_{10}	104
3.15.11.1	Перечень сертифицированных инструментов для $PM_{2.5}$	104
3.15.11.2	Производители приборов с отбором $PM_{1.0}$	105
4	Химический анализ	107
4.1	Определение сульфатов, нитратов, хлоридов, аммоний-иона, натрия, калия, кальция и магния методом ионной хроматографии	107
4.1.1	Область применения	107
4.1.2	Принципы	107
4.1.3	Помехи	107
4.1.4	Оборудование	108
4.1.4.1	Система Dionex (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA)	109
4.1.4.2	Система Waters (Waters Association, Milford, MA, USA)	109
4.1.5	Реагенты и стандарты	111
4.1.5.1	Растворы элюентов	111
4.1.5.2	Базовые стандартные растворы	111
4.1.5.3	Калибровочные растворы	112
4.1.6	Процедура	113
4.1.7	Расчет результатов	113
4.1.8	Ссылки	113
4.2	Определение сульфатов в осадках	113
4.2.1	Спектрофотометрия торинovým методом с перхлоратом бария	113
4.2.1.1	Область применения	113
4.2.1.2	Принципы	113
4.2.1.3	Оборудование	114
4.2.1.4	Химикаты	114
4.2.1.5	Реагенты	114

4.2.1.6	Калибровка	115
4.2.1.7	Аналитическая процедура	115
4.2.1.8	Помехи	115
4.2.1.9	Ссылки	115
4.2.2	Автоматическая спектрофотометрия торинным методом с перхлоратом бария	116
4.2.2.1	Область применения	116
4.2.2.2	Принципы	116
4.2.2.3	Оборудование	116
4.2.2.4	Химикаты	116
4.2.2.5	Реагенты	117
4.2.2.6	Калибровка и аналитическая процедура	118
4.2.2.7	Представление результатов	118
4.2.2.8	Ссылки	119
4.3	Определение нитратов в осадках	119
4.3.1	Ручной спектрофотометрический метод Грисса	119
4.3.1.1	Область применения	119
4.3.1.2	Принципы	119
4.3.1.3	Оборудование	119
4.3.1.4	Химикаты	120
4.3.1.5	Реагенты	120
4.3.1.6	Калибровка	121
4.3.1.7	Аналитическая процедура	121
4.3.1.8	Ссылки	121
4.3.2	Автоматический спектрофотометрический метод Грисса	122
4.3.2.1	Область применения	122
4.3.2.2	Принципы	122
4.3.2.3	Оборудование	123
4.3.2.4	Химикаты	123
4.3.2.5	Реагенты	123
4.3.2.6	Калибровка и аналитическая процедура	124
4.3.2.7	Представление результатов	125
4.3.2.8	Помехи	125
4.3.2.9	Ссылки	125
4.4	Определение аммоний-иона в осадках	125
4.4.1	Спектрофотометрический метод на индофеноле голубом	125
4.4.1.1	Область применения	125
4.4.1.2	Принципы	125
4.4.1.3	Оборудование	126
4.4.1.4	Химикаты	126
4.4.1.5	Реагенты	126
4.4.1.6	Калибровка	127
4.4.1.7	Аналитическая процедура	127
4.4.1.8	Помехи	127
4.4.1.9	Ссылки	128
4.4.2	Автоматический спектрофотометрический метод на индофеноле голубом	128
4.4.2.1	Область применения	128

4.4.2.2	Принципы	128
4.4.2.3	Оборудование	128
4.4.2.4	Химикаты	128
4.4.2.5	Реагенты	130
4.4.2.6	Калибровка и аналитическая процедура	130
4.4.2.7	Представление результатов	131
4.4.2.8	Помехи	131
4.4.2.9	Ссылки	131
4.5	Определение хлоридов в осадках	131
4.5.1	Спектрофотометрический метод на ртуть-тиоцианате железа	131
4.5.1.1	Область применения	131
4.5.1.2	Принципы	131
4.5.1.3	Оборудование	132
4.5.1.4	Химикаты	132
4.5.1.5	Реагенты	132
4.5.1.6	Калибровка	133
4.5.1.7	Аналитическая процедура	133
4.5.1.8	Помехи	133
4.5.1.9	Ссылки	133
4.6	Определение натрия, калия, магния, кальция в осадках	133
4.6.1	Определение методом пламенной атомной спектроскопии (AAS или AES)	134
4.6.1.1	Область применения	134
4.6.1.2	Принципы	134
4.6.1.3	Помехи	134
4.6.1.4	Оборудование	134
4.6.1.5	Химикаты	134
4.6.1.6	Реагенты	135
4.6.1.7	Калибровочные и базовые растворы	135
4.6.1.8	Калибровка прибора	136
4.6.1.9	Аналитическая процедура	136
4.7	Определение рН осадков	137
4.7.1	Потенциометрический метод	137
4.7.1.1	Принципы	137
4.7.1.2	Оборудование	138
4.7.1.3	Химикаты	138
4.7.1.4	Реагенты	138
4.7.1.5	Калибровка	139
4.7.1.6	Аналитическая процедура	139
4.7.1.7	Выполнение проверки электродной пары	139
4.7.2	Ссылки	139
4.8	Определение сильных и слабых кислот в осадках	140
4.8.1	Метод кулонометрического титрования	140
4.8.1.1	Область применения	140
4.8.1.2	Принципы	140
4.8.1.3	Оборудование	140

4.8.1.4	Химикаты и реагенты	141
4.8.1.5	Аналитическая процедура	141
4.8.1.6	Представление результатов	143
4.8.1.7	Ссылки	143
4.8.2	Кулонометрическое титрование сильных кислот с помощью инструмента для автоматического отображения функции Грана	143
4.8.2.1	Область применения	143
4.8.2.2	Принципы	144
4.8.2.3	Оборудование	144
4.8.2.4	Химикаты и реагенты	145
4.8.2.5	Калибровка	145
4.8.2.6	Аналитическая процедура	145
4.8.2.7	Представление результатов	147
4.9	Определение электропроводности	148
4.9.1	Принципы	148
4.9.2	Оборудование	149
4.9.3	Химикаты	149
4.9.4	Калибровочные растворы	149
4.9.5	Калибровка прибора	150
4.9.6	Процедура измерения	150
4.9.7	Обслуживание и хранение измерительной кюветы	150
4.10	Определение диоксида серы в виде ионов сульфата на пропитанных фильтрах	151
4.10.1	Определение диоксида серы в виде ионов сульфата ионной хроматографией	151
4.10.2	Определение диоксида серы в виде сульфата спектрофотометрически с помощью торинового метода на перхлорате бария	151
4.10.2.1	Область применения	151
4.10.2.2	Принципы	151
4.10.2.3	Оборудование	151
4.10.2.4	Химикаты	151
4.10.2.5	Реагенты	151
4.10.2.6	Калибровка	152
4.10.2.7	Аналитическая процедура	152
4.10.2.8	Представление результатов	152
4.10.2.9	Ссылки	152
4.11	Определение диоксида азота в виде нитратов	152
4.11.1	Определение нитратов в экстрактах с пропитанных фильтров из пористого стекла	152
4.11.1.1	Области применения	152
4.11.1.2	Принципы	153
4.11.1.3	Оборудование	153
4.11.1.4	Химикаты	153
4.11.1.5	Реагенты и растворы	153
4.11.1.6	Аналитическая процедура	154

4.12	Определение азотной кислоты и аммиака поглощением пропитанными фильтрами	154
4.12.1	Определение ионов нитратов ионной хроматографией	155
4.12.2	Спектрофотометрическое определение азотной кислоты восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой	155
4.12.3	Автоматическое спектрофотометрическое определение азотной кислоты восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой	155
4.12.4	Определение аммоний-ионов ионной хроматографией	155
4.12.5	Спектрофотометрическое определение аммиака как аммоний-иона методом с индофенолом голубым	155
4.12.6	Автоматическое спектрофотометрическое определение аммиака как аммоний-иона методом с индофенолом голубым	155
4.13	Определение сульфатов в аэрозольных фильтрах	155
4.13.1	Определение сульфатов методом ионной хроматографии	155
4.13.2	Определение сульфатов спектрофотометрическим методом с перхлоратом бария - торинский метод	156
4.13.2.1	Область применения	156
4.13.2.2	Принципы	156
4.13.2.3	Оборудование	156
4.13.2.4	Химикаты	156
4.13.2.5	Реагенты	156
4.13.2.6	Калибровка	156
4.13.2.7	Аналитическая процедура	156
4.13.2.8	Представление результатов	156
4.14	Определение нитратов и аммоний-ионов в аэрозольных фильтрах	157
4.14.1	Определение нитратов методом ионной хроматографии	157
4.14.2	Спектрофотометрическое определение нитратов восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой	157
4.14.3	Автоматическое спектрофотометрическое определение нитратов восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой	157
4.14.4	Определение аммоний-ионов ионной хроматографией	157
4.14.5	Спектрофотометрический метод определения аммоний-ионов с индофенолом голубым	157
4.14.6	Автоматический спектрофотометрический метод определения аммоний-ионов с индофенолом голубым	157
4.15	Определение легких углеводородов	158
4.15.1	Оборудование	158
4.15.1.1	Анализатор ЛОС в воздухе (Chrompack, Middelburg, The Netherlands)	158
4.15.1.2	Газовый хроматограф (GC 9000 Chrompack)	161

4.15.1.3	Газы и материалы	161
4.15.2	Аналитическая процедура	161
4.15.3	Обеспечение качества	162
4.15.3.1	Калибровка	162
4.15.3.2	Техническое обслуживание	163
4.15.4	Ссылки	163
4.16	Определение альдегидов и кетонов в окружающем воздухе	164
4.16.1	Оборудование	164
4.16.1.1	Химикаты	164
4.16.2	Аналитическая процедура	164
4.16.3	Бланковые пробы	165
4.16.4	Подготовка гидразонов	165
4.16.5	Калибровка	166
4.16.6	Количественное определение	166
4.16.7	Помехи	166
4.16.8	Ссылки	166
4.17	Аналитические методы для определения тяжелых металлов	167
4.17.1	Введение	167
4.17.2	Процедуры очистки	168
4.17.3	Определение Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni и As с использованием масс-спектрометрии на основе индуктивно связанной плазмы	169
4.17.3.1	Введение	169
4.17.3.2	Принципы	169
4.17.3.3	Помехи	169
4.17.3.4	Калибровка и стандартизация	174
4.17.4	Определение Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni и As с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой кюветой (GF-AAS)	176
4.17.4.1	Введение	176
4.17.4.2	Принципы	176
4.17.4.3	Помехи	176
4.17.4.4	Оборудование	176
4.17.4.5	Реагенты и стандарты	177
4.17.4.6	Инструментальная процедура	178
4.17.4.7	Установка температурной программы	178
4.17.4.8	Выполнение измерений на приборе	179
4.17.4.9	Химические модификаторы	179
4.17.4.10	Последовательность анализа	180
4.17.5	Определение цинка методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (F-AAS)	180
4.17.5.1	Введение	180
4.17.5.2	Принципы	180
4.17.5.3	Помехи	180
4.17.5.4	Оборудование	181
4.17.5.5	Реагенты и стандарты	182

4.17.5.6	Инструментальная процедура	182
4.17.5.7	Работа прибора	183
4.17.5.8	Последовательность анализа	183
4.17.6	Ссылки	183
4.18	Анализ ртути в осадках и в воздухе	184
4.18.1	Анализ ртути в осадках	184
4.18.1.1	Оборудование	184
4.18.1.2	Обращение с пробой и ее хранение	184
4.18.1.3	Химикаты и стеклянная посуда	185
4.18.1.4	Предварительная обработка	186
4.18.1.5	Подготовка восстановительных сосудов	186
4.18.1.6	Восстановление	186
4.18.1.7	Детектирование	186
4.18.1.8	Калибровка	187
4.18.1.9	Контроль качества и обеспечение качества	187
4.18.1.10	Специфические проблемы	187
4.18.1.11	Обобщающие заметки	188
4.18.2	Анализ ртути в воздухе	188
4.18.2.1	Предварительная обработка пробы	188
4.18.2.2	Анализ	188
4.18.2.3	Калибровка	189
4.18.2.4	Обеспечение качества	189
4.18.2.5	Предел детектирования	190
4.18.2.6	Специфические проблемы	190
4.18.2.7	Обобщающие заметки	190
4.18.3	Ссылки	190
4.19	Определение стойких органических загрязняющих веществ (пестициды и ПХБ)	191
4.19.1	Принципы	191
4.19.2	Материалы и оборудование	192
4.19.2.1	Стеклянная посуда	192
4.19.2.2	Прочее оборудование	192
4.19.2.3	Аналитическое оборудование и вспомогательные части	193
4.19.2.4	Химикаты и газы	194
4.19.3	Очистка и предварительная обработка	195
4.19.3.1	Очистка пробоотборника	195
4.19.3.2	Очистка полиуретанового поглотителя	195
4.19.3.3	Очистка стеклянного оборудования	195
4.19.3.4	Очистка прочего оборудования	195
4.19.3.5	Проверка и предварительная обработка растворителей и химикатов	195
4.19.3.6	Очистка диэтилового эфира	197
4.19.3.7	Предварительная обработка сульфата натрия	195
4.19.3.8	Предварительная обработка силикагеля	195
4.19.3.9	Очистка проницаемых кювет для сокслета	196
4.19.3.10	Очистка хлопковой ваты	196
4.19.4	Очистка газа	196
4.19.4.1	Замена газовых баллонов	196
4.19.5	Специфические процедуры	196

4.19.6	Обработка адсорбентов	197
4.19.7	Подготовка проб	197
4.19.7.1	Принципы	197
4.19.7.2	Обработка серной кислотой кислотоустойчивых веществ	197
4.19.7.3	Щелочной гидролиз кислотонеустойчивых веществ	197
4.19.7.4	Хроматография на силикагеле	198
4.19.7.5	Если проба содержит частицы силикагеля	198
4.19.8	Стандарты	198
4.19.8.1	Концентрированные стандарты	199
4.19.8.2	Калибровочные стандарты	200
4.19.8.3	Внутренние стандарты (ISTD)	200
4.19.8.4	Стандарты извлечения (RSTD)	200
4.19.8.5	Стандартные добавки	200
4.19.8.6	Обеспечение качества стандартов	200
4.19.9	Разделение и количественное определение	201
4.19.9.1	Принципы	201
4.19.9.2	Условия газовой хроматографии	201
4.19.9.3	Газово-хроматографический / масс-спектрометрический анализ	202
4.19.10	Калибровка приборов	206
4.19.10.1	Контроль концентраций стандартов	206
4.19.10.2	Частота ввода стандартов количественного определения в газовой хроматографии	207
4.19.10.3	Анализ контрольных проб	207
4.19.11	Проверка степени извлечения	207
4.19.12	Обеспечение качества	207
4.19.12.1	Общие принципы	207
4.19.12.2	Текущие административные действия	208
4.19.12.3	Журнал ведения проб	208
4.19.12.4	Форма регистрации обработки пробы	209
4.19.12.5	Формуляр инструмента	209
4.19.12.6	Журнал стандартов	209
4.19.12.7	Приемлемость результатов	209
4.19.12.8	Представление результатов	210
4.19.12.9	Хранение	210
4.19.12.10	Валидация метода	210
4.19.12.11	Проверка бланковых значений	211
4.19.12.12	Участие в меж-лабораторных сравнениях	211
4.19.13	Ссылки	211
4.20	Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воздухе	212
4.20.1	Введение	212
4.20.2	Оборудование и приборы	212
4.20.2.1	Хромато-масс-спектрометрия (GC/MS)	212
4.20.2.2	Жидкостная хроматография	212
4.20.2.3	Соклет	212
4.20.2.4	Оборудование из стекла	213
4.20.2.5	Прочее оборудование	213

4.20.3	Химикаты и газы	213
4.20.4	Очистка химикатов и оборудования	214
4.20.4.1	Очистка оборудования из стекла	214
4.20.4.2	Очистка стекловолокнистых фильтров	214
4.20.4.3	Очистка экстракционных проницаемых кювет	214
4.20.4.4	Очистка пробоотборника	214
4.20.4.5	Очистка сульфата натрия	214
4.20.4.6	Очистка полиуретанового поглотителя	215
4.20.4.7	Сушка	215
4.20.4.8	XAD-2 (полистиреновый дивинилбензолный сополимер)	215
4.20.5	Очистка газов	215
4.20.5.1	Замена газовых баллонов	215
4.20.5.2	Специфические процедуры	216
4.20.6	Обработка поглотителей	216
4.20.7	Анализ	216
4.20.7.1	Добавление внутренних стандартов	216
4.20.7.2	Очистка	216
4.20.7.3	Очистка пробы с использованием жидкостной хроматографии (HPLC)	217
4.20.7.4	Очистка колонки	218
4.20.8	Калибровка и количественное определение	219
4.20.8.1	Стандарты ПАУ	219
4.20.8.2	Основной стандарт	220
4.20.8.3	Внутренний стандарт (ISTD)	221
4.20.8.4	Стандарт извлечения	221
4.20.8.5	Стандарт количественного определения	221
4.20.8.6	Контрольный стандарт	222
4.20.8.7	Стандарт удерживания, HPLC	222
4.20.9	Разделение и количественное определение	222
4.20.9.1	Газохроматографическое разделение	223
4.20.9.2	Масс-спектрометрия (MS)	223
4.20.9.3	Количественное определение	224
4.20.9.4	Газохроматографический/масс-спектрометрический анализ	225
4.20.9.5	Предел детектирования	225
4.20.10	Обеспечение качества	226
4.20.10.1	Получение и хранение проб	226
4.20.10.2	Стандартные смеси	226
4.20.10.3	Контрольные стандарты	226
4.20.10.4	Доля извлечения внутреннего стандарта	227
4.20.10.5	Бланковые пробы	227
4.20.10.6	Контроль результатов	227
4.21	Химический состав	228
4.21.1	Введение	228
4.21.2	Экстракция	228
4.21.3	Определение неорганических компонентов	228
4.21.4	Определение тяжелых металлов	229
4.21.5	Определение элементарного и органического углерода	229
4.21.6	Химическая характеристика фракции органического углерода	230

4.21.7	Анализ минеральной пыли	231
4.21.8	Ссылки	233
5	Обеспечение качества данных	235
5.1	Обязанности Национального управляющего по обеспечению качества данных ЕМЕП	235
5.2	Целевые характеристики качества данных (ЦХКД) ЕМЕП	236
5.2.1	ЦХКД для закисляющих и эвтрофицирующих соединений	236
5.2.2	ЦХКД для тяжелых металлов	237
5.3	План по обеспечению качества данных	238
5.4	Станции мониторинга	239
5.4.1	Информация о станции мониторинга	239
5.5	Действия на станции мониторинга и в лаборатории	239
5.5.1	Общие руководящие указания для деятельности станции мониторинга и лаборатории	239
5.5.1.1	Аудиты	240
5.5.2	Операции на станции мониторинга	241
5.5.2.1	Оборудование	241
5.5.2.2	Смена проб на станции мониторинга	241
5.5.2.3	Хранение проб и их пересылка	242
5.5.2.4	Полевые бланковые пробы	242
5.5.2.5	Сравнение различных полевых приборов	243
5.5.2.6	Прецизионность полевых инструментов и измерительных систем	243
5.5.3	Операции в лаборатории	244
5.5.3.1	Химические анализы	244
5.6	Определение точности	244
5.6.1	Определение систематической ошибки	245
5.6.2	Определение прецизионности	247
5.6.3	Пример расчета прецизионности	248
5.7	Расчет предела детектирования	248
5.7.1	Основные предположения	251
5.7.2	Статистический подход	251
5.7.2.1	Распределение данных	251
5.7.2.2	Предел детектирования	252
5.7.2.3	Процедура «винзоризации»	253
5.7.3	Пример расчета для проб воздуха	253
5.8	Стажировка персонала	254
5.8.1	Стажировка персонала станций мониторинга	254

5.8.2	Стажировка персонала лаборатории	255
5.9	Ссылки	255
6	Обработка данных и отчетность	257
6.1	Проверка данных	257
6.1.1	Статистические тесты	257
6.1.2	Ионный баланс	258
6.1.3	Электропроводность	259
6.1.4	Расчет ионного баланса и электропроводности	259
6.1.5	Использование графиков в режиме текущего времени при проверке данных	261
6.1.6	Другие методы проверки данных	262
6.2	Исключение данных из рассмотрения	262
6.3	Классификация проб осадков	262
6.4	Флажки, характеризующие качество данных	262
6.4.1	Группа 9: отсутствие измерения	263
6.4.2	Группа 8: нет определения	263
6.4.3	Группа 7: значение неизвестно	264
6.4.4	Группа 6: механические проблемы	264
6.4.5	Группа 5: химические проблемы	265
6.4.6	Группа 4: экстремальные или противоречивые значения	266
6.4.7	Группа 3: резервная группа флажков	266
6.4.8	Группа 2: флажки исключения, поставленные составителем базы данных	266
6.4.9	Группа 1: флажки исключения для принятых, но нерегулярных данных	267
6.4.10	Группа 0	267
6.5	Представление данных	268
6.6	Ссылки	268

1 Введение

«Совместная программа мониторинга и оценки дальнего переноса загрязняющих воздух веществ в Европе (ЕМЕП)» была запущена в 1977 году как ответ на растущую тревогу относительно эффектов воздействия на окружающую среду, обусловленных кислотными выпадениями. ЕМЕП была организована под эгидой Европейской Экономической Комиссии ООН. В настоящее время ЕМЕП является составным компонентом сотрудничества в рамках Конвенции о дальнем трансграничном загрязнении воздуха.

Основная задача ЕМЕП состоит в обеспечении правительств информацией о выпадениях и концентрациях загрязняющих воздух веществ, равно как и о количестве и степени важности дальнего переноса загрязняющих веществ и трансграничных

потоков. Программа включает в себя три элемента: данные о выбросах, измерения качества воздуха и осадков и моделирование атмосферного рассеяния. Эта работа координируется тремя международными центрами: два центра связаны с модельными оценками, а Химический координационный центр (КХЦ) отвечает за координацию химических измерений.

Данное руководство описывает стандартные рекомендуемые методы пробоотбора и химического анализа для измерительной сети ЕМЕП. Методы и процедуры основаны в основном на разработках и опыте, полученных в рамках ЕМЕП, также как и на информации, предоставленной подобными программами в Северной Америке, Всемирной Метеорологической Организацией, различными исследовательскими программами и многочисленными семинарами ЕМЕП.

Измерения в рамках ЕМЕП выполняются национальными лабораториями, представляющими результаты в совместную базу данных КХЦ. Опыт показал, что измерения должны быть в максимальной степени стандартизованы с тем, чтобы получать данные, которые поддаются сравнению и обладают достаточным качеством для надежного сопоставления с модельными расчетами, для расчетов трендов и других статистических оценок. Кроме того, должно обеспечиваться качество данных как на национальном уровне, так и средствами КХЦ для гарантирования их пригодности. Это применимо как к индивидуальным пробам, так и особенно к долгопериодным агрегированным значениям, таким как сезонные или среднегодовые значения и тренды. Это особенно важно, чтобы избежать ошибок, которые могут приводить к значительному систематическому занижению или завышению результатов и к неопределенным изменениям качества данных во времени, что может послужить причиной возникновения проблем при анализе трендов.

Для большинства методов необходимое обеспечение качества данных достигается применением простых и надежных способов отбора проб в сочетании с детальным описанием пробоотборного оборудования, а также использованием синтетических контрольных проб при химическом анализе.

Репрезентативность (представительность) пробоотборного пункта является крайне важным вопросом для измерительной сети подобной ЕМЕП. Репрезентативность может быть определена только с учетом целей измерения. Для ЕМЕП пробоотборный пункт должен быть расположен таким образом, чтобы данные качества воздуха и осадков были характерны (репрезентативны) для как можно более крупной площади. Для того, чтобы пункт мог считаться репрезентативным, должно быть обеспечено отсутствие влияния и загрязнения проб от локальных источников.

За период деятельности ЕМЕП произошли значительные улучшения в отношении развития инструментария для химического анализа.

Программа измерений в рамках ЕМЕП и рекомендуемые методы, описанные в Руководстве

Компоненты	Измерительный период	Частота измерений	Пробоотборные методы на станции	Лабораторные методы
Газы				
SO ₂	24 часа	ежесуточно	Фильтры, пропитанные KOH	IC / (торин)
NO ₂	24 часа	ежесуточно	Стеклофильтр, пропитанный NaI	IC / Грисс
O ₃	Сохраняются среднечасовые значения	непрерывно	УФ абсорбция	
HNO ₃	24 часа	ежесуточно	Деньюдер	IC / восстановление и Грисс
NH ₃	24 часа	ежесуточно	Деньюдер	IC / индофенол
Легкие углеводороды C2-C7	10-15 мин	дважды в неделю	стальные канистры	GC
Кетоны и альдегиды (ЛОС)	8 часов	дважды в неделю	DNPH картриджи	HPLC
Hg	24 часа	еженедельно	Ловушки на золоте	CV-AFS
Частицы				
SO ₄ ²⁻	24 часа	ежесуточно	Аэрозольный фильтр	IC / (торин)
NO ₃ ⁻	24 часа	ежесуточно	Аэрозольный фильтр после деньюдера	IC / восстановление и Грисс
NH ₄ ⁺	24 часа	ежесуточно	Аэрозольный фильтр после деньюдера	IC / индофенол
Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Cl ⁻	24 часа	ежесуточно	Аэрозольный фильтр после деньюдера	IC / AAS / AES
PM ₁₀	24 часа	ежесуточно	EN 12341	микровесы
PM _x	24 часа	ежесуточно	Решение должно быть принято	микровесы
Минеральная пыль	24 часа	ежесуточно	Пробоотборник EN 12341	INAA, PIXE, XRF
Элементарный and органический углерод	24 часа	ежесуточно	Пробоотборник EN 12341	Термодесорбция и окисление
Состав органического углерода	24 часа	Один раз в неделю	Пробоотборник EN 12341	LC-MS
Cd, Pb (Первый приоритет), Cu, Zn, As, Cr, Ni (второй приоритет)	Неделя	Еженедельно	Пробоотборник EN 12341	ICP-MS / GF-AAS

Компоненты	Измерительный период	Частота измерений	Пробоотборные методы на станции	Лабораторные методы
Газы + Частицы				
HNO ₃ (г)+NO ₃ ⁻ (ч),	24 часа	ежесуточно	блок фильтров	IC / восстановление и Грисс
NH ₃ (г)+NH ₄ ⁻ (ч)	25 часов	ежесуточно	блок фильтров	IC / индофенол
СОЗВ (ПАУ, ПХБ, ГХБ, хлордан, линдан, а-ГХЦГ, ДДТ/ДДЕ)	будет определено позже	будет определено позже	пробоотборник из полиуретановой пены	GC-MS
Осадки				
Количество	24 часа (неделя)	Ежедневно (еженедельно)	Стандартный дождемер	По весу
SO ₄ ²⁻	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC
H ⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	титрование
pH	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	pH метрия
NH ₄ ⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / индофенол
NO ₃ ⁻	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / восстановление и Грисс
Na ⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / AES
Mg ²⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / AAS
Cl ⁻	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / Тиоцинат
Ca ²⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / AAS
K ⁺	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	IC / AES
κ (электропроводность)	24 часа (неделя)	-»»-	Только мокрые выпадения	Кондуктометр
Cd, Pb (первый приоритет) Cu, Zn, As, Cr, Ni (второй приоритет)	неделя неделя	еженедельно еженедельно	Только мокрые выпадения	ICP-MS / GF-AAS
Hg ²⁺	неделя (1 саплер) (или месяц (2 саплера)	еженедельно (или в течение месяца)	Только мокрые выпадения Пробоотборник конструкции IVL	CV-AFS
СОЗВ (ПАУ, ПХБ, ГХБ, хлордан, линдан, а-ГХЦГ, ДДТ/ДДЕ)	Будет определено позже	Будет определено позже	Только мокрые выпадения	

2 Критерии выбора месторасположения станции мониторинга

2.1 Репрезентативность по территории

Место, выбранное для пробоотбора и измерений, должно быть представительно для большой территории. Размер этой территории определяется вариабельностью качества воздуха и осадков и желаемым пространственным разрешением полей концентраций и выпадений. Городские и промышленные районы, а также непосредственно примыкающие к ним районы не должны рассматриваться, поскольку они составляют лишь очень малую долю всей территории, покрываемой ЕМЕП, и поскольку более высокие концентрации в этих районах определяются действием национальных выбросов. Цель ЕМЕП состоит в обеспечении стран-участниц информацией о выпадениях и концентрациях загрязняющих воздух веществ, а также о количествах и степени важности дальнего переноса загрязняющих веществ и потоков через государственные границы.

Размер площади, для которой данная станция репрезентативна, должен быть больше, чем пространственное разрешение атмосферных дисперсионных моделей, применяемых для оценки трансграничного загрязнения и выпадений загрязняющих воздух веществ. Применявшиеся до настоящего времени модели ЕМЕП и система оценки выбросов использовали размер ячейки 150*150 км². В последнее время пространственное разрешение в некоторых моделях было доведено до 50*50 км².

В том случае, если основная часть выбросов, влияющих на качество воздуха в одном районе, находится вне этого района, выбор места расположения станции включает в себя, главным образом, рассмотрение ситуации в непосредственной близости от предполагаемого места и выбросы в радиусе ближайших 20 км от него. Такие локальные выбросы не должны приводить к потере репрезентативности измерений концентраций в воздухе или химического состава осадков на данной станции. Это означает, что их влияние должно быть оценено и сравнено с измерениями. На практике выбросы диоксидов серы и азота в пределах первых 100 м должны быть полностью исключены, выбросы в радиусе первых 2 км должны быть ниже 100 кг в год, а выбросы в пределах 20 км не должны превышать 1000 кг в год. Кроме того, должны быть рассмотрены локальные метеорологические условия, такие как преобладающие направления ветра и образование застойных зон.

Ситуация может быть более сложной, если пункт расположен в пределах района со значительными выбросами. В принципе, репрезентативность конкретного пункта может быть определена с использованием моделей при условии, что модели соответствуют поставленной задаче, а данные о выбросах и метеоданные известны с достаточной точностью. Поскольку распределение выбросов неоднородно, статистическое распределение значений концентраций в приземном слое окружающего воздуха отклоняется от нормального так, что медианное значение концентраций обычно меньше, чем средняя для данной территории величина. Вариации концентраций в воздухе в пределах данной ячейки вызываются как коротко-периодными случайными флуктуациями метеопараметров, определяющих рассеяние и адвекцию, процессами выпадения и взаимодействия с поверхностью, так и различиями в экспозиции по отношению к доминирующим источникам выбросов в долгосрочной перспективе. Seilkop (1994) использовал значения суточных измеренных величин для

групп из 3-5 рядом расположенных станций в шести районах восточной части США, чтобы определить 95% доверительный предел этих значений, предполагая, что они отражают пространственную представительность станций мониторинга. Как и можно было предположить, для районов, где основным источником диоксида серы был выброс мощной электростанции, суточные вариации для диоксида серы были достаточно велики. В этой ситуации нельзя было ожидать, что какая-нибудь отдельная станция мониторинга отражает среднюю по площади величину на основе ежедневных измерений. Другой документ, представленный на семинаре ЕМЕП-ВМО в Пассау (ЕМЕР/ССС-Report 2/94), также демонстрировал трудности в объяснении и предсказании индивидуальных пиков концентраций существующими моделями в отдельных пунктах на среднесуточной основе. Однако, на более долгопериодной основе вариабельность в пределах ячейки обычно существенно ниже. Таким образом, можно полагать, что пробоотборные пункты в пределах районов с высокими значениями выбросов дают представительные результаты только при месячном или годовом усреднении.

Репрезентативность более легко достигается для вторичных загрязняющих веществ, таких как сульфатные аэрозоли и озон.

Аммиак представляет собой специфическую проблему, поскольку его выбросы связаны, главным образом, с разведением животных и сельскохозяйственной деятельностью. Стойловое содержание животных, хранение и применение навоза, выпас скота на пастбищах представляют собой важные источники выбросов. Соответственно, станции мониторинга должны быть как можно дальше от таких источников.

Для осадков локальные источники выбросов оксидов серы и азота обычно менее важны, но следует избегать источников пыли и аммиака. Даже при использовании ВО пробоотборников, запыленность атмосферы может вызвать серьезные проблемы с загрязнением проб.

Директивные указания, определяющие минимальные расстояния от источников выбросов, даны в Плане обеспечения качества ЕМЕП (Schaug, 1988). Они были основаны на подобных указаниях, разработанных для программ мониторинга в Северной Америке. Табл. 2.1.1 обобщает эти рекомендации.

Расстояния, представленные в таблице, должны использоваться лишь как ориентиры. Оценка влияния локальных выбросов на состав воздуха и на химию осадков на станции должна выполняться на основе рассмотрения метеорологических и топографических условий, равно как и оценочных значений выбросов от перечисленных выше видов человеческой деятельности.

2.2 Репрезентативность в отношении топографических характеристик местности

Станция также должна быть репрезентативна по отношению к отбираемым воздушным массам*. При размещении станции следует избегать долин или других мест, где возможен застой воздуха при определенных инверсионных условиях. Не следует

* Опыт ряда стран показывает, что лучше всего совмещать наблюдения за загрязнением атмосферы и осадков с метеорологическими наблюдениями на уже созданной метеорологической станции (*прим. ред. русского перевода*)

выбирать вершины гор, перевалы, седловины. Идеальным является открытое место в умеренно пересеченной местности или, если невозможно избежать долины, место на склоне, которое находится выше наиболее ярко выраженных ночных инверсий. Прибрежные пункты пробоотбора с выраженными суточными сменами ветра (эффект бриза «суша-море») также не рекомендованы. Растительность является стоком для большинства загрязняющих веществ, следовательно, следует избегать ситуаций, когда растительность закрывает пункт пробоотбора (например, древостой приводит к понижению концентраций при соответствующем направлении ветра).

Табл. 2.1.1. Минимальное расстояние от источников выбросов загрязняющих веществ.

Тип источника	Минимальное расстояние	Комментарий
Крупные источники загрязнения (города, электростанции, главные дороги)	50 км	В зависимости от преобладающего направления ветра
Места применения навоза, скотные дворы	2 км	В зависимости от числа животных и размера удобряемого поля или пастбища
Основные дороги	500 м	До 500 машин в день
Выпас домашних животных на удобряемых пастбищах	500 м	В зависимости от числа животных и размера удобряемого поля или пастбища
Маломощные системы домашнего отопления углем, мазутом или дровами	100 м	На минимальном расстоянии может располагаться только один источник выбросов
Малые дороги	100 м	До 50 машин в день

Выбор места и правильное размещение осадкосборника также весьма важны с тем, чтобы быть уверенным, что пробы осадков характеризуют химический состав осадков на большой территории. Пробоотборник не должен подвергаться воздействию сильных ветров, но и не должен быть закрыт высокими деревьями или сооружениями. Ежегодное количество осадков на станции мониторинга, измеренное стандартным метеорологическим осадкомером, не должно значительно отличаться от величины, полученной на ближайшей станции национальной метеорологической сети, а суточные значения количества осадков должны коррелировать со значениями, полученными ближайшей метеостанцией.

Размещение пробоотборников должно подчиняться требованиям, разработанным для осадкомеров стандартной метеорологической станции ВМО (ВМО, 1971). Не должно быть помех, таких как деревья под углом выше, чем 30° к горизонту от верхнего края пробоотборника осадков. Нужно также избегать зданий, изгородей, топографических объектов, которые могут увеличивать эффект сквозняка или эффект ветровой тени. При установке пробоотборника следует учесть преобладающее направление ветра при выпадении осадков.

Особое опасение должно вызвать потенциальное загрязнение за счет оседания частиц почвенной пыли, поднятой в ближайшем окружении. Необходимо избегать гравийных

дорог, скотных дворов, вспахиваемых полей в пределах от 100 м до 1 км. Земля по возможности должна быть покрыта короткой травой.

2.2.1 Техническое оснащение

Отбор воздуха и оборудование мониторинга требуют наличия на станции небольшого помещения или укрытия с подводкой электричества. В помещении, где расположен насос и контрольные приборы, желательно поддерживать примерно 20°C. Должен быть холодильник для хранения проб. Весьма полезно иметь телефонную линию для передачи данных измерения озона через модем с логгера данных. Доступ к станции на автомашине должен быть ограничен лишь персоналом, напрямую занятым пробоотбором и измерениями.

2.2.2 Документация

Характер землепользования и топография примыкающей территории, а также желательно и метеорологические условия (роза ветров, климатологические данные) должны быть доступны в форме карт, таблиц, диаграмм.

Необходима инвентаризация источников загрязняющих веществ в радиусе 20 км от станции.

Для того, чтобы оценить репрезентативность станции, обычно требуются данные по составу воздуха и осадков, измеренные в нескольких пунктах в пределах данной территории. Подобная информация может быть также получена средствами математического моделирования с высоким пространственным разрешением, если имеется надежная и детальная информация по локальным источникам загрязнения атмосферы. Альтернативной возможностью является проведение измерений в нескольких точках в пределах ограниченного временного периода. В настоящее время доступны простые и относительно недорогие измерительные методы для определения долгопериодных средних концентраций диоксида серы, диоксида азота и аммиака с использованием пассивных пробоотборников. Для осадков недельный или даже месячный отбор в нескольких точках района предполагаемого размещения станции может служить средством определения ее репрезентативности*.

2.2.3 Расстояние между пунктами пробоотбора

Максимальное расстояние между соседними станциями сети ЕМЕП должно быть рассмотрено весьма тщательно. Оно зависит от пространственного разрешения применяемых моделей и пространственных градиентов полей концентраций, определяемых дальним переносом, трансформациями в атмосфере и эффектами выпадений.

Пространственная корреляция между измеренными концентрациями загрязняющих веществ в Европе очень неоднородна. Она зависит от расположения и интенсивности источников выбросов, направления ветра, топографии, химических и физических свойств различных загрязняющих веществ. Бюро ЕМЕП рекомендовало дистанцию между пробоотборными пунктами на уровне 150-200 км в центральных

* Следует учитывать, что в летнее время на коротких отрезках времени поле осадков может быть чрезвычайно вариабельным как по количеству осадков, так и по их составу (*прим. ред. русского перевода*)

районах Европы и порядка 300 км в районах, которые находятся в основном под воздействием источников выбросов, удаленных более чем на 500 км. Пространственный ковариационный анализ значений среднегодовых концентраций демонстрирует достаточно высокую изменчивость ковариации от года к году, однако в пределах 300-600 км ковариация обычно сохраняется.

2.3 ССЫЛКИ

- WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva, World Meteorological Organization (WMO No. 8 TP 3).
- Seilkop, S.V. (1994) Representativeness of surface site air concentrations relative to an 80 km grid. To appear in Proceedings of the conference on regional photochemical measurement and modeling studies.
- Berge, E., Schaug, J., Sandnes, H. and Kvalvågnes, I. (1994) A comparison of results from the EMEP/MSC-W acid deposition model and the EMEP monitoring sites during the four seasons of 1989. In: *EMEP Workshop on the Accuracy of Measurements. Passau 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/94). pp. 209–266.
- EMEP(1994) The status of monitoring within EMEP: Distribution of monitoring sites and implementation of measurement programme. Note by the Bureau (EB.AIR/GE.1/R.90).

3. Методы пробоотбора

3.1 Количество осадков и определение основных ионов в пробах осадков

3.1.1 Введение

Целью отбора проб и химического анализа осадков на сети ЕМЕП является, главным образом, точная оценка химического состава осадков, которая может быть использована для определения выпадений путем умножения концентраций на количество осадков как для коротких временных отрезков (день-месяц), как и для продолжительных периодов.

В связи с необходимостью определения трансграничных потоков и выпадений загрязняющих воздух веществ знание концентраций сульфатов, нитратов и аммоний-иона в осадках является исключительно важным. Однако, определение одного или нескольких компонентов морской соли (Na^+ , Cl^- , Mg^{++}) также необходимо для того, чтобы определить долю концентрации сульфатов, которая связана с аэрозолями морской соли. Определение щелочноземельных катионов Ca^{++} , K^+ и Mg^{++} желательно для того, чтобы дать представление о крупномасштабных выпадениях щелочных компонентов, что необходимо в связи оценкой критических нагрузок.

Наконец, также должны определяться значения рН и электропроводности для того, чтобы получить полное представление о составе проб и проверить правильность химических анализов.

3.1.2 Принципы

Осадки отбираются в сосуды с открытой горизонтальной частью. Сборный сосуд должен быть сделан из материала, который не изменяет химического состава пробы. Устройство должно надежно давать меру количества осадков на суточной основе.* Концентрации главных анионов и катионов определяются химическим анализом.

3.1.3 Требования к месту пробоотбора

Для того, чтобы измерения были пригодны для валидации моделей дальнего переноса и выпадений загрязняющих воздух веществ, место отбора осадков должно быть выбрано таким образом и, соответственно отбор дождя или снега должен проводиться так, чтобы концентрации были репрезентативны для состава осадков, выпадающих на большой территории. Для этого были разработаны следующие требования:

1. Годовое количество осадков на станции по данным установленного на ней стандартного метеорологического пробоотборника не должно значительно отличаться от значения, измеренного на ближайшей станции национальной осадкомерной сети, а суточные величины выпадений осадков должны быть коррелированы.

* Количество выпавших осадков должно определяться исключительно стандартным метеорологическим осадкомером (*прим. ред. русского перевода*)

2. Размещение пробоотборника должно соответствовать требованиям к пунктам ВМО для осадкомеров (WMO, 1971). Не должно быть никаких препятствий, таких как деревья (выше угла 30° к горизонту от верхнего края осадкосборника). Должно быть исключено наличие зданий, изгородей, топографических объектов, которые могут увеличивать эффект сквозняка или эффект ветровой тени. При установке пробоотборника следует учесть преобладающее направление ветра при выпадении осадков.
3. Особо серьезную проблему представляет осаждение частиц почвенной пыли, поднимающейся в воздух в непосредственной близости от станции. Необходимо располагать станцию вдали от гравийных дорог, скотных дворов, пахотных сельскохозяйственных угодий (от 100 м до 1 км). Другую опасность потенциального локального загрязнения представляют системы отопления жилых домов дровами, торфом или углем. Индикатором такого загрязнения может служить калий. Необходимо также избегать высоких локальных концентраций аммиака от деятельности на фермах.

Необходимым требованием является наличие электроснабжения для ВО автоматического пробоотборника. Для работы станции мониторинга необходимо небольшое помещение для хранения проб, оборудования и документации. В помещении должен быть холодильник для хранения отобранных проб осадков.

3.1.4 Пробоотборное оборудование

Пробоотборное оборудование состоит в принципе из воронки и приемного сосуда, как это показано на рис. 3.1.1. Для того, чтобы проба не была загрязнена почвой во время ливня, верхний срез воронки должен размещаться на высоте 1.5-2 м над уровнем земли. Рекомендуется, чтобы пробоотборник был защищен от оседания пыли и поглощения газов в течение сухого периода автоматически закрываемой крышкой, которая открывается лишь после активации чувствительного элемента осадков. Этот сенсор осадков обычно основан на измерении электрической проводимости между парой золотых электродов, напыленных на поверхность подходящего изоляционного материала. Сенсор снабжен электрическим подогревом до температуры, которая на 1-2 градуса выше окружающей температуры, что приводит к испарению водной пленки после окончания выпадения осадков. Чувствительность сенсора является важной характеристикой - количества осадков на уровне 0.05 мм в час должно быть достаточно для активации механизма открывания крышки.

Осадкосборники коммерчески доступны: список моделей и адреса фирм-производителей представлены в Табл. 3.1.1. При выборе одного из них должно быть обращено внимание на наличие сертификата полевых испытаний прибора (например, Winkler et al., 1989; Granat et al., 1993). Должно быть обращено внимание на климатические условия, характерные для станции мониторинга.

Постоянно открытый осадкосборник (балковый пробоотборник) рекомендуется в том случае, если может быть продемонстрировано, что загрязнение от сухих выпадений пыли и газов (например, аммиака) пренебрежимо мало. Также такой пробоотборник рекомендуется для периода, когда осадки представлены в основном снегом. ВО автоматические пробоотборники не подходят для отбора снега, из-за недостаточно подходящей аэродинамической формы. Кроме того, подогрев воронки с целью таяния

снега может приводить к серьезному испарению и концентрированию пробы. Электропроводные сенсоры также слабо реагируют на сухой снег.

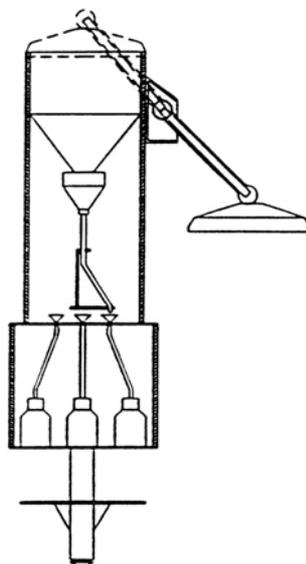


Рис. 3.1.1: Пробоотборник осадков типа PR1410.

Табл. 3.1.1. Коммерчески доступные ВО автоматические осадкосборники.

Марка	Адрес производителя	Комментарии
ERNI	Firma Eigenbrodt, Königsmor/ Kr. Harburg, D-21255 Germany. http://www.eigenbrodt.de	Довольно громоздкая конструкция. Старые модели имеют относительно нечувствительный сенсор осадков и воронку, выполненную из нержавеющей стали. Возможна замена этих частей.
MISU	Department of Meteorology, Stockholm University, S-106 91, Stockholm, Sweden. http://www.misu.su.se	Простая конструкция, умеренный размер и хорошая эффективность отбора.
ECN (PR1410)	Van Essen Instruments BV, PO Box 553, NL-2600 An Delft, The Netherlands. http://www.vanessen.com/	Хорошая геометрия конструкции. Может использоваться для отбора вплоть до 7 суточных проб полностью в автоматическом режиме.
APC 70	Hydrolog Limited 63 Constitution Street Edinburgh EH6 7AF, UK http://www.hydrolog.co.uk/	
WADOZ	Dipling, A. und Kroneis, W., Werkstätten für Messgeräte G.M.B.H., Iglaseegasse 30-32, A-1190 Wien, Austria. http://www.kroneis.co.at	

Все материалы, которые вступают в контакт с пробой должны быть химически инертны. Обычно рекомендуются полиэтилен, тетрафторэтилен и сополимер тетрафторэтилен - фторированный этилпропилен из-за их прекрасных химических свойств. Однако, при конструировании пробоотборника должны приниматься во внимание механические свойства этих материалов. Полиэтилен может стать ломким под воздействием солнечного света и должен заменяться после года эксплуатации на солнечном свете. Боросиликатное стекло должно быть тщательно отмыто с кислотами и сполоснуто перед использованием деионизированной водой, но в целом использование стекла не рекомендовано. Мягкое стекло будет загрязнять пробу щелочными и щелочноземельными катионами. Следует избегать металлов или искусственных материалов с неизвестными химическими свойствами или составом. Если все же такие материалы приходится использовать для соединительных или других конструкционных деталей, прокипятите образец такого материала в деионизированной воде и после этого проанализируйте воду как пробу осадков.

Конструктивные принципы воронки для осадков относительно просты. Пробоотборник не должен быть слишком большим или громоздким, поскольку это будет нарушать воздушный поток вокруг пробоотборника. С другой стороны диаметр коллектора должен быть достаточно большим, чтобы обеспечить достаточный объем пробы для химического анализа. На практике достаточен диаметр в 20 см. Если используется воронка, у нее должен быть вертикальный бортик высотой, по меньшей мере, 5 см.

Обобщающий анализ ошибок при отборе осадков в осадкосборные воронки дан в работе (Sevruk, 1989). Можно выделить 4 источника ошибок, если пробоотборник оборудован сенсором – активатором автоматической крышки:

- (1) Аэродинамическая ошибка, когда воронка не способна отобрать такое же количество осадков, которое падает на поверхность;
- (2) Ошибка испарения, когда часть пробы осадков испаряется после выпадения еще до того, как будет собрана или измерена;
- (3) Ошибка смачивания, которая имеет место, поскольку не все количество осадков попадает в сборный сосуд и учитывается;
- (4) Несрабатывание крышки в ситуациях с малым количеством дождевых осадков или снега.

Аэродинамическая погрешность снижается более удачным дизайном пробоотборника и тщательным выбором места его размещения. Полностью ее устранить нельзя, она может быть достаточно серьезной в ветреных местах и особенно для снега. Для тех пунктов, где значительная часть осадков выпадает в виде снега, могут быть необходимы ветровые щиты (например, Nipher или Wyoming).

Однако, для большинства мест отобранные количества осадков будут находиться в хорошем соответствии с реальной интенсивностью выпадения осадков даже при отсутствии специальных мер. При выборе места и в вопросе установки пробоотборника осадков важны консультации и сотрудничество с метеорологической службой, осуществляющей контроль работы осадкомерной сети.

Эффект испарения снижается, если используется автоматически закрывающаяся крышка, но при этом крышка должна очень плотно прилегать к верхнему краю воронки. Для постоянно открытых осадкосборников, состоящих из воронки и приемного сосуда, испарение происходит только за счет диффузии через узкую ножку воронки, что снижает эффект испарения.

Ошибка смачивания реализуется за счет жидкой пленки на внутренних поверхностях коллектора. Эквивалентный объем такой жидкой пленки связан с площадью внутренней поверхности и может быть оценен экспериментально, например, путем взвешивания коллектора в сухом виде и после смачивания и опорожнения. Ничего необычного нет в том, что ошибка смачивания может соответствовать 0.2 мм осадков. Winkler et al. (1989) измеряли смачивающую пленку на нескольких коммерчески доступных осадкосборниках.

Изменения, связанные с испарением особенно серьезны, поскольку могут приводить к значительному концентрированию пробы. Исходя из этого, электрический нагрев пробоотборника для растапливания снега не рекомендуется. Можно однако применять электронагрев, когда крышка плотно закрыта.

Для обеспечения более точных измерений количества осадков ГСА ВМО оборудовала свои станции дождемерами в дополнение к ВО автоматическим пробоотборникам. Это улучшило измерения выпадений. Такая мера при согласии Руководящего органа ЕМЕП будет внедрена и на станциях ЕМЕП как шаг в сторону процесса гармонизации.

Когда осадки выпадают в форме снега, желательно использовать специальный снежный коллектор, представляющий собой открытый полиэтиленовый цилиндр диаметром 20 см. Высота цилиндра должна быть по меньшей мере в два раза больше диаметра для предотвращения обратного выдувания снега. Пробоотборник снега должен иметь плотную полиэтиленовую крышку, которой цилиндр закрывается при внесении коллектора (и снега в нем) внутрь помещения для растапливания снега.

Надлежащая конструкция и правильная установка пробоотборного оборудования являются принципиально важными для того, чтобы избежать серьезных ошибок из-за плохой работы сенсорного датчика осадков и системы закрывания крышки. Сенсор должен быть рассчитан на сигнал, который открывает крышку при интенсивности выпадения осадков, превышающей 0,05 мм в час.

Дополнительное оборудование на станции мониторинга включает следующее:

- Запасные части к пробоотборнику осадков,
- Бутыль для хранения дистиллированной (деионизированной) воды,
- Полиэтиленовая бутылка для сбрызгивания и ополаскивания,
- Фильтровальная бумага или тканевое полотенце для очистки,
- Одноразовые пластиковые перчатки,
- Ацетон для очистки,
- Измерительные цилиндры,
- Воронка,
- Весы, 0-500 г,
- Бутылки для хранения проб, транспортные контейнеры.

3.1.5 Процедура пробоотбора

Пробы отбираются на суточной основе в одно и то же время, как это принято на официальной осадкомерной сети. Обычно это делается в 8 утра местного времени. Если вводится летнее время, пробы должны отбираться в соответствии с «нормальным» (зимним) временем. Суточный отбор проб включает в себя переливание пробы в

бутылку для хранения и пересылки, измерение объема пробы, очистку бывшего в употреблении оборудования. Конкретная процедура может варьировать в зависимости от используемого на станции оборудования. Для каждой станции мониторинга должна быть разработана детальная (в письменном виде) стандартная операционная процедура. Она должна быть помещена на видном месте и написана на национальном языке оператора станции. Процедура, например, могла бы состоять из следующих шагов:

1. Соберите оборудование, необходимое для смены проб. Промаркируйте бутылку для хранения и пересылки с указанием кода станции и ее названия, времени начала и конца пробоотбора.
2. Если есть шанс, что оператор может дотронуться до внутренней поверхности воронки, должны быть надеты одноразовые пластиковые перчатки.
3. Замените сборный сосуд (бутылку) осадкосборника и наденьте закручивающуюся соединительную муфту. Проверьте, что оборудование работает корректно, капнув каплю воды на сенсор осадков. Проверьте воронку коллектора на наличие видимого загрязнения, например, насекомых, листьев, хвойных иголок, органических остатков. Если что-то подобное обнаружено, удалите грязь и обмойте воронку дистиллированной водой. Если используется постоянно открытый коллектор, отборная воронка должна сбрызгиваться дистиллированной водой ежедневно. После того, как дистиллированная вода стечет, наденьте новый сборный сосуд (бутылку).
4. Занесите сборный сосуд (бутылку) внутрь помещения, выполняющего функцию полевой пробоотборной лаборатории.
5. Взвесьте сборный сосуд (бутылку), перенесите соответствующую аликвоту (50-100 мл) в маркированную бутылку для хранения и пересылки. (Как альтернативный вариант, измерьте объем воды градуированным цилиндром. Для объемной пробы используйте большой цилиндр (0-250 мл), а для малого количества воды – небольшой цилиндр (0-25 мл)).
6. Поместите бутылку на хранение в холодильник до момента ее отправки в лабораторию для химического анализа.
7. Слейте оставшуюся часть пробы, сполосните сборный сосуд (бутылку) дистиллированной водой и поместите его вверх дном в чистое место для сушки. Сполосните также градуированные цилиндры.
8. Снимите и выбросьте одноразовые пластиковые перчатки.
9. Заполните полевую регистрационную форму пробоотбора, отметьте обычные и необычные явления, которые могли потенциально повлиять на отбор пробы. Примеры явлений даны ниже (такой набор должен быть разработан для каждой станции индивидуально, поскольку условия для каждой разные):
 - Видимое загрязнение пробы или сборной воронки; опишите тип загрязнения как в пункте 3 выше;
 - Сельскохозяйственная вспашка или сев (в округе или в непосредственной близости);
 - Внесение удобрений;

- Внесение извести;
- Вывоз навоза на поля;
- Сжигание сельскохозяйственных отходов или любое сжигание в округе;
- Строительные работы;
- Необычный запах (попытайтесь описать запах);
- Сильный туман (видимость);
- Пыльца растений;
- Видимое выпадение пыли;
- Сильный ветер, например, в связи с грозой.

3.1.6 Химический анализ

Основная часть главных ионов в пробах осадков может быть определена методом ионной хроматографии (ИХ), который обычно рекомендуется для таких анионов как хлориды, нитраты и сульфаты. В Табл. 3.1.2 приведен перечень альтернативных рекомендуемых методов со ссылками на их более детальное описание и процедуры в разделе 4. Эти рекомендации не относятся к фильтровым пробам.

Табл. 3.1.2 Рекомендованные и альтернативные методы для химического анализа осадков в рамках ЕМЕП.

МЕТОДЫ		
Компонент или параметр	Рекомендованные методы	Альтернативные методы
Электропроводность	Кондуктометрическая ячейка или мостик сопротивления	
Ион водорода (H^+)	Потенциометрия (стеклянный электрод) $pH < 5.0$	Титрование
Аммоний ион (NH_4^+)	Ионная хроматография	Спектрофотометрия (цветная реакция с индофенолом голубым)
Ион натрия (Na^+)	Атомно абсорбционная спектрофотометрия (AAS)	Ионная хроматография
Ион калия (K^+)	AAS	Ионная хроматография
Ион магния (Mg^{2+})	AAS	Ионная хроматография
Ион кальция (Ca^{2+})	AAS	Ионная хроматография
Сульфат-ион (SO_4^{2-})	Ионная хроматография	
Нитрат-ион (NO_3^-)	Ионная хроматография	Восстановление до нитрита и диазотация
Хлорид-ион (Cl^-)	Ионная хроматография	Замещение иона SCN^- в $Hg(SCN)_4^{2-}$, определение окрашенного $Fe(SCN)$ комплекса.
Бикарбонат-ион (HCO_3^-)	Титрование	
Формат-ион ($HCOO^-$)	Ионная хроматография	
Ацетат-ион (CH_3COO^-)	Ионная хроматография	

Последние три иона не входят в обычную измерительную программу ЕМЕП. Однако, они включены в таблицу, поскольку обнаруживаются в пробах осадков при концентрациях, сравнимых с концентрациями других ионов и могут объяснять ионный баланс и электропроводность, особенно в пробах с рН выше 5. Отметим, что большинство компонентов может измеряться ионной хроматографией, которая особенно настойчиво рекомендуется для сульфатов, нитратов и хлоридов. Однако, ионная хроматография не имеет преимуществ перед классическими методами при измерении аммоний-иона и щелочных катионов.

3.1.7 Расчет и представление результатов

Интенсивность выпадения осадков должна быть рассчитана исходя из объема отобранной пробы путем деления на площадь приемной части воронки. Не должно делаться каких-либо коррекций на ошибки пробоотбора, такие как неполный отбор, испарение или неполный слив из коллектора из-за эффекта смачивания. Должна быть выполнена и доложена лишь оценка этих ошибок.

Кроме того, количество выпавших осадков, измеренное стандартным дождемером, должно быть сообщено в КХЦ (как одна из характеристик пробы).

Электропроводность и значение рН представляется в размерности мкS/см и в единицах рН, соответственно. Все другие параметры представляются как концентрации элементов в размерности мг/литр. Отметим особо, что концентрации нитратов, аммоний-иона и сульфатов должны быть выражены как эквивалентные весовые концентрации азота и серы. Табл. 3.1.3 представляет единицы, используемые в отчетах, и коэффициенты пересчета.

Табл. 3.1.3. Единицы и коэффициенты пересчета.

Ион	Размерность для отчета	Моль / мг
Сульфат (SO_4^{2-})	мг S / литр	$31,19 \cdot 10^{-6}$
Нитрат (NO_3^-)	мг N / литр	$71,39 \cdot 10^{-6}$
Хлорид	мг Cl / литр	$28,21 \cdot 10^{-6}$
Водород (H^+)	(рН)	
Аммоний-ион (NH_4^+)	мг N / литр	$71,39 \cdot 10^{-6}$
Натрий (Na^+)	мг Na / литр	$43,50 \cdot 10^{-6}$
Калий (K^+)	мг K / литр	$25,57 \cdot 10^{-6}$
Магний (Mg^{2+})	мг Mg / литр	$41,13 \cdot 10^{-6}$
Кальций (Ca^{2+})	мг Ca / литр	$24,95 \cdot 10^{-6}$
Электропроводность	$\mu\text{S} / \text{см}$ (микро-Сименс на сантиметр)	

Перед тем, как послать результаты в КХЦ, они должны быть проверены ответственным сотрудником лаборатории на наличие взаимной согласованности. Процедура такой проверки представлена в главе 6. В этой же главе представлены значения различных флажков качества и дается инструкция по представлению данных.

3.1.8 Обеспечение качества

Операции на пункте пробоотбора

В распоряжении оператора станции должна быть «процедура стандартных действий»* совместно с необходимым оборудованием, деионизированной водой для очистки (сбрызгивания), сменные части для пробоотборника осадков. Операторы должны быть обучены выполнять все необходимые операции опытным химиком-аналитиком или лицом, отвечающим за контроль качества. Операторы должны быть проинструктированы о том, как заполнять полевую регистрационную форму пробы с колонкой для замечаний (см. выше) и как активно использовать эту колонку для представления сведений об условиях на пробоотборном пункте.**

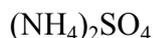
Если используется постоянно открытый осадкосборник, воронка и сборный сосуд должны очищаться ежедневно.***

Станция должна инспектироваться по меньшей мере один раз в год, а все действия на ней должны проверяться Национальным управляющим обеспечения качества.

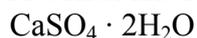
Полевые бланковые пробы и контрольные пробы

Для того, чтобы проверить наличие возможного загрязнения на станции, по меньшей мере раз в месяц должны выполняться проверки с использованием полевых бланковых проб. Для этой цели 50-100 мл деионизированной воды выливается в пробоотборник в стандартное время смены проб в день, когда не было осадков.**** Эта вода обрабатывается далее как обычная проба осадков.

Качество данных химического состава осадков неразрывно связано с деятельностью химической лаборатории. Должны быть приготовлены контрольные пробы для их регулярного анализа как обычные пробы осадков для независимой проверки выполнения химического анализа. В настоящее время имеется возможность получить стандартизованные пробы дождевой воды из таких организаций как NIST и BCR. Рекомендуются использовать такие пробы как внешние сравнительные растворы, анализируемые 2-4 раза в году. Для ежедневного контроля следует также использовать искусственные пробы, приготовленные в самой лаборатории. Такие контрольные пробы должны соответствовать ожидаемым средним концентрациям в реальных пробах осадков. Они могут быть приготовлены из следующих соединений:



Азотная кислота



* Подробная пропись стандартных действий оператора (написанная на официальном государственном языке и/или на родном языке оператора) (*прим. ред. русского перевода*);

** Информация, вносимая в паспорт пробы, должна дублироваться в журнале пробоотбора, хранимом на станции (*прим. ред. русского перевода*);

*** Вне зависимости от наличия или отсутствия осадков за истекшие сутки (*прим. ред. русского перевода*);

**** Воду надо выливать так, чтобы была смочена вся поверхность приемной воронки (*прим. ред. русского перевода*).

NaCl
KCl

Пересылка проб

Время пересылки должно быть как можно короче. Пробы следует помещать в отдельную коробку вместе с «аккумулятором холода».*

Химическая лаборатория

Предполагается, что химическая лаборатория имеет аккредитацию в рамках одной из аккредитационных систем или выполняет работу в близком соответствии с такими стандартами, как ISO 17025.

Лаборатория должна иметь паспорт на свою деятельность в отношении таких параметров как предел детектирования, прецизионность, воспроизводимость при многократных анализах контрольных растворов известного состава, анализах синтетических проб дождя, приготовленных в других лабораториях (желательно использование стандартов NIST или других сертифицированных стандартов), повторных анализах, по меньшей мере, 5% всех проб.

Пробы контроля качества должны включаться в текущую ежедневную серию проб, и если результат отличается от ожидаемой величины больше, чем установленное значение для заданной точности и прецизионности, должен быть выполнен повторный анализ всех проб данной серии. Результаты анализа контрольных образцов также должны представляться в КХЦ.

Представление данных и валидация

Данные химического анализа должны использоваться для проверки их соответствия по расчету ионного баланса и по сопоставлению измеренной и расчетной электропроводности (Глава 6).

Результаты анализа контрольных проб также должны быть проверены для подтверждения того, что деятельность химической лаборатории приемлема.

Результаты должны также сопоставляться с записями оператора станции мониторинга. Это может объяснить причину появления нетипичных результатов, обусловленных специфическими условиями на станции. Если принимается решение отбросить данные или их скорректировать, должна быть представлена мотивация данного решения, при этом данные должны быть помечены флажком. Примеры таких допустимых коррекций могут включать загрязнение с соседних полей, вызванного внесением навоза или вспашкой. Высокие концентрации калия и аммоний-иона могут указывать на попадание в пробу птичьего помета. Такие пробы должны быть исключены из расчетов месячных или годовых средневзвешенных концентраций.

Крайне желательно сравнение указанного в паспорте объема пробы с суточной величиной выпадения осадков, полученной на станции стандартным метеорологическим дождемером, поскольку это обеспечивает независимый контроль отбора пробы.

* «Аккумулятор холода», используемый в современных морозильных камерах, может быть эффективен, если время доставки составляет менее суток (прим. ред. русского перевода).

Оценка данных должна выполняться ежемесячно по мере накопления данных химического анализа.

3.1.9 Специфические проблемы при отборе проб и анализе осадков

Описанные выше процедуры относятся к нормальной работе станции в отсутствие каких-либо особых проблем, связанных с отбором проб. Это нормальная ситуация по меньшей мере для основных измеряемых параметров на большинстве станций ЕМЕП.

При отборе проб на суточной основе и при хранении отобранных проб охлажденными и в темноте обычно считается, что удастся избежать биодеградации проб. По мере того, как осадки в последние годы становятся все менее кислыми, возрастает важность подтверждения того, что биодеградация действительно не имеет места. Рост бактерий будет напрямую снижать концентрации аммоний-иона и органических ионов.

Кислотность пробы определяется обычно концентрациями «не-морских» («избыточных») сульфатов и нитратов, низкими концентрациями щелочных ионов, таких как аммоний-ион, кальций, калий и магний. Однако, если значение рН выше 5, диссоциация растворенной угольной кислоты и органических кислот, таких как муравьиная и уксусная кислоты, также может дать вклад в наблюдаемую концентрацию ионов водорода, а равновесная концентрация аммоний-иона является функцией как величины рН, так и концентрации газообразного аммиака в окружающем воздухе. Обсуждение проблем химического равновесия с участием аммиака и диоксида углерода может быть найдено в работе Charlson and Rodhe (1982). Предполагается, что муравьиная и уксусная кислоты образуются главным образом при окислении углеводов через формальдегид и ацетальдегид, и их концентрации в осадках лежат обычно на уровне 2-20 микро-эквивалентов на литр (Keene and Galloway, 1988). Также могут присутствовать и другие органические кислоты, либо как результат процессов фотохимического окисления, либо при деструкции органических веществ.

При том, что загрязнение проб почвенной пылью локального происхождения должно быть предотвращено, имеются доказательства дальнего атмосферного переноса тонких частиц золы, почвенной пыли, пыли пустынь. Вклад щелочных катионов от таких источников достаточно велик, чтобы им можно было пренебрегать при оценке критических нагрузок в связи с закислением почв.

Использование устройств улавливания выбросов в последние десятилетия снизило выбросы золы и других защелачивающих агентов. Обычно доступна информация только по суммарным выбросам вещества аэрозольных частиц (в единицах массы), а данные о химическом составе и распределении частиц по размеру, как правило, отсутствуют.

Ветровая эрозия может представлять собой серьезную проблему в сельскохозяйственных районах, притом, что почвенная пыль переносится иногда на весьма значительные расстояния. Большие количества почвенной пыли и щелочных агентов поступают в атмосферу в результате вспашки и уборки урожая. Свой вклад в защелачивание (в дополнение к проблеме сажи) дает сжигание соломы и стерни.

Пыль пустыни Сахара часто наблюдается в странах Средиземноморья, а иногда и в Северной Европе. Кроме кварца и полевого шпата пыль Сахары содержит кальцит, который растворим в пробах осадков.

Полевой шпат и глинистые материалы могут частично растворяться в воде осадков и давать свой вклад в концентрацию щелочных катионов. Кроме того, в пробах осадков могут также присутствовать ионы алюминия.

Определение главных неорганических ионов и величины рН позволяет рассчитать ионный баланс пробы при условии, что значение рН лежит ниже 5. Для проб с более высоким значением рН может быть необходимым определение концентраций анионов слабых кислот, например, форматов, ацетатов и бикарбонатов, чтобы корректно определить ионный баланс и объяснить измеряемые значения электропроводности.

3.1.10 Ссылки

- Charlson, R.J. and Rodhe, H. (1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 683-685.
- Granat, L., Areskaug, H., Hovmand, M., Devenish, M., Schneider, B., Bieber, E., Marquardt, W., Reissell, A., Järvinen, O., Hanssen, J.E., and Sjöberg, K.(1992). Intercomparison of precipitation collectors for chemical analysis, HELCOM intercalibration -second stage. (Baltic Sea Environment Proceedings, 41). pp. 15-88.
- Keene, W.C. and Galloway, J.N.(1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acid through the troposphere, an overview of our current understanding. *Tellus*, 40B, 322-334.
- Sevruk, B., ed. (1989) Precipitation measurement. Proceedings international workshop on precipitation measurements, St. Moritz, Switzerland, 3-7 December 1989. Geneva, World Meteorological Organization (WMO/TD 328) (Instruments and observing methods. Report 48).
- Winkler, P., Jobst, S., and Harder, C.(1989) Meteorologische Prüfung und Beurteilung von Sammelgeräten für die nasse Deposition. München, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (BTP-Bericht 1/89).
- WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva, World Meteorological Organization (WMO No. 8 TP 3).

3.2 Отбор проб на диоксид серы, сульфаты, азотную кислоту, аммоний-ион, нитраты и аммиак с использованием блока последовательных фильтров

3.2.1 Введение в многообразие методов пробоотбора

Самым распространенным методом определения диоксида серы на сети ЕМЕП является метод с использованием фильтра, пропитанного щелочью. Это рекомендованный метод. Его желательно применять в комбинации с ионной хроматографией, поскольку это объединяет малый объем экстракта с большим объемом воздуха при незначительной погрешности измерения. Результатом такого сочетания является высокая измерительная точность даже при небольших концентрациях диоксида серы. Для станций со среднегодовой концентрацией 10 мкг S/м³ может быть рекомендован метод с барботированием через поглощающий раствор, дающий вполне удовлетворительные результаты. В настоящее время такие концентрации характерны лишь для нескольких станций ЕМЕП. Монитор УФ-флюоресценции рекомендован Европейским Союзом, и многие станции ЕМЕП предпочитают использовать этот метод

из-за удобства процедуры забора воздуха и высокого временного разрешения. Однако имеется серьезный недостаток, состоящий в необходимости регулярного обслуживания прибора и высокой квалификации персонала. Монитор нуждается в частой калибровке, что сопряжено с трудностями, поскольку основная часть фоновых станций расположена в удаленных районах. Чувствительность монитора в основном уступает чувствительности ручных методов, что приводит к погрешности результатов при концентрациях ниже 1 мкг S/м³. Следовательно, метод УФ-флюоресценции не может быть рекомендован для фоновых станций сети ЕМЕП.

Азотная кислота в газообразном состоянии легко реагирует с другими атмосферными составляющими, образуя нитраты в форме аэрозольных частиц. Если образуется нитрат аммония, реакция реверсивна, т.е. имеется равновесие с продуктами диссоциации – газообразной азотной кислотой и аммиаком. Условия равновесия зависят от температуры и относительной влажности (Stelson and Seinfeld, 1982). Артефакты при пробоотборе из-за летучей природы нитрата аммония и из-за возможного взаимодействия с другими атмосферными составляющими делают разделение этих газов и частиц с помощью обычного фильтра весьма ненадежным. Разделение может быть достигнуто с помощью деньюдера, где используется различие скоростей диффузии газа и аэрозольных частиц в пробоотборном устройстве, которое представляет собой простую трубку, внутренние стенки которой покрыты поглощающим реагентом, обычно хлоридом натрия или карбонатом натрия. Такой же принцип пробоотбора может применяться для аммиака с использованием в качестве поглотителей лимонной, щавелевой или фосфорной кислот. Поскольку скорость диффузии аммиака в воздухе примерно в 2 раза выше, чем азотной кислоты, можно добиться поглощения более 95% с использованием более коротких диффузионных трубок. Если поток воздуха ламинарен, оседание частиц на стенках минимально. Если трубка имеет подходящие размеры в отношении скорости потока и скорости диффузии газообразной азотной кислоты в воздухе, азотная кислота может эффективно улавливаться стенками трубки.

Имеются две различные системы деньюдеров для отбора и определения газообразной азотной кислоты и аммиака. Первая процедура использует простые цилиндрические трубки, как это было предложено Фермом (Ferm, 1979). Вторая процедура использует так называемый кольцевой деньюдер, где воздух проходит через кольцевое пространство между двумя концентрическими цилиндрами как это было описано в работе Allegriani et al. (1987). Такое устройство позволяет увеличить скорость воздушного потока и снижает требования к последующему химическому анализу. Были выполнены две большие компании взаимного сравнения методов для азотной кислоты – одна в Италии (Allegriani et al., 1989), а другая в США (Hering et al., 1988). В указанных публикациях можно найти более полную информацию о работе различных пробоотборных систем. Методы отбора и определения аммиака были сравнены в полевых условиях Аллегриани и др. (Allegriani et al. (1992). Принципы использования деньюдеров описаны в разделе 3.4.

Деньюдеры могут быть менее практичны и относительно дороги в сравнении с блоками фильтров. Поскольку блоки фильтров в основном более надежны и менее требовательны в части пробоотбора и подготовки проб, они применяются чаще. Однако, поскольку метод блоков последовательных фильтров меньше подходит для разделения газовой фазы и твердой фазы частиц, с его помощью измеряются только суммы азотной кислоты и нитратов, а также аммиака и аммоний-иона.

Информация о распределении между газовой фазой и частицами, полученная с помощью метода блока последовательных фильтров, тоже может быть иногда ненадежной. Такая ситуация может быть характерна для районов, где концентрации аммиака обычно высоки, или где концентрации как азотной кислоты, так и аммиака столь низки, что величина произведения парциальных давлений, необходимая для существования нитрата аммония не будет достигнута. Разделение $\text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ происходит без проблем при использовании обоих методов.

3.2.2 Принцип использования блока последовательных фильтров

Первый фильтр на пути потока воздуха является аэрозольным фильтром для отбора частиц, содержащих сульфаты, аммоний-ион и нитраты. За ним следует фильтр, пропитанный щелочным агентом, для отбора HNO_3 , SO_2 , HNO_2 , HCl и других летучих кислотных веществ. Азотная кислота и диоксид серы будут реагировать на этом пропитанном фильтре со щелочью KOH , образуя нитрат и сульфат калия. Поглощение SO_2 происходит количественно при относительной влажности выше 30% и при температурах вплоть до -10°C (Lewin et al., 1977). Предполагается, что в процессе пробоотбора находящиеся в воздухе окислители, например, озон превращают основную часть сульфита в сульфат. Имеется возможность установить и третий фильтр, пропитанный кислотным составом, для отбора щелочных компонентов воздуха, таких как аммиак. Аммиак эффективно задерживается фильтром, пропитанным лимонной или щавелевой кислотами. При применении 3-ступенчатого блока фильтров, фильтр, пропитанный кислотой должен быть в потоке воздуха последним.

Поскольку метод с блоком последовательных фильтров не может отделять газообразные соединения азота от аэрозолей, может быть получена только сумма. Другими словами, концентрация нитратов в воздухе равна сумме нитратов на аэрозольном фильтре и нитратов на фильтре со щелочной пропиткой. Подобным образом для концентрации аммоний-иона – концентрация равна сумме аммоний-иона на аэрозольном фильтре и на фильтре с кислотной пропиткой.

Материал первого фильтра для улавливания частиц не должен поглощать SO_2 и должен быть эффективен для улавливания субмикронных частиц. Для этой цели подходят целлюлозные фильтры, например, фильтры Whatman 40, но мембранные фильтры, например, из тефлона предпочтительнее.

3.2.3 Помехи

В процессе отбора соли могут реагировать с аэрозольными частицами, содержащими серную кислоту. Образующиеся летучие кислоты, например, азотная или соляная будут реагировать с KOH на пропитанном фильтре, образуя нитрат или хлорид калия. Это, однако, не повлияет на измерение концентрации сульфатов в частицах или диоксида серы.

Возможно искажение результата, если фильтр становится влажным в период пробоотбора, поскольку это ведет к частичному поглощению диоксида серы на целлюлозе первого фильтра. Это приводит к переоценке концентрации сульфатов в аэрозолях и соответствующей недооценке диоксида серы. Еще один источник ошибок может быть связан с тем, что эффективность поглощения диоксида серы не доходит до 100%. Однако, эксперименты с двумя последовательными фильтрами, пропитанными KOH , не обнаруживают измеряемых количеств диоксида серы во втором фильтре.

Возможна также потеря некоторого количества измеряемых веществ из-за неполной экстракции из материала фильтра.

3.2.4 Пробоотборное оборудование

Забор воздуха и блок последовательных фильтров

Принцип пробоотбора представлен на рис. 3.2.1. На входе воздуха в систему должен быть установлен пластиковый цилиндрический кожух без дна диаметром 15 см и высотой около 25 см*. Такой кожух снижает эффективность улавливания частиц с аэродинамическим диаметром более 10 мкм (частицы почвенной пыли, крупные частицы морской соли, большие частицы пыли, капли тумана). Блок фильтров помещается непосредственно в кожух. Он должен иметь отдельные секции для аэрозольного и пропитанных фильтров во избежание загрязнения друг от друга. Вид блока последовательных фильтров в разобранном состоянии показан на рис. 3.2.2.

Важно избежать подсоса воздуха в блоке фильтров. Резьбовые соединения изображенного на рис. 3.2.2 блока фильтров должны быть затянуты специальным устройством с фиксированным усилием, которое определяется производителем. Следует предпринять меры предосторожности, чтобы детали блока фильтров не являлись источником загрязнения, и чтобы не было поглощения диоксида серы или других компонентов, которые предстоит измерять. Наиболее подходящими конструкционными материалами блока фильтров могут быть тефлон, полиэтилен, поливинилхлорид и поликарбонат. Обычная резина и нейлон содержат серу, поэтому их следует избегать. Кроме того, нейлон поглощает азотную кислоту.*

Поскольку поглощение диоксида серы становится количественным только при относительной влажности выше 30%, отбор пробы с помощью блока фильтров следует проводить только вне помещения, защищенным лишь кожухом. При низкой относительной влажности добавление глицерина может повысить эффективность улавливания пропитанными фильтрами. Типичный объем воздуха, интенсивность пробоотбора и линейная скорость на фильтрах составляют 20 м³, 15 л/мин и 15 см/с, соответственно.

Насос и газовый счетчик

Блок фильтров должен быть подсоединен к воздухопроводу герметично либо муфтой с прокладкой, либо плотно надетым шлангом. Воздушная линия последовательно соединяет кожух и блок фильтров с насосом и газовым счетчиком. Насос должен быть мембранного типа с подходящей производительностью, чтобы обеспечить расход в 15 л/мин при перепаде давления порядка 10-20 кПа (0.1 атм), что является типичным падением давления на двух последовательных фильтрах. Важно, чтобы для обеспечения правильного измерения объема прокачанного воздуха насос не имел подсосов из окружающего пространства. Для измерения объема отобранного воздуха можно использовать газовый счетчик «сухого» типа с фиксированным заполняемым объемом. Это надежный, доступный, дешевый инструмент. Точность имеющихся в продаже газовых счетчиков обычно лежит в пределах $\pm 5\%$; для них обязательна проверка хотя бы один-два раза в год. Более высокая точность обеспечивается водонаполненными газовыми счетчиками. Оба типа устройств будут фиксировать

* Кожух может быть изготовлен из пластиковой бутылки подходящего размера путем срезания дна (прим. ред. русского перевода)

* Опыт показывает, что самостоятельное изготовление фильтродержателей не приводит к желаемому результату; настоятельно рекомендуется закупать готовые блоки последовательных фильтров в КХЦ (прим. ред. русского перевода)

объем воздуха при температуре и давлении того помещения, где находится насос. Если насос и газовый счетчик содержатся при комнатной температуре, обычно нет необходимости вносить поправку. При этом считается, что объем отобранного воздуха соответствует 20°C. Если отклонения могут превышать $\pm 5^\circ\text{C}$, температура, при которой работает газовый счетчик должна фиксироваться, а объем воздуха соответственно корректироваться.

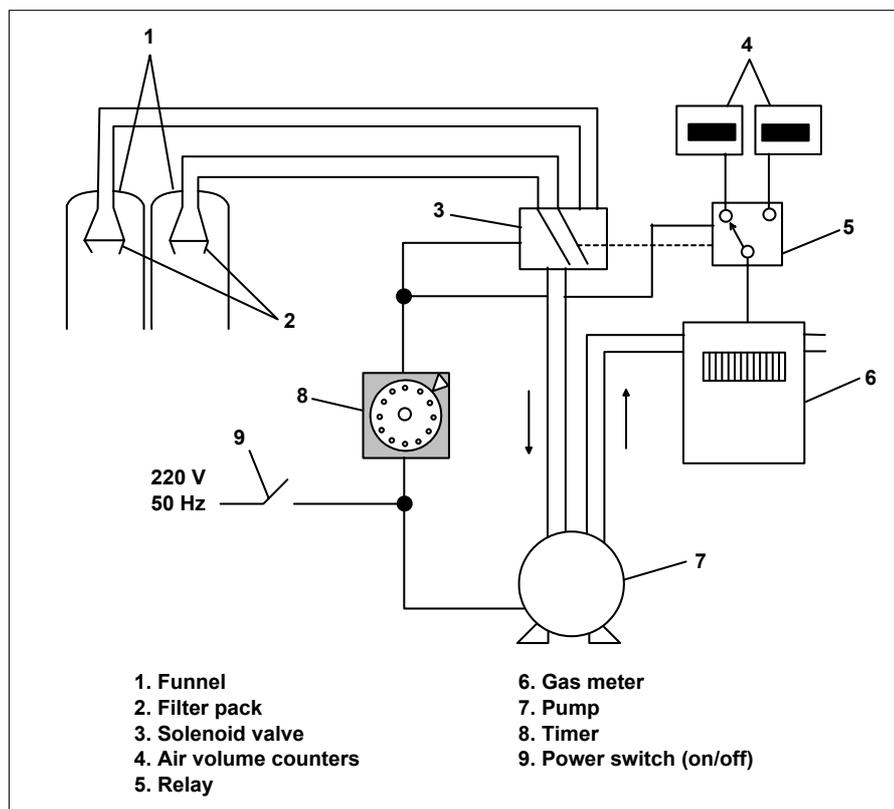


Рис. 3.2.1 Принцип пробоотбора

- | | |
|------------------------------|--------------------------------|
| 1 – кожух воздухозаборника; | 6 – газовый счетчик; |
| 2 – блок фильтров; | 7 – насос; |
| 3 – соленоидный клапан; | 8 – таймер; |
| 4 – счетчики объема воздуха; | 9 – включатель электропитания. |
| 5 – реле; | |

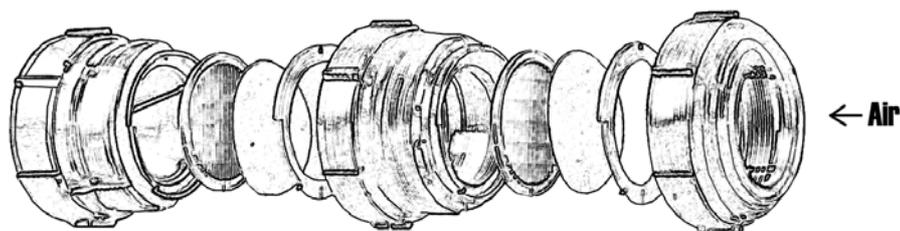


Рис. 3.2.2. Блок последовательных фильтров с одним аэрозольным фильтром и одним пропитанным фильтром для отбора газов (подача воздуха справа налево).

Последовательный пробоотбор

Для упрощения процедуры пробоотбора к одному насосу и газовому счетчику можно подключить два или более блоков фильтров, используя клапан-переключатель с таймерным контролем. Это позволяет отбирать пробы (экспонировать блоки фильтров) и включать в работу в заданное время новые блоки фильтров, не прерывая процесса пробоотбора. Схематически подобное устройство показано на рис. 3.2.1.

Контролеры массопотока

Можно использовать устройства для контроля (поддержания постоянства) массопотока, чтобы регулировать скорость пробоотбора или чтобы обеспечить динамическое разбавление вводимых калибровочных газов. Недостаток такой системы (кроме высокой стоимости) состоит в том, что на игольчатых клапанах для их надежной работы требуется перепад давления 0.7 – 1.1 атм. Это делает затруднительным использование такого типа оборудования для контролирования скорости пробоотбора перед насосом, если только не заменить игольчатый клапан другим контролирующим клапаном, не требующим высокого перепада давления. Это устройство, однако, может предпочтительно использоваться на выходе насоса для поддержания постоянства скорости в течение всего периода пробоотбора. На рынке имеются контролеры массопотока и низкого давления. Измеритель потока должен быть тщательно откалиброван и снабжен подходящим самописцем, если он используется как единственный измеритель объема пробы.

Коммерческие предложения по закупке оборудования

Данный перечень содержит лишь несколько поставщиков различных типов оборудования:

Первичные фильтры для отбора аэрозолей:

Teflon filter by Gelman, Zefluor 2 µm.

Целлюлозные фильтры для пропитывания КОН при отборе диоксида серы:

47 mm Whatman 40 (W40) cellulose filter, Whatman International Ltd., Maidstone, England

Фильтровые блоки на два или три фильтра с зажимом и устройством закручивания:

NILU Products, P.O. Box 100, NO-2027 Kjeller, Norway

Мембранный насос:

GAST, Model DOA-P101-BN, MFG. Corp., Benton Harbor, Mich. USA

Газовый счетчик:

FLONIDAN, Gallus 2000 G1.6, Islandsvej 29, DK-8700 Horsens, Denmark

Контролер массопотока:

TYLAN GmbH, Kirchhoffstrasse 8 Eching, Germany

3.2.5 Требования к пункту пробоотбора

Пробоотборник должен быть расположен на расстоянии не менее 100 м от незначительных локальных источников выбросов, таких как генераторы или домашние отопительные системы на мазуте, угле, дровах.

Пробоотборник на газы и аэрозоли монтируют, как правило, в помещении с возможностью регулирования температуры. Газовый счетчик должен работать при температуре $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Азотная кислота очень реакционноспособна и легко поглощается растительностью и другими поверхностями. Следовательно, для этого вещества исключительно важно, чтобы пункт отбора был расположен на открытом месте, не был закрыт высокой растительностью вблизи пробоотборника. Аммиак эмитируется в основном за счет разложения мочевины и при применении навоза. Нахождение репрезентативного места пробоотбора для этого вещества может представлять определенную сложность, поскольку основное правило требует отсутствия влияния эмиссии в радиусе 2 км. В пределах этого радиуса не должно быть скотных дворов, выпаса крупного рогатого скота или овец на удобряемых пастбищах и применения навоза на сельскохозяйственных угодьях.

Для аммиака еще более важно, чем для других загрязняющих веществ, давать в отчете характеристику видов деятельности, которые могут потенциально влиять на результат, например, внесение навоза в почву на соседних полях. Такая информация нужна, чтобы пометить полученные значения в базе данных специальной меткой (флажком).

3.2.6 Процедура пробоотбора

Сборка и разборка блока последовательных фильтров

Рекомендуется, чтобы блок фильтров собирался и разбирался только в лаборатории. Когда блок собран, резьбовые соединения должны быть затянуты с определенным усилием, определяемым производителем, что исключает подсос воздуха. Оба конца блока должны быть герметично закрыты пробками. Каждую вторую неделю один случайным образом выбранный блок фильтров должен проверяться на наличие протечек. Перед отправкой на станцию в лаборатории каждый блок должен быть снабжен биркой с кодом станции.

Экспонированные блоки фильтров должны открываться в лаборатории, а фильтры должны помещаться в пластиковые конверты, которые заранее должны быть отмаркированы с указанием кода станции, начала и конца пробоотбора, а также типа фильтра. После этого фильтры готовы к химической обработке и анализу. Обычно имеется некоторый промежуток времени между получением фильтров и их химической обработкой и анализом. В течение этого периода пробы должны храниться в холодильнике.

При работе с фильтрами и фильтродержателями важно пользоваться одноразовыми пластиковыми перчатками.

Смена блоков фильтров на станции

На станции и перед тем, как блок фильтров будет подсоединен к пробоотборному воздухопроводу, оператор станции должен записать дату на ярлыке блока фильтров, также как и дату окончания после завершения пробоотбора. Дополнительные детали должны быть записаны в регистрационный журнал станции, а копия - в отчетную форму, разработанную для этой цели.

Процедура пробоотбора может несколько отличаться от одной пробоотборной системы к другой. Когда используется система с двумя пробоотборными линиями и с таймером,

экспозиция нового блока фильтров начинается в заранее заданное время. Пример рекомендованной процедуры пробоотбора на станции представлен ниже. Начало и конец экспозиции должен быть между 07:00 и 09:00 местного времени:

- Промаркируйте неэкспонированный блок фильтров датой начала;
- Считайте показание давления за экспонируемым в данный момент фильтром и занесите показание в журнал;
- Прекратите пробоотбор и считайте показание счетчика на измерителе объема и занесите величину объема в журнал;
- Удалите кожух, покрывающий проэкспонированный блок фильтров, и снимите блок фильтров;
- Удалите заглушки с нового неэкспонированного блока фильтров и закройте ими проэкспонированный блок фильтров;
- Подсоедините новый неэкспонированный блок фильтров и кожух к пробоотборной системе; включите пробоотбор;
- Считайте показание давления за новым экспонируемым фильтром и запишите показание в журнал;
- Переустановите (если необходимо) счетчик объема воздуха для нового блока фильтров на «ноль»;
- Запишите время начала экспозиции нового блока фильтров в журнал;
- Активируйте или запрограммируйте (если нужно) таймер;
- Поместите старый экспонированный блок фильтров в пластиковый мешок, запечатайте его и поместите в холодильник;
- Скопируйте информацию из журнала в отчетную форму станции.

Пересылка проб из лаборатории на станцию и обратно

Рекомендуется пересылать недельную партию блоков фильтров из лаборатории на станцию мониторинга и обратно. К такой партии должен быть добавлен один дополнительный блок фильтров (восьмой), полностью готовый к употреблению. Он рассматривается как полевая бланковая проба. С ним должны проводиться все обычные операции, кроме экспозиции. Он должен возвратиться в лабораторию с другими блоками фильтров, разобран, а фильтры должны подвергнуться той же химической обработке, как и экспонированные фильтры.

Один раз в неделю оператор станции должен извлечь из холодильника семь экспонированных блоков фильтров и один неэкспонированный (бланковый), положить в тару для пересылки и положить туда же отчетную форму станции за истекшую неделю. Отчетная форма должна всегда находиться в отдельном пластиковом пакете на случай неожиданного разлива проб осадков, которые также могут пересылаться в той же транспортной коробке. Транспортная коробка должна отправляться в лабораторию по почте.

Обслуживание и калибровка

Пробоотборное оборудование должно обслуживаться в соответствии с инструкциями предприятия-изготовителя.

Для получения точных окончательных результатов весьма важны точные показания прокачанного объема, поэтому газовый счетчик может потребовать более частой калибровки. Ни при каких условиях калибровка не должна быть реже одного-двух раз в год. Точность должна быть лучше, чем 5%.

На станции должна быть письменная инструкция по обслуживанию и калибровке, и оператор должен быть знаком с ней.

Использование бланковых фильтров

Рекомендуется из каждой закупленной партии фильтров анализировать 10 штук в качестве лабораторных бланковых проб. Целью этого является скорее контроль качества фильтров, чем получение данных для оценки лабораторного предела обнаружения. В нормальных условиях значения измерений таких бланковых проб должны быть столь низки, что их можно проигнорировать. Если обнаруживаются высокие значения, возникает проблема, которую следует идентифицировать и решить. Например, можно использовать фильтры или химикаты из другой партии. Может быть, потребуется проверка всего хода анализа в лаборатории.

3.2.7 Очистка фильтров

Целлюлозные фильтры могут содержать небольшие количества примесей, что требует их предварительной очистки.

Процесс очистки фильтров не обязателен, если бланковые фильтры из новой партии дают результат ниже, чем контрольные величины, представленные в табл. 3.2.1. В противном случае очистка обязательна. Вслед за очисткой некоторые фильтры пропитываются, и требования к пропитывающим и экстракционным растворам должны соответствовать данным табл. 3.2.1. Более детальное описание дано в пунктах 3.2.8 и 3.2.9.

Табл. 3.2.1 Рекомендуемые требования.

SO ₄ ²⁻	Лучше, чем 0,01 мкг S/мл
Cl ⁻	“ “ 0,01 мкг Cl/мл
NO ₃ ⁻	“ “ 0,01 мкг N/мл
NH ₄ ⁺	“ “ 0,01 мкг N/мл

Мембранные фильтры должны проверяться через регулярные промежутки времени с тем, чтобы убедиться в отсутствии примесей. НИЛУ постоянно использует тефлоновые фильтры, и до сих пор какие-либо примеси не обнаруживались.

Основная процедура очистки

На рис. 3.2.3 показано устройство, выполненное из тефлона, которое используется для очистки фильтров. Описанная ниже процедура рассчитана на очистку целлюлозных фильтров Whatman-40 (W40). Содержимое 5-7 пачек фильтров W40 помещается в контейнер для фильтров между двумя перфорированными дисками. Через контейнер прокачивается 20 литров очищающего раствора. После очистки фильтры промываются 20-ю литрами деионизированной воды.

После промывки зажимы с обоих концов контейнера стягиваются с тем, чтобы выжать как можно больше воды из фильтров. Затем заряжается блок последовательных фильтров – аэрозольный фильтр, пропитанный щелочью и, наконец, пропитанный кислотным поглотителем. Он подсоединяется к входному отверстию контейнера, а

выходное отверстие - к вакуумному насосу. Прокачка очищенного воздуха через контейнер удаляет остаточные количества воды из очищаемых фильтров.*

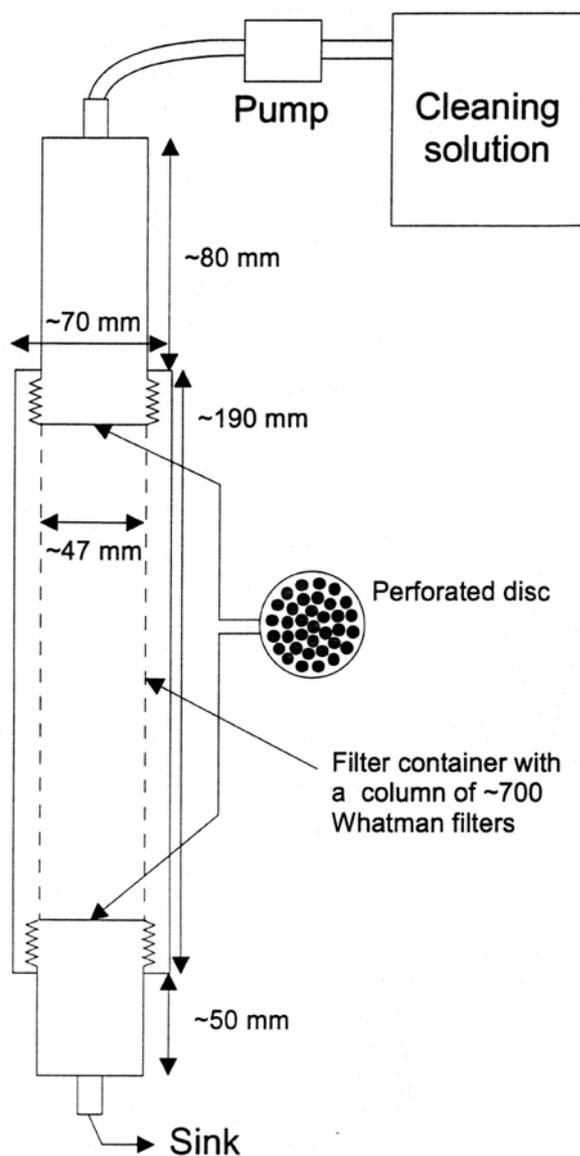


Рис. 3.2.3. Устройство для очистки фильтров.

- | | |
|---------------------------|--|
| 1 – очищающий раствор; | 4 – контейнер для фильтров, вмещающий пачку из |
| 2 – насос; | примерно 700 фильтров Whatman; |
| 3 – перфорированный диск; | 5 – сток. |

* По мнению специалистов КХЦ очистка фильтров – весьма трудоемкая и не гарантирующая успеха операция. Лучше купить надежные, изначально чистые фильтры (*прим. ред. русского перевода*).

На конечном этапе контейнер, который должен быть соединен с вакуумным насосом и блоком последовательных фильтров, нагревается до 100°C и выдерживается при такой температуре в течение ночи при работающем вакуумном насосе для того, чтобы удалить последние следы воды. После охлаждения очищенные фильтры должны быть помещены в плотно закрывающийся пластиковый пакет, а сам пакет должен быть помещен в эксикатор. Фильтры внутри пакета не должны быть скрученными, а должны оставаться плоскими как в начальном состоянии. Перед помещением фильтров в пакет, он должен быть промаркирован с указанием даты очистки и очищающего реагента. При работе с фильтрами обязательно использование пинцета и одноразовых перчаток.

После очистки нужно случайным образом выбрать 5 фильтров и определить содержание в них катионов и анионов по процедуре, описанной в данном Руководстве. Значения содержания должны быть внесены в лабораторный журнал. На этикетке пластикового пакета с фильтрами должна быть проставлена дата такой проверки и указано, что концентрации находятся ниже предела детектирования аналитическим оборудованием. Если хотя бы одна концентрация выше предела детектирования, вся процедура очистки фильтров должна быть повторена.

Очистка фильтров перед пропиткой КОН

Выполняется описанная выше процедура очистки фильтров. Для того, чтобы избежать чрезмерных бланковых значений, фильтры Whatman 40, предназначенные для кислых газов, могут быть промыты 20 литрами раствора 0,1 М K_2CO_3 (14 г K_2CO_3 на литр раствора). После очистки фильтры должны быть промыты 20-ю литрами воды. Если в лаборатории имеются повышенные концентрации SO_2 , HNO_3 или NH_3 , фильтры должны сушиться в сухом боксе с подачей чистого воздуха.

Очистка фильтров перед пропиткой лимонной или щавелевой кислотами

Процедура очистки такая же, как описано выше. Фильтры должны очищаться 20-ю литрами раствора 0,1 М лимонной кислоты (25 г дигидрата лимонной кислоты на 1 литр раствора), если в дальнейшем именно лимонная кислота будет использоваться для пропитки. В случае щавелевой кислоты используется 20 литров раствора 0,1 М щавелевой кислоты (13 г дигидрата щавелевой кислоты на литр раствора). После очистки фильтры промываются 20-ю литрами воды.

3.2.8 Пропитка фильтров

Общая процедура для пропитывающих растворов

Раствор, предназначенный для пропитывания, должен быть приготовлен в день пропитывания новой серии фильтров. Перед пропитыванием должна быть проверена чистота раствора. Для этого 300 мкл импрегнирующего раствора добавляется к 10 мл экстракционного раствора, и проба анализируется. Должны соблюдаться требования табл. 3.2.1 (или концентрация должна быть ниже предела детектирования аппаратуры, указанного в табл. 3.2.1). Рекомендуется использовать химикаты, указанные в табл. 3.2.2.

Полученные значения концентраций должны быть занесены в лабораторный журнал.

Табл. 3.2.2 Спецификация химикатов, используемых для пропитки.

Реагент	Качество	Формула
Щавелевая кислота	Мерк, чда (Merck p.a. 495) или соответствующий	Дигидрат щавелевой кислоты
Лимонная кислота	Мерк, чда (Merck p.a. 244) или соответствующий	Моногидрат лимонной кислоты
Гидроксид калия	Мерк, чда (Merck p.a. 5033)	КОН

Возможность загрязнения особенно велика для аммиака, поскольку его концентрация в воздухе лаборатории может составлять 1-5 мкг N /м³. Это означает, что контроль пропитывающего раствора особенно важен. Используемые для пропитывания химикаты должны храниться отдельно от других лабораторных химикатов. Важно, чтобы склянки с лимонной или щавелевой кислотой хранились вместе с пропитанными фильтрами в эксикаторе.

Процедура пропитки фильтров

Может быть использована следующая процедура. Фильтры помещаются на пластиковую подложку, после чего пропитывающий раствор накапывается на фильтр (табл. 3.2.3).^{*} Фильтры могут быть высушены на воздухе, для этого обычно достаточно 30 минут. Когда фильтры высушены, они должны быть помещены в пластиковые пакеты и герметизированы. Пакеты должны быть промаркированы с указанием типа фильтров и даты.

При работе с фильтрами обязательно использование пинцета и одноразовых перчаток.

Табл. 3.2.3 Пропитывание фильтров и рекомендуемые требования к чистоте после пропитки

Пропитывающий раствор	Приготовление	Объем	Требования к чистоте
Щелочной фильтр: 1,0 М КОН / 10% глицерин в метаноле	5,6 г КОН, 10 мл глицерина, метанол до 100 мл объема	300 мкл	Cl ⁻ < 0,01 мг Cl/л NO ₃ ⁻ <0,01 мг N/л SO ₄ ²⁻ <0,01 мг S/л
Кислотный фильтр: 0,33 М щавелевая кислота	3,0 г щавелевой к-ты, метанол до 100 мл объема	300 мкл	NH ₄ ⁺ <0,01 мг N/л
или 0,1 М лимонная кислота	2,1 г лимонной к-ты, метанол до 100 мл объема	300 мкл	NH ₄ ⁺ <0,01 мг N/л

Контроль пропитанных фильтров

После высушивания случайным образом отбирается 5 фильтров и анализируется в соответствии с данным Руководством. Требования к концентрациям идентичны перечисленным в табл. 3.2.3. Если требования не удовлетворяются, все фильтры пропитанной партии должны быть выброшены и подготовлена новая партия. Если требования выполняются, пластиковые пакеты должны быть подписаны и проставлена дата.

^{*} Накапывание следует проводить таким образом, чтобы вся площадь фильтра была смочена пропитывающим раствором максимально равномерно (*прим. ред. русского перевода*)

Значения концентраций должны быть занесены в лабораторный журнал.

Хранение пропитанных фильтров

Пакеты с пропитанными фильтрами должны храниться в эксикаторах – щелочные в одном, кислотные в другом. Эксикатор с фильтрами, пропитанными КОН, должны иметь на дне немного КОН, а эксикаторы с кислотными фильтрами – немного лимонной кислоты.

Пропитанные фильтры не должны храниться более 3 месяцев до использования.

Заметки относительно действий по обеспечению качества

- При работе с фильтрами всегда используются пинцеты и одноразовые перчатки.
- Целлюлозные фильтры должны перед использованием очищаться (если это необходимо).
- После каждой очистки и процесса высушивания 5 фильтров должны анализироваться на главные ионы и все концентрации должны безукоснительно соответствовать требованиям.
- Пропитывающий раствор должен быть использован в день его приготовления.
- Пропитывающий раствор должен быть проанализирован на главные ионы, и все концентрации должны строго соответствовать требованиям.
- Пропитанные фильтры должны храниться в плотно закрытых, промаркированных и датированных пластиковых пакетах, которые должны быть помещены в эксикатор вместе с пропитывающим реагентом.
- Эксикатор должен содержать на дне пропитывающий реагент в твердом состоянии. Щавелевая кислота может быть заменена лимонной.
- После пропитывания и высушивания 5 фильтров из партии должны быть проанализированы на главные ионы, и все значения концентраций должны строго соответствовать требованиям.
- Пропитанные фильтры должны храниться не более 3 месяцев.
- Все шаги по обеспечению качества и соответствующие результаты проверок должны отмечаться в лабораторном журнале.

3.2.9 Экстрагирование из фильтров

Этот пункт посвящен процедурам экстракции главных ионов, отобранных на пропитанные фильтры и на первый аэрозольный фильтр. Данные процедуры даются в предположении, что все процедуры по пропитке (раздел 3.2.8) строго соблюдались.

Приготовление экстракционных растворов

Когда процедура пропитывания выполнена в соответствии с разделом 3.2.8, нужно использовать экстракционные растворы, состав и количества которых представлены в табл. 3.2.4. Экспонированные пропитанные фильтры помещаются внутрь пробирки или другой подходящей емкости и добавляется экстракционный раствор. Для щелочного фильтра используется раствор перекиси водорода с тем, чтобы окислить остаточные количества сульфита до сульфата. Требования к качеству реагентов были представлены в табл. 3.2.1, а спецификация химикатов используемых при экстракции – в табл. 3.2.5.

Табл. 3.2.4. Приготовление и количества экстракционных растворов для пропитанных фильтров.

Фильтр/раствор	Приготовление экстракционного раствора	Количество экстракционного раствора
Щелочной фильтр - 0,3% H ₂ O ₂	10 мл 30% H ₂ O ₂ в 1000 мл деионизированной воды	10,0 мл
Кислотный фильтр – 0,01 М HNO ₃	10 мл 1,0 М HNO ₃ в 1000 мл деионизированной воды	10,0 мл

Табл. 3.2.5. Спецификация химикатов используемых при экстракции

Реагент	Качество	Формула
Перекись водорода	Мерк, чда (Merck p.a. perhydrol) или соответствующего качества	H ₂ O ₂
Азотная кислота	Мерк, чда (Merck p.a.) или соответствующего качества	HNO ₃
Вода	Деионизированная вода или соответствующего качества	

После приготовления и каждый день перед использованием 10,0 мл экстракционного раствора должно быть проанализировано на главные ионы. Измеренные концентрации должны соответствовать требованиям табл. 3.2.1 или быть ниже предела детектирования. Объем экстракционного раствора должен быть точным. Следует использовать прецизионную пипетку на 10 мл. Известно, что точность пипеток со временем меняется, следовательно, ее необходимо проверять через регулярные интервалы времени путем взвешивания 10,0 мл экстракционного раствора.

Результаты контрольных анализов экстракционного раствора и контроль объема пипетки должны фиксироваться в лабораторном журнале.

Процедура экстракции для пропитанных фильтров

Пропитанные целлюлозные фильтры требуют тщательной обработки, чтобы в раствор не попадали волокна, которые могут вызвать проблемы с анализом. Фильтры должны быть проэкстрагированы в тот же день, как они извлечены из блока последовательных фильтров. Они могут быть помещены непосредственно в полистироловые кюветы, приспособленные для автосамплера. Кюветы или пробирки при экстракции должны быть закрыты пробками. Для работы с фильтрами обязательны одноразовые перчатки и пинцеты. Пробирки до анализа должны храниться в холодильнике.

Фильтры экстрагируются экстрагирующим раствором объемом 10,0 мл. Штатив с закрытыми пробирками нужно не менее десяти раз руками перевернуть «вверх ногами» для обеспечения полной экстракции и гомогенности раствора. Необходимо оставить раствор на несколько часов, чтобы перед анализом волокна фильтра осели из раствора. Если анализ будет выполняться на следующий день или позже, пробирки должны храниться в холодильнике.

В том растворе, где находится кислотный фильтр, могут образовываться газы в течение экстракции или после нее. Рекомендуется выдержать пробирки с растворами в

лаборатории несколько часов, а затем открыть пробирки и дать возможность газам выйти до того как пробирки будут поставлены в холодильник.

Экстракция с аэрозольного фильтра

Для обеспечения полной экстракции тефлоновые аэрозольные фильтры должны быть обработаны в ультразвуковой бане. Фильтры помещаются в пробирки, и добавляется 10,0 мл деионизированной воды. Штатив с пробирками помещается в ультразвуковую баню, и фильтры обрабатываются 30 мин.

Предварительная обработка кислотного экстракта перед анализом

Экстракты кислотно-пропитанных фильтров могут быть слишком кислыми для непосредственного проведения анализа индофенольным методом. Для проведения анализа необходимо повысить рН до ≈ 12 с помощью буфера или КОН. Такая же процедура с добавлением буфера или КОН должна быть выполнена при приготовлении для этого анализа контрольных проб с дополнительно введенным известным количеством того или иного иона.

Предварительная обработка щелочного экстракта (КОН) перед анализом

Для некоторых аналитических методов, например, для спектрофотометрического метода Грисса (разделы 4.3 и 4.11.3) экстракт щелочного фильтра имеет слишком высокое значение рН для прямого проведения анализа. В этом случае в раствор в пробирке добавляется 10 мг влажной катионной смолы, и содержимое тщательно перемешивается. Через 30 мин проверяется величина рН путем нанесения капли раствора на лакмусовую бумагу. Раствор должен быть нейтральным или слегка кислым.

Остаток ионно-обменного материала (смолы) полностью удаляется в течение анализа, когда проба пропускается через ионно-обменную колонку.

Заметки относительно действий по обеспечению качества

- При работе с фильтрами всегда используются пинцеты и одноразовые перчатки.
- После приготовления и ежедневно перед использованием 10,0 мл экстракционного раствора должны анализироваться на главные ионы, и все концентрации должны строго соответствовать требованиям.
- Объем экстракционного раствора, отмеряемый пипеткой на 10,0 мл, должен регулярно контролироваться путем взвешивания жидкости.
- Фильтры должны экстрагироваться в тот же день после извлечения из блока фильтров.
- После экстракции и до анализа растворы должны храниться в холодильнике, даже если анализ будет выполнен в тот же день.

3.2.10 Расчет результатов

Значения концентраций суммы нитратов азотной кислоты и нитратов в аэрозолях в размерности мкг N/м³ могут быть получены сложением количества нитратов в экстракте аэрозольного фильтра и в экстракте щелочного фильтра. Если принять, что

a_1 означает концентрацию нитратов в экстракте аэрозольного фильтра (мг N/л),

v_1 означает объем экстракта аэрозольного фильтра (мл),

- a_2 означает концентрацию нитратов в экстракте пропитанного фильтра (мг N/л),
 v_2 означает объем экстракта пропитанного фильтра (мл),
 v_L означает объем воздуха, прошедшего через блок фильтров (m^3), рассчитанный на $20^\circ C$ и откорректированный с учетом высоты станции над уровнем моря,

то суммарная концентрация нитратов (мкг N/ m^3) определяется следующим выражением:

$$C = \frac{a_1 \cdot v_1 + a_2 \cdot v_2}{v_L}$$

Концентрация суммы аммиака и аммоний-иона в аэрозолях (мкг N/ m^3) определяется сложением содержания аммоний-иона в экстракте аэрозольного фильтра и в экстракте кислотного фильтра. Она рассчитывается по формуле, подобной для суммы нитратов.

Концентрация диоксида серы в воздухе (мкг S/ m^3) определяется выражением:

$$C = \frac{a \cdot v_1}{v_2}$$

где:

- a - концентрация серы в мг/л, определенная по калибровочной кривой,
 v_1 - объем жидкости, содержащей ионы сульфатов, например 10 мл, если используется для экстрагирования 10 мл,
 v_2 - объем воздуха, прошедшего через блок фильтров (m^3), рассчитанный на $20^\circ C$ и откорректированный с учетом высоты станции над уровнем моря.

3.2.11 Обеспечение качества

Обращение с фильтрами и блоками последовательных фильтров в лаборатории

- При работе с фильтрами всегда используются пинцеты и одноразовые перчатки;
- Пропитанные фильтры должны храниться в воздухонепроницаемых пакетах;
- Воздухонепроницаемые крышки должны закрывать оба конца блоков последовательных фильтров, как только блок собран;
- Резьбовые соединения блоков должны быть затянуты с определенным крутящим моментом во избежание протечек воздуха после сборки;
- Каждую вторую неделю один блок фильтров, выбранный случайным образом, должен быть проверен на протечку;
- Каждый блок должен быть промаркирован в лаборатории с указанием кода станции мониторинга;
- Экспонированные блоки фильтров должны разбираться исключительно в лаборатории, а фильтры должны быть помещены в воздухонепроницаемые пластиковые пакеты и храниться до последующей химической обработки в холодильнике.

Обращение с фильтрами и блоками последовательных фильтров на станциях мониторинга

- Обращение с фильтрами возможно исключительно в лаборатории;
- Каждый блок фильтров должен быть отмаркирован оператором станции с указанием времени начала пробоотбора (день-час-минута) перед подсоединением блока к

пробоотборной линии и с указанием конца пробоотбора, как только блок снят с линии пробоотбора после экспонирования;

- При смене блоков фильтров концевые заглушки, снятые с нового блока фильтров, должны быть установлены на экспонированный блок;
- На станции блоки фильтров должны храниться в пластиковых мешках в холодильнике.

Обслуживание и калибровка полевого оборудования

- Обслуживание выполняется в соответствии с письменной инструкцией, подготовленной для каждого прибора;
- Калибровки измерительных приборов проводятся как минимум ежегодно.

Полевые бланковые пробы

- В качестве полевой бланковой пробы должен служить один готовый к работе блок фильтров, который является частью еженедельной партии блоков фильтров;
- Полевые бланковые пробы должны быть проанализированы как обычные экспонированные пробы для контроля работы измерительной системы, а также для получения исходной информации для последующей оценки предела детектирования измерительной системы.

Химические анализы

- Перед началом обработки серии проб (не больше 50 штук) и после обработки должна быть выполнена калибровка, самое позднее – в конце текущего дня. Для измененной серии проб должны использоваться в дальнейшем средние значения калибровок до и после;
- 5% всех проб должны делиться пополам, и результат должен давать количественную оценку аналитической прецизионности;
- 5% всех проб должны иметь известные и реалистичные концентрации; они должны анализироваться среди нормальных проб для контроля работы аналитической системы;
- 5% всех проб должны быть бланковыми пробами, используемыми для количественного определения аналитического предела детектирования.

Пересылка проб

- Необходимо, чтобы транспортировка занимала как можно меньше времени;
- Все шаги по обеспечению качества и результаты должны регистрироваться в лабораторном журнале.

3.2.12 Ссылки

- Allegrini, I., de Santis, F., di Paolo, V., Febo, A., Perrino, C. and Pozzanzini, M. (1987) Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Tot. Environ.*, 67, 1-16.
- Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1989) Field intercomparison exercise on nitric acid and nitrate measurements. Rome, September 18-24, 1988. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 22).
- Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1992) Field intercomparison exercise on ammonium measurement. Rome, April 29-May 4, 1990. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 37).

- Ferm, M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmos. Environ.*, 13, 1385-1393.
- Hering, S.V. et al. (1988) The nitric acid shootout: field comparison of measurement methods. *Atmos. Environ.* 17, 2605-2610.
- Johnson, D.A. and Atkins, D.H.F. (1975) An airborne system for the sampling and analysis of sulphur dioxide and atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 9, 825-829.
- Lewin, E. and Zachau-Christiansen, B. (1977) Efficiency of 0.5 N KOH impregnated filters for SO₂-collection. *Atmos. Environ.*, 11, 861-862.
- Nodop, K. and Hanssen, J.E. (1986) Field intercomparison of measuring methods for sulphur dioxide and particulate sulphate in ambient Air. Lillestrøm, Norwegian Institute of Air Research (EMEP/CCC Report 2/86).
- Semb, A., Andreasson, K., Hanssen, J.E., Lövblad, G. and Tykesson, A. (1991) Vavihill, Field intercomparison of samplers for sulphur dioxide and sulphate in air. Lillestrøm, Norwegian Institute of Air Research (EMEP/CCC Report 4/91).
- Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) Estimation of the precision of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMON). In: *EMEP Workshop on the Accuracy of Measurements. Passau, 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC Report 2/94). pp. 67-85.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, 16, 993-1000.
- Vet, R.J. (1988) The Precision and comparability of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMON). In: *Expert Meeting on sampling, chemical analysis and quality assurance, Arona, Italy, October 1988*. Edited by K. Nodop and W. Leyendecker. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 4/88). pp. 177-192.
- Vet, R. and McNaughton, D. (1994) The precision, comparability and uncertainty of air and precipitation chemistry measurements made during the Canadian-United States eulerian model evaluation field study (EMEFS). In: *EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC Report 2/94). pp. 115-134.

3.3 Отбор проб на диоксид азота

Ручной метод, основанный на поглощении диоксида азота пористым стеклофильтром, пропитанным иодидом натрия, был разработан и опубликован в работе (Ferm and Sjödin, 1993). Из-за причин, которые будут описаны ниже, в данное Руководство включен лишь этот метод на иодиде натрия.

Было использовано несколько методов (как ручных, так и автоматических непрерывных) для измерения диоксида азота в окружающем воздухе. Для воздуха городов хемилюминисцентный метод заменил ручные методы, основанные на поглощении растворами. Он принят как стандартный метод МОС (ISO, 1985a). Хемилюминисцентный метод для NO₂ основан на восстановлении до NO в нагреваемом каталитическом конверторе и на расчете концентрации как разницы между (NO+NO₂) и NO (сигнал без конвертора). Для районов с чистым воздухом коммерчески доступные приборы, как правило, не обладают достаточной чувствительностью. Кроме того, другие восстанавливаемые соединения азота (например, HNO₃ и PAN) могут присутствовать в воздухе при концентрациях, близких к концентрациям NO₂, что делает метод неспецифичным. Однако, мониторы с

селективным фотолитическим конвертером могут использоваться, если их чувствительность достаточна.

Была также использована в коммерческом мониторе хемилюминисцентная жидкофазная реакция "NO₂-люминол» для измерения диоксида азота при низких концентрациях (Schiff et al., 1986). Этот монитор продемонстрировал практическое отсутствие помех при измерении NO₂ (e.g. Gehrig and Baumann, 1993). Однако, было обнаружено мешающее влияние озона (Kelly et al., 1990), а Hesterberg и Neftel (1993) нашли, что метод не линеен при концентрациях ниже 1 ppb, и, кроме того, имеются систематические ошибки из-за вариаций давления на входе и температурных изменений в реакционной камере. Поскольку этот монитор использует жидкофазную реакцию, он требует более регулярного обслуживания, чем обычные хемилюминисцентные приборы.

Ручной метод с поглощением раствором, основанный на прямой реакции Грисса в процессе пробоотбора (метод Зальтцмана), был также признан в качестве стандарта МОС (ISO, 1985b). Этот метод чувствителен и более селективен, чем хемилюминисцентный метод, но окрашивание, которое должно измеряться спектрофотометрически, развивается непосредственно в процессе пробоотбора. Из-за нестабильности, измерения должны выполняться немедленно после пробоотбора. Это делает метод непригодным, если экспонированный поглотительный раствор должен пересылаться в химическую лабораторию на большие расстояния, особенно в том случае, если в процессе транспортировки невозможно контролировать температурный режим и воздействие света. Полевые сравнения методов показали, что метод Зальтцмана не годится при концентрациях ниже 1 мкг N/ м³ (ЕМЕР, 1999).

Были использованы другие поглотительные растворы, в которых диоксид азота поглощается и превращается в нитраты (ЕМЕР, 1977). Эти методы обычно недостаточно чувствительны для фоновых районов, а также характеризуются нестабильностью экспонированного поглотительного раствора в период пересылки пробы, когда температурный и световой режимы не контролируются. Кроме того, отмечается существенная неопределенность эффективности поглощения раствором при вариабельности концентрации. Использование экспериментально оцененной эффективности поглощения продемонстрировало свою неадекватность (Fährlich et al., 1993).

3.3.1 Определение диоксида азота с использованием метода поглощения иодидом

3.3.1.1 Введение

Данный метод (Ferm and Sjödin, 1993) основан на том же принципе, что и метод, разработанный Pavlenko и Volberg (1979, 1991). Метод рекомендован для станций ЕМЕП с низкими концентрациями NO₂ и для тех случаев, когда анализ должен выполняться в лаборатории, удаленной от места пробоотбора.

3.3.1.2 Принцип

Окружающий воздух со скоростью около 0,5 л/мин просасывается через входной кожух (перевернутая воронка) и фильтр из пористого стекла, пропитанный иодидом натрия (NaI) и гидроксидом натрия (NaOH). Диоксид азота поглощается на фильтре, и иодид

восстанавливает NO_2 до нитрита (NO_2^-). Гидроксид превращается в карбонат в процессе пробоотбора благодаря поглощению диоксида углерода. Образованный на стеклянном фильтре нитрид экстрагируется деионизированной водой. После экстракции концентрация нитрита может быть определена фотометрически методом Грисса, описанным в разделе 4.11.

Метод может быть использован для измерения диоксида азота на 24-часовой основе в окружающем воздухе в диапазоне концентраций 0,1-10 мкг $\text{NO}_2\text{-N}/\text{м}^3$ при условии прокачки 0,7 м³ воздуха и при объеме экстракта 4 мл. Экспонированные пробы стабильны в течение нескольких недель и могут пересылаться в лабораторию для химического анализа.

3.3.1.3 Эффективность пробоотбора и помехи

Эффективность отбора при скорости прокачки 0,5 л/мин и относительной влажности 15% превышает 98%. С ростом относительной влажности до 60% и более эффективность отбора выше 98%, даже если скорость прокачки возрастает до 4 л/мин.

Исследование возможных помех показало незначительное образование нитратов на субстрате $\text{NaI}/\text{NaCO}_3^-$. Образование оксида азота за фильтром, а также окисления нитрита озоном никогда не было обнаружено. Поглощение пероксиацетил нитрата (PAN) с последующим образованием нитрита на фильтре со щелочной реакцией и NaI имело эффективность около 20% (Ferm and Sjödin, 1993). Это ведет к переоценке результата, которая может быть существенной, если концентрация PAN выше, чем концентрация NO_2 . Это может иметь место в очень удаленных районах, но не на большинстве станций ЕМЕП.

3.3.1.4 Пробоотборное оборудование

На рис. 3.3.1 показаны компоненты предлагаемой пробоотборной системы. Здесь дана автоматизированная система, однако может быть использован пробоотборник с ручной заменой проб. Система имеет следующие компоненты.

Воздухозаборник

Для предотвращения попадания капель дождя в пробоотборную систему используется кожух (перевернутая воронка), выполненный из тефлона, пропилена, боросиликатного стекла или из полиэтилена.

Трубочные соединения

Соединительные трубки между воздухозаборником и поглотительной системой должны быть как можно короче. Трубки должны быть из тефлона, пропилена, боросиликатного стекла или из полиэтилена.

Фильтродержатель с пред-фильтром

Перед поглотительной системой должен быть установлен фильтродержатель с фильтром, задерживающим аэрозольные частицы. Фильтр должен быть инертным по отношению к NO_2 . Могут быть использованы тефлоновые мембранные фильтры с размером пор 1-2 мкм, или целлюлозные фильтры Whatman 40, или им эквивалентные. Фильтродержатель и соединение с пробоотборной линией не должно допускать подсоса воздуха. Срок действия пред-фильтра – не более одной недели.

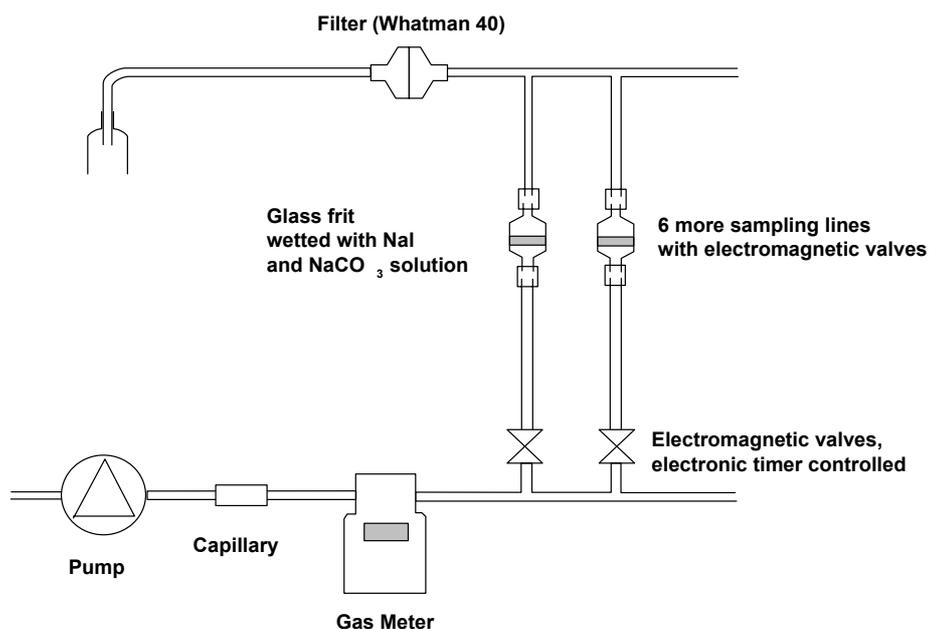


Рис. 3.3.1. Система пробоотбора для диоксида азота

- 1 – фильтр Whatman 40 (пред-фильтр);
- 2 – пористый стеклофильтр, смоченный раствором NaI и NaOH*;
- 3 – до 7 пробоотборных линий с электромагнитными клапанами;
- 4 – электромагнитный клапан, управляемый электронным таймером;
- 5 – насос;
- 6 – капилляр;
- 7 – газовый счетчик.

Поглотительная система

Используется пористый стеклянный фильтр с толщиной 4 мм, диаметром 25 мм и пористостью 40-60 мкм. Фильтр помещается в стеклянную трубку с утолщением, как это показано на рис. 3.3.2. Пористое стекло используется как субстрат для пропитки. Стеклянная пробоотборная трубка должна подсоединяться к пробоотборной линии с использованием коротких отрезков силиконовой трубки. При транспортировке концы силиконовых трубок должны затыкаться обрезками стеклянных либо пластиковых палочек.

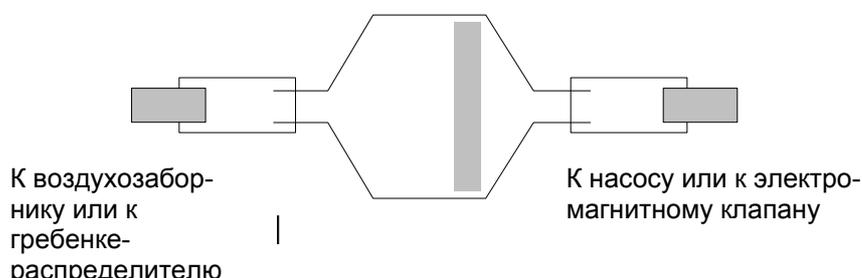


Рис. 3.3.2 Пористый стеклофильтр в стеклянной трубке с утолщением.

* На рисунке ошибочно написано «NaCO₃». Должно быть «NaOH» (прим. ред. русского перевода)

Устройство контроля потока воздуха

Для обеспечения постоянства потока через поглотительную систему используются либо аэродинамический ограничитель (стеклянный капилляр или гиподермическая игла), либо электронный контролер потока.

Насос и газовый счетчик

Рекомендуется использовать мембранный насос. Если насос установлен перед газовым счетчиком, он не должен допускать утечки воздуха. Рекомендуется использовать сухой или водонаполненный счетчик объема воздуха, отобранного для данной пробы. Точные показания счетчика наиболее важны для обеспечения интегральной точности измерения. Его калибровка должна проводиться как минимум раз в год. Если газовый счетчик устанавливается перед насосом, необходимо убедиться, что перепад давления за поглотительной системой пренебрежим для счетчика.

3.3.1.5 Возможности закупки оборудования

Насос:

GAST, Model DOA-P101-BN
MEG. Corp., Benton Harbor, Mich, USA.

Газовый счетчик:

FLONIDAN
Gallus 2000 G1.6
Islandsvej 29, DK-8700 Horsens, Denmark

Пористый стеклофильтр в трубке с утолщением:

Porosity 40-60 μm
Werner Glas & Instrument AB
Västra Rydsvägen 118, S-196 31 Kungsängen, Sweden
Tel.: +46 8 851 700 70, fax: +46 8 581 700 71

3.3.1.6 Требования к месту пробоотбора

Требования к месту пробоотбора на диоксид азота такие же, как и для диоксида серы с точки зрения размещения на региональном уровне и наличия локальных точечных источников. Особое внимание должно быть уделено возможности загрязнения от автомобилей, тракторов и других машин с двигателями внутреннего сгорания. Поскольку диоксид азота поглощается растениями, заборник воздуха не должен быть затенен растительностью и открыт со всех сторон. Забор воздуха должен осуществляться на высоте 2-5 метров над уровнем земли. Пробоотборный пункт должен располагаться не менее, чем в 100 м от общедоступных дорог, но минимальное расстояние до дороги зависит также и от интенсивности движения. Эти вопросы обсуждались в главе 2. Насос и пробоотборное оборудование должны размещаться в помещении, где температура поддерживается на уровне $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

3.3.1.7 Подготовка поглотительной системы

Поглотительный раствор

Поглотительный раствор готовится из 9 г NaI и 1 г NaOH в 90 г метанола или этанола (7,9 г NaI и 0.88 г NaOH в 100 мл метанола или этанола). Для каждой новой партии

поглотителей должен готовиться свежий раствор, поскольку диоксид азота может поглощаться из воздуха лаборатории.

Очистка экспонированных фильтров

Перед новым использованием экспонированные фильтры должны быть тщательно очищены. Можно их замочить на ночь в деионизированной воде для удаления старых маркирующих меток и проч. После этого стеклянные пробоотборники очищаются проточной деионизированной водой. Поток должен быть направлен с обратного конца трубки к входному отверстию. Для надежной очистки через каждую трубку должно быть пропущено 0,5-1 литр деионизированной воды. После очистки пробоотборники должны быть высушены в сушильном шкафу при температуре 100-105°C.

Подготовка фильтров

На каждый тщательно очищенный стеклянный фильтр вносится 500 мкл поглотительного раствора. После этого стеклянный фильтр должен быть высушен потоком воздуха, свободного от NO₂. Для очистки осушающего воздуха следует использовать фильтр, пропитанный NaI. После сушки стеклянные трубки должны быть закрыты с обоих концов как можно скорее. Хорошо защищенные пропитанные стеклофильтры могут храниться несколько недель до пробоотбора, желательно в прохладном месте. Это же относится и к экспонированным фильтрам.

3.3.1.8 Процедура пробоотбора

Соберите пробоотборное оборудование на станции по схеме рис. 3.3.1 и убедитесь в том, что стеклянная трубочка промаркирована кодом станции и датирована. Проконтролируйте, что в системе нет утечек или подсоса воздуха. Отметьте начальную скорость прокачки измерителем расхода воздуха. Она должна быть около 0,5 л/мин. Запишите начальное показание газового счетчика и повторите запись в конце отбора. За 24 часа суммарный объем прокачанного воздуха должен составлять около 0,72 м³. Если используется автоматический последовательный пробоотборник с семью пробами на неделю, можно записать суммарный объем для 7 проб и поделить на семь, если обеспечено постоянство прокачки. При использовании такого автоматического последовательного пробоотборника важно убедиться, что действительно нужная стеклянная трубочка экспонируется в данный момент.

После пробоотбора стеклянные трубки должны быть закрыты с обоих концов и отправлены в лабораторию для химического анализа.

3.3.1.9 Подготовка проб и химический анализ

Подготовка проб

Откройте входной конец стеклянной трубки и осторожно добавьте 4,0 мл 0,001 М раствора триэтиноламина (133 мкл = 149 мг в 1 литре деионизированной воды). Триэтиноламин добавляется для восстановления йода, образованного в реакции диоксида азота с иодитом. Открытый конец должен быть вновь закрыт, и стеклянная трубка должна встряхиваться в течение 15 мин. Затем нижний конец трубки должен быть открыт и помещен в стеклянный пузырек или пробирку. При открытии верхнего конца вымывающий раствор проходит через стеклянный пористый фильтр и поступает в пробирку. Часть раствора может быть удалена с фильтра подачей воздуха в верхний конец трубки. При использовании этой процедуры около 0,5 мл вымывающего раствора останется тем не менее на стеклянном фильтре. Этот остаток должен быть тщательно удален при подготовке фильтра к новому пробоотбору. Концентрация NO₂⁻ может быть

определена в соответствии с процедурой, описанной в разделе 4.11, либо с помощью автоматической версии метода.

Бланковые пробы

Все шаги в описанной процедуре, которые потенциально могут привести к загрязнению проб, должны регулярно контролироваться и соответствующим образом документироваться.

Перед использованием пропитывающего раствора он должен быть проконтролирован на содержание NO_2^- . Для того, чтобы в такой пробе получить концентрацию иодидного реагента таким же образом, как и в обычной пробе, перед анализом необходимо смешать 0,5 мл пропитывающего раствора с 4 мл деионизированной воды. Анализ выполняется так, как описано в разделе 4.11. Значение для бланковой пробы пропитывающего раствора должно быть менее 0,005 мкг N/мл.

Когда подготовлена новая порция пропитанных фильтров, 5% от их количества должны быть проанализированы как экспонированные пробы на содержание NO_2^- . Содержание NO_2^- должно быть ниже 0,02 мкг N/фильтр.

В каждую партию посылаемых на станцию мониторинга пропитанных фильтров должны быть включены полевые бланковые фильтры, которые должны возвращаться в лабораторию неэкспонированными. При суточном пробоотборе на каждую неделю должна приходиться одна полевая бланковая проба.

3.3.1.10 Расчет концентраций в воздухе

Концентрация C диоксида азота в пробе воздуха дается в размерности (мкг N/м³). Она выражается следующей формулой:

$$C = \frac{a \cdot v_1}{v_2}$$

где a - концентрация NO_2^- (мкг N/мл) в вымывающем растворе,
 v_1 - объем вымывающего раствора (обычно 4 мл),
 v_2 - объем отобранного воздуха (м³).

3.3.1.11 Ссылки

Aas, W, Hjellbrekke, A.-G., Semb, A. and Schaug, J. (1999) Data quality 1997, quality assurance, and field comparisons. Lillestrøm. Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC 6/99).

European Monitoring and Evaluation Programme (1977) Manual for sampling and chemical analysis. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CHEM 3/77).

Fähnrich, B., Hanssen, J.E. and Nodop, K. (1993) Comparison of measuring methods for nitrogen dioxide in ambient air. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 3/93).

Ferm, M. and Sjödin, Å. (1993) Proposal of an impregnated filter technique for monitoring of NO_2 at EMEP stations. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen-containing compounds. Les Diablerets, Switzerland, July 1992*. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/93).

- Gehrig, R. and Baumann, R. (1993) Comparison of four different types of commercially available monitors for nitrogen oxides with test gas mixtures of NH_3 , HNO_3 , PAN and VOC and in ambient air. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen-containing compounds. Les Diablerets, Switzerland, July 1992*. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/93).
- Hesterberg, R. and Neftel, A. (1993) Problems with the Luminox detector LMA-3. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen-containing compounds. Les Diablerets, Switzerland, July 1992*. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/93).
- International Organization for Standardization (1985a) Ambient air - Determination of the mass concentration of nitrogen oxides-Chemiluminescence method. Geneve (ISO. International Standard 7996:1985).
- International Organization for Standardization (1985b) Ambient air- Determination of the mass concentration of nitrogen dioxide - Modified Griess-Saltzman method. Geneve (ISO. International Standard 6768:1985).
- Kelly, T. J., Spicer, C.W. and Ward G. F. (1990) An assessment of the Luminol chemiluminescence technique for measurement of NO_2 in ambient air. *Atmos. Environ.* 24A, 2397-2403.
- Pavlenko, A.A. and Volberg, N.S. (1979) Use of solid sorbents for determination of nitrogen oxides. *Trudy GGO, 417*, 105-112 (in Russian).
- Pavlenko, A.A. and Volberg, N.S. (1991) Determination of NO_2 in atmosphere using thin film sorbent for sampling. In: *EMEP Workshop on quality and comparability of atmospheric measurement data. Weilrod-Neuweilnau, Federal Republic of Germany, April 1991*. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 5/91).
- Schiff, H. I., Mackay, G. I., Castledine, C., Harris, G. W. and Tran, Q. (1986) Atmospheric measurements of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument. *Water Air Soil Pollut.*, 30, 105-114.

3.4 Пробоотбор на диоксид серы, сульфаты, азотную кислоту, аммоний-ион, нитраты и аммиак с использованием кольцевых деньюдеров

3.4.1.1 Введение

Процедура определения азотной кислоты и аммиака основана на работах Allegrini et al., (1987, 1989, 1992) с некоторыми упрощениями. Метод подходит для определения азотной кислоты и аммиака в области концентраций 0–50 мкг/м³ $\text{HNO}_3\text{-N}$ и 0–5 мкг/м³ $\text{NH}_3\text{-N}$, соответственно. Если предполагаются более высокие уровни концентраций аммиака, процедура пробоотбора должна быть модифицирована.

Этот метод рекомендован для сети ЕМЕП, поскольку дает возможность отдельного определения концентраций $\text{HNO}_3(\text{газ}) / \text{NO}_3^-(\text{частицы})$ и $\text{NH}_3(\text{газ}) / \text{NH}_4^+(\text{частицы})$. Детальное описание использования деньюдеров в сопоставлении с блоками последовательных фильтров дано в разделе 3.2.1.

3.4.1.2 Принципы

Воздух прокачивается через серию кольцевых деньюдеров и через фильтры. Первые два деньюдера покрыты с внутренней стороны углекислым натрием (Na_2CO_3) и глицерином для отбора азотной кислоты и диоксида серы, а третий покрыт лимонной,

щавелевой либо фосфористой кислотой для отбора аммиака. Высыхание покрывающего слоя может представлять проблему. Последние исследования по эффективности отбора аммиака различными покрывающими слоями показали, что наиболее подходящим является покрытие фосфористой кислотой (Perrino and Gherardi, 1999).

После деньюдеров с покрытием следует система блока с тремя последовательными фильтрами. Первый фильтр – мембранный с высокой эффективностью отбора субмикронных частиц. За ним следует фильтр, пропитанный КОН для отбора азотной кислоты, которая может улетучиться с аэрозольного фильтра. Последним идет фильтр, пропитанный щавелевой кислотой, для отбора аммиака, который также может улетучиваться с аэрозольного фильтра.

Азотистая кислота (HNO_2) также поглощается щелочным деньюдером, но, как правило, не вызывает заметных помех, поскольку обычно детектируется в пробе экстракта как нитрит. Глицерин препятствует окислению нитритов озоном в нитраты. Диоксид азота и PAN частично поглощаются как нитриты. Эта помеха в окончательном определении азотистой кислоты может быть скорректирована исходя из распределения нитритов между первым и вторым деньюдерами.

3.4.1.3 Пробоотборное оборудование

Схематическое изображение пробоотборного оборудования дано на рис. 3.4.1. Оно состоит из небольшого изолированного бокса с вентилятором для обеспечения внутренней циркуляции воздуха и нагревателем, который обеспечивает температуру на $\sim 2^\circ\text{C}$ выше окружающей. Внутри блока имеется стойка для последовательной установки деньюдеров и блоков фильтров. На выходе из блока фильтров размещены электромагнитные клапаны, соединяющие пробоотборные системы с отсасывающей трубкой, ведущей к насосу. Насос должен гарантировать отсутствие протечек воздуха и обеспечивать скорость прокачки воздуха 15 л/мин. На выходе расположен счетчик для регистрации объема прокачанного воздуха. Электромагнитные клапаны включают каждую пробоотборную систему по сигналу электронного таймера. При необходимости система деньюдеров и блока фильтров может включаться и переключаться вручную.

Пробоотборная система в сборе состоит из заборника воздуха, 2 кольцевых деньюдеров длиной 242 мм и одного деньюдера длиной 120 мм. Деньюдеры соединены специальным резьбовым соединением и закрыты резьбовой заглушкой, когда не используются. Имеется специальное соединение цепочки деньюдеров с блоком фильтров, содержащим аэрозольный фильтр, фильтр, пропитанный КОН, и фильтр пропитанный кислотой (лимонной или щавелевой). Насос и счетчик объема воздуха идентичны описанным в разделе 3.2.4.

3.4.1.4 Возможности закупки оборудования

Деньюдеры:

242 mm URG-2000-30 BWH#30, annular denuder, heavy wall glass (кольцевой деньюдер с прочными стеклянными стенками)

120 mm URG-2000-30 BWH#30 (с такими же параметрами, как и предыдущий)

University Research Glassware, 118 E. Main St., P.O.Box 368 Carrboro, North Carolina 27510, USA.

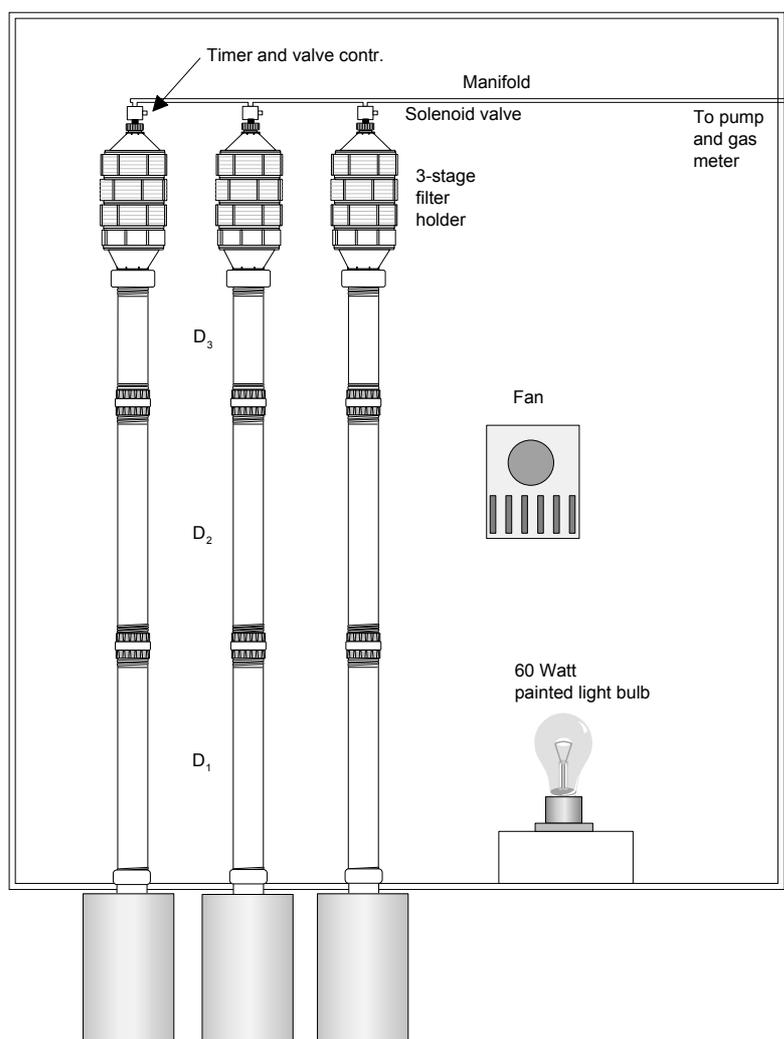


Рис. 3.4.1 Пробоотборное устройство с использованием деньюдеров. Количество пробоотборных линий может быть увеличено до восьми.

- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 – таймер и клапанный контроллер; | 4 – к насосу и газовому счетчику; |
| 2 – распределительная гребенка; | 5 – вентилятор; |
| 3 – соленоидный клапан; | 6 – покрашенная лампочка на 60 Вт. |

3.4.1.5 Требования к месту пробоотбора

См. Раздел 3.2.4.1.

3.4.1.6 Процедура пробоотбора

Покрывание стенок деньюдеров и подготовка блоков фильтров

Подготовка и покрытие стенок деньюдеров должны производиться в лаборатории, которая будет затем выполнять анализ отобранных проб. Готовится раствор 1% Na_2CO_3 и 1% глицерина (марки чда) в 50 мл деионизированной воды. Данный раствор разбавляется 100 мл метанола. Подобным образом 1 г лимонной кислоты (или

щавелевой, или фосфористой) растворяется в нескольких каплях деионизированной воды, и раствор доводится до 100 мл этанолом.

Деньюдеры должны быть тщательно вымыты, желательным замачиванием на несколько часов в сильном детергенте с последующим прополаскиванием деионизированной водой.

Для процедуры покрытия требуется источник чистого, сухого воздуха. Сжатый воздух должен быть профильтрован, а, возможно, и промыт. Пропускание воздуха через две трубки, заполненные ватой или фильтровальной бумагой, пропитанными, соответственно, карбонатом натрия и лимонной кислотой, может служить надежной гарантией от загрязнения. Возможно также использование чистого и сухого азота из стального баллона высокого давления.

Открутите заглушку с одного конца деньюдера, влейте 2-3 мл покрывающего раствора и крутите деньюдер таким образом, чтобы вся внутренняя поверхность была смочена. Удалите оставшуюся жидкость, снимите заглушку и подсоедините противоположный конец к источнику сухого воздуха. Пропускайте сухой воздух через деньюдер, медленно его вращая. Отметьте момент испарения жидкой пленки и продолжайте прокачку еще несколько секунд, чтобы убедиться в полном испарении. Закройте деньюдер заглушками.

По меньшей мере три деньюдера должны быть отложены в сторону для определения бланковых значений в каждой подготовленной таким способом партии.

(Альтернативно может быть использован хлорид натрия для покрытия внутренней поверхности при поглощении азотной кислоты деньюдерами Д1 и Д2. Этот поглотитель может частично захватывать SO_2 , но не будет поглощать азотистую кислоту или PAN).

Подготовка пропитанных фильтров гидроксидом калия и щавелевой кислотой, а также определение бланковых значений содержания на фильтрах описано в разделе 3.2.8. Блоки фильтров также должны быть подготовлены в лаборатории и закрыты заглушками при пересылке на станцию мониторинга. В недельной партии один набор деньюдеров и один блок фильтров должны оставаться резервными и использоваться как полевые бланковые пробы. Они должны посылаться на станцию и возвращаться обратно в лабораторию без экспонирования.

Пробоотбор

Деньюдеры и фильтродержатели после приготовления должны посылаться на станции в специальных транспортных контейнерах. Они должны подсоединяться к пробоотборному оборудованию в соответствии со специальной инструкцией. Они должны быть помечены датой и периодом пробоотбора (с – по), а номера деньюдеров (Д1, Д2 и Д3) должны быть проставлены еще в лаборатории до отправки на станцию. Необходимо убедиться в том, что все соединения герметичны. Система деньюдеров и блок фильтров должны заменяться ежедневно в 8:00 утра вручную или автоматически с помощью таймера и магнитного клапана при последовательном отборе нескольких проб. Показания газового счетчика должны ежедневно считываться или записываться самописцем вместе со значениями температуры в газовом счетчике.

Следует периодически проверять температуру окружающего воздуха и температуру внутри бокса с деньюдерами с тем, чтобы исключить перегрев. Кроме того, периодически следует проверять, что система функционирует нормально.

В журнале отбора проб и в сопроводительной полевой форме должны быть отмечены дата, идентификационные параметры деньюдеров и блоков фильтров, показания газового счетчика, а также все наблюдаемые явления, которые могут представлять интерес в связи с оценкой результатов.

Деньюдеры и блоки фильтров после экспозиции должны быть закрыты заглушками и помещены в транспортный контейнер для пересылки в химическую лабораторию (вместе с полевыми бланковыми пробами).

3.4.1.7 Подготовка проб и химический анализ

Для экстракции со стенок деньюдеров и с фильтров, извлеченных из блока фильтров, рекомендуются следующие растворы:

Д1 (импр. Na ₂ CO ₃)	10 мл деионизированной H ₂ O с H ₂ O ₂ (0.3%)
Д2 (импр. Na ₂ CO ₃)	10 мл деионизированной H ₂ O с H ₂ O ₂ (0.3%)
Д3 (Лимонная кислота)	10 мл 0.01M HNO ₃
Ф1 (аэрозольный фильтр)	10 мл деионизированной H ₂ O
Ф2 (со щелочной пропиткой)	10 мл деионизированной H ₂ O с H ₂ O ₂ (3%)
Ф3 (с кислотной пропиткой)	10 мл 0.01 M HNO ₃

Открутите заглушку с одного конца деньюдера, который предстоит экстрагировать, влейте с помощью пипетки точно 10 мл экстракционного раствора, закрутите заглушку и потрясите деньюдер. Затем перенесите экстракт в закрывающуюся пробирку для последующего анализа. При выполнении этой операции необходимо работать максимально быстро, чтобы минимизировать опасность загрязнения! Фильтры могут быть сложены и перенесены в такого же рода пробирки с пробками, в которые добавляется 5 мл экстракционного раствора. Закройте и слегка потрясите. Если в блоке фильтров как первый используется гидрофобный (например, тефлоновый) мембранный фильтр, может быть полезным помещение в ультразвуковую баню. Химические анализы экстрактов должны выполняться в соответствии со следующим:

Проба	Определяемые ионы	Метод анализа	Ссылка
Д1	NO ₃ ⁻ -N, SO ₄ ²⁻ -S (Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ -N)	Ионная хроматография	Глава 4
Д2	NO ₃ ⁻ -N, SO ₄ ²⁻ -S (Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ -N)	Ионная хроматография	Глава 4
Д3	NH ₄ ⁺ -N	Спектрофотометрия, ионная хроматография	Глава 4
Ф1	NO ₃ ⁻ -N, SO ₄ ²⁻ -S, NH ₄ ⁺ -N (Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ -N)	Ионная хроматография и спектрофотометрия	Глава 4
Ф2	NO ₃ ⁻ -N, SO ₄ ²⁻ -S (Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ -N)	Ионная хроматография	Глава 4
Ф3	NH ₄ ⁺ -N	Спектрофотометрия, ионная хроматография	Глава 4

3.4.1.8 Расчет результатов

Результаты химических анализов должны быть выражены в концентрации соответствующего атома в размерности (мкг/мл). После вычитания значения бланковой пробы для последующего расчета концентраций в воздухе $\text{HNO}_3\text{-N}$, $\text{SO}_2\text{-S}$ и $\text{NH}_3\text{-N}$ используется следующий алгоритм, предложенный Allegri et al. (1987):

$$\begin{aligned}\text{HNO}_3\text{-N (мкг/м}^3) &= [(D1-D2)/0.94]*(10/V), \\ \text{SO}_2\text{-S (мкг/м}^3) &= [(D1-D2)/0.96]*10/V, \\ \text{NH}_3\text{-N (мкг/м}^3) &= D3*10/V,\end{aligned}$$

где D1, D2, и D3 означают концентрации данных компонентов в экстрактах соответствующих деньюдеров, а V – объем пробы воздуха в кубических метрах. Коэффициенты коррекции основаны на теоретических расчетах эффективностей поглощения. Кроме того, предполагается, что создающие помехи частицы и другие вещества (например, PAN) отбираются с такой же эффективностью в деньюдерах D1 и D2. Соответственно:

$$\begin{aligned}\text{NO}_3\text{-N (частицы)} &= (F1+F2+2.5*D2)*10/V, \\ \text{NH}_4\text{-N (частицы)} &= (F1+F3), \\ \text{SO}_4\text{-S (частицы)} &= (F1+2.5*D2).\end{aligned}$$

Следует отметить, что если поглотительная способность деньюдера D3 превышает, фильтр Ф3 захватит ту часть аммиака, что прошла через деньюдерную систему. Следовательно, если это количество аммонийного азота, отобранного на фильтры Ф1 и Ф3 существенно больше, чем эквивалентное количество, необходимое для балансирования нитратов и сульфатов на фильтрах Ф1 и Ф2, расчетный избыток должен быть добавлен к концентрации $\text{NH}_3\text{-N}$, определенной деньюдером D2.

3.4.1.9 Обеспечение качества

Пробоотбор

На станции должна быть письменная инструкция, шаг за шагом описывающая все действия с деньюдерами и операции с пробоотборным оборудованием. Наряду с инструкцией должна быть соответствующая регистрационная форма пробоотбора для записи таких параметров, как скорость прокачки воздуха, смена проб, объем прокачанного воздуха. Газовый счетчик и устройство контроля скорости потока должны быть тщательно откалиброваны в лаборатории. Калибровка аппаратуры для измерения скорости потока и объема пробы непосредственно на станции должна выполняться, по меньшей мере, раз в год.

Химические анализы

Регулярно должны анализироваться полевые бланковые пробы на предмет проверки возможного загрязнения. Рекомендуется готовить и анализировать еженедельно один полный комплект пробоотборной цепочки (деньюдеры – фильтры). Полевые бланковые пробы должны готовиться точно таким же способом, как и обычные пробы, направляться на станции и возвращаться обратно в лабораторию неэкспонированными.

Необходимо включать контрольные пробы в каждую анализируемую партию проб. Контрольные пробы должны содержать те же реагенты, что и вымывающий раствор, с известными реалистичными концентрациями. Обычно достаточным может быть 5% контрольных проб.

Сопоставимость данных

Обычно диоксид серы и аэрозольные сульфаты определяются отдельным блоком фильтров, как это описано в разделе 3.2.1. Кроме того, диоксид серы количественно поглощается деньюдерами Д1 и Д2, а сумма азотной кислоты и нитратов в аэрозольных частицах может быть определена из данных из данных, полученных блоком последовательных фильтров. Сравнение результатов дает четкую характеристику полноты пробоотбора и процедуры анализа. Результаты, как правило, должны быть в пределах $\pm 10-15\%$.

3.4.1.10 Комментарии к процедуре отбора проб на деньюдеры

Данная пробоотборная техника достаточно деликатна и требует тщательного контроля химического анализа и, особенно, результатов анализа бланковых проб. Само проведение пробоотбора достаточно простая операция, но требует строгой определенности в отношении места пробоотбора и установленного порядка в отношении пересылки неэкспонированных деньюдеров и блоков фильтров. Рекомендованные деньюдерные трубки как дороги, так и хрупки. Есть более дорогие небьющиеся деньюдерные трубки. Дополнительная информация по теоретическим и практическим аспектам деньюдерного пробоотбора для раздельного по фазам определения соединений азота в воздухе может быть найдена в ссылках, указанных во Введении, а также в обзорной статье Ali et al. (1989).

Деньюдерный метод пробоотбора также применим для определения в атмосфере HCl, HF и HNO₂, но эти соединения не включены в измерительную программу ЕМЕП.

Простая трубчатая деньюдерная система, описанная Фермом (Ferm, 1979, 1982, 1986), требует существенно меньше затрат на оборудование. Если данные бланковых проб (включая полевые бланковые пробы) и ход химических анализов могут быть строго проконтролированы, такая система может служить альтернативой описанной выше системе.

Доступны и еще более усовершенствованные системы, например, для непрерывного мониторинга газообразного NH₃ (Keuken et al., 1988).

3.4.1.11 Ссылки

- Ali, Z., Thomas, C.L.P. and Alder, J.F. (1989) Denuder tubes for sampling og gaseous species. *Analyst*, 114, 759-769.
- Allegrini, I., de Santis, F., di Paolo, V., Febo, A., Perrino, C. and Pozzanzini, M. (1987) Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Tot. Environ.*, 67, 1-16.
- Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1989) Field intercomparison exercise on nitric acid and nitrate measurements. Rome, September 18-24, 1988. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 22).
- Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1992) Field intercomparison exercise on ammonium measurement. Rome, April 29-May 4, 1990. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 37).
- Ferm, M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmos. Environ.*, 13, 1385-1393.
- Ferm, M. (1982) Method for determination of gaseous nitric acid and particulate nitrate in the atmosphere. EMEP Expert meeting on chemical matters, Geneva 10-12 March.

- Ferm, M. (1986) A Na_2CO_3 -coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 and particulate NO_3^- in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 20, 1193-1201.
- Hering, S.V. et al. (1988) The nitric acid shootout: field comparison of measurement methods. *Atmos. Environ.* 17, 2605-2610.
- Keuken, M.P., Schoonebeek, C.A.M., van Wensveen-Louter, A. and Slanina, J. (1988) Simultaneous sampling of NH_3 , HNO_3 , HCl , SO_2 and H_2O_2 in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmos. Environ.*, 22, 2541-2548.
- Perrino, C. and Gherardi, M. (1999) Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders. *Atmos. Environ.*, 33, 4579-4587.
- Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, 16, 993-1000.

3.5 Очистка и пропитка фильтров

См. разделы 3.2.7 и 3.2.8.

3.6 Экстракция из фильтров

См. раздел 3.2.9

3.7 Определение в воздухе легких углеводородов

3.7.1 Введение

Семинар ЕМЕП по измерениям углеводородов/ЛОС, проведенный в 1989 году в Линдау, рекомендовал измерять углеводороды от C2 до C5 при отборе проб дважды в неделю на 10-15 станциях в Европе. Для пробоотбора были рекомендованы электрополированные канистры из нержавеющей стали.

3.7.2 Принципы

Очищенная стальная канистра заполняется воздухом до давления около 2,8 атм. Канистра пересылается в лабораторию и в течение недели анализируется.

3.7.3 Пробоотборное оборудование

Пробоотборными емкостями являются отполированные изнутри канистры “Summa” из нержавеющей стали емкостью 1,8 литра, выпускаемые проф. Р.Расмуссеном (Prof. R. Rasmussen). Профессор также производит насосы, не загрязняющие отбираемую пробу воздуха. Как канистры, так и насосы были широко использованы и протестированы в США и в Европе. Было проведено большое число испытаний и сравнений, результаты которых опубликованы в ряде статей и отчетов (McClenny et al., 1991; Pate et al., 1992; Westberg et al., 1984; Olivier et al., 1986).

3.7.4 Процедура пробоотбора

Канистра и схема пробоотбора представлены на рисунке 3.7.1. Отбор проб производится в несколько этапов:

1. Перед началом пробоотбора канистра вакуумирована.
2. Удаляется концевая заглушка.
3. Подсоединяется и затягивается выпускной клапан.
4. Включается насос.
5. Давление подается на выпускной клапан. Вентиль канистры закрыт.
Выпускная линия вентилируется открыванием выпускного клапана (минимум 10 раз).
6. Открывается вентиль канистры – давление в ней доводится до 1 атм. (изб.).
Канистра вентилируется открыванием выпускного клапана (минимум 5 раз).
7. Давление доводится до максимального - около 2,8 атм.
8. Закрывается вентиль канистры и насос выключается.
9. Удаляется выпускной клапан и ставится концевая заглушка.

Для написания на ярлыке канистры должен использоваться карандаш.

Не применяйте силу при затягивании выпускного клапана. Обычно достаточно усилие большого и указательного пальцев.

3.7.5 Очистка канистр перед первым использованием

- (1) откачивайте при давлении 10^{-10} атм. в течение 24 ч при комнатной температуре.
- (2) введите 10 мкл воды, заполните канистру очищенным гелием до давления 1 атм. (изб.) и оставьте на 24 часа.
- (3) откачивайте до давления 10^{-3} атм. и 5 раз заполняйте гелием.
- (3) смочите, введя 10 мкл воды, и откачайте до 10^{-3} атм.

Выполняется одно-часовой тест на утечку. Вентиль канистры закрывается, при этом в течение часа не должно быть заметного роста давления на уровне 10^{-10} атм.

Бланковый тест не должен давать сигнала выше 2000 μ Vs (30 ppt этана или 10 ppt бензола).

Из 200 канистр, закупленных для программы ЕМЕП, 7 обнаружили достаточно высокий уровень углеводородов C_6 и хлорсодержащих растворителей. Эти канистры очищались метанолом, ацетоном и водой, а затем чистились по описанной выше процедуре. Удаление паров проводилось при $70^{\circ}C$ вместо комнатной температуры. Для очистки использованных канистр применялось вакуумирование в течение 6-24 часов при давлении 10^{-10} атм. и при температуре $50^{\circ}C$. (Турбомолекулярный насос фирмы Pfeiffer Balzers, усовершенствованный в NILU, позволяет очищать одновременно 6 канистр).

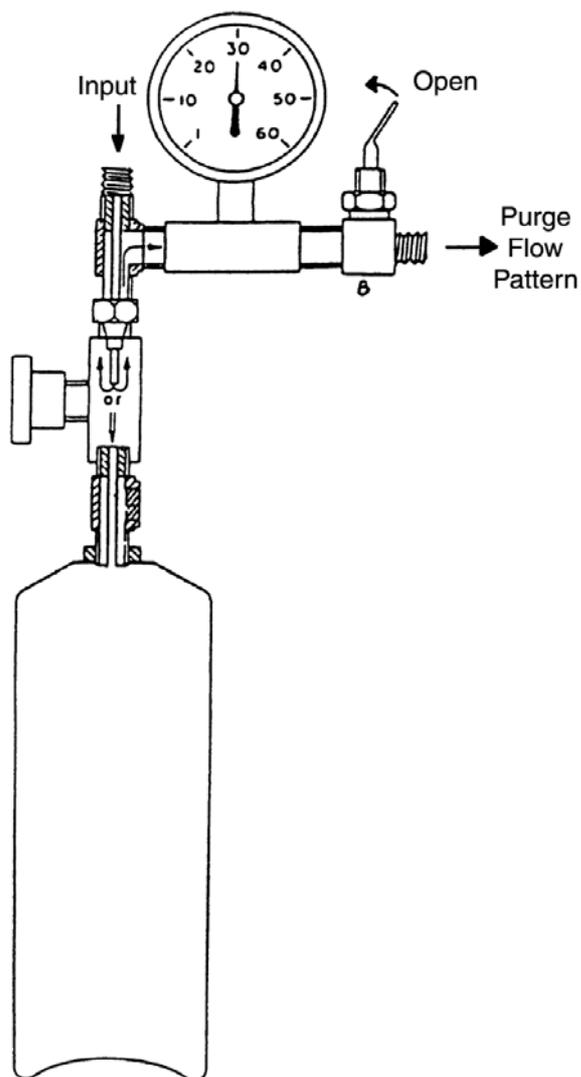


Рис. 3.7.1. Канистра для отбора проб на легкие углеводороды.

- 1 – канистра;
- 2 – выпускной клапан;
- 3 - вентиль канистры.

3.7.6 Возможности закупки оборудования

Стальные канистры:

Prof. R. Rasmussen, Oregon Graduate Center, Biospheric Research Cooperation.

3.7.7 Ссылки

- McClenny, W.A. et al. (1991) Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1308-1318.
- Pate, B. et al. (1992) Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 460-46.
- Westberg, H. et al. (1984) Analysis of individual hydrocarbon species in ambient atmospheres. In: *Identification and analysis of organic pollutants in air*. Ed. by L.H. Keith. Woburn, MA, Butterworth. pp. 323-327.

После экспонирования картридж элюируется ацетонитрилом, и экстракт пробы анализируется высокопроизводительным жидкостным хроматографом с обратной фазой с использованием УФ диодного детектора. Детектирование и количественное определение проводится на длине волны 369 нм (ширина полосы 22 нм) с использованием сравнительной длины волны 474 нм (ширина полосы 50 нм). Детектирование и количественное определение дикарбониллов проводится на 440 нм (ширина полосы 22 нм), используя 337 нм (ширина полосы 50 нм).

3.8.3 Пробоотборное оборудование

- Картриджи Sep-PAK DNPH-silica
- Насос для прокачки воздуха, модель DOA-p101-BN
- Газовый счетчик, FLONIDAN, Gallus 2000 G1.6
- Медные трубки, длина 1 метр, внутренний диаметр 0.46 см

3.8.4 Возможности закупки оборудования

Абсорбционные трубки:

Sep.-PAK DNPH-silica, cartridges, No. 37500

Waters, Millipore Corporation, Waters Chromatography, Millford, MA, USA.

Мембранный насос:

GAST, Model DOA-P101-BN

MFG Corp., Benton Harbor, Mich., USA

Газовый счетчик:

FLONIDAN

Gallus 2000 G1.6, Islandsvej 29, DK-8700 Horsens, Denmark

Пробоотборное оборудование в сборе показано на рис. 3.8.2. Резьбовые соединения на входе и выходе насоса, на входе газового счетчика требуют использования тефлоновой ленты как уплотнителя для обеспечения герметичности. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы не сорвать резьбу соединений.

Перед использованием оборудование должно быть проверено на возможность протечек и на скорость подачи воздуха насосом (обычно 1,5-2 л/мин).

Проверка на протечку: Заткните входное отверстие полиэтиленовой трубки заглушкой Луера* (или просто большим пальцем) и включите насос. В течение 2 минут держите пробоотборную линию под установившимся давлением – показание газового счетчика не должно меняться.

Проверка скорости прокачки воздуха: Подсоедините картридж с кварцевой крошкой, покрытой DNPH, к входному патрубку воздуха (как показано на рис. 3.8.3) и включите насос. Измеряйте объем «пробы» в течение 5-10 мин и рассчитайте скорость прокачки в размерности (л/мин). При необходимости подкорректируйте скорость прокачки

* Пробки и заглушки Луера могут быть закуплены (например, см.

<http://www.pmcplastics.com/luercap.htm> или <http://www.medikit.com/luercap.htm>) (прим. ред. русского перевода)

игольчатым клапаном до 2 л/мин или до максимально возможной, но не выше 2 л/мин (иногда сопротивление картриджа делает невозможным достичь 2 л/мин).

3.8.5 Подготовка озонового скруббера

Согните медную трубку (длиной 1 м и внут. диам. 0,46 см) в петлю. На 5-10 минут наполните трубку раствором иодида калия (разбавьте насыщенный раствор KI водой в соотношении 1:1). Слейте раствор из трубки и полностью просушите, пропуская через нее азота.

3.8.6 Процедура пробоотбора

- Пробы должны отбираться по понедельникам и четвергам с 8:00 до 16:00 местного времени.
- Информация о пробе должна быть тщательно занесена в регистрационную форму пробы. Регистрационная форма должна сопровождать пробу как паспорт при пересылке пробы в лабораторию. При пересылке проба находится в стеклянном контейнере. Каждый стеклянный контейнер должен быть отмаркирован (название станции, дата пробоотбора).

Последовательность действий:

1. Запишите следующее в регистрационную форму пробы: номер партии пробоотборного картриджа, номер озонового скруббера, номер пробы, внешняя температура, температура внутри, метод пробоотбора и подпись.
2. Снимите заглушку с озонового скруббера.
3. Вскройте пакет, в котором хранится картридж. Удалите заглушку Луера и крышку; храните их «под рукой» (вам потребуется заглушка и крышка для закрывания картриджа после завершения пробоотбора).
4. Соедините озоновый скруббер, картридж и полиэтиленовую трубку так, как это показано на рис. 3.8.3 (озоновый скруббер должен располагаться перед картриджем по ходу прокачиваемого воздуха). Конец заглушки картриджа должен входить в полиэтиленовую трубку («стык в стык») таким образом, чтобы силиконовая трубка скрепляла входящие в нее трубки, но чтобы не было контакта газа с силиконом.
5. Установите пробоотборное оборудование в рабочее пробоотборное положение.
6. Запишите следующую информацию в регистрационную форму пробы: показание газового счетчика и время начала пробоотбора. Включите пробоотборное оборудование.
7. После 5-10 минут работы отрегулируйте скорость потока воздуха.
8. После завершения пробоотбора закройте картридж заглушкой Луера.
9. Занесите следующую информацию в регистрационную форму пробы: показания газового счетчика и время окончания пробоотбора.
10. Закройте озоновый скруббер концевыми заглушками.

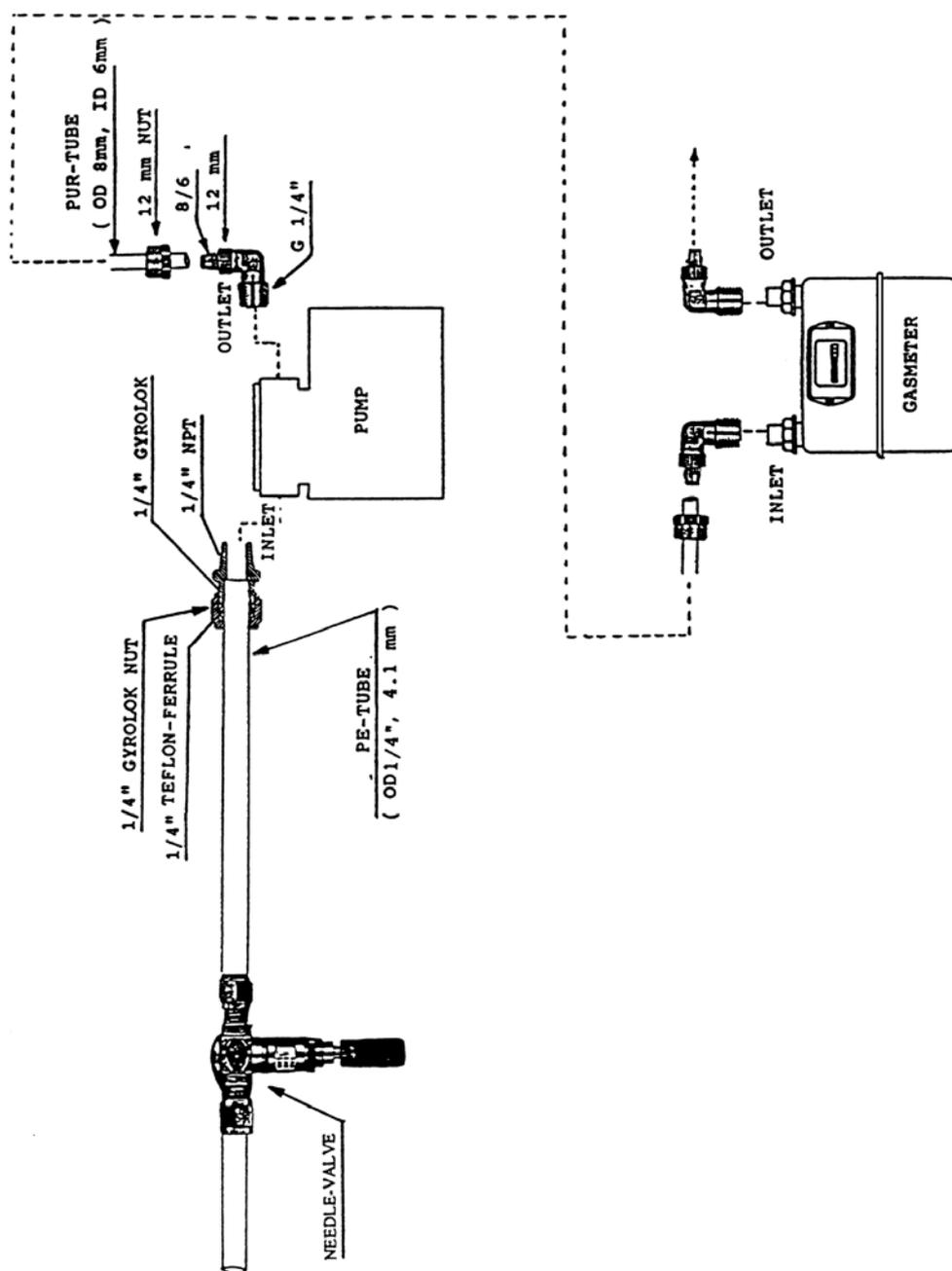


Рис. 3.8.2 Пробоотборное оборудование в сборе

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| 1 – Игольчатый клапан; | 8 – Насос; |
| 2 – Гайка «гиролок»; | 9 – Выход; |
| 3 – Тefлоновая муфта; | 10 – Полиуретановая трубка; |
| 4 – Полиэтиленовая трубка; | 11 – Гайка; |
| 5 – Штуцер «гиролок»; | 12 – Вход; |
| 6 – Наконечник; | 13 – Газовый счетчик; |
| 7 – Вход; | 14 – Выход. |

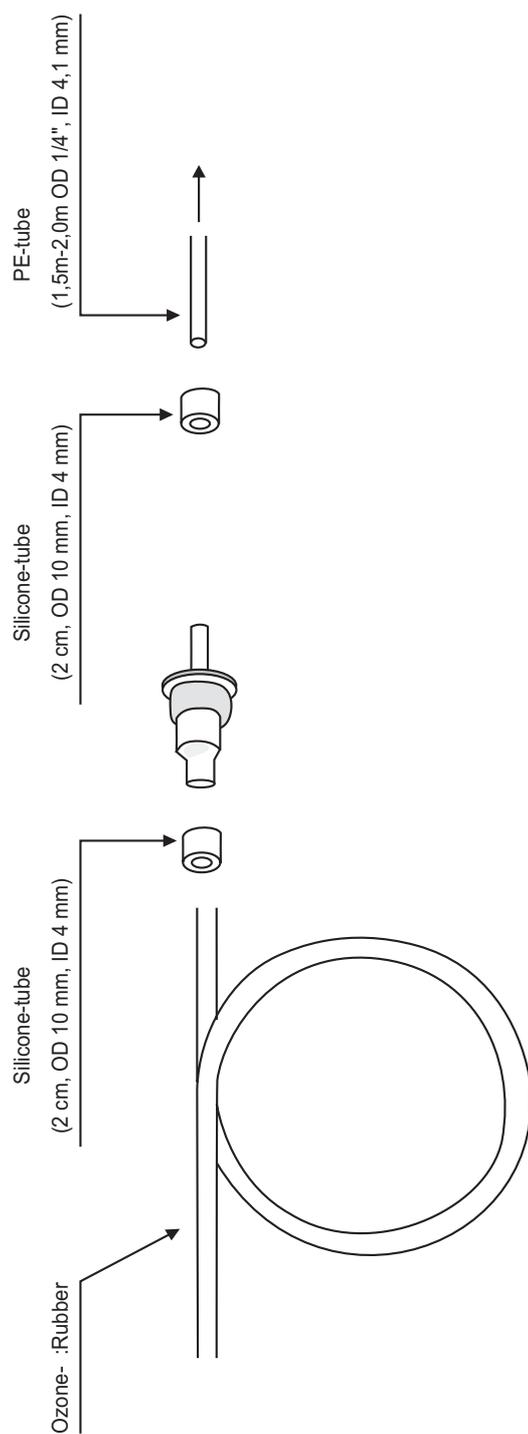


Рис. 3.8.3 Подсоединение картриджа с DNPH-носителем и озонного скруббера с входным полиэтиленовым патрубком насоса.

- | | |
|-------------------------|----------------------------|
| 1 – Озоновый скруббер; | 3 – Силиконовая трубка; |
| 2 – Силиконовая трубка; | 4 – Полиэтиленовая трубка. |

Для того, чтобы избежать смыва пленки иодида калия со стенок скруббера в сырую погоду, на его входе должна быть поставлена защита от водных капель (тефлоновая воронка или верхняя часть тефлоновой бутылки).

3.8.7 Правила пробоотбора

- Набор запасных картриджей должен храниться в плотно закрытых пакетах при температуре 4°C.
- После окончания пробоотбора экспонированные картриджи должны быть как можно скорее демонтированы и запечатаны заглушкой Луера.
- Картриджи помещаются в стеклянные контейнеры с завинчивающимися крышками с тефлоновым уплотнением.
- *Промаркируйте стеклянные контейнеры*, используя идентификатор пробы, написанный на самоклеющейся этикетке. Стеклянные контейнеры помещаются в пластиковые контейнеры и направляются в лабораторию.
- Если экспонированные картриджи приходится хранить на станции несколько дней, они должны быть помещены в темное, прохладное (4°C) место, например, в холодильник. **Никогда не храните картриджи там, где хранятся карбонилы (ацетон и проч.).**

3.8.8 Процедура подготовки бланковой пробы

1. После подготовки оборудования для пробоотбора, откройте пакет с тем же номером партии, что и для реальных проб.
2. Занесите в регистрационную форму пробы следующую информацию: номер партии, к которой принадлежит бланковый картридж, время вскрытия пакета, наименование пробы (в таком же виде, как и реальные пробы), внутренняя температура помещения и подпись. Вместо показания газового счетчика и времени окончания отбора в регистрационной форме пробы должно быть написано слово «БЛАНК».
3. Поместите бланковый картридж рядом с пробоотборным оборудованием в течение пробоотбора. Не снимайте концевые крышки и заглушки.
4. После окончания реального пробоотбора бланковый картридж должен подвергаться тем же процедурам, что и реальная проба. Промаркируйте стеклянный контейнер идентификатором пробы и словом «БЛАНК».
5. Бланковый картридж должен быть отправлен в лабораторию в одном контейнере вместе с реальными пробами. Регистрационные формы проб должны транспортироваться вместе с самими пробами.

3.8.9 Ссылки

Dye, C. and Oehme, M. (1992) Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C₃ carbonyl compounds as 2,4-Dinitrophenylhydrazones: A proposal for improvement. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 15, 5.

Millipore Corp. (1992) Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge; Care and Use Manual.

Milford, USA, Waters Chromatography Publications.

Slemr, J. (1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 672.

3.9 Определение озона

3.9.1 Введение

В последние 20 лет для измерения озона в окружающем воздухе использовались как хемилюминесцентный, так и УФ-абсорбционный методы. После многих лет дискуссий и взаимных сравнений с различными методами мокрой химии для калибровки генераторов озона, используемых для калибровки автоматических мониторов озона, в настоящее время стало общепринятым использовать УФ-фотометрию как основной калибровочный метод. Поскольку было доказано, что метод УФ-абсорбции надежен для полевых измерений, он выбран как рекомендуемый для системы ЕМЕП и описан в данном Руководстве. Описание следует принципам Международной организации по стандартизации (ISO) (ISO 13964:1998).

Общие требования к региональным станциям применимы и к озону. Кроме того, следуют учитывать, что озон является реакционно-способным газом, который поглощается растительностью. Это означает, что измерения озона должны выполняться на достаточном удалении от растительности. Например, сеть мониторинга Канады рекомендует пробоотбор на высоте 3–5 метров над уровнем земли и на расстоянии более 20 м от деревьев.

Детальное описание процедур обслуживания приборов для измерения озона может быть найдено в руководствах по эксплуатации различных коммерчески доступных мониторов.

3.9.2 Область применения

Описываемый метод применим для непрерывного мониторинга озона (O_3) в окружающем воздухе. Метод может быть использован в диапазоне концентраций от 2 мкг/м^3 до 2 мг/м^3 (1-1000 ppb).

3.9.3 Принципы

Проба воздуха непрерывно прокачивается через оптическую поглотительную ячейку. Вдоль ячейки проходит луч монохроматического света с длиной волны 253,7 нм, излучаемого стабилизированной ртутной разрядной лампой низкого давления. Поглощение потока света пробой воздуха является мерой концентрации озона в окружающем воздухе. Чтобы избежать помех от других газов, поглощающих свет на этой же длине волны и из-за нестабильности источника света, применяется каталитический конвертор озона, который селективно удаляет озон из потока воздуха либо через определенные интервалы времени (при этом через измерительную ячейку пропускается воздух то с озоном, то без), либо постоянно с пропуском воздуха через две ячейки – с озоном и без.

Для расчета концентрации озона используется уравнение Ламберта-Бэра, в соответствии с которым соотносятся интенсивности потоков света:

$$I/I_0 = \exp(-acd)$$

где

- I_0 - интенсивность света, измеренная при наличии озона в пробе газа;
- I - интенсивность света, измеренная при отсутствии озона в пробе газа;
- a - коэффициент поглощения озона на длине волны 253,7 нм, равный $1,44 \times 10^{-5}$ м²/мкг;
- c - массовая концентрация озона, мкг/м³;
- d - длина оптического пути, м.

УФ-фотометрия также рекомендуется для процедуры калибровки относительно первичного стандарта. Использование переходных (вторичных) стандартов, включая не УФ методы, в принципе возможно, если они в свою очередь были предварительно прокалиброваны относительно первичного УФ-фотометрического метода.

3.9.4 Реагенты и материалы

Пробоотборная линия

Пробоотборная линия должна быть выполнена из материалов, которые инертны по отношению к озону (например, стекло или фтор-углеродные полимеры), а также должна быть предельно короткой, чтобы свести к минимуму время пребывания воздуха в трубках. При наличии в пробе окружающего воздуха оксида азота он будет реагировать с озоном при прохождении воздуха через пробоотборную линию. Пробоотборная линия или система трубок должна быть чистой и обычно должна заменяться через год эксплуатации. Если предполагается оседание в пробоотборной линии большого количества пыли, она должна очищаться или заменяться более часто.

Фильтр улавливания частиц

Перед поступлением в оптическую кювету проба воздуха должна быть пропущена через фильтр. Фильтр и фильтродержатель должны быть выполнены из материалов, инертных по отношению к озону (фтор-углеродный полимер). Фильтр должен удалять все частицы, способные повлиять на работу анализатора. Он должен заменяться на регулярной основе, в зависимости от концентрации частиц в окружающем воздухе на станции. Это необходимая операция, поскольку слой накопленных на фильтре частиц может вести к поглощению части озона из отбираемой пробы, а также приводить к повышению аэродинамического сопротивления на фильтре.

Обычно используются фильтры с размером пор 5 мкм.

Как правило, новые фильтры требуют некоторого времени для стабилизации показаний прибора. Поэтому данные за первые 5-15 минут после смены фильтра должны быть удалены из записи.

«Нулевой» воздух

«Нулевой» воздух необходим для процедуры калибровки анализатора. Из «нулевого» воздуха должны быть полностью удалены озон, оксиды азота и другие примеси, создающие помехи, наличие которых может быть причиной позитивного или негативного отклонений в показаниях УФ-фотометра. «Нулевой» воздух, подаваемый в

фотометр при измерении величины I_0 , должен быть таким же, как и тот, что используется при получении калибровочных смесей с озоном.

Если используется синтетический воздух, содержание кислорода в нем должно быть в пределах 2% от нормальной атмосферной концентрации.

Детальное описание способа приготовления «нулевого» воздуха из окружающего воздуха приводится в документе EPA (1979a).

3.9.5 Аппаратура

3.9.5.1 УФ-фотометрический анализатор озона в окружающем воздухе

Компоненты типичной системы УФ-фотометрической системы для измерения озона показаны на рис. 3.9.1. Характеристики, которые должен иметь монитор, представлены ниже:

Диапазон	: 0,002–2 мг/м ³
Выходной сигнал	: 0–10V на всю шкалу
Время задержки	: 20 с
Время отклика на повышение	: 15 с
Время отклика на понижение	: 15 с
Время прогрева	: 2 часа
Нестабильность «нуля»	: ± 2 мкг/м ³ за неделю
Нестабильность шкалы расхода	: $< 0,5\%$ за неделю
Воспроизводимость	: ± 2 мкг/м ³
Период работы без контроля	: 7 дней
Скорость подачи пробы	: 1,5–2 л/мин
Температурный режим	: 0–45 °C

Имеется много коммерческих предложений поставки приборов, соответствующих требуемым характеристикам.

Одним из важнейших компонентов прибора является озон-селективный скруббер. Обычно производители приборов указывают среднюю продолжительность работы такого скруббера, однако реальное время его жизни будет зависеть от концентраций других загрязняющих веществ в воздухе на станции мониторинга. Выход из строя скруббера будет снижать реакцию прибора на озон*.

Поскольку величина коэффициента оптического поглощения озоном, приведенная в формуле раздела 3.9.3, зависит от температуры и давления, важно, чтобы прибор имел индикаторы температуры и давления, способные измерять эти параметры в поглотительной ячейке с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ и $\pm 0,1$ кПа, соответственно.

3.9.5.2 Аппаратура для калибровки

Упрощенная схема первичной системы калибровки озона показана на рис. 3.9.2. Она состоит из генератора озона и калибровочного УФ-фотометра.

* Имеется ввиду не мгновенный полный отказ скруббера, а постепенное снижение его эффективности (прим. ред. русского перевода)

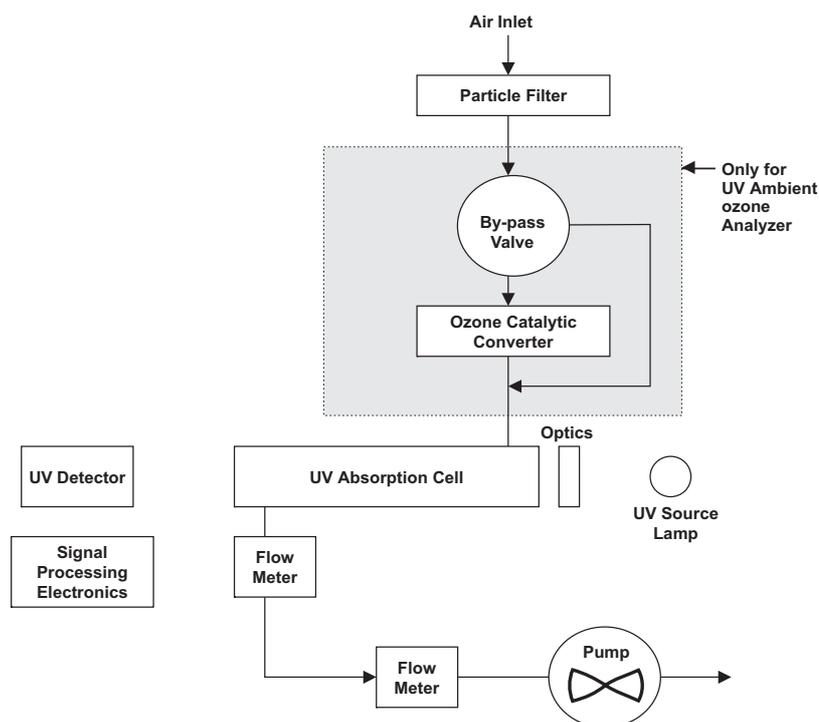


Рис. 3.9.1 УФ-фотометрическая система измерения озона

- | | |
|---|------------------------------|
| 1 – Вход воздуха; | 8 – Оптика; |
| 2 – Фильтр частиц; | 9 – Лампа – источник УФ; |
| 3 – Только для УФ-анализатора O ₃ в воздухе; | 10 – Блок обработки сигнала; |
| 4 – Байпасный клапан; | 11 – Контролер потока; |
| 5 – Каталитический конвертер озона; | 12 – Расходомер; |
| 6 – УФ детектор; | 13 – Насос. |
| 7 – УФ поглотительная ячейка; | |

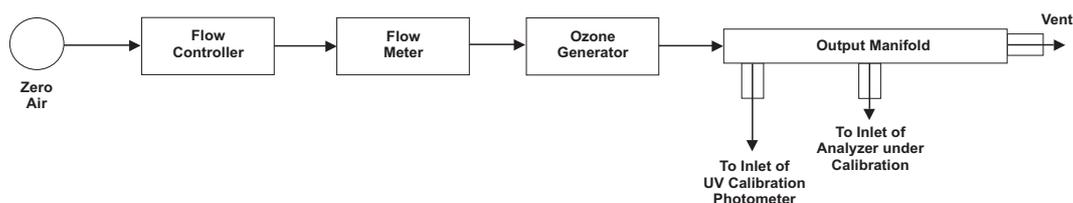


Рис. 3.9.2 Схема первичной системы калибровки озона.

- | | |
|------------------------|---------------------------------------|
| 1 – «Нулевой» воздух; | 5 – Раздаточная гребенка; |
| 2 – Контроллер потока; | 6 – Выход наружу; |
| 3 – Расходомер; | 7 – На вход УФ фотометра-калибратора; |
| 4 – Генератор озона; | 8 – На вход калибруемого озонметра. |

Первичный УФ-фотометрический калибратор

Первичной УФ калибрационный фотометр должен использоваться только для целей калибровки и должен находиться в стабильных лабораторных условиях под тщательным присмотром. Различные части калибрационного фотометра такие же, как показано на рис. 3.9.1, но без каталитического озонного скруббера. Каждая часть схемы должна быть выполнена с особой тщательностью.

Когда в этом разделе используется термин «первичный» калибрационный фотометр, подразумевается, первичный калибратор для данной лаборатории или, например, для данной страны. Желательно, чтобы такие первичные калибрационные фотометры были протестированы относительно УФ-фотометра Национального института стандартов и технологии США (NIST - National Institute of Standards and Technology). Один из путей достижения этого – покупка у NIST специального NIST-УФ-фотометра, который будет периодически проверяться в NIST. Другой вариант состоит в том, что национальный (или лабораторный) первичный калибратор тестируется относительно NIST-УФ-фотометра в какой-нибудь другой стране (например, раз в год). По сведениям КХЦ ЕМЕП три самых новых NIST-УФ-фотометра в Европе имеются по следующим адресам:

Institute of Applied Environmental Research at the University of Stockholm,
Air Pollution Laboratory, Stockholm, Sweden
Phone : + 46 8 674 70 00: Fax : + 46 8 612 08 49

Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), Dübendorf,
Switzerland
Phone : + 41 1 823 55 11: Fax : + 41 1 821 62 44

Czech Hydrometeorological Institute
Prague, Czech Republic
Phone : +42 2 401 6719: Fax : +42 2 401 0800

Генератор озона

Данный прибор генерирует стабильную концентрацию озона, которая измеряется описанным выше калибрационным фотометром. Он должен обеспечивать продуцирование стабильных концентраций озона в заданном диапазоне при требуемой скорости прокачки и в течение всего периода выполнения калибровки. Если недоступен генератор озона, продуцирующий различные концентрации, калибрационная система должна включать в себя средства разбавления продуцируемого озона «нулевым» воздухом, при этом смесительная камера должна устанавливаться до газовой магистрали прибора.

Раздаточная гребенка

Раздаточная гребенка должна быть выполнена из материалов, инертных к озону, таких как стекло или фтор-углеродный полимер. Она должна быть достаточного диаметра и свободно пропускать газ, с тем, чтобы минимизировать перепад давления. Выхлопной патрубок должен быть расположен таким образом, чтобы предотвращать попадание окружающего воздуха внутрь гребенки.

Процедура

Принципы процедур измерения и калибровки представлены в следующих параграфах.

Работа с анализатором озона в окружающем воздухе

Установите прибор в подходящем месте. Температура в помещении, где находится анализатор, должна контролироваться. При измерениях озона на фоновом уровне следует избегать наличия локальных источников оксида азота, поскольку он активно реагирует с озоном. Входное отверстие воздуха должно располагаться как минимум на высоте 2 метров от земли.

Следуйте указаниям производителя для данного анализатора относительно того, как правильно установить различные параметры, включая интенсивность УФ источника, скорость прокачки, активацию электронного компенсатора температуры и давления.

Включите подачу воздуха в прибор и регистрируйте концентрации озона посредством подходящего записывающего устройства.

При длительной работе проверяйте нулевой уровень прибора и значения операционных параметров по меньшей мере раз в неделю. Если в мониторе имеется внутренний источник озона, он может использоваться для проверки размаха шкалы, но обычно он не достаточно стабилен для проведения на его основе калибровки. Рекомендуется делать калибровку по нескольким точкам каждые 3-4 месяца.

3.9.5.3 Калибровка анализатора озона в окружающем воздухе

Принцип

Калибрационная система показана на рис. 3.9.2. Генерируются различные концентрации озона в воздухе и тщательно измеряются с помощью первичного калибрационного УФ-фотометра. Одновременно воздух с этими калибровочными концентрациями озона через общую газовую магистраль подается в калибруемый анализатор озона. Сигнал, регистрируемый калибруемым анализатором, откладывается на графике как функция концентрации озона, измеренной первичным калибрационным УФ-фотометром.

Подобным же образом может быть откалиброван переходной стандартный прибор относительно первичного озонового стандарта, а затем по нему могут калиброваться полевые приборы на станции. Более детально процедура калибровки дана в документе (EPA, 1979a), а также в руководстве по обслуживанию прибора.

Процедура калибровки переходным стандартом

Переходной стандарт должен использоваться в тех случаях, когда на месте измерения недоступен первичный калибровочный фотометр.

Переходной стандарт должен калиброваться относительно первичного УФ-фотометрического стандарта по меньшей мере раз в год, и его точность должна обеспечивать отклонение между двумя ближайшими калибровками в пределах $\pm 5\%$.

Метод калибровки переходным стандартом предполагает использование перевозимого вторичного УФ-фотометра со встроенными генераторами «нулевого» воздуха и озона. Другими приемлемыми методами вторичной калибровки могут являться газо-фазное титрование избытка оксида азота озоном (или наоборот) или лабораторный метод на основе иодида-бромиды калия с нейтральным буфером (KIBR-метод). Детальные описания методов даны в документе (EPA, 1979b).

3.9.6 Сотрудничество с ГСА ВМО по измерениям приземного озона

ВМО разработала план по обеспечению качества данных измерений приземного озона, включая процедуры стандартных действий (WMO GAW No. 97). ГСА ВМО и ЕМЕП стараются гармонизировать, а в идеале и использовать одни и те же процедуры стандартных действий. Кроме того, в перспективе желательно сотрудничество в части аудита и проведения калибровок.

3.9.7 Ссылки

- EPA (1979a) Technical assistance document for the calibration of ambient ozone monitors. Research Triangle Park, N.C., United States Environmental Protection Agency (EPA-600/4-79-057).
- EPA (1979b) Transfer standards for calibration of air monitoring analyzers for ozone. Research Triangle Park, N.C., United States Environmental Protection Agency (EPA-600/4-79-056).
- WMO (1994) Quality assurance project plan for continuous ground based ozone measurements. Prepared by GAW QA/SAC. Geneva (WMO GAW No. 97).

3.10 Пробоотбор тяжелых металлов в осадках

3.10.1 Введение

В рамках Конвенции о дальнем переносе загрязнения воздуха на большие расстояния (LRTAP) 24 июня 1998 года в Аарусе, Дания был подписан Протокол по тяжелым металлам. Он нацелен на три особо опасных металла: кадмий, свинец и ртуть. Страны-участницы Конвенции в соответствии с принятыми обязательствами сократят выбросы этих трех металлов на своих территориях ниже тех уровней, которые относятся к 1990 году (или к альтернативному году в промежутке между 1985 и 1995 годами). Основные источники атмосферных выпадений тяжелых металлов связаны с добычей и выплавкой, а также с различными видами обработки металлов. Кроме того, источником является сжигание угля и других ископаемых топлив. Исторически важным является источник свинца, связанный с его добавками в бензин, однако, международные соглашения привели к существенному снижению остроты данной проблемы.

Начиная с 1999 года, наблюдения за тяжелыми металлами являются частью программы ЕМЕП. Соответственно, необходима гармонизация и стандартизация процедур пробоотбора и анализа на тяжелые металлы. Приведенные ниже рекомендации основаны, главным образом, на предшествующих работах в рамках ЕМЕП (NILU and IVL, 1993) и на выводах семинаров ЕМЕП и ГСА ВМО в Durham, Beekbergen, Москве и Aspenäs (ЕМЕР, 1993; ЕМЕР, 1996b; ЕМЕР, 1997a; ЕМЕР, 1997b), а также двух первых заседаний целевой группы по измерениям и моделированию (ЕМЕР, 2000).

Из-за специфических свойств ртути необходимы отличные от других металлов методики пробоотбора. Вопросам пробоотбора ртути посвящен отдельный раздел 3.12.

3.10.2 Критерии выбора места пробоотбора

Как и для основных компонентов программы, место отбора проб тяжелых металлов не должно подвергаться влиянию ни локальных источников эмиссии, ни эффектов локальной циркуляции, ни локальных застойных зон, которые не могут быть воспроизведены моделями регионального уровня. Место пробоотбора должно отвечать критериям, описанным в разделе 2. Кроме того, должны быть предприняты меры предосторожности, защищающие от действия локальных источников, таких как металлическая пыль от насосов, металлические поверхности, строительные материалы, краски и др.

3.10.3 Процедура пробоотбора

Отбор тяжелых металлов во многом связан с теми же процедурами, что и для главных компонентов в осадках (см. раздел 3.1), но из-за чувствительности к загрязнению необходимы особые меры предосторожности. Обычно концентрации тяжелых металлов в осадках лежат на уровне лишь нескольких нг/мл. Отсюда следует, что важно безукоризненно соблюдать стандартные процедуры.

3.10.3.1 Оборудование

При отборе проб осадков рекомендуется использовать ВО автоматический осадкосборник. При выборе ВО автоматического осадкосборника важно, чтобы модель не содержала в самом коллекторе никаких металлических частей. Все части пробоотборника должны легко отмываться. Все они должны быть выполнены из материалов известного состава. В качестве материала коллектора рекомендуется использовать полиэтилен высокого давления. Среди хорошо зарекомендовавших себя осадкосборников можно выделить два: типа ARS (Eigenbrodt, Germany) и производства MISU (Stockholm University, Sweden). Можно использовать и другие пробоотборники, если доказано, что они обладают такими же или лучшими характеристиками.

Различные конструкции пробоотборников имеют различную эффективность отбора, что может вести к разночтению в результатах расчета мокрых выпадений. Необходимо выполнить параллельные измерения количества осадков, чтобы обнаружить наличие различий. Настоятельно рекомендуется использовать в параллель с пробоотборным оборудованием стандартный метеорологический дождемер. Разница в количестве осадков, отобранных двумя приборами, не должна превышать 10%. Если обнаруживаются систематические ошибки, следует пересмотреть конструкцию пробоотборника. В КХЦ должны направляться оба значения количества осадков, измеренных как пробоотборником, так и стандартным дождемером.

Постоянно открытый коллектор можно использовать в том случае, если доказано, что количественно он эквивалентен рекомендуемому прибору. Постоянно открытый коллектор имеет тенденцию давать слишком высокие концентрации из-за вклада сухих выпадений, но в некоторых районах разницы между двумя типами пробоотборников практически не обнаруживается, например, в странах Скандинавии. Если есть возможность использовать постоянно открытый пробоотборник, рекомендуется, чтобы он имел отдельную воронку и сборный сосуд для облегчения их очистки. Кроме того, воронка должна иметь высокий вертикальный бортик. Некоторые из традиционных постоянно открытых пробоотборников имеют на верху металлическое кольцо. Его следует удалить, если предполагается использовать пробоотборник для тяжелых металлов. Если нужен специальный кольцевой насест для птиц, он должен быть выполнен из полиэтилена.

В специальном полевом эксперименте по сравнению результатов определения тяжелых металлов в осадках (Deuselbach, Germany, 1995) приняло участие большое число различных постоянно открытых пробоотборников (Winkler and Roider, 1997). Было обнаружено, что использование тонких сеточек в ножке воронки вызывает проблемы с потерей влаги, иногда препятствует протеканию воды в сборный сосуд, нарушает герметичность соединения воронки и приемной бутылки. Исходя из этого, рекомендуется избегать сеточек между воронкой и приемным сосудом. Однако, чтобы предотвратить попадание в пробу насекомых, листьев и др., можно использовать сито из поликарбоната с большим размером ячеек. Такое сито должно лежать свободно и не должно быть утопленным в ножку воронки. Таким ситом, например, может служить сетка, поддерживающая фильтр в фильтродержателе блока фильтров.

Для тех мест, где осадки в зимнее время могут периодически выпадать в виде снега, в этот период рекомендуется использовать осадкосборник для дождя, поскольку пробоотборник для снега (цилиндрическое ведро) трудно тщательно отмыть. Тем не менее, там, где характерны обильные снегопады и сильный ветер, все же лучше использовать в зимнее время пробоотборник для снега.

3.10.3.2 Очистка

Концентрации тяжелых металлов в пробах осадков и экстрактов из фильтров чрезвычайно низки – в диапазоне 0,01-10 нг/мл. Это означает исключительную важность того, чтобы все оборудование было очищено для предотвращения загрязнения проб. Бутылки для отбора и пересылки проб должны быть тщательно отмыты после очередного использования. Их следует замочить минимум на сутки в 2% азотной кислоте, а затем многократно (минимум – три) сполоснуть деионизированной водой, высушить, герметично запаковать в два чистых пластиковых мешка и в таком виде хранить до отправки на станцию мониторинга. Вся многократно используемая лабораторная посуда должна подвергаться такой же обработке. Воронки пробоотборников должны промываться в полевых условиях по окончании каждого пробоотбора и каждый месяц должны посылаться в лабораторию для более тщательной очистки.

3.10.3.3 Процедура стандартных действий

Следует со всей тщательностью обращаться с бутылками для проб, с измерительным оборудованием и т.д. для предотвращения их загрязнения. Каждый раз при отборе пробы, при необходимости дотрагиваться до внутренней поверхности воронки или сливного кончика, должны использоваться пластиковые перчатки. Все бутылки с пробами должны находиться в двойных пластиковых мешках во время хранения и пересылки. Наблюдатель на станции должен быть в чистом халате и сам не должен быть источником пыли или другого рода загрязнений.

Для предотвращения загрязнения в лабораторию должны посылаться непосредственно те бутылки, в которые собираются пробы, т.е. не допускается перелив части пробы в маленькую транспортную бутылку, что обычно делается при отборе проб осадков на главные ионы. Немедленно после отсоединения от воронки бутылка с пробой должна быть закрыта завинчивающейся пробкой, а затем послана в лабораторию. Количество отобранных осадков определяется по весу, т.е. бутылка для пробы вместе с пробкой должны быть взвешены до пробоотбора, а затем уже вместе пробой осадков после пробоотбора.

В пробы осадков должен быть добавлен консервант в виде азотной кислоты либо до отбора, либо после (см. пункт 3.10.4). Для предотвращения развития микроводорослей лучше добавлять кислоту перед отбором осадков. Перед отправкой бутылок на станцию, в них следует влить 2 мл концентрированной азотной кислоты. Однако, выбирая стратегию пробоотбора, следует учесть, не повлияет ли возможное испарение азотной кислоты на результаты других измерений на станции.

Некоторые трассерные металлы могут сорбироваться на поверхности воронки. Это означает, что поверхность воронки должна быть омыта точно определенным количеством (200 мл) подкисленной воды (1% азотной кислоты), которая собирается в отдельную бутылку. Эта жидкость анализируется для выявления влияния сорбции. Это особенно важно сделать в самом начале выполнения программы мониторинга на

станции, и, если обнаруживается существенное влияние сорбции, ополаскивание следует включить в постоянную процедуру пробоотбора (см. ниже текст, набранный курсивом).

Процедура стандартных действий включает в себя следующее:

- Возьмите пустую чистую бутылку для сбора осадков и открутите завинчивающуюся пробку.
- Должны использоваться одноразовые пластиковые перчатки. Перчатки необходимо сменить, если нужно дотронуться до внутренней поверхности воронки.
- Отсоедините предшествующую сборную бутылку и закройте ее крышкой.
- Проверьте поверхность воронки на наличие видимого загрязнения, например, насекомых, листьев или иголок растений, органических остатков. Если подобное обнаружено, удалите эту грязь.
- *Ополосните поверхность воронки 200 мл 1% азотной кислоты. Дайте ей стечь в приемную бутылку. Отсоедините бутылку и закрутите пробку.*
- Когда приемная бутылка снята, сполосните воронку дважды деионизированной водой (около 100 мл) и дайте ей стечь.
- Прикрутите к пробоотборнику новую чистую бутылку для сбора осадков.
- Бутылка с осадками (*так же как и бутылка с 200 мл 1% азотной кислоты от споласкивания*) помещается (*помещаются*) в отдельные двойные пластиковые мешки и направляются в лабораторию для анализа.
- **За те периоды, когда не было осадков, пустые бутылки также должны отправляться в лабораторию для очистки.**
- Бутылка с отобранной пробой и закрытая крышкой взвешивается для определения количества отобранных осадков.
- Воронка должна регулярно посылаться в лабораторию для очистки. Рекомендуемая частота такой операции – раз в месяц. В лаборатории воронка промывается 2% азотной кислотой.

Во избежание загрязнения все оборудование на станции должно всегда храниться в пластиковых пакетах и находиться в самом чистом, защищенном от пыли месте. Особенно следует следить за тем, чтобы не было контакта оборудования (и даже близкого нахождения) с поверхностями таких металлов как медь, цинк, алюминий и др., поскольку они легко образуют металлическую пыль.

Описанные выше процедуры пробоотбора подобны как для WO автоматического пробоотборника, так и для постоянно открытого пробоотборника. Однако при использовании постоянно открытого пробоотборника для отбора снега воронка часто переполняется еще до конца пробоотборного периода. Это означает, что наблюдатель должен снять осадкосборник (как воронку, так и осадкосборную бутылку), внести внутрь помещения и закрыть воронку полиэтиленовой крышкой. Крышка должна быть предварительно очищена. Она должна быть на воронке до полного таяния снега. Вместо снятого тут же должен быть установлен другой коллектор, и когда пробоотборный период заканчивается, обе части пробы должны быть объединены путем сливания первой части талой воды во вторую. Перед сливанием проба должна быть тщательно взболтана, чтобы не осталось на дне твердого осадка. Если количество воды слишком большое, обе бутылочки посылаются в лабораторию.

Основным недостатком постоянно открытого пробоотборника является высокая вероятность попадания в воронку различных загрязнений, таких как насекомые, птичий помет и другие подобные предметы. Это становится серьезной проблемой при длительном пробоотборе. Риск загрязнения может быть снижен путем использования двух или трех параллельных пробоотборников. В этом случае определяются явно загрязненные пробы, и они выливаются.

3.10.4 Консервация и фильтрование проб осадков

3.10.4.1 Хранение проб

Пробы осадков должны храниться в темном холодном месте (в холодильнике). Возможно хранение вплоть до шести месяцев, если стабильность пробы проверяется. Это относится и к бланковым пробам, сохраняемым длительное время. Однако, для того, чтобы выявить проблемы с загрязнением на ранней стадии, рекомендуется анализировать пробы как можно скорее после пробоотбора.

После взвешивания отобранной пробы для определения объема нужно добавить азотную кислоту (это может быть сделано и до отбора). В пробу добавляется один миллилитр концентрированной азотной кислоты (чда) в расчете на каждые 100 мл отобранной пробы. Это приводит к предотвращению сорбции металлов на стенках бутылки. Оборудование, используемое в этой процедуре, должно быть тщательно промыто 1% раствором азотной кислоты. Процедура должна выполняться в пластиковых перчатках. Подкисленные пробы должны храниться в осадкосборной бутылке, по меньшей мере, 24 часа до перенесения пробы в промытые кислотой бутылки для хранения. До анализа пробы должны храниться при низкой температуре (4°C).

Как правило, фильтрования проб для предотвращения возможного загрязнения следует избегать, однако, оно может быть необходимым для проб, содержащих слишком много нерастворенного материала, что часто наблюдается в пробах осадков Южной и Центральной Европы. Процедуры фильтрации описаны в разделе 3.10.4.2.

3.10.4.2 Фильтрование осадков

Проведите подкисление пробы в осадкосборной бутылке как это описано в предыдущем разделе. Следует использовать оборудование для вакуумного фильтрования. **Все оборудование, используемое для фильтрования, должно быть тщательно промыто 2% раствором азотной кислоты.** Следует использовать целлюлозо-ацетатный фильтр с размерами пор 0,45 мкм (например, Sartorius, No. 1106-50-N). Если отобрано достаточное количество осадков, профильтруйте 20-50 мл пробы для смачивания фильтра и отбросьте фильтрат. Затем отфильтруйте 100 мл пробы и перенесите в очищенную кислотой бутылку для последующего анализа. Если отобрано менее 120 мл осадков, отфильтруйте 20-50 мл 1% раствора азотной кислоты для смачивания фильтра и отбросьте фильтрат. Затем отфильтруйте пробу и перенесите жидкость в очищенную кислотой бутылку для последующего анализа. Между пробами смените фильтр и сполосните фильтровальную воронку 1% раствором азотной кислоты. Должна быть приготовлена бланковая проба фильтрата для обеспечения контроля над возможным загрязнением в процессе фильтрования.

3.10.5 Полевые бланковые пробы

На станцию посылаются две дополнительные бутылки для проб – одна со 100 мл разбавленной (рН = 3÷4) азотной кислоты (или соляной при отборе на ртуть) и вторая пустая. После того, как выполнены стандартные процедуры снятия пробы и споласкивания воронки, устанавливается пустая бутылка, а кислотой из второй бутылки ополаскивается внутренняя поверхность воронки. Бутылка запечатывается и направляется в лабораторию для анализа. Процедура получения полевых бланковых проб должна выполняться регулярно, по меньшей мере, четыре раза в год. Если

бланковое значение превышает 20% от обычно измеряемых концентраций на данной станции, следует предпринять меры для снижения содержания металла в бланковой пробе (например, сменить или очистить пробоотборное устройство). Среднегодовые значения бланковых величин используются для определения предела обнаружения. Они должны предоставляться в КХЦ.

3.10.6 Измерение влияния сухих выпадений

После определенного периода, например, одну неделю без дождя воронка ополаскивается 100 мл разбавленной ($\text{pH} = 3\div 4$) азотной кислоты (или соляной при отборе на ртуть), и смыв собирается в пустую пробоотборную бутылку. Бутылка снимается и направляется на анализ в лабораторию. Содержание металлов в смыве будет определять важность вклада сухих выпадений. Такой тип полевых бланковых проб должен измеряться регулярно. Он особенно важен при запуске новой станции, затем это должно делаться ежегодно. Такого рода эксперимент особенно важен при рассмотрении вопроса о возможности использования постоянно открытого пробоотборника*.

3.10.7 Обеспечение качества

Низкие концентрации трассерных элементов в окружающем воздухе легко могут стать причиной ошибочных измерений, если не предпринимать строгих мер предосторожности от загрязнения и других источников ошибок. Таким образом, лаборатории, выполняющие анализы трассерных элементов в рамках ЕМЕП, должны выполнять процедуры обеспечения качества, которые разрабатываются для операций по пробоотбору и анализу, как в самой лаборатории, так и на станции. Процедуры обеспечения качества должны, среди прочего, включать в себя следующее.

- **Полевые и аналитические бланковые пробы.** Частое использование полевых и лабораторных бланковых проб важно для выявления слабых мест в пробоотборе, в процедуре обработке проб, в аналитических измерениях. Результаты бланковых проб при необходимости должны также использоваться для корректировки измерений. Пределы обнаружения методов, которые должны быть количественно охарактеризованы, определяются как утроенное стандартное отклонение для бланковых проб.
- **Химические бланковые пробы.** Те химикаты, которые используются в анализе, сами по себе могут быть источниками загрязнения для некоторых элементов и, следовательно, должны пройти проверку.
- **Очистка.** Стеклопосуда и другие материалы, используемые для хранения проб, могут быть одновременно источниками и поглотителями некоторых переходных и тяжелых металлов. Соответственно, особую важность приобретает многократная очистка стеклянного и полиэтиленового лабораторного оборудования с использованием разбавленных растворов азотной кислоты и с последующим споласкиванием деионизированной водой.
- **Перчатки.** Пластиковые перчатки всегда должны использоваться при работе с пробами и пробоотборным оборудованием.

* Данная процедура ни при каких обстоятельствах не может использоваться для количественной оценки интенсивности сухих выпадений (*прим. ред. русского перевода*).

- **Взаимные сравнения аналитических методов и калибровочные материалы.** Меж-лабораторные сравнения должны быть частью измерительной программы для того, чтобы обеспечить с максимальной надежностью сопоставимость данных. В настоящее время доступны сертифицированные сравнительные материалы (Certified Reference Material - CRM) как в виде искусственных осадков, так и твердых проб. Их могут поставлять такие организации как BCR, NIST и IAEA. Кроме того, КХЦ распространяет пробы как искусственных осадков, так и экспонированных фильтров. Если получены сертифицированные сравнительные материалы для элементного состава аэрозольного вещества на фильтрах, им следует отдать предпочтение.
- **Полевые взаимные сравнения.** Полевые сравнения особенно важны на первых этапах выполнения измерительной программы, чтобы предотвратить получение ошибочных данных за длительный период. Например, они важны при решении вопроса о выборе между ВО автоматическим пробоотборником и постоянно открытым пробоотборником. Было показано, что для условий Скандинавии различие между ними мало, но в других районах Европы ситуация может быть совершенно иной.

3.10.8 Ссылки

- EMEP (1993) Proceedings of the First Workshop on emissions and modelling of atmospheric transport of persistent organic pollutants and heavy metals. Durham, N. C., United States, 6-7 May 1993. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 7/93).
- EMEP (1996) Proceedings of the EMEP Workshop on European monitoring, modelling and assessment of heavy metals and persistent organic pollutants. Beckbergen, Netherlands, 3-5 May 1994. Bilthoven (RIVM Report 722401013).
- EMEP (1997a) EMEP-WMO Workshop on strategies for monitoring of regional air pollution in relation to the need within EMEP, GAW and other international bodies. Aspenäs, Sweden, 2-4 June 1997. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 10/97).
- EMEP (1997b) Report and proceedings of the workshop on the assessment of EMEP activities concerning heavy metals and persistent organic pollutants and their further development. Volume I. Moscow, Russian Federation 14-26 September 1996. Geneva (EMEP/MSC-E Report 1/97, WMO/GAW report No 117).
- UN-ECE (2001) Measurements and modelling. (EB.AIR/GE.1/2001/4).
<http://www.unece.org/env/documents/2001/eb/ge1/eb.air.ge.1.2001.4.e.pdf>
- NILU and IVL (1993) EMEP-long term plans, Annex 1: Measurement program for heavy metals. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Note 2/93).
- Winkler, P. and Roider, G. (1997) HELCOM-EMEP-PARCOM-AMAP Field intercomparison of heavy metals in precipitation 1995. Berlin, Umweltbundesamt (Report 104 08 540).
- WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva (WMO No. 8 TP 3).

3.11 Пробоотбор тяжелых металлов в аэрозольных частицах

3.11.1 Введение

Рекомендуемая частота пробоотбора тяжелых металлов в аэрозольных частицах составляет один раз в неделю, при этом рекомендуется отбирать фракцию частиц PM_{10}^* . С точки зрения минимизации затрат возможно эффективным будет объединение измерений PM_{10} , которые тоже являются частью измерительной программы ЕМЕП, с отбором проб тяжелых металлов в аэрозольных частицах. Однако, поскольку измерения PM_{10} должны выполняться с суточной частотой, при анализе на тяжелые металлы экстракты проб должны объединяться в суммарную недельную пробу. Анализ суточных проб должен выполняться при проведении специальных кампаний. Следовательно, важно иметь в виду, что при отборе аэрозольных проб для анализа на тяжелые металлы необходимы особые меры предосторожности для предотвращения загрязнения.

Можно использовать как высокообъемные, так и низкообъемные пробоотборники. Выбор зависит от продолжительности отбора. Для коротких периодов отбора (сутки) обычно необходим высокообъемный пробоотборник. Таким пробоотборником можно за сутки отобрать пробу объемом 1600 м^3 . Для сравнения низкообъемные пробоотборники дают скорость прокачки в диапазоне $1\div 3 \text{ м}^3/\text{мин}$. Метод блока фильтров, используемый для основных составляющих атмосферного аэрозоля, может использоваться и в случае тяжелых металлов при продолжительном (например, недельном) пробоотборе. Следует пояснить, что пробоотборники для частиц, которые в настоящее время называются низкообъемными, классифицируются как среднеобъемные, поскольку скорость прокачки в этом случае существенно выше, чем при пробоотборе путем пропускания воздуха через поглотительные растворы.

Еще одной важной темой является то, частицы каких размеров должны быть отобраны – мелкие частицы ($PM_{2.5}$), сумма мелких и крупных (PM_{10}) или все частицы без ограничения размера. Большинство из высоко- или низко-объемных пробоотборников дают возможность улавливать вещество либо всех аэрозольных частиц, либо отдельную фракцию с определенной границей отсечения. Какой из вариантов предпочтительнее – зависит от цели измерений. Для получения более точных оценок выпадений тяжелых металлов желательно иметь информацию о распределении частиц по размеру. Однако, неоднократные исследования показывают, что массовое распределение по размерам различно для различных металлов. Кроме того, чтобы получить информацию о распределении по размерам необходимо отбирать отдельно $7\div 8$ фракций. Это сопряжено с высокими затратами, поэтому для целей мониторинга считается достаточным отобрать одну фракцию. Частицы с размером менее 10 мкм содержат основную долю тяжелых металлов, переносимых на дальние расстояния, поэтому именно эта фракция рекомендуется для пробоотбора. Распределение частиц по размерам должно определяться лишь на нескольких станциях в Европе.

При отборе частиц для анализа на тяжелые металлы необходимо соблюдать меры предосторожности для предотвращения загрязнения. Все пробоотборное оборудование должно быть тщательно очищено, а вся работа с фильтрами должна выполняться в перчатках.

* Все частицы с аэродинамическим диаметром менее 10 мкм (*прим. ред. русского перевода*)

3.11.2 Пробоотборное оборудование

3.11.2.1 Пробоотборник воздуха

Может быть использован пробоотборник, предназначенный для PM_{10} и описанный в разделе 3.15.

Может, кроме того, использоваться низкообъемный пробоотборник на основе блока последовательных фильтров. Общее описание этого пробоотборного оборудования дано в разделе 3.2 при описании отбора проб на основные компоненты.

3.11.2.2 Фильтры

Общее описание дано в разделе 3.15.3. При отборе проб тяжелых металлов настоятельно рекомендуется использовать либо тефлоновые, либо фильтры из кварцевого волокна. Следует, однако, помнить, что тефлоновые фильтры можно использовать лишь в низкообъемных системах и нельзя в высокообъемных при заданной скорости потока. Стекловолоконные фильтры зачастую дают для некоторых элементов высокие бланковые значения. В качестве материала фильтродержателя рекомендуется тефлон, поскольку он легко отмывается и дает обычно низкие бланковые значения. Кварцевые фильтры имеют то преимущество, что перед употреблением могут быть прокалены при температуре $500^{\circ}C$. Возможно использование целлюлозных фильтров, но сначала нужно убедиться в том, что при их применении можно добиться заданной скорости прокачки.

Все действия с фильтрами должны выполняться в условиях чистого воздуха («чистая» комната или, по крайней мере, чистый бокс). Необходимы пластиковые перчатки и промытая кислотой посуда. Все оборудование должно храниться в двойных пластиковых пакетах в местах, защищенных от пыли. Все, что может быть в контакте с фильтрами еще до их использования, должно, по возможности, быть промыто азотной кислотой, после экспозиции должны храниться в месте, очищенном кислотой.

3.11.3 Процедура пробоотбора

В дополнение к общим требованиям к месту отбора проб, описанным в главе 2, важно указать, чтобы входное отверстие для воздуха было расположено далеко от любых препятствий, которые могут повлиять на ветровой перенос, такие как стены зданий, деревья и т.д. Некоторые из применяемых насосов являются источниками поступления в воздух частиц, содержащих медь. Это означает, что воздух от таких насосов должен по специальной трубе отводиться на расстояние не менее 10 м от точки всасывания в фильтровальную систему.

Процедуры пробоотбора могут несколько отличаться для различных пробоотборных систем. Процедуры стандартных действий при пробоотборе должны, прежде всего, основываться на описании работы конкретного пробоотборного устройства. Порядок действий также зависит от того, требуется ли взвешивание фильтра для определения PM_{10} или нет.

Исключительно важно, чтобы фильтры хранились запечатанными в пластиковые мешки при транспортировке между лабораторией и станцией. При обращении с фильтрами нужно также использовать неметаллический пинцет или покрытый

тефлоном. Никогда не следует прикасаться к фильтру пальцами. После экспозиции в высокообъемном пробоотборнике фильтр требуется сложить вдвое рабочей стороной вовнутрь, поместить в пластиковый пакет и направить в лабораторию для анализа. При отборе низкообъемным пробоотборником в лабораторию отправляется не разобранный фильтродержатель, где он демонтируется.

Полевая регистрационная форма всегда должна пересылаться в отдельном пластиковом пакете на случай протечки проб осадков, которые обычно упаковываются в один контейнер.

3.11.4 Бланковые фильтры

Полевые бланковые пробы должны отбираться регулярно, по крайней мере, раз в квартал. С ними выполняются все операции, как и с обычными фильтрами данной партии, включая химическую обработку и анализ. Если бланковое значение превышает 20% от обычно измеряемых на этой станции концентраций, должны быть предприняты меры для снижения бланкового сигнала (например, сменить или очистить пробоотборное устройство). Среднегодовые значения бланковых величин используются для определения предела обнаружения. Они должны предоставляться в КХЦ.

3.11.5 Экстракция из фильтров

Фильтры высокообъемных пробоотборников должны быть перед экстракцией разрезаны на более мелкие куски. Это может быть сделано путем складывания в 4 или 8 раз и разрезания неметаллическим инструментом. Другая возможность состоит в использовании формы для вырезания доли строго определенного размера, например, 10% площади фильтра. Доля фильтра измельчается на мелкие части и заливается 6-7 мл концентрированной азотной кислоты в экстракционной тefлоновой бомбе. При экстракции частиц с фильтра низкообъемного пробоотборника весь фильтр помещается в экстракционную бомбу и добавляется 1,5 мл концентрированной азотной кислоты.

Бомба выдерживается 6-8 часов при температуре 150-170°C. Бомба охлаждается до комнатной температуры, и раствор переносится в 50 мл мерную кювету. Если анализ должен выполняться методом ICP-MS, в раствор добавляется внутренний стандарт, и объем доводится до метки дистиллированной водой. После этого раствор должен содержать 10% азотной кислоты.

3.11.6 Процедура использования бланковых фильтров

Рекомендуется, чтобы 5% случайным образом выбранных фильтров из каждой новой партии анализировались как лабораторный бланковый фильтр. Назначение таких бланковых фильтров состоит скорее в контроле качества фильтров, а не в оценке лабораторного предела обнаружения. В нормальных условиях бланковые значения должны быть достаточно низкими, чтобы их можно было проигнорировать. Если обнаруживаются высокие бланковые значения, нужно выявить причины и решить проблему, например, путем использования фильтров или химикатов из другой партии или путем проверки всех обычных операций в лаборатории.

3.11.7 Расчет результатов

Для некоторых пробоотборников объемная скорость прокачки дается в кубических футах в минуту. Значения должны быть переведены в кубические метры в час:

$$1 \text{ фут}^3/\text{мин} = 0,02832 \text{ м}^3 * 60 \text{ мин/час} = 1,698 \text{ м}^3/\text{час}.$$

При расчете прокачанного объема берется среднее показание скорости между началом и концом отбора. Общий объем вычисляется как:

Общий объем (м^3) = средняя скорость прокачки ($\text{м}^3/\text{час}$) * время отбора (час)

Концентрация данного элемента в пробе воздуха в размерности $\text{нг}/\text{м}^3$ рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{a \cdot v_{extr} - F_b}{v_{air}}$$

C - концентрация металла ($\text{нг}/\text{м}^3$);

a - концентрация металла в экстракционном растворе ($\text{нг}/\text{мл}$);

v_{extr} - объем экстракционного раствора (мл);

v_{air} - объем прокачанного воздуха при 20°C с коррекцией на высоту станции над уровнем моря (м^3);

F_b - среднее количество металла в полевой бланковой пробе (нг).

3.11.8 Обеспечение качества

См. пункт 3.10.7.

3.12 Пробоотбор ртути в осадках и в воздухе

3.12.1 Введение

В последнее десятилетие появилось достаточное количество методов для надежного пробоотбора и анализа ртути в воздухе и в осадках. В настоящее время мониторинг ртути в этих средах на постоянной основе проводят многие организации в Европе и в Северной Америке. С 1999 года наблюдения за ртутью стали частью программы ЕМЕП, но к настоящему времени лишь несколько станций ЕМЕП проводят мониторинг ртути в атмосфере и в осадках.

Основными антропогенными источниками ртути являются сжигание ископаемых топлив, предприятия по сжиганию отходов и крематории.

Пробоотбор аэрозольной ртути является одним из наиболее трудных шагов в измерениях атмосферной ртути. Это связано, прежде всего, с ошибками, которые могут возникать как при пробоотборе, так и при анализе. В окружающем воздухе аэрозольная доля ртути составляет обычно менее 5%, а остальное представлено

газообразной формой ртути. Это увеличивает риск перераспределения ртути между газом и частицами в процессе пробоотбора. По этой причине отбор и анализ ртути на частицах следует рассматривать как несколько условную процедуру. Присутствие аэрозольной ртути в воздухе в значительной степени влияет на суммарные выпадения ртути из атмосферы, следовательно, разработка методов мониторинга аэрозольной составляющей ртути является исключительно актуальной задачей. Прежде, чем рекомендовать те или иные процедуры, необходимо решить эту задачу.

Мы весьма признательны программе OSPARCOM и John Munthe из организации IVL, предоставившим нам возможность использовать описание их методики пробоотбора и анализа ртути. С небольшими изменениями текст был взят из их отчета (Munthe, 1996; OSPAR, 1997).

3.12.2 Методы пробоотбора для ртути в осадках

3.12.2.1 Конструкция пробоотборника и материалы

Пробы на ртуть отбираются в отдельный, специально для этого предназначенный осадкосборник. В качестве материала воронок и осадкосборных бутылок могут быть использованы боросиликатное стекло и тефлон (как вариант – PFA). Часто предпочитают боросиликатное стекло как более дешевый и доступный материал. Кварцевое стекло тоже можно использовать, но это делается редко из-за его высокой стоимости.

Осадки могут быть отобраны либо с помощью широкогорлых бутылей, либо используя воронки с приемными бутылками. Пробоотборник может быть постоянно открытым или WO автоматическим, который открывается только на время осадков. Для целей мониторинга вполне приемлемыми могут быть постоянно открытые осадкосборники на основе воронок и приемных бутылок (Iverfeldt, 1991a,b; Jensen and Iverfeldt, 1994). WO автоматические пробоотборники используются Национальной программой мониторинга Германии, Национальной программой атмосферных выпадений США (Vermette et al., 1995), а также исследовательскими группами, работающими в районе Великих озер (Landis and Keeler, 1996). WO автоматические пробоотборники имеют то преимущество, что они позволяют избежать влияния сухих выпадений частиц, хотя вклад газообразных и аэрозольных форм ртути в поток мокрых выпадений вне городов и промышленных центров скорее всего не велик (Iverfeldt and Sjöberg, 1992; Iverfeldt and Munthe, 1993).

При продолжительных периодах пробоотбора необходимо предотвратить диффузию в отбираемую пробу осадков, поскольку она может дать вклад в содержание ртути в пробе за счет окисления в водо-растворимые формы. Это легко сделать, используя капиллярную трубку между воронкой и осадкосборной бутылкой. Необходимо также защитить осадкосборную бутылку от света во избежание фотоиндуцированного восстановления ртути в отбираемой пробе осадков.

Пробоотборники должны обеспечивать работу во все сезоны года и во всех климатических условиях. Так, например, должен быть предусмотрен нагреватель для растапливания снега и для предотвращения образования льда в воронке и бутылке в зимнее время. В зависимости от климатических условий может быть полезным охлаждать отбираемую пробу в районах с высокими температурами летом. Площадь воронки и объем бутылки должны меняться от сезона к сезону, чтобы соответствовать используемому периоду пробоотбора.

Конструкция постоянно открытого пробоотборника, используемого для ртути Национальной программой мониторинга Швеции, показана на рис. 3.12.1.

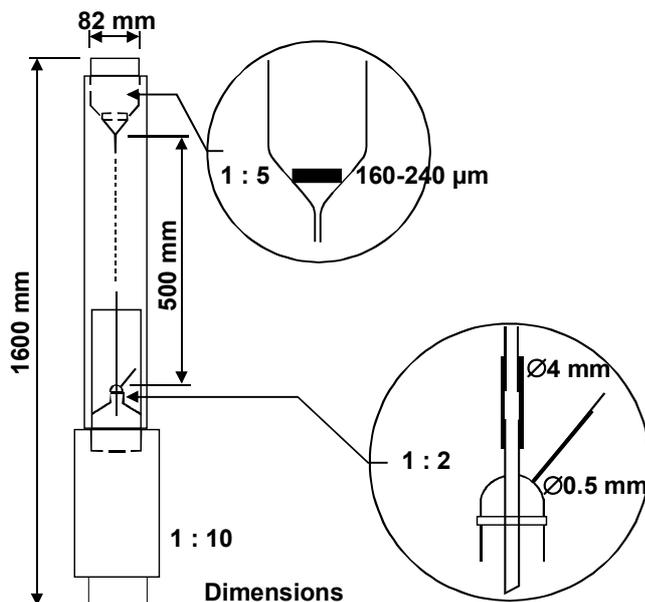


Рис. 3.12.1 Схема постоянно открытого осадкоотборника для анализа осадков на ртуть (IVL, Гетеборг, Швеция). Размеры даны в миллиметрах. Масштаб 1 : 10.

На сети станций мониторинга загрязнения воздуха Федерального Агентства Германии по окружающей среде (Umweltbundesamt) для ртути используются коммерчески доступные WO автоматические осадкоотборники типа ARS 721 (Bieber, 1995). Воронка этого пробоотборника сделана из боросиликатного стекла, тогда как водосборная бутылка – из фтор-полимера PFA. Пробоотборник имеет нагревательную систему с термостатированием.

3.12.2.2 Процедура очистки оборудования из стекла

Все стеклянное оборудование, использованное для пробоотбора и хранения воды должно тщательно отмываться перед последующим использованием. Стеклянная посуда должна быть вымыта в соответствии со следующей процедурой. На всех этапах работы должны использоваться пластиковые перчатки. Посуда должна храниться либо замоченной в большой емкости, либо в двойных пластиковых мешках.

1. Замочите посуду в щелочном детергенте на 24 часа. Тщательно прополощите деионизированной водой.
2. Замочите посуду в растворе HNO_3 (чда) в деионизированной воде (1:3) на 7 дней. Это должно быть сделано в полиэтиленовой емкости под крышкой. Тщательно прополощите посуду деионизированной водой.
3. Замочите посуду в 0,1 М растворе HNO_3 (чда) высокочистой воде (например, Milli-Q*) на 7 дней. Тщательно сполосните деионизированной водой.

* Качество воды обычно определяется ее электропроводностью; свежеприготовленная вода с высокой степенью очистки должна иметь проводимость не более 0,5 мкS/см (прим. ред. русского перевода)

4. Наполните бутылки водой высокой чистоты. Добавьте раствор BrCl из расчета 5 мл на литр. Оставьте минимум на 24 часа.
5. Добавьте 12% раствор $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ из расчета 5 мл на литр. Оставьте на 1 час.
6. Слейте раствор. Сполосните большим количеством деионизированной воды, а затем большим количеством высокочистой воды.
7. Добавьте 2,5 мл 30% HCl (чда) в осадкосборную бутылку пробоотборника (0,5 л из боросиликатного стекла). Все другие бутылки и сосуды должны быть добавлены 30% HCl (чда) из расчета 5 мл на литр. Вся другая стеклянная посуда должна быть высушена на воздухе в чистой зоне.

Если возникло подозрение в загрязнении, бутылки прокаливаются в течение 5 часов при температуре 500°C , а затем промываются в соответствии с описанной выше процедурой, но за исключением первого шага.

Описанная процедура, как правило, достаточна для емкостей, используемых для пробоотбора и анализа осадков на ртуть. Даже для очень малых концентраций бывает достаточно обработки емкостей с использованием BrCl (шаги 4-6).

3.12.2.3 Процедура пробоотбора

Обращение со всем пробоотборным оборудованием и со сменными бутылками для проб требует особой осторожности, чтобы не допустить их загрязнения в процессе пересылки и хранения. Все процедуры должны выполняться только в пластиковых перчатках. Во время пересылки и хранения бутылки должны быть в двойных пластиковых мешках.

Перед отсылкой бутылок на станцию в них должно быть добавлено 5 мл концентрированной HCl в расчете на литр объема. Это означает необходимость особых мер осторожности при обращении с такими бутылками.

Рекомендуется следующая процедура для постоянно открытых пробоотборников конструкции, показанной на рис. 3.13.1. Эта же процедура может быть применена и для других пробоотборных устройств.

1. Принесите к пробоотборнику новую осадкосборную бутылку, пластиковые мешки и ополаскиватель «брызгалку», наполненный водой высокой очистки. Все части, необходимые для смены бутылок, должны быть размещены на пластиковой подстилке (на земле или другой подходящей поверхности).
2. Удалите внешнюю пластиковую трубу.
3. Откройте двойной мешок с новой осадкосборной бутылкой (но держите ее пока в мешке).
4. Аккуратно разберите соединение из притертого стекла между бутылкой и капилляром. Используйте обе руки, одной разъединяя стеклянный разъем, другой придерживая воронку.
5. Удалите пробку из новой осадкосборной бутылки и закройте бутылку, содержащую отобранную пробу осадков. Поместите затем бутылку с пробой в двойной пластиковый мешок.
6. До установки новой бутылки сполосните воронку и капиллярную трубку водой высокой очистки. Если визуально обнаруживаются посторонние предметы (пыль, насекомые и проч.), отсоедините воронку от капилляра и сполосните по отдельности. Если пришлось прикасаться к посуде или к внутренней поверхности

воронки, необходимо сменить пластиковые перчатки. Если визуально обнаруживается грязь на воронке или в капилляре даже после споласкивания, они должны быть заменены на свежeweымытые.

7. Выньте новую осадкосборную бутылку из пластиковых мешков и поместите в пластиковый корпус осадкосборника. Соедините стеклянный разъем и проверьте надежность соединения. Убедитесь в том, что все соединения герметичны в отношении возможных протечек и попадания загрязнения в пробу.
8. Установите внешнюю пластиковую трубу.

Пробы должны храниться в холодном темном месте. Время хранения может быть до 6 месяцев при условии, что проверена долговременная стабильность. Это включает в себя проверку бланковых проб, хранящихся в течение соответствующего периода.

При оценке мокрых выпадений ртути критичной является доступность корректных данных о количестве выпавших осадков. Различные конструкции пробоотборников обладают различной эффективностью сбора осадков, что может вести к несопоставимости результатов при расчете мокрых выпадений ртути, даже если аналитическая часть согласована. При всех подходах необходимы параллельные измерения количества осадков, чтобы выявить нестыковки. Параллельно с отбором проб на ртуть должен использоваться стандартный осадкомер, соответствующий рекомендациям ВМО. Если обнаруживаются систематические ошибки, конструкция пробоотборника должна быть пересмотрена.

3.12.2.4 Контроль качества - обеспечение качества

Для предотвращения загрязнения проб персонал станции должен иметь письменные инструкции. Все рутинные операции с пробами и пробоотборным оборудованием должны выполняться по определенным процедурам. Запасных частей должно быть достаточное количество, чтобы заменять посуду и части оборудования при возникновении подозрений в их загрязненности.

Риск загрязнения при использовании постоянно открытых осадкосборников и при длительных периодах пробоотбора должен находиться под контролем путем параллельного использования двух или трех пробоотборников. Впоследствии загрязненные пробы будут при анализе идентифицированы и уничтожены, а соответствующие данные удалены из записей.

3.12.2.5 Полевые бланковые пробы

Полевые бланковые пробы должны быть получены по меньшей мере четыре раза в год.

На станцию должны быть направлены две дополнительные бутылки для проб, одна содержащая разбавленную HCl (pH от 3 до 4), а другая пустая. После снятия бутылки с очередной пробой должна быть установлена пустая бутылка. Разбавленной HCl должна быть омыта приемная часть осадкосборника. Жидкость должна стечь в приемную бутылку. Бутылка должна быть закупорена, помещена в двойной пластиковый пакет и отправлена в лабораторию для анализа. Содержание ртути в разбавленной HCl должно быть сравнено с содержанием в пробах, которые хранятся в чистых лабораторных условиях. Если бланковые значения превышают 20% от обычно измеряемых концентраций на данной станции, должны быть предприняты меры по снижению бланковых значений, например, путем замены или очистки пробоотборного оборудования.

Среднегодовые бланковые значения используются для оценки предела детектирования и должны сообщаться в КХЦ.

3.12.2.6 Специфические проблемы

В самом начале работ по отбору проб для анализа на ртуть может возникнуть множество проблем, связанных, главным образом, с высокими бланковыми значениями. Для начала должен проводиться еженедельный отбор проб, даже если затем планируется месячный отбор. Таким путем можно будет сократить число безрезультатных пробоотборных периодов.

Наиболее частыми причинами загрязнения проб являются насекомые, птичий помет и другие материалы в пробоотборном сосуде. Это основной недостаток постоянно открытого пробоотборника. В районах с большим числом птиц в округе возможна необходимость установки средств, не дающих птицам возможности садиться на пробоотборник.

Использование в параллель двух или трех пробоотборников позволяет контролировать риск загрязнения при продолжительной экспозиции (одновременное загрязнение двух пробоотборников маловероятно). Загрязненные пробы идентифицируются затем в лаборатории. Отбрасывание ошибочных результатов минимизируют потерю информации.

При высоких температурах может стать необходимым охлаждение осадкосборной бутылки, чтобы предотвратить улетучивание ртути из пробы.

3.12.2.7 Обобщающие замечания

	Рекомендация	Приемлемая альтернатива
Материал	Боросиликатное стекло	Галоген-углеродные полимеры, кварц
Конструкция пробоотборника	Постоянно открытый или WO автоматический пробоотборник с защитой от влияния газообразной ртути и с защитой от света; Нагревание и/или охлаждение осадкосборной бутылки зависит от климатических условий.	Отбор проб каждого дождя с использованием воронок с приемными бутылками либо банок.
Период	От 1 недели до 1 месяца.	
Консервация Проб	При месячной экспозиции добавление 5 мл/л HCl (чда) до пробоотбора.	Добавление 10 мл/л HCl после пробоотбора, если экспозиция менее 2 недель, а пробы при необходимости охлаждаются.
Контроль и обеспечение качества	Полевые бланковые пробы. Письменные инструкции для персонала станции.	

3.12.3 Методы пробоотбора для суммарной газообразной ртути в воздухе

3.12.3.1 Конструкция пробоотборника и процедура очистки

Отбор суммарной газообразной ртути (TGM) из воздуха обычно производится с использованием ловушки из золота и газового счетчика (или расходомера) для определения объема воздуха. В течение последних нескольких лет появились автоматические приборы для отбора и анализа ртути. Автоматический метод использует тот же базовый принцип, что и ручной метод. Оба метода дают сравнимые результаты (Schroeder et al., 1995; Ebinghaus et al., 1999).

Ловушка из золота представляет собой 10-12 см трубку из кварцевого стекла, наполненную золотым адсорбентом. Золотым адсорбентом могут быть либо короткие обрезки (1-2 мм) золотой проволоки диаметром 1 мм в смеси с кварцевой крошкой как носителем, либо стеклянной (кварцевой) крошкой, покрытой тонким слоем золота. Последний вариант дает, как правило, более низкие бланковые значения.

Газообразная ртуть, отобранная с помощью золотой ловушки на станции, переносится в калиброванную золотую ловушку при пропускании газа-носителя со скоростью 30 мл/мин. Таким газом служит свободный от ртути чистый аргон (чистота >99.998%). Метод известен как техника двойной амальгамации. Для пробоотборной и переходной линий используются трубки из тефлона. Соединения стеклянных трубок (т.е. между пробоотборной и аналитической ловушками) делаются силиконовыми трубками. На входе используется фильтр, представляющий собой кварцевую трубочку (длина - 75 мм, внутренний диаметр - 4 мм, внешний – 6 мм) с пробкой из кварцевой ваты длиной 15 мм.

Краткая характеристика оборудования и процедура очистки обобщены ниже:

- материал: стекло, кварц, тефлон;
- нагревательный элемент: например, Perkin Elmer Part No. 102961 с переменным трансформатором;
- процедура очистки для пробоотборной ловушки: термическая десорбция при 500°C в течение 3 минут с продувкой свободным от ртути чистым аргоном при расходе газа 30 мл/мин (последовательно три раза);
- процедура очистки для аналитической ловушки: термическая десорбция при 800°C в течение 25 секунд с продувкой свободным от ртути чистым аргоном при расходе газа 30 мл/мин (последовательно два раза);
- процедура очистки для входного фильтра: термическая десорбция при 1200°C в течение 1,5 минут с продувкой воздухом (30 мл/мин) (последовательно три раза);
- аргон: > 99.998 об. % (производитель: например, Messer Griesheim)
- насос: автоматический для газовых детекторов (Dräger “Quantimeter 1000”). Один ход поршня = $100 \pm 5 \text{ см}^3$.

3.12.3.2 Процедура пробоотбора

Пробоотбор воздуха на суммарную газообразную ртуть представляет собой достаточно простую процедуру. Место проведения наблюдений должно быть выбрано с особой тщательностью, чтобы избежать загрязнения и получения нерепрезентативных результатов. Забор воздуха должен выполняться на высоте более 1,5 м над землей и на таком же расстоянии от других поверхностей (например, стен), чтобы избежать влияния локальных завихрений воздуха. Пробоотборная система состоит из одного защитного фильтра из кварцевой ваты и двух последовательных золотых ловушек.

Метод отбора и измерения проб суммарной газообразной ртути (включая элементарную, органическую и неорганическую) основан на образовании амальгамы ртути с золотом. Суммарная газообразная ртуть захватывается поверхностью золота. При отборе две ловушки соединяются последовательно. При такой комбинации отмечается значительный проскок ртути через первую ловушку и захват существенного количества второй ловушкой.

Время пробоотбора и объем воздуха должны быть достаточными для отбора нужного для анализа количества ртути, но не чрезмерно большими во избежание проскока. Обычно бывает достаточным прокачать 100-1000 литров при скорости прокачки в диапазоне от 0,1 до 0,5 л/мин.

Параметры пробоотборной системы для суммарной газообразной ртути в воздухе задаются следующим:

- Один фильтр (пробка) из кварцевой ваты и две последовательные полевые ловушки.
- Скорость потока воздуха: 0,1-0,5 мл/мин.
- Пробоотборный период: 12-24 часа (для концентраций в области 1-10 нг/м³).

3.12.3.3 Хранение пробы

Полевые ловушки должны сменяться в соответствии с установленной процедурой и с принятием всех мер предосторожности от загрязнения. До и после пробоотбора концы ловушек закрываются пластиковыми пробками. Ловушки хранятся в плотно закрытых стеклянных бутылках. Для предотвращения загрязнения в период хранения в стеклянную банку помещается рыхлый моток тонкой серебряной проволоки весом 1 грамм для связывания газообразной ртути, диффундирующей в сосуд для хранения.

3.12.3.4 Стандартизация объема воздуха

Чтобы привести измеренный объем воздуха пробы к стандартным условиям (0°C и 1 атм или 273,16°K и 1013.25 мбар) его необходимо умножить на поправочные коэффициенты:

$V(\text{станд.}) = V(\text{измер.}) * 273,16 \text{ K}/T(\text{на входе})$ и $V(\text{станд.}) = V(\text{измер.}) * P(\text{на входе}) / 1013.25 \text{ мбар}$.

3.12.3.5 Контроль качества - обеспечение качества

Необходимые действия по контролю качества связаны, главным образом, с надежностью отбора проб золотой ловушкой и аналитического прибора. Через регулярные интервалы времени все золотые ловушки должны калиброваться индивидуально. Наиболее правильно это делать, используя источник газообразной ртути, т.е. термостатированный сосуд, содержащий жидкую ртуть, из которого проба газообразной ртути отбирается шприцем. Не должны использоваться те золотые ловушки, которые обладают низкой восстановительной способностью.

В целом можно сказать, что альтернативные методы пробоотбора ртути отсутствуют. Однако была успешно испытана коммерчески доступная ловушка на основе иодированного углерода при продолжительных (дни) периодах отбора пробы (Bloom *et al.*, 1995).

3.12.3.6 Специфические проблемы

При определенных условиях может иметь место проскок ртути, даже если объем прокачанного воздуха существенно ниже рекомендованных выше величин. Это обычно происходит из-за присутствия в воздухе трассерных составляющих, которые блокируют поверхность золота. Возможными агентами могут являться серусодержащие органические соединения и летучие неорганические вещества, способные образовывать на поверхности золота твердую пленку солей в результате атмосферных реакций (например, $\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). В таких случаях нужно отбирать существенно меньшие объемы (менее 100 литров).

При использовании автоматизированной системы требуется частая перекалибровка. Частота варьирует в соответствии с временным разрешением пробоотбора. Ежедневная перекалибровка является минимумом.

3.12.3.7 Обобщающие замечания

	Рекомендация	Приемлемая альтернатива
Материал	Ловушка на твердом золоте	Ловушка на золотом покрытии
Устройство пробоотборника	1 защитный фильтр из кварцевой ваты и две последовательные золотые ловушки	Тефлоновый фильтр или фильтр из кварцевого волокна и две последовательные золотые ловушки.
Скорость прокачки	От 200 до 500 мл/мин.	
Объем пробы	От 100 до 800 литров.	
Контроль и обеспечение качества	2 последовательные золотые ловушки для проверки проскока ртути.	

3.12.4 Интеркалибровки

Для любой сети мониторинга, где данные получаются разными организациями, требуются регулярные взаимные калибровки. Такого рода калибровки должны включать в себя все этапы измерительной процедуры. Хорошим примером может служить четко организованная взаимная калибровка отбора проб и анализа на тяжелые

металлы, проведенная Агентством по окружающей среде Германии совместно с КХЦ/ЕМЕП, ХЕЛКОМ, ПАРКОМ и АМАП и давшая обнадеживающие результаты (Winkler and Roider, 1997).

Для выпадений ртути подобное взаимное сравнение было выполнено в 1991 году на станции Rörvik в Швеции (Iverfeldt and Sjöberg, 1992). Основной вывод из этого исследования состоял в том, что измеренные величины потоков варьировали в пределах 2-4 раз. Такой разброс данных объяснялся систематическими ошибками методов, использованных рядом участников. Более приемлемые результаты были получены при взаимных сравнениях в 1995 году на станции Mace Head (Ebinghaus et al., 1999), где было получено относительно хорошее согласие между значениями концентраций ртути в воздухе и в осадках, измеренными разными методами.

3.12.5 Возможности закупки оборудования

Ниже представлен перечень оборудования, продемонстрировавшего хорошую работу. Заметим, что на рынке оборудования могут быть и другие примеры прекрасно работающих приборов, однако, прежде чем их использовать, нужно убедиться в их надежности и сопоставимости результатов.

Пробоотборник	Название	Производитель	Материалы
WO автоматический	MDN 1 отборник, модифициро-ванный Aerochem Mmetric отборник, используется US-NADP		Двойная система: (1) воронка из стекла, стеклянный капилляр и осадкосборная бутылка; (2) воронка и бутылка из PE или тефлона
	ARS 721	Eigenbrodt http://www.eigenbrodt.de/	Воронка боросиликатного стекла, бутылка из PFA, подогрев
Постоянно открытый	NSA 181 KD	Eigenbrodt http://www.eigenbrodt.de/	Воронка кварцевого стекла, тефлоновая трубка и бутылки, подогрев и охлаждение
	IVL и WDNR-модифицированный IVL	IVL, P.O.Box 47086 S-402 58 Gothenburg Sweden http://www.ivl.se/	Воронка боросиликатного стекла, стеклянные фильтр, капилляр и бутылка, подогрев и охлаждение
	GKSS	International bureau of GKSS, Germany http://www.gkss.de/	Тефлоновая воронка, бутылка коричневого стекла
Hg-газ отборник	Золотая ловушка	Brooks Rand, US www.brooksrand.com/	
Hg-монитор для Hg-газ	Tekran 2537A	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.terkan.com/	Автоматический, разрешение 5 минут
Автоматическая система анализа воды	P.S. Analytical	P.S. Analytical, Kent, UK, www.psanalytical.com	
	Perkin Elmer	http://instruments.perkinelmer.com/index.asp	
	Tekran 2600	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.terkan.com	

Детекторы	P.S. Analytical	P.S. Analytical, Kent, UK, www.psanalytical.com	CV-AFS
	Tekran 2500	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.terkan.com	CV-AFS

3.12.6 ССЫЛКИ

- Bieber, E. and Althoff, S. (1995) Methods for sampling and analysis of total mercury in precipitation in the air pollution network of the German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt). In: *JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation*. London, OSPAR (Technical Annex 2, 20-23).
- Bloom, N.S., Prestbo, E.M., Hall, B. and Von der Geest, E.J. (1995) Determination of atmospheric mercury by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection. *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 1315-1318.
- Ebinghaus, R., Jennings, S.G., Schroeder, W.H., Berg, T., Donaghy, T., Ferrara, R., Guentzel, J., Kenny, D., Kock, H.H., Kvietkus, K., Landing, W., Mazzolai, B., Mühleck, Munthe, J., Prestbo, E.M., Schneeberger, D., Slemr, F., Sommar, J., Urba, A. Wallschläger, D. and Xiao, Z. (1999) International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.*, 33, 3063-3073.
- Fitzgerald, W.F. and Gill, G.A. (1979) Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas-phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1714-1720.
- Iverfeldt, Å. (1991a) Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 251-265.
- Iverfeldt, Å. (1991b) Mercury in canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 553-542.
- Iverfeldt, Å. and Munthe, J. (1993) In: *Proceedings from the EPA/A&WMA symposium measurement of toxic and related air pollutants*, Durham, NC.
- Iverfeldt, Å. and Sjöberg, K. (1992) Intercomparison of methods for the determination of mercury deposition to convention waters. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL Report B 1082).
- Jensen, A. and Iverfeldt, Å. (1994) Atmospheric bulk deposition of mercury to the southern Baltic sea area. In: *Mercury pollution – Integration and Synthesis*. Watras, C.J., Huckabee, J.W. (Editors), Boca Raton, Lewis Publ., pp. 221-229.
- Landis, M.S. and Keeler, G.J. (1996) A critical evaluation of a wet only precipitation collector designed for network operation for mercury and trace elements. Presented at the Fourth International Conference on mercury as a global pollutant, Hamburg.
- Munthe, J. (1996) Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. Gothenburg (IVL-report L 96/204).
- OSPAR (1997) JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. London.
- Schroeder, W.H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D. and Schaedlion, F. (1995) International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air Soil Pollut.*, 80, 611-620.
- Vermette, S., Lindberg, S. and Bloom, N. (1995) Field tests for a regional mercury deposition network - sampling design and preliminary test results. *Atmos. Environ.*, 29, 1247-1251.
- Winkler, P. and Roeder G. (1997) HELCOM-EMEP-PARCOM-AMAP field intercomparison of methods for the determination of heavy metals in precipitation 1995. Berlin, Umweltbundesamt (Report 104 08 540).

3.13 Отбор проб стойких органических загрязняющих веществ, пестицидов и ПХБ

3.13.1 Принципы

Представленный метод относится к следующим группам загрязняющих веществ:

Хлорорганические пестициды:

- α -, β -, и γ -гексахлоргексан
- гексахлорбензол
- хлорданы (включая кислото-лабильные компоненты)
- ДДТ и метаболиты
- Группа делдрина
- трифлуралин
- α -эндосульфат

Полихлорированные бифенилы,

- ПХБ

Все эти компоненты могут быть обнаружены в пробах воздуха. Пробы отбираются фильтром аэрозольных частиц и последующим за ним поглотителем из полиуретановой пены (PUF). Аэрозольный фильтр и поглотитель PUF экстрагируются по отдельности смесью гексана и диэтилового эфира в соотношении 9:1 в сокслете.

Экстракты концентрируются и очищаются адсорбционной хроматографией на силикагеле. После концентрирования до нужного объема и добавления стандарта извлечения* компоненты разделяются и определяются количественно на хроматомасспектрометре (см. химический анализ в разделе 4.19).

3.13.2 Оборудование для отбора воздуха

Кроме перечисленного ниже, можно использовать материалы и оборудование подобных или лучших характеристик от других производителей.

- Алюминиевая фольга
- Стекловолоконный фильтр типа А/Е 142 мм диаметром, Gelman no. 61635
- Одноразовые перчатки из полиэтилена
- Пинцет
- Пластиковые мешки с застежкой
- Поглотители из полиуретановой пены (PUF), 11 см в диаметре и 5 см высотой, с плотностью 25 кг/м³, производства Ekornes industries
- Воздухозаборник с использованием PUF.

Пробоотборник с PUF конструкции Норвежского института исследований воздуха (NILU) состоит из стеклянного цилиндра (внут. диаметр 10 см) с фильтродержателем на одном конце. Другой конец через переходник и трубку соединен с вакуумным

* Стандарт извлечения добавляется для определения того, какая доля пробы в действительности измерена (см. главу 4) (Прим. ред. русского перевода).

насосом Siemens ELMO 2BH5. Схема отбора проб воздуха с помощью PUF показана на рис. 3.13.1.

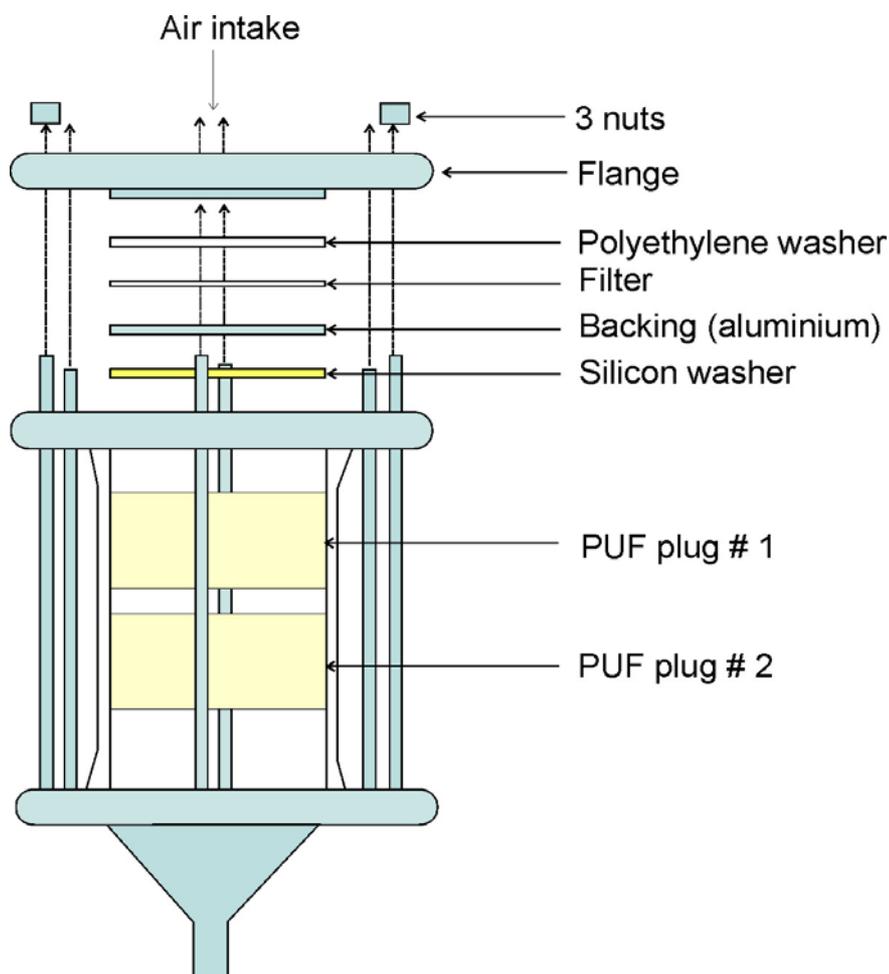


Рис. 3.13.1. Пробоотборник с поглотителями PUF.

- | | |
|-------------------------------|--------------------------|
| 1 – ввод воздуха; | 6 – прокладка (алюминий) |
| 2 – три гайки; | 7 – силиконовая шайба; |
| 3 – фланец; | 8 – поглотитель PUF № 1; |
| 4 – полиэтиленовая прокладка; | 9 – поглотитель PUF № 2; |
| 5 – фильтр; | |

3.13.3 Процедура пробоотбора

Установка неэкспонированного аэрозольного фильтра и PUF-поглотителей в начале пробоотбора:

- Наденьте одноразовые перчатки.
- Вставьте PUF-поглотитель № 2.
- Вставьте PUF-поглотитель № 1. Убедитесь, что PUF-поглотители не искривлены и имеют равномерный контакт со стеклянной стенкой пробоотборника.
- Установите силиконовую шайбу.
- Установите прокладку, используя пинцет.
- Установите аэрозольный фильтр, используя пинцет.
- Установите полиэтиленовую прокладку.
- Смонтируйте фланец и затяните три гайки.

- Включите насос.
- Подберите заданное значение скорости расхода воздуха с помощью отводного воздушного вентиля. Учтите, что расход воздуха значительно снижается в течение первых 30 минут (примерно) пока не установится температурный режим насоса и система не стабилизируется. После стабилизации скорость потока должна быть подкорректирована до нужного значения.
- Запишите дату, время, скорость прокачки и перепад давления в рабочий журнал.

Остановка пробоотбора, снятие экспонированных поглотителей PUF и фильтра:

- Запишите дату, время, скорость прокачки и перепад давления в рабочий журнал.
- Остановите насос.
- Открутите три гайки и удалите фланец.
- Удалите полиэтиленовую прокладку, используя пинцет.
- Извлеките фильтр; сложите экспонированный фильтр вдвое экспонированной (лицевой) стороной вовнутрь; заверните фильтр в алюминиевую фольгу.
- Удалите прокладку, используя пинцет.
- Удалите силиконовую шайбу.
- Наденьте одноразовые перчатки, извлеките поглотитель PUF № 1 и заверните его в алюминиевую фольгу; пометьте на фольге «№ 1».
- Извлеките поглотитель PUF № 2 и заверните его в алюминиевую фольгу; пометьте на фольге «№ 2».
- Фильтр и поглотители PUF поместите в пластиковые пакеты с застежкой.

Пожалуйста, имейте в виду: любые операции с поглотителем PUF должны выполняться в одноразовых перчатках. Как только пробоотбор закончен, экспонированные поглотители и фильтры должны быть помещены в морозильную камеру холодильника.

3.13.4 Взвешивание фильтров

Если требуется определить вес частиц, отобранных на фильтр, фильтр должен быть взвешен до и после пробоотбора. В этом случае фильтр должен быть выдержан перед взвешиванием 24 часа в комнате, где температура и влажность сохраняются постоянными. Алюминиевая фольга, где хранится фильтр, должна быть развернута. Фольга может служить подложкой фильтра при взвешивании. После взвешивания фильтр вновь должен быть завернут в ту же фольгу. Если измеряются летучие вещества, такие как ГХЦГ и ПХБ, фильтр должен взвешиваться после строго определенного периода (например, 30 мин или час) выдерживания в комнате с контролируемыми условиями.

3.13.5 Экстрагирование проб

После экспонирования стекловолоконный фильтр, содержащий аэрозольную фракцию пробы, помещается в экстрактор-соклет объемом 100мл. В нижнюю колбу наливается 250-300 мл смеси диэтилового эфира (10%) и гексана (90%). Туда же вносится внутренний стандарт. Фильтр экстрагируется 6-8 часов.

Поглотители PUF помещаются в экстрактор-соклет объемом 250 мл. Экстрактор смонтирован на колбе, содержащей экстракт частиц фильтра. Дополнительная экстракция продолжается 6-8 часов.

Фильтр и поглотители могут также экстрагироваться независимо с тем, чтобы оценить распределение между газовой и аэрозольной фракциями. В таком случае внутренний стандарт добавляется в оба экстрактора.

Чтобы удалить воду перед дальнейшей обработкой пробы, в экстракт добавляется Na_2SO_4 . Если предполагается, что пробы «влажные», они сначала должны экстрагироваться 3 часа ацетоном, а затем проводиться экстракция смесью диэтилового эфира и гексана. Эти экстракты должны быть объединены, высушены с помощью Na_2SO_4 , и объем должен быть доведен до 0,5 мл. Количество добавляемого внутреннего стандарта зависит от ожидаемых концентраций в пробе.

В экстракт перед выпариванием до 0,5 мл нужно добавить 20 мкл нонана (в качестве удерживающего растворителя). Выпаривание производится на ротационном испарителе TurboVar 500 при использовании режимов скорости «А» или «В» и при температуре воды 35°C. Теперь проба готова к очистке (см. пункт 4.19.7).

3.13.6 Очистка оборудования

3.13.6.1 Очистка пробоотборника

Пробоотборник разбирается, стеклянные и металлические части, прокладки моются с помощью лабораторного детергента (RBS 25), разбавленного в теплой воде. Все части кроме прокладок тщательно споласкиваются теплой водой, затем дистиллированной водой и, наконец, ацетоном. Прокладки тщательно споласкиваются теплой водой и дистиллированной водой, **но не ацетоном**.

3.13.6.2 Очистка полиуретановых поглотителей

8 новых поглотителей помещаются в экстрактор-соклет на 2000 мл и экстрагируются толуолом 24 часа, ацетоном 8 часов и вновь толуолом 8 часов. Поглотители, которые ранее уже экстрагировались после пробоотбора, очищаются в соклете экстракцией ацетоном (8 часов) и толуолом (8 часов). После экстракции основная часть растворителя удаляется из поглотителей отжиманием руками в перчатках, устойчивых к растворителю. Поглотители помещаются в эксикатор, установленный в сушильном шкафу, и высушиваются при 60°C под вакуумом (100–200 мм Hg ст.). После сушки поглотители заворачиваются индивидуально в алюминиевую фольгу. Комплект из двух поглотителей и стекловолоконного фильтра (о фильтре см. ниже) хранятся в пластиковом пакете с застежкой. Время хранения не должно превышать 6 месяцев. Дата окончания срока хранения записывается на этикетке пластикового пакета, а номер партии записывается в лабораторный рабочий журнал. В каждый пластиковый пакет кладется регистрационная форма пробоотбора.

Для экономии расходных материалов толуол, использованный на третьем этапе очистки новых поглотителей, может в дальнейшем быть использован на первом этапе очистки.

Стекловолоконные фильтры нагреваются до 450°C и выдерживаются в печи 8 часов. После остывания каждый отдельно заворачивается в алюминиевую фольгу. Время хранения не должно превышать 6 месяцев.

3.13.6.3 Очистка стеклянного оборудования

Все стеклянное оборудование, используемое для пробоотбора и/или анализа воздуха, воды, атмосферных выпадений, седиментов, биологических проб, должно быть помечено цветовым кодом, чтобы отличить от оборудования, используемого для высококонцентрированных проб. После использования стеклянное оборудование помещается в 2,5% водный раствор лабораторного детергента RBS на 16 часов. После этого оборудование прополаскивается 10 раз теплой водопроводной водой и дважды деионизированной водой. На последнем этапе оборудование высушивается и прокаливается в печи 6 часов при 450°C. Перед использованием все стеклянное оборудование споласкивается н-гексаном.

3.13.6.4 Очистка прочего оборудования

Пинцеты, использованные при работе с фильтрами и PUF-поглотителями, тщательно промываются н-гексаном.

3.14 Пробоотбор ПАУ в воздухе

3.14.1 Принципы

Отбор проб производится с использованием высокообъемного пробоотборника. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), связанные с аэрозольными частицами, отбираются на стекловолоконные фильтры. Более летучие ПАУ отбираются поглотителями из полиуретановой пены (PUF), размещенными за фильтром. После пробоотбора фильтр и поглотители экстрагируются в сокслете циклогексаном. Перед измерением на газовом хроматографе в сочетании с масс-спектрометром (GC/MS) предварительно сконцентрированные экстракты очищаются с использованием экстракции «жидкость-жидкость» и жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC).

3.14.2 Пробоотборное оборудование и инструменты

Пробоотборник: NILU's PUF-High-volume sampler (see 3.13.2)

Насос: Siemens ELMO-vacuum pump 2BH5

Стекловолоконные фильтры: Type A/E, 142 mm, Gelman no. 61635 (cleaned)

Поглотители PUF: 11 x 5 cm (diam. x h), density 25 kg/m³, white type (cleaned)

PUF может быть заменен на XAD-2.

Алюминиевая фольга

Пластиковые перчатки

Пинцеты

Полистироновый дивинилбензол со-полимер XAD-2, размер гранул 0,3-0,85 мм

Можно использовать изделия других производителей с подобным или лучшим качеством. Для пробоотбора можно также использовать Sierra, Anderson или подобные высокообъемные фильтры.

3.14.3 Очистка оборудования

3.14.3.1 Очистка стеклянного оборудования

Перед использованием все стеклянное оборудование должно быть очищено. Поместите оборудование в 2,5% водный раствор RBS на 16 часов. Промойте под струей горячей водопроводной воды, а затем деионизированной водой. Оставьте сушиться на чистой поверхности.

3.14.3.2 Очистка стекловолоконных фильтров

Положите примерно 50 фильтров (Gelman-Type A/E, 142 mm) на алюминиевую фольгу и прокалите в течение 8 часов при 450°C. После охлаждения до комнатной температуры заверните каждый фильтр в алюминиевую фольгу.

3.14.3.3 Экстракция проницаемых кювет^{*}

Проэкстрагируйте проницаемые кюветы в течение 8 часов (1 рабочий день) циклогексаном в 600-мл сокслете. Просушите в эксикаторе, подключенном к вакуумному насосу (производительность 2,4 м³/час, и 80 кПа) при 100°C. Соедините выходной патрубок насоса с охладителем для конденсации растворителя. Заверните сухую кювету в алюминиевую фольгу.

3.14.3.4 Очистка пробоотборника

Разберите пробоотборник. Промойте прокладки, стеклянные и металлические части раствором теплого детергента в воде (2.5% RBS 25). Все части (кроме прокладок) промойте теплой водопроводной водой, затем дистиллированной водой, а затем ацетоном. Промойте прокладки теплой водопроводной водой, затем дистиллированной водой, **но не ацетоном**.

3.14.3.5 Очистка PUF-поглотителей

Толуол

Проведите очистку нового PUF-поглотителя толуолом (Merck no. 8389) в 2000-мл сокслете. В экстрактор можно поместить одновременно до 8 поглотителей. Используйте круглодонную колбу на 3000 мл и заполняйте экстрактор толуолом до тех пор, пока не начнется перелив в нижнюю колбу. Добавьте примерно 500 мл толуола, установите проницаемую крышку и холодильник. Включите нагреватель и пустите охлаждающую воду. Экстрагируйте поглотители в течение 24 часов.

Ацетон, циклогексан

Отожмите толуол из поглотителей (руки в перчатках, устойчивых к растворителю!) и перенесите поглотители в другой сокслет объемом 2000 мл. Ацетон добавляется по процедуре для толуола (см. выше), и поглотители экстрагируются 8 часов.

Наконец, проэкстрагируйте циклогексаном в новом экстракторе в течение 8 часов.

Внимание! Использованные поглотители (которые ранее прошли через всю процедуру очистки, включая толуол) можно чистить следующим образом:

* Проницаемые экстракционные кюветы (thimbles) могут быть закуплены, например, в фирме Whatman Schleicher & Schuell (<http://www.schleicher-schuell.com>).

- 1) Экстракция в сокслете ацетоном (8 часов);
- 2) Экстракция в сокслете циклогексаном (8 часов).

Сушка

После окончательной экстракции отожмите циклогексан из поглотителей. Поместите поглотители в эксикатор. Разместите эксикатор в сушильном шкафу при 60°C и подсоедините его к вакуумному насосу. Просушите поглотители в течение 16 часов, после чего каждый отдельно заверните в алюминиевую фольгу. Храните комплекты из пары поглотителей и фильтра в пластиковых пакетах с застежкой.

3.14.3.6 Очистка XAD-2

Заполните проницаемую кювету поглотителем XAD-2 и поместите ее в сокслет. Экстрагируйте по 8 часов следующими растворителями: метанол, ацетонитрил и диэтиловый эфир. Влажный поглотитель поместите на алюминиевой фольге под вытяжной колпак до высушивания. Просушите его дополнительно в сушильном шкафу при 35°C в течение ночи.

3.14.4 Пробоотбор

Высокообъемный пробоотборник конструкции NILU состоит из стеклянного цилиндра диаметром 10 см с фильтродержателем на одном из концов. Другой конец шлангом связан с вакуумным насосом фирмы Siemens. Перед началом пробоотбора важно убедиться в том, чтобы поглотители плотно прилегали к стеклу без образования сквозных каналов.

Описание самой процедуры пробоотбора с использованием PUF–пробоотборника конструкции NILU дано в разделе 3.13.3.

Все подготовленные к отбору и проэкспонированные пробы до экстракции должны храниться в морозильной камере.

Для самых летучих ПАУ, особенно для бициклических соединений, может иметь место обратный вынос в газовую фазу при высоких температурах воздуха и/или при длительном пробоотборе. Для бициклических ПАУ при продолжительности отбора более 6 часов и температуре выше 20°C обратный вынос будет существенным, и такие данные не должны рассматриваться как надежные.

Для пробоотбора вместо PUF можно использовать XAD-2.

3.14.5 Взвешивание фильтров

Если есть необходимость определить массу отобранных частиц в пробе, фильтр должен быть взвешен до и после пробоотбора. Перед взвешиванием фильтр необходимо в течение суток выдержать при постоянной температуре и влажности.

3.14.6 Экстракция

Сложите фильтр вдвое и отрежьте внешний ободок ножницами, вымытыми в циклогексане. Поместите фильтр в проницаемую кювету (28 x 80 мм), а кювету - в сокслет-экстрактор объемом 60 мл. Прямо на фильтр нанесите внутренний стандарт,

используя шприцы или микропипетки на 10, 20, 50 или 100 мкл. Для экстракции фильтра используйте 100 мл циклогексана в круглодонной колбе на 250 мл.

Поместите два PUF-поглотителя в экстрактор на 500 мл, добавьте внутренний стандарт, экстрагируйте циклогексаном (500 мл) и используйте круглодонную колбу на 1000 мл. Продолжительность экстракции фильтра и поглотителей 8 часов (1 рабочий день).

Если необходимо определить только общее содержание ПАУ, полное количество внутреннего стандарта вносится на фильтр. Для экстракции используйте 500 мл циклогексана и круглодонную колбу на 1000 мл. После экстракции фильтра удалите экстрактор на 60 мл, заменив другим на 500 мл, содержащим поглотители. Продолжайте экстракцию без добавления внутреннего стандарта.

После экстракции перенесите растворитель из экстрактора в колбу.

Если фильтр и поглотители необходимо анализировать отдельно, экстракты должны очищаться отдельно. Перед очисткой экстракт предварительно концентрируется.

Экстракция ХАД-2 проводится с использованием циклогексана в сокслете в течение 8 часов. Поглотитель ХАД-2 переносится в пронизаемую кювету подходящего размера, и перед экстракцией добавляется внутренний стандарт.

3.14.7 Предварительное концентрирование

Обычно предварительное концентрирование проводится с использованием ротационного испарителя TurboVar. Система предусматривает автоматическую остановку процесса при достижении объема 0,5 мл. В случае ручного контроля предварительное концентрирование прекращается при достижении объема в 4 мл.

3.15 Измерение аэрозольных частиц PM₁₀

3.15.1 Введение

Семинар ЕМЕП в Интерлакене в 1999 году (ЕМЕР, 2000) сформулировал ряд рекомендаций по измерениям вещества частиц, а первое заседание Целевой группы по Мониторингу и Моделированию (TFMM) (Вена, октябрь 2000) развило эту тему далее, предложив программу измерений. Заседание подчеркнуло необходимость измерений с точки зрения действующего законодательства Европейского Союза. Представленные ниже руководящие указания были приняты третьим заседанием TFMM в Женеве в 2002 году.

Для оценки дальнего атмосферного переноса аэрозольных частиц в Европе требуется большое число измерений в рамках ЕМЕП. Это включает измерения массы частиц, желательно определенной в соответствии с документом EN 12341 (CEN, 1998) с использованием базового метода, определенного директивой ЕС 1999/30/ЕС. Кроме того, крайне желательна информация по химическому составу материала частиц. Соответственно, рекомендуются методы, дающие дополнительные преимущества в определении химического состава проб. Период пробоотбора должен составлять 24 часа при ежедневном отборе, как и для других параметров наблюдений.

3.15.2 Пробоотборное оборудование

Были проведены многочисленные тестирования и сравнения различных методов для определения массы аэрозольных частиц (WHO, 1999; Guidance Document, 2001). Поскольку различные методы могут приводить к систематическим различиям в результатах, необходима соответствующая стандартизация, как это определено Европейским Союзом и Европейской Организацией Стандартов.

Документ EN 12341 определяет три базовых метода для измерения PM_{10} . Два из них на основе высоко- и низко-объемных пробоотборников могут использоваться на сети ЕМЕП с получением суточных проб для взвешивания и последующего химического анализа. Документ EN 12341 также дает детальные инструкции относительно сравнений с базовыми методами измерений PM_{10} , которые могут потребоваться для демонстрации применимости альтернативных пробоотборников. Эти требования особенно важны для тех станций, где поднятая пыль и крупные частицы составляют основную долю вещества аэрозольных частиц. Однако, на многих станциях ЕМЕП частицы с размером < 2.5 мкм определяют основную часть общей аэрозольной массы.

Могут быть использованы методы прямой непрерывной регистрации, но лишь в том случае, если доказано их соответствие методам, основанным на гравиметрии. Они должны пройти процедуру сравнения в соответствии со стандартом CEN, желательно на станции ЕМЕП и в течение всех сезонов. Лишь только после этого их можно использовать, возможно, с применением корректирующих коэффициентов. Имеются, кроме того, приборы, выполняющие как гравиметрические, так и непрерывные измерения. Они также могут применяться, если обеспечено их соответствие стандартным методам. Мониторинг с использованием нагреваемых фильтров или воздуха на входе дают заниженные оценки из-за удаления воды из аэрозольных частиц, а также испарения нитрата аммония и легколетучих органических соединений. Это вызывает значительную потерю веса, зависящую от сезона и месторасположения станции. Эту проблему трудно обойти и при применении стандартных гравиметрических приборов, где также имеют место потери нитрата аммония и легколетучих органических соединений в процессе пробоотбора, а также и затем, когда фильтры выдерживаются при постоянных значениях относительной влажности и температуры. Тем не менее, для минимизации артефактов, связанных с испарением, рекомендуется использовать инструменты без нагревания входящего воздуха и/или фильтра.

Примером прибора, соответствующего стандарту CEN (1998) для измерений PM_{10} , может служить высокообъемный пробоотборник Sierra–Andersen/GMW модель 1200, изображенный на рис. 3.15.1.

3.15.2.1 Входное отверстие импактора

Без впускного устройства (верхнего колпака) высокообъемного пробоотборника верхняя граница распределения частиц по размеру лежит между 50 и 100 мкм. Такие частицы определяются как «суммарное аэрозольное вещество» (TSP). Впускное устройство дает возможность отбирать частицы определенного размера (PM_{10}). На практике это устройство выполняет функцию импактора с 50%-ой отсечкой частиц с аэродинамическим диаметром 10 мкм. Когда окружающий воздух втягивается во входное отверстие, ускорительные сопла отделяют частицы более 10 мкм, которые, двигаясь по инерции, сталкиваются с прокладкой, смазанной маслом. Воздух,

содержащий фракцию частиц PM_{10} , направляется в фильтродержатель. Критическим параметром для установки границы отсечки частиц с аэродинамическим диаметром более 10 мкм является объемная скорость прокачки. Для размеров стандартного импактора, соответствующего критериям стандарта CEN (EN 12341:1998) для высокообъемного пробоотборника требуется постоянная скорость прокачки $68 \text{ м}^3/\text{час}$ (1133 л/мин), а для низкообъемного – $2,3 \text{ м}^3/\text{час}$ (38 л/мин).

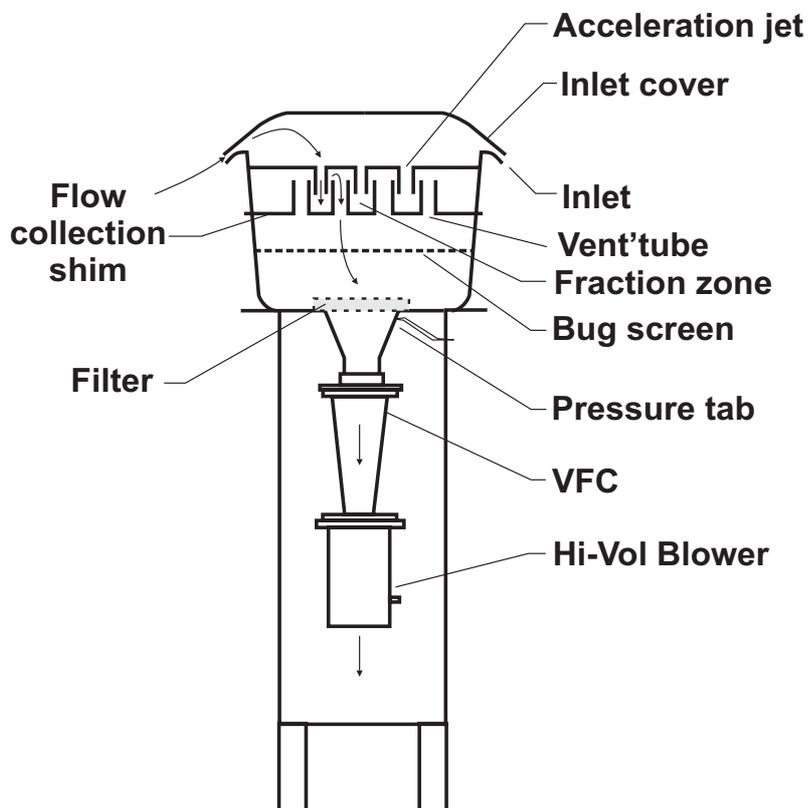


Рис. 3.15.1. Схематическая диаграмма пробоотборника Sierra-Andersen/GMW модель 12000, снабженного контролером объемной скорости прокачки.

- | | |
|---------------------------------|--|
| 1 – струйный ускоритель; | 7 – патрубок измерителя давления; |
| 2 – крышка входного блока; | 8 – контроллер объемной скорости прокачки; |
| 3 – входное отверстие; | 9 – высокообъемный насос; |
| 4 – трубка отвода из импактора; | 10 – поток воздуха; |
| 5 – зона фракционирования; | 11 – подложка сбора крупных частиц; |
| 6 – экран защиты от насекомых; | 12 – фильтр. |

Сопла импактора и поверхность соударения должны регулярно (по меньшей мере, через каждые 20 проб) очищаться и смазываться (например, вазелином). Для облегчения очистки и смазывания входное устройство должно быть сконструировано таким образом, чтобы плату соударения можно было извлечь из прибора. Конструкция и важнейшие размеры впускного устройства для высоко- и низко-объемного пробоотборника частиц показаны на рис. 3.15.2 и 3.15.3.

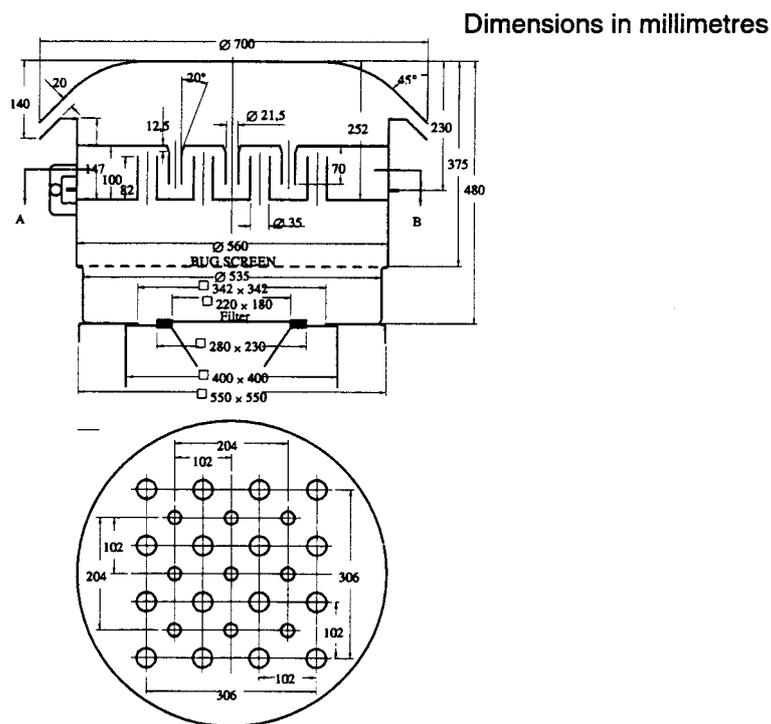


Рис. 3.15.2. Конструкция впускного устройства пробоотборника HVS-PM₁₀ (СЕН, 1998), производительностью 68 м³/час. Все размеры даны в миллиметрах.

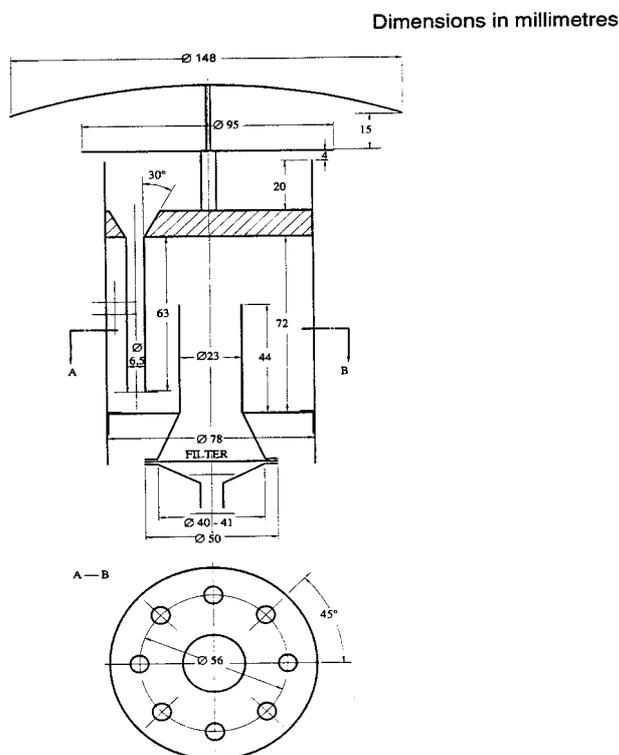


Рис. 3.15.3. Конструкция впускного устройства пробоотборника MVS-PM₁₀ (СЕН, 1998), производительностью 2,3 м³/час. Все размеры даны в миллиметрах.

3.15.3 Фильтры

Выбор типа фильтра зависит от используемого прибора и от того, какие анализы будут выполняться в дальнейшем. При пробоотборе PM_{10} (особенно, высокообъемным пробоотборником) необходимо использовать материал фильтра с низким аэродинамическим сопротивлением, что дает возможность установить необходимую скорость прокачки. Для высокообъемных пробоотборников следует использовать фильтры из кварцевого волокна. Эти фильтры имеют прекрасные фильтрационные характеристики при высоких скоростях прокачки и при малом перепаде давления. Их эффективность улавливания мелких частиц очень высокая. При использовании фильтров из кварцевого волокна проблемой составляет их очень большая площадь и их способность поглощать пары воды и другие газы. Для диоксида серы поглощательная способность фильтров из кварцевого волокна достаточно мала, тогда как целлюлозные и стекловолоконные фильтры по этой причине использовать нельзя. Целлюлозные фильтры, кроме того, гигроскопичны и не подходят для измерений массы частиц.

Для пробоотборников со средней и низкой прокачкой можно также использовать мембранные фильтры, например, тефлоновые или смешанные целлюлозо-полиэфирные. Однако, их следует протестировать, чтобы убедиться в эквивалентности результатов.

Если поставлена задача измерять количества элементарного и органического углерода (ЕС/ОС), следует использовать кварцевые фильтры. Мембранные и целлюлозные фильтры содержат органику и, следовательно, не применимы. Кварцевые фильтры обладают тем преимуществом, что их можно перед использованием прокалить при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это может быть необходимым при измерениях органической фракции, чтобы избежать высоких бланковых значений. Однако, следует иметь в виду, что прокаливание фильтров может также приводить к испарению воды из структуры фильтра. Кроме того, при прокаливании образуются активные зоны, повышающие эффективность улавливания летучих органических веществ. Стекловолоконные фильтры при такой обработке будут оплавляться и станут непригодными для пробоотбора.

Для анализа минеральной пыли предпочтительней использовать мембранные фильтры. Это связано с тем, что кварцевые фильтры содержат кремний. Кроме того, использование рентгеноскопического анализа при применении кварцевых фильтров затруднено.

При отборе проб на тяжелые металлы настоятельно рекомендуется использовать либо тефлоновые, либо кварцевые фильтры. Стекловолоконные фильтры для некоторых элементов часто дают высокие бланковые величины.

Целлюлозные фильтры широко используются для отбора аэрозольного вещества с последующим нейтронно-активационным анализом для минеральной пыли и для трассерных металлов. Однако, их нельзя использовать для взвешивания.

3.15.4 Помехи

Возможно завышение результатов из-за поглощения фильтром газообразных веществ, таких как SO_2 и HNO_3 с последующим их окислением до сульфатов и нитратов,

соответственно. Эта проблема становится более серьезной при щелочном характере материала фильтра. Если щелочность составляет менее 25 микроэквивалентов на грамм фильтра, эффект образования сульфатов пренебрежимо мал (ЕРА, 1997). Образование нитратов из азотной кислоты характерно для многих типов фильтров, включая стекловолоконные фильтры, целлюлозо-полиэфирные и кварцевые. Нитраты, кроме того, могут вести к занижению результатов из-за диссоциации летучего нитрата аммония. Полу летучие органические соединения могут быть причиной потери массы. Величина потерь зависит от места расположения станции и окружающей температуры.

3.15.5 Процедура пробоотбора

В дополнение к тем требованиям к месту пробоотбора, которые были изложены в главе 2, необходимо, чтобы забор воздуха был удален от любых препятствий, которые могут повлиять на воздушные потоки (стены зданий, деревья и т.п.). Некоторые насосы выбрасывают частицы, в частности, содержащие медь. Воздух от таких насосов должен отводиться специальной трубой, по меньшей мере, на 10 м от входного отверстия пробоотборника.

Очень важно, чтобы фильтры находились в фильтродержателях или в пластиковых пакетах с застежкой при их пересылке между лабораторией и станцией мониторинга. Должны использоваться пинцеты, желателно неметаллические или покрытые тефлоном, особенно, если пробы измеряются на содержание тяжелых металлов. Никогда не прикасайтесь к поверхности фильтра пальцами. После экспозиции фильтры высокообъемного пробоотборника складываются вдвое экспонированной стороной вовнутрь, помещаются в транспортный контейнер и пересылаются в лабораторию, где выдерживаются при постоянных условиях и анализируются. Важно быть уверенным в том, что фильтры при пересылке не подвергались влиянию более высоких температур, чем максимальная температура в период пробоотбора.

Процедура отбора проб может быть различной для разных типов пробоотборных систем. Следовательно, процедура стандартных действий должна основываться на руководстве по эксплуатации конкретного прибора. Ниже представлены основные положения, которые следует помнить:

- Исследуйте фильтр на наличие микроотверстий, неоднородностей и проч.; такие фильтры должны быть отбракованы.
- Запишите данные паспорта выбранного фильтра в полевую регистрационную форму.
- При работе с фильтрами всегда используйте пинцет. Если нет другой возможности, используйте перчатки без применения антистатической пудры.
- Убедитесь, что фильтр размещен правильно и помните, что фильтры обычно имеют лицевую сторону.
- Запишите значения скорости потока в начале и в конце экспозиции или считайте значение суммарной прокачки, если оно дается.
- Запишите дату и время начала и конца экспозиции.
- Зарегистрируйте любые необычные явления, например, отключения электроэнергии, ураган, пожар и проч.

3.15.6 Обслуживание и калибровка

Пробоотборное устройство должно быть установлено в соответствии с требованиями производителя. Для получения точных конечных результатов важно точное

определение объема, следовательно, счетчик объема нуждается в частой калибровке. Скорость потока должна проверяться ротаметром. Ни при каких обстоятельствах калибровка не должна проводиться реже двух раз в год. Точность должна быть лучше 5%. На станции мониторинга должны быть письменные инструкции по обслуживанию и калибровке, а обслуживающий персонал должен быть знаком с этими инструкциями.

3.15.7 Процедура взвешивания

Все операции с фильтрами должны выполняться в помещении с чистым воздухом. Все оборудование должно храниться в пластиковых пакетах в не запыленном помещении.

Директива EN 12341 требует, чтобы фильтры выдерживались в течение 48 часов при 20°C (± 1) и при 50% (± 5) относительной влажности. Такое кондиционирование фильтров необходимо перед взвешиванием до экспозиции и перед взвешиванием после экспозиции.

Выдерживание при постоянных условиях должно проводиться сразу же после пробоотбора. В противном случае до выдерживания фильтры должны храниться в холодильнике или в холодном помещении ($< 10^\circ\text{C}$). Должны быть приняты меры предосторожности против конденсации воды на фильтре.

Некоторые фильтры являются ломкими, и нужно проявлять осторожность при работе с ними. Все операции с фильтрами должны проводиться с использованием пинцета. Если есть необходимость дотронуться до фильтра, всегда используйте перчатки без применения антистатической пудры.

Фильтры высокообъемных пробоотборников должны быть взвешены с точностью до 0,1 мг. Для пробоотборников среднего и низкого объема точность весов должна быть на уровне 1 мкг.

В помещении для взвешивания должно храниться два сравнительных фильтра, и их вес должен проверяться ежедневно. Изменения веса в течение недели не должны превышать массу, соответствующую концентрации частиц в воздухе 0,1 мкг/м³. Если указанная величина превышена, это может служить сигналом, что помещение выдерживания фильтров или весовая комната загрязнены. Кроме того, ежедневно нужно взвешивать стандарт для проверки стабильности весов. Все эти значения весов должны заноситься в рабочий журнал весовой комнаты.

Необходимо предпринять меры, чтобы избежать электростатических эффектов. Желательно, чтобы фильтры (по крайней мере, высокообъемные фильтры) при взвешивании помещались на чашку весов в вертикальном положении. Может быть рекомендовано применение ионизаторов (например, излучателей альфа частиц, обычно на основе ²¹⁰Po), особенно при использовании мембранных фильтров. Детальный анализ причин и методов контроля статических эффектов дан в работе *Cahn Technical Note: Static Control for Balances*, 6/90. Этот документ доступен на веб-странице по мониторингу частиц Информационного центра U.S. EPA's Ambient Monitoring Technology Information Center (AMTIC):

<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/qa/static.pdf>

3.15.8 Бланковые фильтры

Рекомендуется использовать один бланковый фильтр в неделю. Бланковые фильтры должны проходить процедуру выдерживания при постоянных условиях, как и рабочие фильтры. Они должны отсылаться на станцию, помещаться в пробоотборник (без прокачки), изыматься, храниться в транспортном контейнере в течение периода пробоотбора, отсылаться обратно, выдерживаться при постоянных условиях и взвешиваться. Если значение для полевой бланковой пробы в пересчете на концентрацию в воздухе превышает $0,3 \text{ мкг/м}^3$, это может служить сигналом наличия проблемы загрязнения в процессе пересылки или на станции мониторинга.

3.15.9 Возможности закупки оборудования

Директива EN 12341 определяет три базовых метода для измерения PM_{10} (CEN, 1998). Два из них (один высокообъемный, другой – низкообъемный) могут использоваться на сети ЕМЕП для получения среднесуточных проб с последующим взвешиванием и химическим анализом. Коммерчески доступные пробоотборники, которые удовлетворяют требованиям ЕМЕП, представлены в ниже (см. таблицу). Можно использовать и другие пробоотборники, но необходимо подтвердить, что они дают сравнимые результаты.

	Модель	Изготовитель
Низко- и средне-объемный пробоотборник (KleinfILTERgerät)	ISAP 1050	Ingenieurbüro Schulze, Im Heidewinkel 66 D-21271 Asendorf, Germany http://www.isap.com/
	LVS3D/ MVS6D	Ing. Büro Norbert Derenda, Bleibtreustrasse 7, D-10623 Berlin, Germany
	LVS3/ MVS6	Ing.-Büro Sven Leckel, Leberstraße D-10829 Berlin. Germany http://www.leckel.de/
Высокообъемный пробоотборник	ISAP 2000	Ingenieurbüro Schulze, Im Heidewinkel 66 D-21271 Asendorf, Germany http://www.isap.com/
	ESM Andersen	ESM Andersen Instruments GmbH Frauenauracher Straße 96, D-91056 Erlangen. Germany http://www.esm-online.de/
	DA-80 H	DIGITEL Elektronik AG Alte Gasse 18, CH-8604 Hegnau Switzerland http://www.digitel-ag.ch/
Объединенный гравиметрический пробоотборник и бета монитор	ADAM SM2000	Opsis AB, Box 244, SE-244 02 Furulund. Sweden http://www.opsis.se

3.15.10 Ссылки

- CEN (1998) Air Quality. Determination of the PM₁₀ Fraction of Suspended Particulate Matter. Reference Method and Field Test Procedure to Demonstrate Reference Equivalence of Measurement Methods. Brussels (EN 12341).
- EC (2001) Working group on particulate matter. Guidance to member states on PM₁₀ monitoring and intercomparisons with the reference method. Draft Final Report, 16 March 2001
- EMEP (2000) EMEP-WMO Workshop on Fine Particles – Emissions, Modelling and Measurements, Interlaken, Switzerland, 22–25 November 1999. Kjeller, EMEP/CCC-Report 9/2000
- EPA (1997) Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere. *Federal Register*, 62, No 138, Appendix M to part 50.
- WHO Regional Office for Europe, Copenhagen (EUR/ICP/EHB1040102, E62010, 10-13.)
- WHO (1999) Particulate Matter (PM₁₀ and PM_{2.5}). Results of Intercomparison Studies. Conference Held in Berlin 3-5 September 1998.

3.15.11 Измерения аэрозольных частиц PM_{2.5} и PM₁₀

Для гармонизации измерений вещества частиц настоящее Руководство ЕМЕП в части измерений PM_{2.5} и PM₁ в значительной степени следует директивным указаниям Европейского Сообщества, как это делается и для PM₁₀. В 2004 году CEN подготовил базовый метод для PM_{2.5}. Не смотря на то, что базовый метод пока еще окончательно не принят, крайне желательно как можно скорее включить в программу наблюдений измерение более мелких частиц. Мелкие частицы PM_{2.5} и PM₁ дают более высокий вклад в дальний атмосферный перенос, чем частицы PM₁₀, содержание которых в воздухе во многих случаях определяется локальным загрязнением и/или ресуспензией пыли. Рекомендуются, чтобы те страны, которые заинтересованы в начале измерений PM_{2.5} и/или PM₁, использовали один из предполагаемых базовых методов CEN и данное Руководство (в общем виде) по методам пробоотбора и анализа. Уже сейчас можно использовать любой сертифицированный инструмент (или рассматриваемый в качестве возможного кандидата на сертификацию) для частиц PM₁₀ или PM_{2.5}, но с воздухозаборником для PM₁. Ниже перечислены некоторые компании, производящие воздухозаборники для PM_{2.5} и PM₁.

3.15.11.1 Перечень сертифицированных инструментов для PM_{2.5}

- MINI-WRAC, *gravimetric, single filter* from Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research (FhG-ITA), Germany
 - RAAS 2.5-1, *gravimetric single filter* from ESM Andersen, USA
 - LVS 3D, *gravimetric, single filter* from Derenda Company, Germany
 - Partisol Plus, *gravimetric, sequential* and Partisol WINS, *gravimetric, single filter* from Rupprecht & Patashnick, USA
 - SEQ 47/50, *gravimetric, sequential* from Leckel Company, Germany
 - HVS-HDI 2, *gravimetric, sequential* from Digitel Company, Switzerland
- Candidate Equivalence Instruments (automated)*
- ADAM, *beta method, sequential* Opsis, Sweden
 - TEOM SES, *sharp cut cyclon*, Rupprecht & Patashnick, USA

- FHG 2 I-R, *beta method, filter tape*, ESM Andersen Company, Germany
- BAM-1020, *beta method, filter tape* Met One, USA

3.15.11.2 Производители приборов с отбором $PM_{1.0}$

- Cyclonic separation PM-1 Inlet from Rupprecht & Patashnick, USA
- The PMX INLET from Leckel Company, Germany
- The Dekati PM-10 impactor measure PM_{10} , $PM_{2.5}$, and PM_1 concentrations simultaneously.
- Standard and impactor sampling heads (PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$) for ISAP2000 with optionally heating from Schultze
- Sharp Cut Cyclone, PM_1 (SCC-2229) from BGI incorporated, USA

4 Химический анализ

4.1 Определение сульфатов, нитратов, хлоридов, аммоний-иона, натрия, калия, кальция и магния методом ионной хроматографии

4.1.1 Область применения

Ионная хроматография может использоваться для определения ионного состава в следующих типах проб:

- Осадки;
- Экстракты аэрозольных фильтров;
- Экстракты импрегнированных фильтров;
- Экстракты поглощающих покрытий деньюдеров.

В предшествующих разделах наряду с пробоотбором обсуждался вопрос предварительной обработки проб перед анализом. В этом разделе речь пойдет о специальных условиях для анализа проб разных типов.

Обычный диапазон измеряемых концентраций данным методом простирается от 0,01 до 10 мкг/мл.

4.1.2 Принципы

В инъекционную систему ионного хроматографа вводится проба малого объема, обычно менее 0,5 мл. Проба смешивается с элюентом и прокачивается через предколону (или предохранительную колонку), через разделительную колонку, через устройство подавления и через детектор. Последний, как правило, представляет собой ячейку электропроводности.

Разделительная колонка представляет собой ионообменную колонку, которая способна разделять ионы, представляющие интерес. Зачастую перед разделительной колонкой ставят предколону, назначение которой состоит в защите разделительной колонки от передозировки и от твердых частиц. Для анионов и катионов должны использоваться различные разделительные колонки, элюенты и подавительные устройства. Каждый ион идентифицируется по времени его удержания в разделительной колонке. Ионы в пробе фиксируются ячейкой детектора, а полученные сигналы в виде хроматограммы записываются либо ленточным самописцем, либо компьютером с программой вычисления высоты или площади пиков.

Для калибровки ионного хроматографа используются стандартные растворы с известными концентрациями нужных ионов.

4.1.3 Помехи

Помехи могут давать любые вещества, время удерживания которых близко ко времени определяемых ионов. За исключением нитрит-иона осадки и экстракты обычно не содержат подобных веществ. Очень большое количество одного из ионов может

являться помехой для определения других ионов, снижая разрешение последующего пика в хроматограмме. В такой ситуации может быть необходимым разбавление пробы.

В некоторых системах помехой для определения хлора может быть отрицательный пик в начале хроматограммы. Этой проблемы можно избежать, добавляя во все пробы небольшое количество концентрированного элюента и калибровочных стандартов (в количествах, соответствующих концентрации элюента).

При анализе щелочных фильтров или деньюдеров состав пробы может влиять на форму хроматографических пиков. Это ведет к искажению результатов, если сравнение производится с калибровочными стандартами, приготовленными на чистой воде. Иногда этого удается избежать, если расчет основывать на площади пика, а не на его высоте. Однако, в области низких концентраций и при использовании площади пика зачастую возможны значительные ошибки.

Настоятельно рекомендуется приводить в соответствие общий состав калибровочных растворов с общим составом проб. Для некоторых проб (например, экстрактов импрегнированных фильтров) общий состав вызывает некоторое искажение хроматограммы. Это ведет к появлению ошибок, если не подобрать для калибровочных растворов аналогичный ионный состав. Если используются обычные калибровочные растворы, необходимо регулярно выявлять наличие указанной проблемы. Для этого измеряется контрольная проба с заранее известным составом, имеющая тот же общий состав, что и анализируемые пробы. Одним из способов решения проблемы является экстрагирование неэкспонированных импрегнированных фильтров вместе с нормальными калибровочными стандартами и с тем же объемом воды, как и пробы. При анализе таких проб должны получаться значения, соответствующие концентрациям калибровочных стандартов.

Если пробы содержат твердые частицы диаметром более 0,45 мкм и/или растворы реагентов содержат частицы более 0,2 мкм, требуется фильтрация для предотвращения порчи колонок и проточной системы. Если пробу в кювете оставить в покое на несколько дней до анализа, можно обойтись помещением перед колонками тюбинга с фильтром.

Наличие в колонках, в трубках, в детекторе проводимости пузырьков воздуха вызывает нестабильность базовой линии и пиков. Использование в качестве элюентов прокипяченных растворов помогает минимизировать влияние воздуха.

4.1.4 Оборудование

В настоящее время коммерчески доступны различные приборы с различными колонками и подавительными системами. Из предлагаемых к продаже можно выделить два основных типа приборов, использующих различную подавительную технику – химическое и электронное подавление. В качестве конкретных примеров ниже приводятся описания обоих типов. Данными примерами не исключается возможность использования других коммерчески доступных приборов, обеспечивающих проведение анализов с требуемой точностью и воспроизводимостью.

4.1.4.1 Система Dionex (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA)

Современные модели приборов Dionex обычно оборудованы инжекционным клапаном, насосом из инертных материалов (имеются как градиентные, так и изократические насосы), разделительной колонкой, подавительной системой и детектором проводимости. В некоторых случаях может использоваться оптический детектор поглощения в УФ/видимой области. Приборы могут работать в режиме ручной инъекции или с автосамплером. Хроматограммы записываются на ленточные самописцы, интеграторы или подаются в компьютерную систему обработки хроматограмм.

Химическая подавительная система в приборах Dionex в последние годы была существенно усовершенствована. Обменные колонки с обычной набивкой, для которых требовалась химическая регенерация, были заменены сначала пустотельными волоконными подавителями, а затем микро-мембранными подавителями с высокой подавительной способностью и с малым паразитным объемом. Последние модели таких подавителей снабжены системой саморегенерации, основанной на электролизе воды самого элюента.

В табл. 4.1.1 представлена информация о предколонках, разделительных колонках и подавителях, которые могут быть рекомендованы для различных типов проб.

Табл. 4.1.1 Колонки и подавители, рекомендованные фирмой Dionex в 1994 г.

	Пробы	Разделительные и предколонки	Подавители
Анионы	Все вышеназванные типы	AS9-SC / AG9-SC	AMMS-II или ASRS, 4 мм
	Все пробы, исключая фильтры, импрегнированные КОН	AS4A/AG4A	AMMS-II или ASRS, 4 мм
Катионы	(Как одновалентные, так и двухвалентные) Аэрозольные фильтры и осадки	CS12/CG12	CSRS, 4 мм

Производители ионных хроматографов определяют, кроме того, какие должны использоваться элюенты и какой концентрации. Исходя из этого, данное Руководство не дает каких-либо специфических инструкций относительно состава элюентов. Колонки продаются вместе с проверочными хроматограммами, показывающими разделение различных ионов и время удерживания. При установке новой колонки нужно убедиться, что ее параметры соответствуют проверочной хроматограмме.

Детальные инструкции по обслуживанию приборов даются в прилагаемом к ним руководстве.

4.1.4.2 Система Waters (Waters Association, Milford, MA, USA)

В системе Waters используется электронное подавление без устройства снижения проводимости элюента химически, но с возможностью вычитания проводимости элюента.

Одна из возможных комплектаций прибора и колонок, выбранная Отделом качества воздуха Финского метеорологического института (FMI), представлена ниже.

Оборудование

Насос	Waters HPLC pump Model 501 (с подавлением пульсаций)
Инжектор и автосамплер	Waters Model 712 WISP и Waters Model 717 96 (или 48 проб анализируются последовательно)
Детектор	Waters Model 431
Микрокомпьютер	NEC 486/66i, 20/240 MB
Программное обеспечение	Waters Maxima 820 and Baseline

Условия для анионов (осадки, аэрозольные фильтры и щелочные импрегнированные фильтры)

Элюент	Борат/Глюконат
Встроенный фильтр	Waters Guard Pak (0.22 μm)
Колонка	Осадки и аэрозольные фильтры: Waters IC-Pak A HR (4.6 x 75 мм, 6 мкм, 30 \pm 3 мк-экв/мл) Импрегнированные фильтры: Waters IC-Pak A (4.6 x 50 мм, 10 мкм, 30 \pm 3 мк-экв/мл)
Скорость потока	IC-Pak A HR: 1.0 мл/мин IC-Pak A: 1.2 мл/мин
Инжектируемый объем	20-200 мкл
Полное время выхода	Примерно 16мин. (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})

Условия для катионов в пробах осадков

Элюент	EDTA/ HNO_3
Встроенный фильтр	Waters (0.22 мкм, каталожный номер 32472, Millipore)
Колонка	Waters IC-Pac C M/D (3.9 x 150 мм, 5 мкм, 2.0 \pm 0.2 мк-экв/мл)
Скорость потока	1,0 мл/мин
Инжектируемый объем	20-200 мкл
Полное время выхода	Ca - 18 мин (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++})

Пределы детектирования

Аналитические пределы детектирования для описанной системы представлены в табл. 4.1.2. Они оценены в FMI как удвоенное отношение высоты пика для стандарта с самой низкой концентрацией к высоте фоновых вариаций базовой линии.

Детальные советы по использованию данной системы представлены в отчете сотрудницы FMI Anni Reissell, который может быть получен из КХЦ.

Табл. 4.1.2. Пределы детектирования для системы Waters, определенные в Финском метеорологическом институте.

Ион	Предел детектирования	Стандарт с самой низкой концентрацией
Cl ⁻	0,010	0,05
NO ₃ ⁻ -N	0,010	0,05
SO ₄ ⁻ -S	0,020	0,05
NH ₄ ⁺ -N	0,002	0,02
Na ⁺	0,002	0,02
K ⁺	0,006	0,02
Mg ⁺⁺	0,003	0,02
Ca ⁺⁺	0,005	0,02

4.1.5 Реагенты и стандарты

Все реагенты должны быть аналитической чистоты. Вода для разбавления должна быть деионизированной и отфильтрованной. Ее электрическое сопротивление должно быть более 10 Мом/см. Она не должна содержать частиц с диаметром более 0.2 мкм. Бутылки для проб, калибровочных стандартов и растворов реагентов должны быть из полиэтилена или полипропилена. Для анионов можно использовать боросиликатное стекло.

4.1.5.1 Растворы элюентов

Обычно производители различных разделительных колонок указывают, какие химикаты и при каких концентрациях необходимо использовать.

4.1.5.2 Базовые стандартные растворы

Базовые стандартные растворы (например, 1000 мг элемента в литре) могут быть закуплены как сертифицированные растворы у различных производителей или в NIST. Возможно их приготовление из безводных солей или оксидов, растворенных и разбавленных до 1000 мл, как это рекомендовано в табл. 4.1.3 и 4.1.4.

Табл. 4.1.3 Приготовление базовых стандартных растворов. Указанная масса соли соответствует концентрации анионов 1000 мг/л.

Соль	Вес (г)	Температура обезвоживания, °С	Время обезвоживания, час
NaCl	1,6485	150	1
Na NO ₃	6,0679	105	2
Na ₂ SO ₄	4,4299	105	24

Табл. 4.1.4 Приготовление базовых стандартных растворов. Указанная масса соли соответствует концентрации катионов 1000 мг/л.

Соль / оксид	Вес, г	Температура обезвоживания, °С	Время обезвоживания, час
NH ₄ Cl	3,8190	105	1
NaCl	2,5421	150	2
KCl	1,9067	105	1
CaCO ₃	2,4971	180	1
MgO	1,6581	–	–

Карбонат кальция (CaCO₃) должен быть добавлен к 600 мл воды. Затем медленно добавляется концентрированная соляная кислота до тех пор, пока твердое вещество не растворится, после чего объем доводится до 1000 мл.

Оксид магния (MgO) должен быть растворен в 10 мл концентрированной азотной кислоты, после чего объем доводится до 1000 мл.

Другие соли растворяются непосредственно в воде.

Базовые стандартные растворы стабильны в течение года.

4.1.5.3 Калибровочные растворы

Для получения нормальной калибровочной кривой необходимо пять калибровочных растворов и нулевой стандарт (бланк, нормальная вода). Диапазон концентраций при калибровке зависит от диапазона концентраций в измеряемых пробах.

Ниже для каждого типа ионов дается пример.

С помощью калиброванных пипеток в мерные колбы на 1000 мл переносятся следующие объемы каждого из анионных базовых стандартных растворов: 0; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 мл. Деионизированной водой объем доводится до 1000 мл. Полученные калибровочные стандарты будут содержать, соответственно, 0; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 мг на литр в расчете на элемент (Cl, NO₃-N и SO₄-S).

С помощью калиброванных пипеток в мерные колбы на 1000 мл переносятся следующие объемы каждого из катионных базовых стандартных растворов: 0; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 мл. Деионизированной водой объем доводится до 1000 мл. Полученные калибровочные стандарты будут содержать, соответственно, 0; 0,5; 1; 2,5; 5; 10 мг на литр в расчете на элемент (NH₄-N, Na, K, Ca и Mg).

Если анализ контрольных проб указывает на необходимость привести в соответствие общий ионный состав калибровочных растворов и измеряемых проб (см. пункт 4.1.3 «Помехи»), добавки дополнительных ионов должны быть сделаны до доведения объема до 1000 мл.

Калибровочные стандарты можно хранить 3 месяца в полиэтиленовых или полипропиленовых бутылках (очищенных кислотой) в холодильнике. Особое внимание должно быть уделено контролю загрязнения аммиаком из воздуха лаборатории.

4.1.6 Процедура

Работа на ионном хроматографе должна выполняться в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Необходимо использовать калибровочные растворы и контрольные пробы в соответствии с рекомендациями главы 5.

Диапазон величин времени удерживания, используемого для идентификации ионов, должен быть основан на измерениях реального времени удерживания при ежедневном измерении стандартов. Предполагаемый диапазон для каждого иона может быть рассчитан как утроенное стандартное отклонение времени удерживания.

Важным условием является опыт аналитика в интерпретации хроматограмм.

4.1.7 Расчет результатов

Концентрации различных ионов в анализируемой пробе находятся по калибровочной кривой непосредственно или по показаниям компьютера или интегратора. Для расчета концентраций в воздухе используются соответствующие формулы, представленные в главе по пробоотбору.

4.1.8 Ссылки

Small, H. (1989) Ion Chromatography. New York, Plenum Press.

4.2 Определение сульфатов в осадках

Хотя для определения сульфатов ионная хроматография выбрана как базовый метод, приемлемые результаты может дать спектрофотометрический метод с перхлоратом бария и торинном, особенно, если процесс определения автоматизирован (автоанализатор или FIA).

4.2.1 Спектрофотометрия торинным методом с перхлоратом бария

4.2.1.1 Область применения

Данный метод применим для определения сульфатов в осадках в области концентраций от 0,05 до 4 мг S/л. Пробы, имеющие более высокие концентрации, перед анализом должны быть разбавлены.

4.2.1.2 Принципы

Чтобы осадить сульфаты в виде сульфата бария, добавляется в избытке $Ba(ClO_4)_2$ в органическом растворителе. Органический растворитель будет при этом минимизировать растворимость сульфата бария.

Избыточная концентрация иона бария в растворе определяется спектрофотометрически на длине волны 520 нм через реакцию с торинем (натриевая соль 4-(орто-арсенофенилазо)-3-гидрокси-2,7-нафталендисульфоновой кислоты).

Можно использовать несколько органических растворителей. Наилучшая калибрационная кривая получается при использовании диоксанов.

4.2.1.3 Оборудование

- Спектрофотометр для измерения поглощения на 520 нм.
- Спектрофотометрические стеклянные кюветы; 20 мм.
- Микропипетка на 250 мкл.
- Измерительные пипетки на 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 мл.
- Бюретка на 50 мл.
- Ионно-обменная колонка длиной 15 см и диаметром 1 см.
- Пробирки на 30 мл.
- Мерные колбы на 50, 100 и 1000 мл.

Вся посуда должна быть из боросиликатного стекла. Перед использованием она должна быть тщательно вымыта.

4.2.1.4 Химикаты

Все химикаты (за исключением торина) должны быть марки чда. Используемая для разбавления или ополаскивания вода должна быть деионизированной или двойной дистилляции.

- Серная кислота (H_2SO_4) 0,05 М
- Хлорная кислота, (HClO_4) 72 %
- Перхлорат бария ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$), безводный
- Диоксан или изопропанол
- Торин (двойная натриевая соль)
- Катионно-обменная смола, сильно-кислая (например, Dowex 50 W x 8, 50-100 mesh).

4.2.1.5 Реагенты

- (1) 0,1 М хлорная кислота (HClO_4).
- (2) 0,01 М хлорная кислота (HClO_4).
- (3) Базовый раствор перхлората бария: 210,0 мг безводного перхлората бария ($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$) растворяется в 0,1 М HClO_4 до объема 100 мл в мерной колбе.
- (4) Рабочий раствор перхлората бария: 10,0 мл раствора (3) разбавляется до 1000 мл диоксаном или изопропанолом.
- (5) Рабочий раствор торина: 125,0 мг двойной натриевой соли растворяется в 5 мл 0,01 М HClO_4 и разбавляется в мерной колбе до 50 мл. Ежедневно должен готовиться свежий раствор.

- (6) Стандартный раствор сульфата: 31,25 мл 0,05 М H_2SO_4 разбавляется в мерной колбе до 1000 мл. Концентрация равна 50 мг S/л.

4.2.1.6 Калибровка

Приготовьте серию стандартных растворов, содержащих 0, 0,5; 1,0; 1,5 4 мг S /л путем разбавления 0, 1, 2, 3, 8 мл стандартного раствора сульфата (подпункт 4.2.1.5 (6)) водой до 100 мл в мерных колбах. Перенесите по 4 мл каждого из этих стандартных растворов в пробирки. Добавьте по 10 мл рабочего раствора перхлората бария и 250 мкл раствора торина. Для раствора торина используйте микропипетку. Тщательно перемешайте (**нельзя использовать резиновые пробки!**).

Перенесите раствор в оптическую кювету. В соответствии с указаниями инструкции по эксплуатации длина волны спектрофотометра устанавливается на 520 нм и выставляется 0% пропускания. Затем ширина паза или щели выставляется таким образом, чтобы показания составляли 0,8 единиц поглощения при измерении бланковой пробы (0 мг S /л). Измерение поглощения раствора проводится в течение 10 минут после добавления раствора торина. Это особенно важно при измерении низких концентраций сульфатов и бланковых проб, поскольку барий-ториновый комплекс может выпадать в осадок.

Калибровочный график строится по данным поглощения для стандартных растворов. При концентрациях ниже 0,5 мг S /л калибровка не линейна. Нелинейности можно избежать, если во все реальные и бланковые пробы добавлять сульфаты в количестве, соответствующем концентрации 0,5 мг S /л. В этой ситуации предел детектирования составляет 0,05 мг S /л.

4.2.1.7 Аналитическая процедура

Катионы из пробы удаляются при ее пропускании через сильно-кислую катионно-обменную смолу.

Перенесите 4 мл подготовленной пробы в пробирку и выполните процедуру, описанную в подпункте 4.2.1.6. Определите концентрацию серы в пробе по показанию поглощения с помощью калибровочного графика.

При наличии подходящего оборудования ториновый метод может быть автоматическим. Этот вариант детально описывается в следующем пункте.

4.2.1.8 Помехи

В данном методе фосфаты являются мешающим фактором.

4.2.1.9 Ссылки

Persson, G.A. (1966) Automatic colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphur dioxide in ambient air. *Air Water Pollut.*, 10, 845-852.

4.2.2 Автоматическая спектрофотометрия торинovým методом с перхлоратом бария

4.2.2.1 Область применения

Автоматический метод применим для определения сульфатов в осадках в области концентраций от 0,05 до 2,5 мг S/л.

4.2.2.2 Принципы

В основе лежат те же принципы, что и для описанного выше ручного метода.

Известное количество $Ba(ClO_4)_2$ в заведомом избытке добавляется в пробу, сульфаты выпадают в виде сульфата бария. Избыток ионов бария реагирует с торинovým индикатором, образуя соединение красного цвета. Концентрация определяется колориметрически на длине волны 520 нм.

4.2.2.3 Оборудование

- Автоматический сэмплер с кюветами на 6 мл.
- Перистальтический насос.
- Фотометр с оптическим фильтром, блоком питания и с самописцем.
- Проточная оптическая кювета с оптической длиной 1 см.
- Оптический фильтр с пропусканием на длине 520 нм.
- Самописец с двумя нулевыми подавителями до 100%.
- Катионо-обменная колонка: стеклянная или полиэтиленовая трубка длиной 10 см и внутренним диаметром 2 см, заполненная сильно-кислой катионо-обменной смолой. Тампоны из стекловаты удерживают смолу с обоих концов трубки. Смола всегда должна быть влажной.
- Гибкие тубинги, соединительные трубки, подавитель пульсаций, отсекающий пузырьков, смесительные кольца.

Общая схема установки для автоматического спектрофотометрического анализа сульфатов показана на рис. 4.2.1.

4.2.2.4 Химикаты

Все химикаты (за исключением торина) должны быть марки чда. Используемая для разбавления или ополаскивания вода должна быть деионизированной или двойной дистилляции:

- Изопропанол ($(CH_3)_2CHOH$)
- Перхлорат бария ($Ba(ClO_4)_2$ безводный)
- Хлорная кислота ($HClO_4$)
- Торин (двойная натриевая соль)
- Серная кислота (H_2SO_4) 0,05 М
- Уксуснокислый натрий (CH_3COONa)
- Уксусная кислота (CH_3COOH)
- Катионно-обменная смола, сильно-кислая (например, Dowex 50 W x 8, 50-100 mesh).
- EDTA (двойная натриевая соль)
- Гидроксид натрия ($NaOH$)

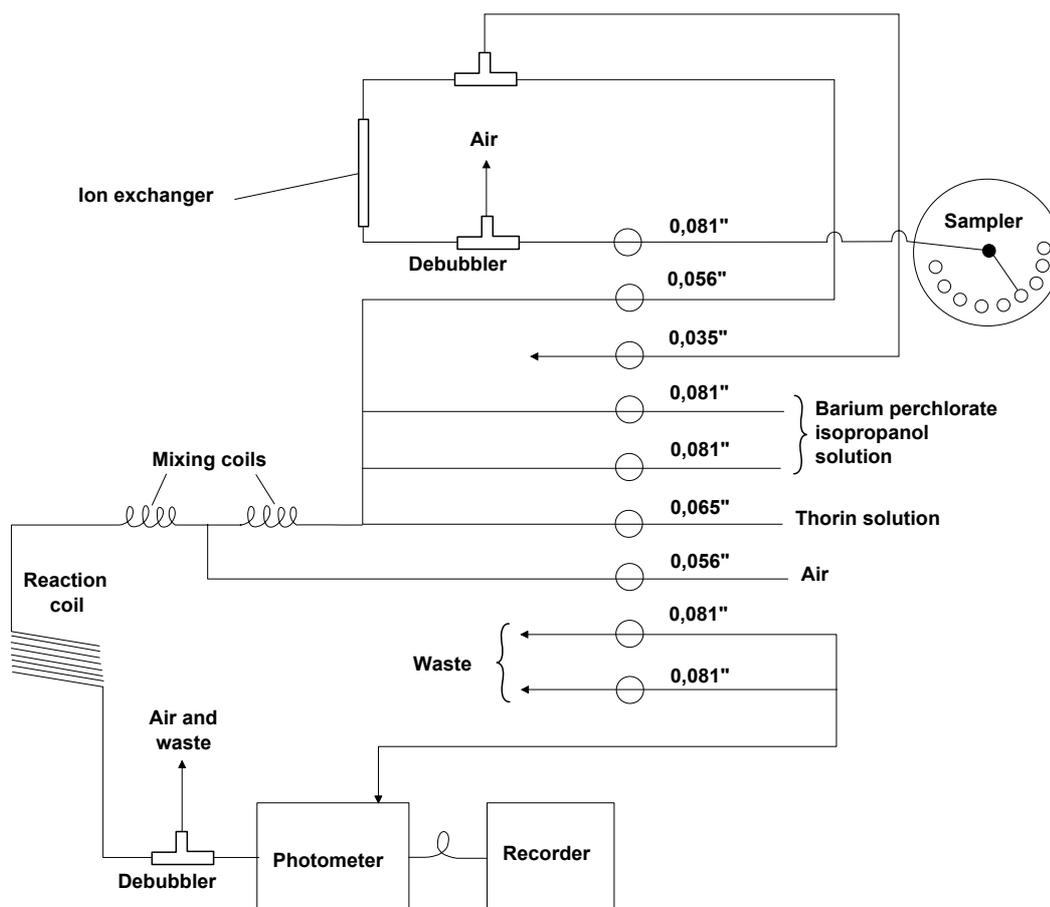


Рис. 4.2.1 Схема потоков для автоматического спектрофотометрического анализа сульфатов

- | | |
|--|----------------------------|
| 1 – Ионообменник; | 8 – реакционное кольцо; |
| 2 – Удаление воздуха; | 9 – Воздух; |
| 3 – Отсекатель пузырьков; | 10 – Сброс; |
| 4 – Автосамплер; | 11 – Удаление воздуха; |
| 5 – Смесительные кольца; | 12 – Отсекатель пузырьков; |
| 6 – Раствор перхлората бария / изопропанола; | 13 – Фотометр; |
| 7 – раствор торина; | 14 – Самописец. |

4.2.2.5 Реагенты

- (1) Раствор перхлората бария:
Растворите 900 мг $(\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2)$ в 1000 мл воды и добавьте 8,6 мл HClO_4 .
- (2) Буфер – уксуснокислый натрий:
Добавьте 1М CH_3COOH в 100 мл 1 М уксуснокислого натрия до pH = 5,6.
Используйте pH-метр.
- (3) Реагент “перхлорат бария –изопропанол”:
К 1000 мл изопропанола добавьте 10 мл раствора перхлората бария (1) и 4 мл натрий-уксуснокислого буфера (2). Хорошо перемешайте.

- (4) Раствор торина:
Растворите 100 мг торина в малом количестве воды в мерной колбе на 500 мл.
Доведите объем водой до 500 мл. Готовьте свежий раствор ежедневно.
- (5) Стандартный раствор сульфатов, 50 мг S/л:
Перенесите 31.25 мл 0,05 М H_2SO_4 в мерную колбу на 1000 мл используя бюретку. Доведите объем водой до 1000 мл. Храните в холодильнике.
- (6) Промывающий раствор:
100 г EDTA и 10 г NaOH растворите в 2 л воды.

4.2.2.6 Калибровка и аналитическая процедура

Приготовьте серию стандартных растворов, содержащих 0, 0,1; 0,5; 1,0; ... 2,5 мг S /л путем разбавления 0, 2, 10, 20, 50 мл стандартного раствора сульфата (5) водой до 1000 мл в мерных колбах.

Включите насос и проверьте скорость потока, все соединения, трубки, отсекатели пузырьков при прокачке воды через прибор. Включите фотометр и самописец (скорость протяжки бумаги 5 мм/мин). Подсоедините трубки к реагентам и проверьте стабильность базовой линии.

Заполните кюветы автосамплера пробами и стандартными растворами. Время прохождения пробы 130 с, а время промывки системы водой между пробами – 180 с. Начните с серии стандартных растворов и промеряйте серию стандартных растворов через каждые 10 проб.

Когда в качестве органического растворителя используется изопропанол, трубки после использования должны быть тщательно промыты. Пропускайте через систему воду пока не вымоются все реагенты, а затем на 5 минут пустите промывающий раствор. Снова промойте систему водой. Выключите самописец, фотометр, автосамплер и насос. Ослабьте трубки в насосе, чтобы они не были пережаты.

Постройте калибровочные графики для каждой серии стандартных растворов, откладывая сигналы самописца в мм (поглощение) как функцию концентраций стандартов.

4.2.2.7 Представление результатов

С помощью калибровочного графика, построенного для измеренной серии стандартов сразу перед или сразу после измерения пробы, переведите показания самописца (поглощение) для данной пробы в концентрацию (мг S /л).

Использование прозрачной пластиковой пленки с нанесенными несколькими вертикальными шкалами, соответствующими различным сигналам для стандартных растворов, позволит сократить время обработки большого количества проб.

4.2.2.8 Ссылки

Henriksen, A. and Bergmann-Paulsen, I.M. (1974) An automatic method for determining sulphate in natural soft water and precipitation. *Vatten*, 2, 187-192.

Persson, G.A. (1966) Automatic colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphur dioxide in ambient air. *Air Water Pollut.* 10, 845-852.

4.3 Определение нитратов в осадках

Для определения нитратов предпочтительным является метод ионной хроматографии. Вместе с тем, может быть использован спектрофотометрический метод (как ручной, так и автоматический), который дает вполне приемлемые результаты. Важно, однако, отметить, что описываемый ниже метод Грисса (обе версии) дает сумму нитратов и нитритов.

4.3.1 Ручной спектрофотометрический метод Грисса

4.3.1.1 Область применения

Метод применим для определения содержания нитратов в осадках в диапазоне концентраций от 0,02 до 0,23 мг NO₃-N /л (0,1-1,0 мг NO₃/л).

4.3.1.2 Принципы

Нитраты восстанавливаются до нитритов с использованием кадмия, обработанного сульфатом меди, как восстанавливающего реагента в присутствии хлорида аммония. Таким образом, метод дает сумму нитратов и нитритов.

Нитрит и сульфаниламид образуют диазо-соединение, которое реагирует с 1-нафтиламином с образованием красного азо-красителя. Концентрация в растворе определяется спектрофотометрически на длине волны 520 нм.

4.3.1.3 Оборудование

- Спектрофотометр.
- Оптическая стеклянная кювета, 20 мм. Если используется не одна кювета, они должны быть фотометрически согласованы друг с другом.
- Установка перемешивания.
- Колбы Эрленмейера на 25 мл с пробками.
- Мерные колбы на 100 и на 1000 мл.
- Пробирки.
- Пипетки на 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 и 20,0 мл.
- Микропипетки на 100, 250, 500 мкл.
- рН-метр.
- Стакан на 200 мл.

4.3.1.4 Химикаты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

- Хлорид аммония (NH_4Cl)
- Сульфаниламид
- (1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид (далее 1-нафтиламин)
- Кадмий, 40-60 меш
- Сульфат меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Соляная кислота (HCl)
- Нитрат калия (KNO_3)
- Аммиак (NH_3)

4.3.1.5 Реагенты

- (1) 5% раствор хлорида аммония:
Растворите 5 г хлорида аммония в воде в мерной колбе на 100 мл. Доведите pH раствора до 8,6 с использованием разбавленного аммиака. Разбавьте водой до метки.
- (2) 1,2 М соляная кислота:
Разбавьте 10 мл концентрированной соляной кислоты водой до 100 мл в мерной колбе.
- (3) 2 М соляная кислота:
Разбавьте 16,7 мл концентрированной соляной кислоты водой до 100 мл в мерной колбе.
- (4) 1% раствор сульфаниламида:
Растворите 1 г сульфаниламида в небольшом количестве 1,2 М соляной кислоты (2) в мерной колбе на 100 мл. Разбавьте до метки 1,2 М соляной кислотой (2).
- (5) 0,1% раствор 1-нафтиламина:
Растворите 0,1 г 1-нафтиламина в небольшом количестве воды в мерной колбе на 100 мл. После полного растворения доведите объем до метки.
- (6) 2% раствор сульфата меди:
Растворите 2,0 г сульфата меди в воде в мерной колбе на 100 мл и доведите объем до метки.
- (7) Нитрат-восстанавливающий реагент:
Внесите в стакан 10 г кадмия, добавьте 2 М соляной кислоты (3), чтобы покрыть кадмий; включите мешалку. Хорошо промойте водой. Немедленно добавьте 100 мл 2% раствора сульфата меди (6) и тщательно перемешайте. Слейте избыток раствора. Промывайте водой до полного удаления сульфата меди (по цвету промывной воды). Восстанавливающий реагент не должен контактировать с воздухом.

- (8) Стандартный раствор нитратов I, 1000 мг $\text{NO}_3/\text{л}$:
Растворите 1,6305 г нитрата калия в воде в мерной колбе на 1000 мл и доведите объем до метки.
- (9) Стандартный раствор нитратов II, 100 мг $\text{NO}_3/\text{л}$:
Разбавьте 10 мл стандартного раствора нитратов I водой в мерной колбе на 100 мл.

4.3.1.6 Калибровка

Построение калибровочного графика:

- (1) Внесите в мерные колбы на 100 мл по 0, 100, 250, 500 и 1000 мкл стандартного раствора нитратов II. Разбавьте водой до метки и тщательно перемешайте. Концентрации нитратов в пяти колбах будут 0,0; 0,1; 0,25; 0,50 и 1,00 мг $\text{NO}_3/\text{л}$.
- (2) Пипеткой внесите по 4 мл каждого из этих стандартных растворов в колбы Эрленмейера на 25 мл. Добавьте в колбы Эрленмейера пипеткой по 6,0 мл 5% раствора хлорида аммония и примерно по 0,5 г нитрат-восстанавливающего реагента. Тщательно перемешивайте в течение 10 мин. Пипеткой перенесите по 8 мл этого раствора в пробирки. Добавьте по 2,0 мл 1% раствора сульфаниламида и по 2,0 мл раствора 1-нафтиламина. Тщательно перемешайте и оставьте на 10 мин для развития цветного окрашивания. Перенесите этот раствор в 20 мм оптическую кювету. Измерьте поглощение раствора на длине волны 520 нм.

Постройте калибровочный график, откладывая величины поглощения каждого из стандартных растворов как функции концентраций нитратов.

4.3.1.7 Аналитическая процедура

Используя пипетку, внесите 4,0 мл пробы осадков в колбу Эрленмейера на 25 мл. Проведите операции по подпункту 4.3.1.6 (2).

С помощью калибровочного графика пересчитайте поглощение в концентрацию в пробе (мг $\text{NO}_3/\text{л}$). Концентрация может быть выражена в размерности (мг N/л) умножением на коэффициент 0,226.

Пробы, содержащие более 1 мг $\text{NO}_3/\text{л}$, должны быть перед анализом разбавлены.

Не выбрасывайте использованный в анализе кадмий – он может быть регенерирован и использован вновь.

С помощью соответствующего оборудования данный метод может быть реализован как автоматический. Детальное описание автоматической версии дано в пункте 4.3.2.

4.3.1.8 Ссылки

Morris, A.W. and Riley, J.P. (1963) The determination of nitrate in sea water. *Anal. chem. Acta*, 29, 272-279.

4.3.2 Автоматический спектрофотометрический метод Грисса

4.3.2.1 Область применения

Метод применим для определения содержания нитратов в осадках в диапазоне концентраций от 0,03 до 1,13 мг $\text{NO}_3\text{-N}$ /л (0,13-5,0 мг NO_3 /л). Метод может быть распространен на определение в растворах аммоний-иона (см. пункт 4.4.2 и рис. 4.3.1).

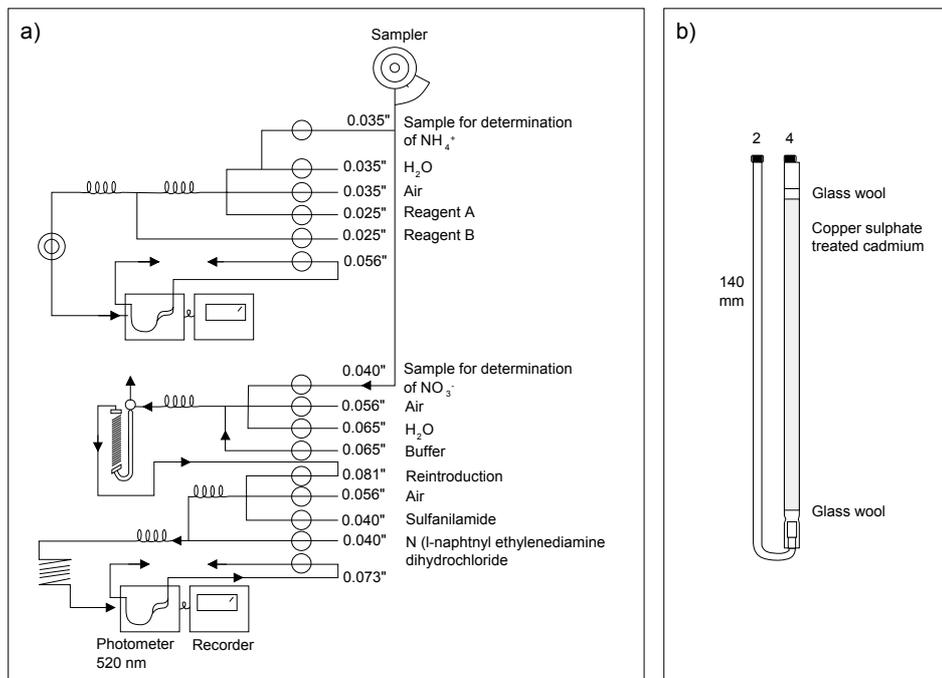


Рис. 4.3.1. (а) Автоматическое определение нитратов и аммоний-иона в пробах осадков;

(б) Восстановительная колонка для определения нитратов в пробах осадков.

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1 – Автосамплер; | 11 – Повторное введение; |
| 2 – Проба на NH_4^+ ; | 12 – Воздух; |
| 3 – Вода; | 13 – Сульфаниламид; |
| 4 – Воздух; | 14 – 1-нафтиламин; |
| 5 – Реагент А; | 15 – Фотометр (длина волны 520 нм); |
| 6 – Реагент Б; | 16 – Самописец; |
| 7 – Проба на NO_3^- ; | 17 – Тампон из стекловаты; |
| 8 – Воздух; | 18 – Кадмий, обработанный сульфатом меди; |
| 9 – Вода; | 19 – Тампон из стекловаты. |
| 10 – Буфер; | |

4.3.2.2 Принципы

Основные принципы те же, что и для ручного метода (см. пункт 4.3.1).

Нитраты восстанавливаются до нитритов с использованием в качестве восстановителя кадмия, обработанного сульфатом меди, в присутствии хлорида аммония. Нитриты и сульфаниламид образуют диазо-соединение, которое, соединяясь с 1-нафтиламином,

дает красный азо-краситель. Концентрация нитратов в растворе определяется спектрофотометрически на длине волны 520 нм. Метод определяет сумму нитратов и нитритов.

4.3.2.3 Оборудование

- Перистальтический насос, 20-и канальный.
- Автосамплер с кюветами на 4 мл.
- Фотометр для измерения поглощения на длине волны 520 нм (и 630 нм при определении аммоний-иона).
- Самописец.
- Масляная баня с термостатом на 70°C.
- Гибкие трубки, соединительные трубки, подаватель пульсаций, отсекающий пузырьков, кольца перемешивания и восстановительная колонка (рис. 4.3.1).
- Пипетки на 50; 25; 20; 10; 5; 2,5 и 2 мл.
- Аналитические весы.
- Эксикатор.

4.3.2.4 Химикаты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

- Хлорид аммония (NH_4Cl)
- Аммиак (NH_3)
- Сульфаниламид
- (1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид (далее 1-нафтиламин)
- Кадмий, 40-60 меш
- Сульфат меди ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)
- Нитрат калия (KNO_3)
- Соляная кислота (HCl)

4.3.2.5 Реагенты

Реагенты для определения нитратов:

- (1) Буферный раствор:
Растворите 100 г хлорида аммония в примерно 700 мл воды в мерной колбе на 1000 мл. Используя аммиак, доведите значение pH до 8,6 и доведите объем до метки.
- (2) Раствор сульфаниламида:
Растворите 10 г сульфаниламида в 10% растворе соляной кислоты в мерной колбе на 1000 мл. Доведите объем раствором кислоты до метки.
- (3) 0,1% раствор 1-нафтиламина:
Растворите 1 г нафтиламина в небольшом количестве воды в мерной колбе на 1000 мл. После полного растворения доведите объем водой до метки.

- (4) Нитрат-восстанавливающий реагент:
Приготовьте 2% раствор сульфата меди. Промойте кадмий 0,1 М соляной кислотой и водой. В свежeproмытый кадмий добавьте небольшое количество 2% раствора сульфата меди и перемешивайте 1-2 мин. Слейте раствор и промойте восстанавливающий реагент водой. Повторяйте промывку до тех пор, пока промывочная вода не станет бесцветной. Наполните колонку, как показано на рисунке (1b). Восстановительный реагент не должен контактировать с воздухом.

Восстановительный реагент может быть регенерирован следующим образом:
Удалите кадмий из колонки и промойте 0,1 М соляной кислотой. Добавьте небольшое количество 2% раствора сульфата меди и перемешивайте до тех пор, пока не исчезнет голубое окрашивание раствора.

- (5) Стандартные растворы (для нитратов и для аммоний-иона):
Стандартный раствор I, 500 мг $\text{NO}_3/\text{л}$ и 200 мг $\text{NH}_4/\text{л}$:
Просушите нитрат калия сульфат аммония в течение часа при 105°C , а затем охладите в течение 20 мин в эксикаторе. Растворите 0,815 г (точно!) нитрата калия и 0,735 г (точно!) сульфата аммония в мерной колбе на 1000 мл и доведите объем водой до метки. Храните раствор в темноте в холодильнике.
- 6) Стандартный раствор II, 5,0 мг $\text{NO}_3/\text{л}$ и 2,0 мг $\text{NH}_4/\text{л}$:
Растворите 5 мл стандартного раствора I (5) водой до 500 мл в мерной колбе.

4.3.2.6 Калибровка и аналитическая процедура

Приготовьте набор калибровочных растворов в соответствии с данными табл. 4.3.1.

Табл. 4.3.1. Калибровочные растворы для нитратов и аммоний-иона.

№ раствора	мг $\text{NO}_3/\text{л}$	мг $\text{NH}_4/\text{л}$	
1	5,0	2,0	Стандартный раствор II
2	2,5	1,0	Разбавьте 100 мл станд. II до 200 мл водой
3	0,5	0,2	Разбавьте 20 мл станд. II до 200 мл водой
4	0,25	0,10	Разбавьте 10 мл станд. II до 200 мл водой
5	0,125	0,05	Разбавьте 5 мл станд. II до 200 мл водой
6	0,0	0,0	Вода

Эти растворы могут храниться в холодильнике несколько дней.

Включите насос и проверьте скорость потока, все соединения, трубки, отсекатели пузырьков при текущей через систему воде. Включите фотометр и самописец (скорость протяжки бумаги 10 мм/мин). Подсоедините трубки к реагентам и проверьте стабильность базовой линии.

Избегайте появления воздуха в колонке с восстановителем – прежде всего, не подсоединяйте колонку к насосу пока вся система не заполнится жидкостью.

Наполните кюветы автосамплера пробами и стандартными растворами. Время прохождения пробы 90 с, время промывки системы водой между пробами – 105 с.

Начните с калибровочных растворов и пропускайте калибровочные растворы № 1, 3, 5 и 6 через каждые 10 проб.

После завершения анализов пропускайте через систему воду до тех пор, пока не вымоются все реагенты. Выключите самописец, фотометр, автосамплер и насос. Ослабьте трубки в насосе, чтобы они не были пережаты.

Постройте калибровочный график, откладывая величины поглощения на 520 нм для каждого стандартного раствора как функции концентраций нитратов.

4.3.2.7 Представление результатов

С помощью калибровочного графика, построенного для измеренной серии стандартов сразу перед или сразу после измерения пробы, переведите показания самописца (поглощение) для данной пробы в концентрацию (мг N/л).

4.3.2.8 Помехи

Нитриты являются помехой при определении нитратов.

4.3.2.9 Ссылки

Henriksen, A. and Selmer-Olsen, A.R. (1970) Automatic methods for determining nitrite in water and soil extracts. *Analyst*, 95, 514-518.

4.4 Определение аммоний-иона в осадках

При наличии необходимого оборудования аммоний-ион (как и другие главные катионы) может быть определен в осадках методом ионной хроматографии. При отсутствии такой возможности применим описанный ниже альтернативный метод.

4.4.1 Спектрофотометрический метод на индофеноле голубом

4.4.1.1 Область применения

Данный метод применим для определения содержания аммоний-иона в осадках в области концентраций от 0,04 до 2 мг NH₄/л.

4.4.1.2 Принципы

В щелочном растворе (рН 10,4-11,5) аммоний ион реагирует с ионом гипохлорита, образуя монохлорамин. При избытке гипохлорита в присутствии фенола и нитропруссиды как катализатора монохлорамин образует соединение с голубой окраской – индофенол. Концентрация аммоний-иона определяется спектрофотометрически на длине волны 630 нм.

4.4.1.3 Оборудование

- Спектрофотометр;
- Оптическая кювета, 10 мм (если используется не одна оптическая кювета, они должны быть приведены в фотометрическое соответствие);
- Водяная баня с термостатом, 50°C;
- Пробирки на 30 мл;
- Мерные колбы на 10, 500 и 1000 мл;
- Пипетки на 1,0; 2,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 50,0 мл;
- Микропипетка на 250 мкл.

4.4.1.4 Химикаты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

- Фенол (C_6H_5OH)
- Нитропруссид натрия ($Na_2Fe(NO)(CN)_5 \cdot 2H_2O$)
- Гидроксид натрия ($NaOH$)
- Раствор гипохлорита натрия ($NaOCl$) 1 М (приготовьте раствор, содержащий примерно 3,5% активного хлора (35 г/л) в 0,1 М $NaOH$ (например, British Drug House по. 23039)*
- Хлорид аммония (NH_4Cl)
- Тиосульфат натрия ($Na_2S_2O_3$)

4.4.1.5 Реагенты

- (1) Реагент А:
Растворите 3,5 г фенола и 0,040 г нитропруссид натрия в 100 мл воды. Храните раствор в холодильнике в темноте. Если появляется зеленоватая окраска, раствор следует вылить и приготовить свежий.
- (2) Реагент Б:
Растворите 1,8 г гидроокиси натрия в небольшом количестве воды в мерной колбе на 100 мл. Добавьте 4,0 мл 1 М раствора гипохлорита натрия и доведите объем водой до метки. Храните раствор в холодильнике в темноте. Если раствор хранится в течение недель, следует проверять концентрацию титрованием раствором тиосульфата натрия.
- (3) Стандартный раствор аммоний-иона I, 100 мг NH_4 /л:
Просушите хлорид аммония в течение часа при 100°C. Растворите 0,2965 г сухой соли в воде в мерной колбе на 1000 мл и доведите объем до метки. Раствор стабилен в течение 6 месяцев при хранении в холодильнике.

*) Ранее в СССР в качестве источника активного хлора использовалась «известь хлорная медицинская» (Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186-89, Госкомгидромет СССР, 1991 г.) (прим. редактора русского перевода)

- (4) Стандартный раствор аммоний-иона II, 4 мг $\text{NH}_4/\text{л}$:
Перенесите пипеткой 20,0 мл стандартного раствора аммоний-иона I в мерную колбу на 500 мл и доведите объем водой до метки. Этот стандартный раствор аммоний-иона и растворы, приготовленные для проведения калибровки, должны быть свежеприготовленными.

4.4.1.6 Калибровка

Построение калибровочного графика:

- (1) Перенесите в мерные колбы на 100 мл по 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 и 50,0 мл стандартного раствора II. Доведите объемы до метки водой. Концентрации этих растворов составят 0,00; 0,04; 0,08; 0,2; 0,4; 1,0 и 2,0 мг $\text{NH}_4/\text{л}$. Перенесите по 5,0 мл каждого из этих стандартных растворов и по 5 мл воды в пробирки на 30 мл.
- (2) Используя микропипетку, внесите в пробирку 250 мкл реагента А и тщательно перемешайте. Затем микропипеткой добавьте 250 мкл реагента Б и тщательно перемешайте. Закройте пробирку пробкой из инертного материала. Поместите пробирку в водяную баню на 2 часа при 50°C .
- (3) Охладите раствор до комнатной температуры и перенесите его в оптическую кювету (10 мм). Измерьте поглощение на длине волны 630 нм.
- (4) Постройте калибровочный график, откладывая величину поглощения для каждого из стандартных растворов как функцию концентрации аммоний-иона. Для каждой серии проб стройте свой калибровочный график.
- (5) Для проверки наличия аммоний-иона в реагентах проводите фотометрическое сравнение бланковых проб (0,00 мг $\text{NH}_4/\text{л}$) с чистой водой. Величина поглощения не должна превышать 0,020.

4.4.1.7 Аналитическая процедура

Перенесите 5,0 мл пробы и 5,0 мл воды в пробирку на 30 мл. Проведите анализ в соответствии подпунктом 4.4.1.6 (2) и (3). С помощью калибровочного графика переведите значение фотометрического сигнала пробы в величину концентрации (мг $\text{NH}_4/\text{л}$). При умножении на коэффициент 0,778 концентрация может быть выражена в мг N/л. Пробы, содержащие более 2 мг $\text{NH}_4/\text{л}$ должны разбавляться. При наличии необходимого оборудования индофенольный метод может использоваться в автоматическом режиме (см. пункт 4.4.2).

4.4.1.8 Помехи

Ион железа (III) может создавать помехи при его концентрации более 2 мг/л. В пробах осадков такая концентрация встречается крайне редко.

Если значение pH пробы ниже 3, нужно довести ее до нейтральной реакции.

Если проба мутная, как проба, так и бланк должны быть профильтрованы через фильтр «белая полоса».

4.4.1.9 Ссылки

Koroleff, F. (1970) Direct determination of ammonia in natural waters as indophenol blue. In: *Information on Techniques and Methods for Seawater Analysis*. Charlottenlund, Internat. Counc. Exploration of the sea (Interlab. Rept. 3). pp. 19-22.

4.4.2 Автоматический спектрофотометрический метод на индофеноле голубом

4.4.2.1 Область применения

Данный метод применим для определения содержания аммоний-иона в осадках в области концентраций от 0,05 до 2 мг $\text{NH}_4/\text{л}$.

4.4.2.2 Принципы

Базовые принципы те же самые, что и для ручного метода (см. пункт 4.4.1).

В щелочном растворе (рН 10,5-11,5) аммоний ион реагирует с ионом гипохлорита, образуя монохлорамин. При избытке гипохлорита в присутствии фенола и нитропрусида как катализатора монохлорамин образует соединение с голубой окраской – индофенол. Концентрация аммоний-иона определяется спектрофотометрически на длине волны 630 нм.

4.4.2.3 Оборудование

- Перистальтический насос, 20-и канальный;
- Автосамплер с кюветами на 4 мл;
- Два фотометра для измерения поглощения на длинах волн 520 и 630 нм;
- Два самописца;
- Масляная баня с термостатом, 70°C;
- Гибкие трубки, соединительные трубки, подаватели пульсаций, отсекатели пузырьков, смесительные спирали, восстановительная колонка (рис. 4.4.1);
- Пипетки на 50; 25; 20; 10; 5; 2,5 и 2 мл;
- Аналитические весы;
- Эксикатор.

4.4.2.4 Химикаты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

Нитрат калия (KNO_3)

Фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)

Нитропруссид натрия ($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Гидроксид натрия (NaOH)

Раствор гипохлорита натрия (NaOCl) 1 М: (приготовьте раствор, содержащий примерно 3,5% активного хлора (35 г/л) в 0,1 М NaOH (например, British Drug House no. 23039)

Сульфат аммония ($(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$)

Тиосульфат натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)

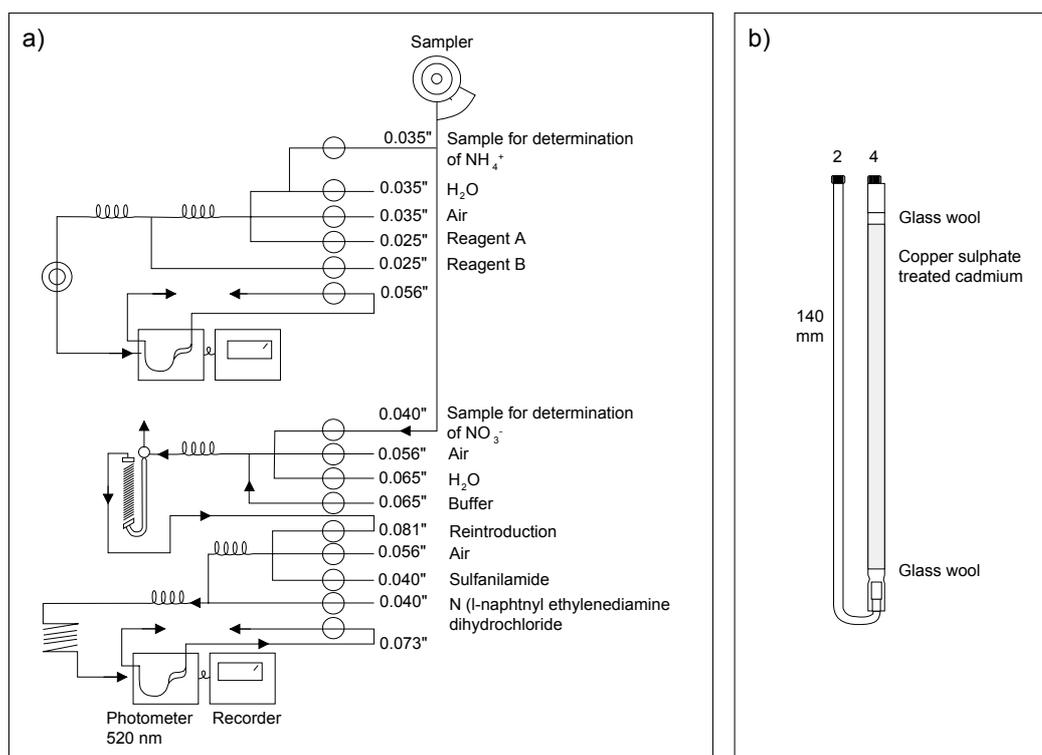


Рис. 4.4.1. (а) Автоматическое определение нитратов и аммоний-иона в пробах осадков;
(б) Восстановительная колонка для определения нитратов в пробах осадков.

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1 – Автосамплер; | 11 – Повторное введение; |
| 2 – Проба на NH_4^+ ; | 12 – Воздух; |
| 3 – Вода; | 13 – Сульфаниламид; |
| 4 – Воздух; | 14 – 1-нафтиламин; |
| 5 – Реагент А; | 15 – Фотометр (длина волны 520 нм); |
| 6 – Реагент Б; | 16 – Самописец; |
| 7 – Проба на NO_3^- ; | 17 – Тампон из стекловаты; |
| 8 – Воздух; | 18 – Кадмий, обработанный сульфатом меди; |
| 9 – Вода; | 19 – Тампон из стекловаты. |
| 10 – Буфер; | |

4.4.2.5 Реагенты

Реагенты для определения аммоний-иона:

- (1) Растворите 3,5 г фенола и 0,040 г нитропруссид натрия в 100 мл воды. Храните раствор в холодильнике в темноте. Если появляется зеленоватая окраска, раствор следует вылить и приготовить свежий.
- (2) Растворите 1,8 г гидроксида натрия в небольшом количестве воды в мерной колбе на 100 мл. Добавьте 4,0 мл 1 М раствора гипохлорита натрия и доведите объем водой до метки. Храните раствор в холодильнике в темноте. Если раствор хранится в течение недель, следует проверять концентрацию титрованием раствором тиосульфата натрия.

Перед использованием разбавьте реагент (1) и реагент (2) водой 1:4. Эти растворы необходимо готовить ежедневно.

Стандартные растворы (для нитратов и аммоний-иона):

- (3) Стандартный раствор I, 500 мг $\text{NO}_3/\text{л}$ и 200 мг $\text{NH}_4/\text{л}$:
Просушите нитрат калия и сульфат аммония в течение часа при 105°C и затем охладите в течение 20 мин в эксикаторе. Растворите точно 0,815 г нитрата калия и точно 0,735 г сульфата аммония в воде в мерной колбе на 1000 мл. Доведите объем водой до метки. Храните раствор охлажденным в темноте.
- (4) Стандартный раствор II, 5,0 мг $\text{NO}_3/\text{л}$ и 2,0 мг $\text{NH}_4/\text{л}$:
Разбавьте 5 мл стандартного раствора I (3) водой в мерной колбе на 500 мл.

4.4.2.6 Калибровка и аналитическая процедура

Приготовьте набор калибровочных растворов в соответствии с данными табл. 4.4.1.

Табл. 4.4.1. Калибровочные растворы для аммоний-иона и нитратов

№ раствора	мг $\text{NO}_3/\text{л}$	мг $\text{NH}_4/\text{л}$	
1	5,0	2,0	Стандартный раствор II
2	2,5	1,0	Разбавьте 100 мл станд. раствора II водой до 200 мл
3	0,5	0,2	Разбавьте 20 мл станд. раствора II водой до 200 мл
4	0,25	0,10	Разбавьте 10 мл станд. раствора II водой до 200 мл
5	0,125	0,05	Разбавьте 5 мл станд. раствора II водой до 200 мл
6	0,0	0,0	Вода

Эти растворы могут храниться в холодильнике в течение нескольких дней.

Включите насос и проверьте скорость потока, все соединения, трубки, отсекатели пузырьков при текущей через систему воде. Включите фотометр и самописец (скорость протяжки бумаги 10 мм/мин). Подсоедините трубки к реагентам и проверьте стабильность базовой линии.

Избегайте появления воздуха в колонке с восстановителем – прежде всего, не подсоединяйте колонку к насосу пока вся система не заполнится жидкостью.

Наполните кюветы автосамплера пробами и стандартными растворами. Время прохождения пробы 90 с, время промывки системы водой между пробами – 105 с. Начните с калибровочных растворов и пропускайте калибровочные растворы № 1, 3, 5 и 6 через каждые 10 проб.

После завершения анализов пропускайте через систему воду до тех пор, пока не вымоются все реагенты. Выключите самописец, фотометр, автосамплер и насос. Ослабьте трубки в насосе, чтобы они не были пережаты.

Постройте калибровочный график, откладывая величины поглощения на 630 нм для каждого стандартного раствора как функции концентраций аммоний-иона.

4.4.2.7 Представление результатов

С помощью калибровочного графика, полученного перед данной пробой или после нее, переведите значение фотометрического сигнала пробы в величину концентрации (мг N/л).

4.4.2.8 Помехи

Ион железа (III) может создавать помехи при его концентрации более 2 мг/л. В пробах осадков такая концентрация встречается крайне редко.

4.4.2.9 Ссылки

Harwood, J.E. and Huysen, D.J. (1970) Automated analysis of ammonia in water. *Water Res.*, 4, 695-704.

4.5 Определение хлоридов в осадках

При отсутствии ионного хроматографа хлориды можно определять спектрофотометрически описанным ниже методом.

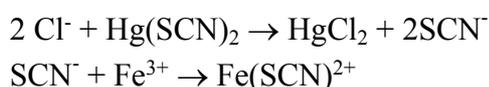
4.5.1 Спектрофотометрический метод на ртуть-тиоцианате железа

4.5.1.1 Область применения

Данный метод может быть использован для прямого определения содержания ионов хлора в пробах осадков в области 0,05 – 5 мг/л.

4.5.1.2 Принципы

В недиссоциируемом тиоцианате ртути ион хлора замещает ион тиоцианата. Высвобожденный ион тиоцианата реагирует с ионом железа, образуя темно-красный железо-тиоцианатный комплекс.



Поглощение измеряется на длине волны 460 нм.

4.5.1.3 Оборудование

- ◆ Спектрофотометр с оптической кюветой 50 мм
- ◆ Пипетки
- ◆ Мерные колбы
- ◆ Колбы Эрленмейера

4.5.1.4 Химикаты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

- ◆ Хлорная кислота, (HClO₄) 72%
- ◆ Тиоцианат ртути (II), (Hg(SCN)₂)
- ◆ Нитрат железа (III) нонагидрат, (Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)
- ◆ Хлористый натрий, (NaCl)
- ◆ Этанол, (C₂H₅OH)

4.5.1.5 Реагенты

- (1) Хлорная кислота, 1:1
Смешайте 1 объем 72% хлорной кислоты с 1 объемом воды.
- (2) Раствор тиоцианата ртути (II), насыщенный:
Взболтайте 1 г Hg(SCN)₂ с 1000 л этанола. Через 24 часа отфильтруйте раствор. Раствор может храниться в стеклянной бутылке при комнатной температуре.*
- (3) Раствор нитрата железа (III), 6%:
Растворите 6 г Fe(NO₃)₃ · 9H₂O в 100 мл 1:1 хлорной кислоты. Через 24 часа отфильтруйте раствор.
- (4) Стандартный раствор хлоридов I, 1000 мг/л:
Растворите 412,5 мг NaCl, высушенного при 140-200°C, в воде в мерной колбе на 250 мл и доведите объем до метки.
- (5) Стандартный раствор хлоридов II, 10 мг/л:
Разбавьте 10,0 мл стандартного раствора хлоридов I до 100 мл водой.

* Раствор ядовит! Примите соответствующие меры предосторожности (*прим. ред. русского перевода*).

4.5.1.6 Калибровка

Построение калибровочного графика:

- (1) Перенесите по 2,5; 5,0; 7,5; 10; 15; 20 и 25 мл стандартного раствора хлоридов II в мерные колбы на 50 мл и доведите объем водой до метки. Эти растворы содержат 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг Cl/л.
- (2) Перенесите по 25 мл калибровочных растворов в колбы Эрленмейера на 100 мл. В каждую колбу добавьте пипетками по 5 мл раствора тиоцианата ртути (II) и по 2 мл раствора нитрата железа (III). Тщательно перемешивайте между и после добавлений. Через 20 мин измерьте поглощение в оптической кювете 50 мм на длине волны 460 мм.

В качестве сравнительного раствора используйте 25 мл воды, тщательно смешанной с 5 мл реагента (2) и с 2 мл реагента (3).

Отложите на графике показания прибора как функцию концентраций и проведите калибровочную кривую.

4.5.1.7 Аналитическая процедура

Перенесите 25 мл пробы осадков в колбу Эрленмейера на 100 мл. Выполните процедуры в соответствии с подпунктом 4.5.1.6 (2). По калибровочному графику рассчитайте содержание хлоридов в пробе.

4.5.1.8 Помехи

Ионы брома и йода будут давать то же поглощение, что и эквивалентное количество хлоридов.

4.5.1.9 Ссылки

- Iwasaki, I., Utsumi, S., and Ozawa, T. (1952) New colorimetric determination of chloride using mercuric thiocyanate and ferric ion. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 226.
- Zall, M., Fisher, D., and Gamer, Q. (1956) Photometric determination of chlorides in water. *Anal. Chem.*, 28, 1665-1668.

4.6 Определение натрия, калия, магния, кальция в осадках

Для измерений натрия, калия, магния и кальция может использоваться атомно-спектрометрический метод или ионная хроматография. Применимы модификации атомно-спектрометрического метода: пламенная атомная абсорбция (AAS), пламенная атомная эмиссия (AES), плазменная атомная эмиссия (ICP-AES) или плазменная масс-спектрометрия (ICP-MS). В данном Руководстве представлены только пламенные методы. Для указанных катионов ионная хроматография не имеет особых преимуществ в части чувствительности, воспроизводимости и точности в сравнении со

спектрометрическими методами. Можно лишь отметить, что при применении AAS или AES невозможно одновременное определение всех указанных ионов.

4.6.1 Определение методом пламенной атомной спектроскопии (AAS или AES)

4.6.1.1 Область применения

Как правило, метод используется для определения в осадках натрия, калия, магния и кальция в области концентраций от 0,01 до 2 мг/л. Однако, размах диапазона в определенной степени зависит от конкретной марки прибора.

4.6.1.2 Принципы

В пламени «воздух-ацетилен» ионы, содержащиеся в растворе пробы, становятся нейтральными атомами. Свет от лампы с полым катодом (или лампы безэлектродного разряда - EDL) проходит сквозь пламя. При использовании AAS поглощение света атомами в пламени, величина которого пропорциональна концентрации ионов в пробе, измеряется монохроматическим детектором на определенной длине волны. В случае с AES свет эмитируется возбужденными атомами в пламени. Большинство имеющихся на рынке приборов могут работать в обоих вариантах. Натрий предпочтительнее измерять в эмиссионном варианте.

4.6.1.3 Помехи

В атомно-абсорбционной спектрометрии могут иметь место как ионизационные, так и химические помехи. Эти помехи вызываются наличием в пробе других ионов и приводят к снижению числа нейтральных атомов в пламени. Ионизационных помех можно избежать путем добавления в пробы или калибровочные растворы относительно большого количества легко ионизируемого элемента. При определении натрия и калия добавляется цезий. Для устранения химических помех (например, от алюминия и фосфатов) в пробы или калибровочные растворы может добавляться лантан.

4.6.1.4 Оборудование

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с цифровой индикацией выходного сигнала, самописец или персональный компьютер. Диапазон длин волн должен быть от 200 до 800 нм. Предпочтительно, чтобы спектрофотометр мог работать в эмиссионном варианте.

EDL или лампа с полым катодом для Na, K, Mg и Ca. Предпочтительно использовать лампы на один элемент, но допустимы и многоэлементные лампы. Светоотдача ламп EDL выше, чем ламп с полым катодом. Они предпочтительнее для измерений калия и натрия. В эмиссионном варианте лампы не нужны.

Пипетки и различных объемов мерные колбы.

4.6.1.5 Химикаты

- Деионизированная вода
- Соляная кислота, чда, 37%
- Хлорид цезия (CsCl), чда или специально изготовленный для AAS раствор цезия

- Оксид лантана (La_2O_3), 99.99% или специально изготовленный для AAS раствор лантана
- Хлорид натрия (NaCl), чда
- Хлорид калия (KCl), чда
- Оксид магния (MgO), чда
- Карбонат кальция (CaCO_3), чда

Баллоны со сжатым воздухом и ацетиленом с редуцирующими клапанами. Воздух можно подавать от компрессора при наличии блока очистки.

4.6.1.6 Реагенты

Раствор цезия и лантана, 100 мг Cs/л + 50 мг La/л

Внесите в мерную колбу на 100 мл 5,865 г La_2O_3 и 12,67 г CsCl . Добавьте примерно 50 мл воды и 25 мл HCl , растворите и доведите объем водой до метки.

Имеется возможность приобрести растворы, специально приготовленные для AAS.

Очень важно, чтобы используемый цезий-лантановый раствор содержал очень мало натрия, калия, магния и кальция, поскольку к измеряемой пробе добавляется довольно значительное количество данного раствора.

4.6.1.7 Калибровочные и базовые растворы

Na, 1000 мг/л:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 2,542 г NaCl , высушенного перед взвешиванием при 140°C в течение часа, добавьте 50 мл воды и 1 мл HCl и взболтайте до полного растворения. Доведите объем водой до метки. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

K, 1000 мг/л:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 1,907 г KCl , высушенного перед взвешиванием при 110°C в течение часа. Добавьте 50 мл воды, 1 мл HCl и взбалтывайте до полного растворения. Доведите объем водой до метки. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

Mg, 1000 мг/л:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 1,658 г MgO . Добавьте 10 мл HCl и взбалтывайте до полного растворения. Доведите объем водой до метки. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

Ca, 1000 мг/л:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 2,497 г CaCO_3 , высушенного перед взвешиванием при 180°C в течение часа. Добавьте 50 мл воды и постепенно растворите, добавляя минимальное количество HCl . Доведите объем водой до метки. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

Рабочие стандартные растворы Na, K, Mg и Ca по 10 мг/л:

В мерную колбу на 1000 мл внесите пипеткой по 10,0 мл каждого из базовых растворов Na, K, Mg и Ca (1000 мг/л). Разбавьте до метки водой. Храните раствор в

полиэтиленовой бутылке. Данный раствор должен быть свежеприготовленным перед каждым изготовлением новых калибровочных растворов.

Калибровочные растворы Na, K, Mg и Ca:

В каждую из восьми мерных колб на 100 мл внесите пипеткой по 1, 2, 5, 10, 15, 20, 40, и 50 мл рабочих стандартных растворов (10 мг/л). Добавьте по 1 мл Cs-La-раствора и доведите объем водой до метки. Концентрации данных растворов составят 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 и 5,0 мг/л, соответственно. В качестве бланковой пробы используется раствор с 1 мл Cs-La-раствора, разбавленного до 100 мл.

Калибровочные растворы и бланковая проба должны быть свежеприготовленными в день анализа и содержаться в полиэтиленовых бутылках.

4.6.1.8 Калибровка прибора

После прогрева прибора установите длину волны для данного элемента в соответствии с данными табл. 4.6.1. В соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора установите ширину щели и соотношение воздуха с ацетиленом. Зажгите пламя. Установите значение выходного сигнала на ноль при впрыскивании в пламя бланковой пробы. Проанализируйте калибровочные растворы и снимите показания поглощения (или эмиссии). Постройте калибровочный график.

Перекалибровка прибора должна проводиться через каждые 20-30 проб. После каждой калибровки должно проводиться измерение контрольного раствора.

Табл. 4.6.1. Длины волн для отдельных элементов.

Элемент	Натрий	Калий	Магний	Кальций
Длина волны, нм	589,6	766,5	285,5	422,7

4.6.1.9 Аналитическая процедура

Внесите 10 мл пробы в пробирку. Добавьте микропипеткой 100 мкл Cs-La-раствора и тщательно перемешайте. Проанализируйте пробу и снимите показания поглощения (или эмиссии). С помощью калибровочного графика определите концентрацию в пробе.

Примечание: прочитайте и неуклонно следуйте инструкции по эксплуатации прибора.

4.7 Определение pH осадков

4.7.1 Потенциометрический метод

4.7.1.1 Принципы

Метод основан на определении разницы потенциалов между электродной парой, состоящей из стеклянного электрода, чувствительного к разнице активности ионов водорода в измеряемом растворе и во внутреннем растворе, и сравнительного электрода, который предполагает наличие постоянного потенциала, не зависящего от состава измеряемой пробы. Измеряемая разница потенциалов сравнивается с потенциалом, полученным при погружении обоих электродов в пробу или в буферный раствор с известным значением pH или значением концентрации ионов водорода. Величина pH находится по формуле:

$$\text{pH}_{(\text{проба})} = \text{pH}_{(\text{сравнительный})} + (E_{(\text{проба})} - E_{(\text{сравнительный})}) F / RT \ln 10,$$

где **E** – электродные потенциалы, **R** – универсальная газовая постоянная, **T** – абсолютная температура и **F** – постоянная Фарадея.

Данная величина является оперативно измеряемым значением pH. Буферы с известными значениями pH задаются Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST). Первичным стандартом и наиболее широко используемым буфером для калибровки pH-метра является 0,05 М раствор гидрофталата калия, который имеет величину pH = 4,00 при 20°C и активность ионов водорода 10⁻⁴ М. Данная величина активности ионов водорода основана на теоретических расчетах (правило Бейтса-Гутенгейма).

В пробах осадков ионная сила обычно лежит в области 10⁻³ - 10⁻⁵. Следовательно, коэффициент активности одновалентных катионов, таких как ион водорода, может варьировать в диапазоне 0,95-0,99. Это соответствует разнице менее 0,02 единицы pH между pH и $-\log(\text{H}^+)$. Гораздо более критичным является предположение о постоянстве потенциала сравнительного электрода при переходе от достаточно концентрированного раствора гидрофталата калия к исключительно разбавленным пробам осадков. Эта проблема возникает из-за неизбежного возникновения потенциала между внутренним раствором сравнительного электрода и раствором пробы. Этот меж-жидкостный потенциал может становиться больше при значительной разнице ионных сил между двумя растворами. Эффект можно снизить созданием возможно более резкой границы между внутренним концентрированным раствором и пробой. Были предложены различные конструкции pH-метрических ячеек, соответствующих данному критерию. Изучение имеющихся в продаже электродов показало, что для современных pH-инструментов и электродных систем данная проблема в целом преодолена. Тем не менее, настоятельно рекомендуется регулярно проверять электродную систему путем измерения раствора с твердо установленным значением pH или величины концентрации ионов водорода при низкой ионной силе. Показания pH-метра должны быть в пределах 0,02-0,05 единиц pH от «теоретического» значения. Если это требование не соблюдается или показания прибора нестабильны при перемешивании пробы, необходимо заменить сравнительный электрод. Новые стеклянные электроды должны быть проверены относительно, по меньшей мере, двух буферных растворов, чтобы убедиться в правильности показаний.

Сравнительный электрод желательно хранить в разбавленном (0,1 М) растворе KCL.

4.7.1.2 Оборудование

Прибор рН-метр с ценой деления не более 0,02 единицы рН, а желательно и точнее (0,01 единицы рН).

Стекланный и сравнительный электроды для использования с рН-метром. Сравнительный электрод должен быть пригоден для измерений растворов с низкой ионной силой, желательно каломельного типа, наполненный насыщенным раствором хлорида калия. Можно использовать и другие сравнительные электроды, но все они должны быть тщательно проверены на их пригодность.

Магнитная мешалка с тефлоновым покрытием вращающегося стержня.

Стаканы, используемые для испытываемых растворов, должны быть выполнены из боросиликатного стекла или полиэтилена.

4.7.1.3 Химикаты

Буферные растворы для калибровки рН-метра. Желательно использование двух буферных растворов, указанных в подразделе 4.7.1.4, как это рекомендуется Национальным институтом стандартов и технологий США (NIST).

4.7.1.4 Реагенты

Растворы Национального института стандартов и технологий США (NIST) с известной величиной рН.

- (1) 0,05 М раствор гидрофталата калия ($C_6H_4(COOH)(COOK)$)
рН = 4,00 при 20°C
рН = 4,01 при 25°C

В мерной колбе на 1000 мл растворите дистиллированной водой 10,12 г гидрофталата калия ($C_6H_4(COOH)(COOK)$), высушенного при 120°C.

- (2) 0,025 М раствор дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) и 0,025 М раствор динатрий гидрофосфата (Na_2HPO_4)
рН = 6,88 при 20°C
рН = 6,86 при 25°C

Растворите 3,39 г дигидрофосфата калия (KH_2PO_4) и 3,53 г динатрий гидрофосфата (Na_2HPO_4), высушенных при 120°C в 1000 мл дистиллированной воды. Вместо безводного динатрий гидрофосфата можно использовать 4,43 г непросушенного дигидрата ($Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$).

Можно использовать также имеющиеся в продаже буферные растворы, но их следует проверить относительно описанных выше первичных стандартных буферов. Буферные растворы должны храниться в темноте в плотно закрытых бутылках, выполненных из боросиликатного стекла или полиэтилена.

4.7.1.5 Калибровка

Проведите калибровку рН-метра в соответствии с инструкцией по эксплуатации, используя (желательно) два буферных раствора. Температура буферных растворов должна быть известна. Калибровка должна повторяться после измерения каждой партии проб.

4.7.1.6 Аналитическая процедура

Измерьте значение рН-пробы в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Мешалка должна быть включена, но не на полные обороты. Температура пробы должна быть такой же, что и температура буферного раствора при калибровке.

Между каждым измерением тщательно споласкивайте электроды дистиллированной водой и удаляйте избыток воды фильтровальной бумагой.

Храните электроды в 0,1 М растворе КСl или в соответствии с рекомендациями производителя. Сравнительный электрод нельзя хранить в дистиллированной воде.

4.7.1.7 Выполнение проверки электродной пары

Как отмечалось в подпункте 4.7.1.1, свойства сравнительного электрода являются основным источником погрешностей при рН-метрии, особенно, при низких значениях ионной силы растворов. Для проверки правильности работы сравнительного электрода должны выполняться контрольные измерения на разбавленных растворах кислот или на разбавленных буферных растворах с тем, чтобы убедиться в правильности показаний для растворов с низкой ионной силой. Для проверки можно использовать растворы, которые должны давать рН $\sim 4,00$. Например, 10^{-4} М раствор НСl должен давать значение рН, равное $3,99 \pm 0,05$.

Электродные пары должны давать минимальные различия между измерениями растворов с низкой ионной силой при включенной и выключенной мешалке.

Обычно меж-жидкостный контакт между раствором и насыщенным раствором КСl в сравнительном электроде создается в порах. Медленное перемешивание вымывает концентрированный раствор, который медленно поступает наружу через эти поры.

Если перемешивание идет слишком быстро, ионная среда в головке электрода может разбавляться. Это может увеличить меж-жидкостной потенциал, чего следует избегать. Меж-жидкостной потенциал может также возрасти при закупорке пор посторонними веществами.

4.7.2 Ссылки

Bates, R.G. (1965) Determination of pH, theory and practice. New York, Wiley.

Linnet, N. (1970) pH measurements in theory and practice. Copenhagen, Radiometer.

Westcott, C.C. (1978) pH measurement. New York, Acad. Press.

Davison, W. and Woof, C. (1985) Performance tests for the measurement of pH with glass electrodes in low ionic strength solutions including natural waters. *Anal. Chem.*, 57, 2567-2570.

4.8 Определение сильных и слабых кислот в осадках

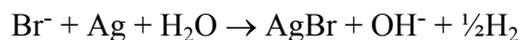
4.8.1 Метод кулонометрического титрования

4.8.1.1 Область применения

Данный метод применим для определения количества сильных кислот в пробах осадков в области концентраций от 10^{-5} до 10^{-3} М. Предполагается, что более высокие концентрации кислот в осадках не обнаруживаются. Нижний предел близок к концентрациям на фоновых станциях, не подверженных влиянию щелочной минеральной пыли.

4.8.1.2 Принципы

В методе кулонометрического титрования (Liberti et al., 1972) кислота титруется при постоянном токе гидроксильным ионом, высвобождаемом на платиновом электроде. Сравнительным электродом служит «серебряный / бром-серебряный» электрод. Суммарная реакция записывается следующим образом:



Электродвижущая сила (эдс) стеклянно-каломелевой электродной пары периодически считывается, и результаты используются для построения функции Грана (Gran, 1952; Rosotti and Rosotti, 1965), которая дает возможность определить конечную точку титрования путем экстраполяции прямолинейной части графика.

Единственной необходимой модификацией является добавление в пробу перед титрованием постоянного, строго определенного количества кислоты. Это необходимо для облегчения титрования слабокислых или щелочных проб, поскольку при этом устраняются помехи от диоксида углерода.

4.8.1.3 Оборудование

- РН-метр с расширенной шкалой (Radiometer PHM 26 или другой инструмент с подобными характеристиками).
- Источник постоянного тока (регулируемый в диапазоне 2-10 мА)
- Сухая батарея на 4,5 в с реостатом и с миллиамперметром (возможна коммерческая закупка готовых кулономеров (например, Metrohm).
- Титровальный стакан на 100 мл. Должен иметь крышку с отверстиями для установки электродов и патрубка подачи азота. Должен быть термостатирован.
- Термостат ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$)
- Чувствительные электроды. Обычный стеклянный электрод (диапазон рН от 0 до 10) и каломелевый сравнительный электрод. Возможен комбинированный электрод.
- Рабочие электроды. Платиновый электрод делается из чистой платины в виде пластинки или сетки размером 2 x 2 см. Серебряный электрод изготавливается из чистого серебра (99.9%) в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 30 см, свитой до нужного размера.
- Пипетка на 50 мл.
- Микропипетки на 0,5 и 1,0 мл.
- Мерная колба на 1000 мл.

4.8.1.4 Химикаты и реагенты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и ополаскивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

Газообразный азот (N₂) 99,9%

Бромид калия (KBr)

Серная кислота (H₂SO₄) 0,05M

Буферный раствор pH = 4,00

Раствор I: 1 M KBr и $2,5 \cdot 10^{-3}$ M H₂SO₄

Внесите в мерную колбу на 1000 мл 120,0 г KBr и точно 50 мл 0,05 M H₂SO₄. Доведите объем водой до метки.

4.8.1.5 Аналитическая процедура

Включите все инструменты и прогрейте в течение получаса. Установите показание pH-метра на pH = 4,00, используя буферный раствор. Перенесите 50 мл пробы в термостатированный стакан для титрования и добавьте 1 мл раствора I. Пустите продувку азотом и отрегулируйте скорость подачи азота таким образом, чтобы жидкость постоянно перемешивалась. Однако, пузырьки не должны проходить между чувствительным и рабочим электродами. Измерьте pH раствора. Если pH пробы выше 5,6, возможно необходимо более 1 мл раствора I.

Подождите, пока показание pH не установится. Переключите pH-метр на показания в милливольтгах (область 0-240 м-вольт при плюсе на стеклянном электроде) и подайте ток электролиза.

Каждые 20 секунд считывайте потенциал между стеклянным и каломелевым электродами. Продолжайте до тех пор, пока потенциал не изменит знак (при примерно pH=8). Прекратите электролиз.

Постройте график функции Грана Ψ при 25°C (см. табл. 4.8.1). По оси абсцисс отложите время электролиза в секундах. График пересекает абсциссу в точке эквивалентности t_e (F – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура).

$$\psi = 10^{\frac{EF}{RT \ln 10}}$$

$$\psi = 10^{\frac{E}{59.15}} \text{ при } 25^\circ\text{C}$$

Табл. 4.8.1 Функция Грана

E_{mV}	ψ	E_{mV}	ψ	E_{mV}	ψ	E_{mV}	ψ
1	1.04	41	4.93	81	23.4	121	111
2	1.08	42	5.13	82	24.4	122	115
3	1.14	43	5.33	83	25.3	123	120
4	1.17	44	5.55	84	26.3	124	125
5	1.22	45	5.77	85	27.4	125	130
6	1.26	46	5.98	86	28.4	126	135
7	1.31	47	6.22	87	29.6	127	140
8	1.36	48	6.47	88	30.7	128	146
9	1.42	49	6.75	89	32.0	129	152
10	1.48	50	7.00	90	33.3	130	158
11	1.54	51	7.28	91	34.6	131	164
12	1.60	52	7.57	92	36.0	132	171
13	1.66	53	7.87	93	37.4	133	177
14	1.73	54	8.19	94	38.8	134	185
15	1.80	55	8.51	95	40.4	135	192
16	1.90	56	8.85	96	42.0	136	199
17	1.94	57	9.20	97	43.6	137	207
18	2.02	58	9.57	98	45.3	138	216
19	2.10	59	9.94	99	47.2	139	224
20	2.18	60	10.3	100	49.1	140	233
21	2.26	61	10.7	101	51.0	141	242
22	2.36	62	11.1	102	53.1	142	252
23	2.45	63	11.6	103	55.2	143	262
24	2.54	64	12.1	104	57.4	144	272
25	2.65	65	12.5	105	59.7	145	283
26	2.75	66	13.0	106	61.9	146	294
27	2.86	67	13.5	107	64.4	147	306
28	2.97	68	14.1	108	67.0	148	318
29	3.09	69	14.6	109	69.7	149	331
30	3.21	70	15.2	110	72.4	150	344
31	3.34	71	15.8	111	75.3	151	351
32	3.48	72	16.5	112	78.3	152	371
34	3.61	74	17.1	113	81.5	153	386
34	3.75	74	17.8	114	84.7	154	402
35	3.90	75	18.5	115	88.1	155	418
36	4.06	76	19.3	116	91.6	156	434
37	4.23	77	20.0	117	95.1	157	452
38	4.39	78	20.8	118	98.9	158	470
39	4.56	79	21.7	119	103	159	489
40	4.74	80	22.5	120	106	160	507

4.8.1.6 Представление результатов

Концентрация сильных кислот в пробе рассчитывается по формуле:

$$C_{H^+} = \frac{i \cdot t_e}{F \cdot V_o} - \frac{N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{V_o}$$

или

$$C_{H^+} = \frac{i \cdot t_e \cdot 1000}{96\,500 \cdot 50} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ moles/l}$$

где

i	=	ток электролиза (в амперах);
t_e	=	время электролиза до точки эквивалентности (в секундах);
F	=	постоянная Фарадея (кулон/моль);
V_o	=	начальный объем пробы (в литрах);
$N_{H_2SO_4}$	=	нормальность добавленной серной кислоты;
$V_{H_2SO_4}$	=	объем добавленной серной кислоты (в литрах).

Примечания:

Для хранения проб может использоваться боросиликатное стекло. Посуда должна обрабатываться горячей разбавленной кислотой (12 часов в 10% соляной кислоте при 90°C) и тщательно вымачиваться в дистиллированной воде (24 часа). Без такой обработки щелочные металлы могут диффундировать из стекла в раствор.

Возможно применение устройства для автоматического вычерчивания функции Грана как это описано в пункте 4.8.2.

4.8.1.7 Ссылки

- Gran, G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, 77, 661-671.
- Liberti, A., Possanzini, M. and Vicedomini, M. (1972) The determination of the non-volatile acidity of rain water by a coulometric procedure. *Analyst*, 97, 352-356.
- Rosotti, F.J.C. and Rosotti, H.J. (1965) Potentiometric titrations using Gran's plots. *Chem. Educ.*, 42, 375-378.

4.8.2 Кулонометрическое титрование сильных кислот с помощью инструмента для автоматического отображения функции Грана

4.8.2.1 Область применения

Данный автоматический метод применим для определения количества сильных кислот в пробах осадков в области концентраций от 10^{-5} до 10^{-3} М.

4.8.2.2 Принципы

Основные принципы те же, что и для ручного метода, описанного в пункте 4.8.1. Метод предполагает непрерывное измерение рН с передачей выходного сигнала от рН-метра в прибор для автоматического построения функции Грана (APGRAF). Выходной сигнал меняется от 1 мВ при рН=7 до 10 мВ при рН=3. Величина сигнала пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе. Поскольку объем раствора не меняется в течение титрования, а гидроксил-ион поступает с постоянной скоростью, записываемые показания напрямую дают функцию Грана.

Прибор APGRAF состоит из двух усилителей и источника постоянного тока, обеспечивающих ток для кулонометрического титрования в диапазоне от 3,5 до 7,5 ма. Данный диапазон может быть расширен максимум до 20 ма. Прибор APGRAF рассчитан на работу с рН-метром RADIOMETER PHM 26с.

4.8.2.3 Оборудование

- РН-метр с расширенной шкалой (Radiometer PHM 26 или другой инструмент с подобными характеристиками).
- Источник постоянного тока (регулируемый в диапазоне 2-10 мА).
- Прибор для автоматического построения функции Грана (APGRAF, см. ниже)
- Термостатированный стакан для титрования на 100 мл, снабженный крышкой с отверстиями для электродов и патрубка подачи азота.
- Термостат ($25^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$).
- Чувствительные электроды: стеклянный электрод (диапазон рН от 0 до 10) и каломелевый сравнительный электрод. Возможен комбинированный электрод.
- Рабочие электроды. Платиновый электрод делается из чистой платины в виде пластинки или сетки размером 2 x 2 см. Серебряный электрод изготавливается из чистого серебра (99.9%) в виде проволоки диаметром 1 мм и длиной 30 см, свитой до нужного размера.
- Мерная колба из боросиликатного стекла на 1000 мл.
- Пипетки на 25 и 50 мл.
- Микропипетки на 0,5 и 1,0 мл.
- Самописец.

Конструкция прибора APGRAF

На рис. 4.8.1 показана блочная схема, а на рис. 4.8.2 – полная монтажная схема прибора. Выходной сигнал рН-метра в 10 мВ/рН используется как входной сигнал предусилителя А1. Он в свою очередь дает 1000 мВ/рН и настроен на +2,0 в при рН=7 и –1,0 в при рН=4. Усилитель А2 с логарифмической шкалой имеет выход в один десятичный разряд на 1 вольт входного сигнала. Сигнал далее трансформируется в вольтаж: +10 в на выходе при –2 в на входе и +10 мВ на выходе при +1 в на входе.

Усиление подгоняется входным резистором на 5 кОм (потенциометром). Балансирование достигается потенциометром на 100 ом, соединенным через 10 кОм с контактом 3 усилителя А1. Зенер ZF 5.6 используется для температурной стабилизации баланса.

Усилитель А3 дает постоянное, нерегулируемое усиление, обеспечивая низкое сопротивление источника для усилителя А4 (токовый усилитель). Усилитель А4 дает ток, пропорциональный вольтажу входного сигнала, но с обратной полярностью на выходе.

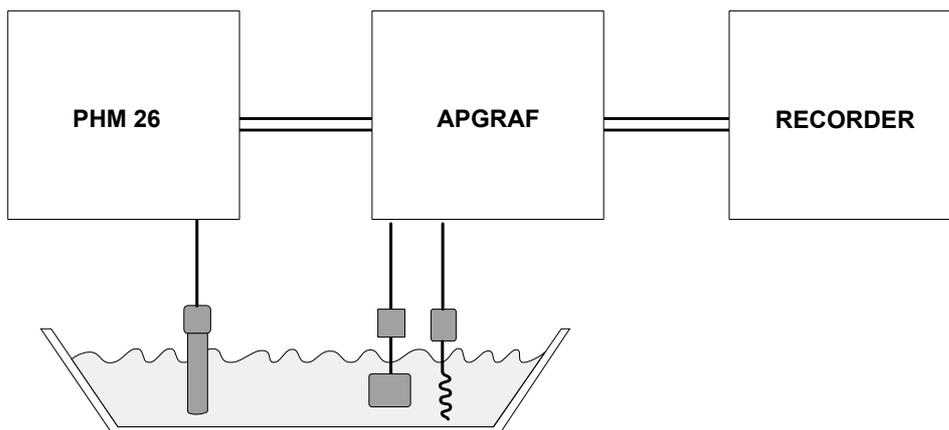


Рис. 4.8.1 Схема прибора для автоматической записи функции Грана
 1 – рН-метр; 3 – самописец;
 2 – прибор APGRAF; 4 – стакан для титрования пробы.

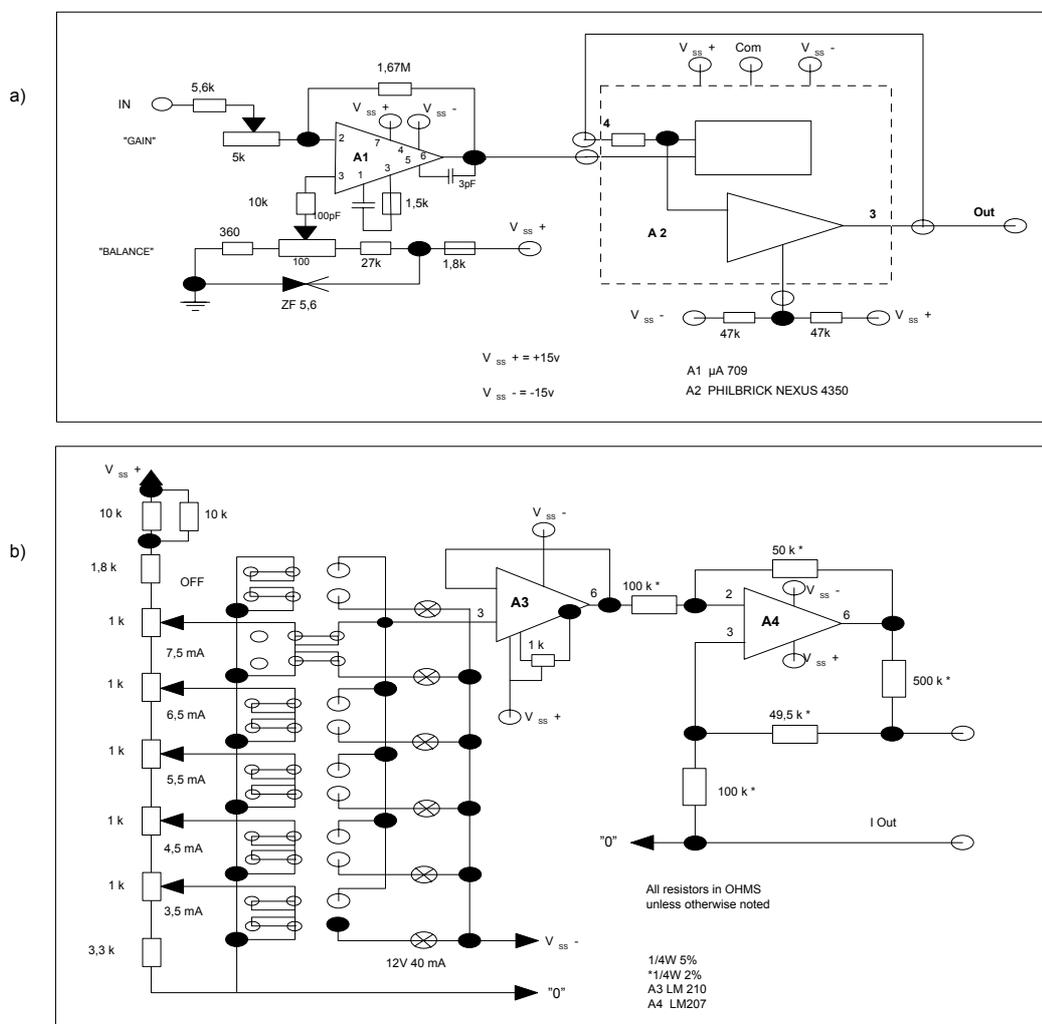


Рис. 4.8.2. Электронные схемы: (а) усилителя и (б) источника постоянного тока для APGRAF (выбрано 7.5 мА).

Желаемая величина тока устанавливается выбором одного из выходов делителя напряжения, которое подается на АЗ.

4.8.2.4 Химикаты и реагенты

Используйте для анализа реактивы только марки чда. Вода, используемая для разбавления и споласкивания, должна быть либо двойной перегонки, либо деионизированной и перегнанной.

- Бромид калия (KBr)
- Серная кислота 0,05 М (H₂SO₄)
- Азот 99,9% (N₂)

Раствор I: 1М KBr и $2,5 \cdot 10^{-3}$ М H₂SO₄ :

Перенесите 120,0 г KBr и точно 50 мл 0,05 М H₂SO₄ в мерную колбу на 1000 мл и доведите объем водой до метки.

4.8.2.5 Калибровка

- (1) Соедините прибор APGRAF с рН-метром.
- (2) Поместите каломелевый электрод в буферный раствор с рН=4.
- (3) Убедитесь в стабилизации выходного сигнала преусилителя А1.
- (4) Считайте выходное напряжение с преусилителя.
- (5) Установите выходной сигнал примерно на -1,0 в.
- (6) Повторно проверьте рН и выходной сигнал преусилителя, отметьте значения.
- (9) Проверьте усиление.

Пример:	рН 4,0	выход -0,900 в
	рН 7,0	выход +2,230 в
	Разность рН 3,0	Разность выход 3,130 в

$$\frac{3130 \text{ мв}}{3 \text{ рН}} = 1043 \text{ мв / рН}$$

Должно быть выставлено 1000 мв/рН. Сделайте два оборота потенциометра «Усиление» по часовой стрелке. Повторите процедуры с 1 по 9. Настройки «Усиление» и «Баланс» влияют друг на друга. Если усиление выставлено правильно, должен настраиваться баланс. Еще раз проверьте усиление и при необходимости вновь подгоните.

4.8.2.6 Аналитическая процедура

Включите все приборы и прогрейте в течение 30 мин. Установите рН-метр на рН=4 в буферном растворе. Внесите 50 мл пробы в титровальный термостатированный стакан и добавьте 1 мл раствора I. Подайте азот и убедитесь в непрерывном перемешивании раствора. Пузырьки не должны появляться между чувствительным и рабочим электродами. Измерьте рН раствора. Если рН>4, добавляйте раствор I, пока не добьетесь значения рН ниже 4,0.

Переключите рН-метр на шкалу «милливольты» и включите самописец (скорость протяжки 1 мм/с). Установите ток электролиза в диапазоне 3-5 ма и начните титрование. Это приведет к скачку пера самописца, поскольку электродный потенциал подвержен влиянию потенциала между рабочими электродами. Минимизируйте этот эффект, подбирая нужное расположение электродов. Отметьте стартовую точку на бумаге самописца. Продолжайте электролиз до тех пор, пока сигнал на самописце не станет нулевым (на базовой линии). Прекратите электролиз и выключите самописец. Запишите на ленте самописца номер пробы, ток электролиза и количество добавленной кислоты (раствор I).

4.8.2.7 Представление результатов

От стартовой точки на бумаге проведите до базовой линии вертикальную черту. Проксептраполируйте начальную часть кривой титрования прямой линией до пересечения с базовой линией (см. рис. 4.8.3). Обычно кривая титрования нелинейна в конце титрования. Измерьте расстояние в мм по базовой линии между этими двумя точками.

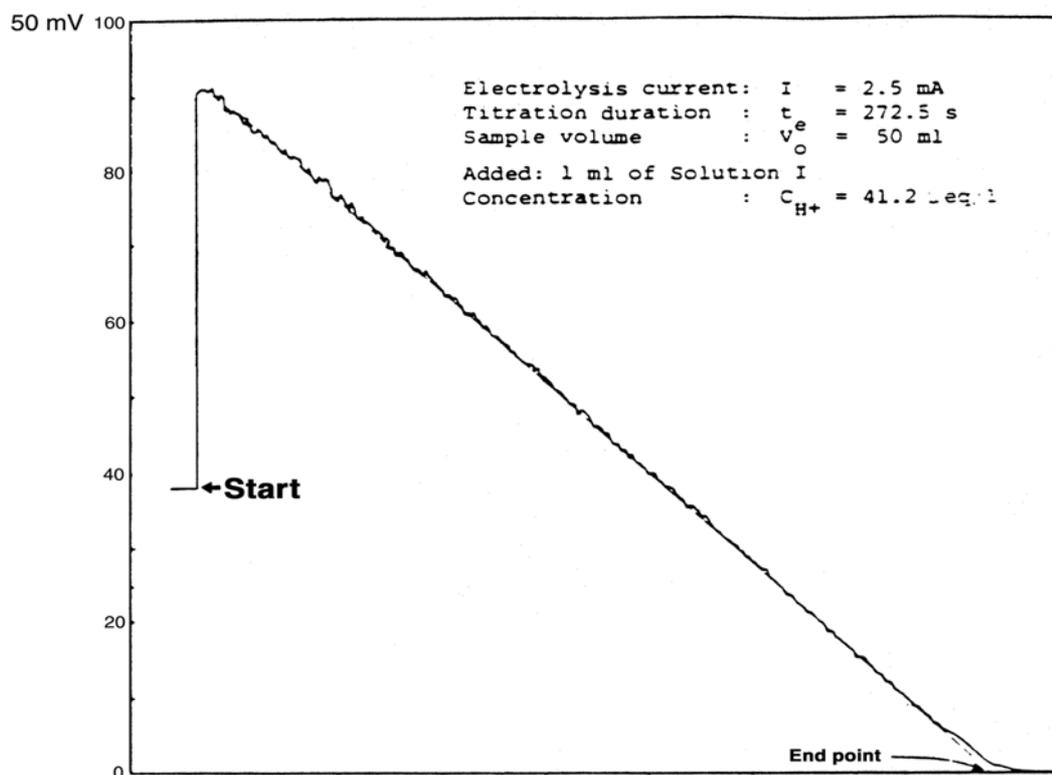


Рис. 4.8.3. Пример графика титрования для реальной пробы осадков

- | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 1 – начало; | 5 - добавлено: 1 мл раствора I; |
| 2 – ток электролиза; | 6 – концентрация; |
| 3 – продолжительность титрования; | 7 – конечная точка. |
| 4 – объем пробы; | |

Концентрация сильных кислот (в моль/л) рассчитывается по формуле:

$$C_{H^+} = \frac{1000 \cdot i \cdot t_e}{F \cdot V_o} - \frac{N_{H_2SO_4} \cdot V_{H_2SO_4}}{V_o}$$

где

- i = ток электролиза (а);
- t_e = продолжительность анализа (с), определяется по расстоянию между точкой начала титрования и конечной точкой на ленте и по скорости протяжки ленты;
- F = постоянная Фарадея (96500 с/моль)
- V_o = объем пробы (мл), обычно 50 мл;
- $N_{H_2SO_4}$ = нормальность добавляемой серной кислоты;
- $V_{H_2SO_4}$ = объем (мл) добавляемой серной кислоты.

4.9 Определение электропроводности

Электропроводность пробы осадков зависит от концентраций различных ионов и от их способности переносить электрические заряды в растворе, т.е. от удельной ионной проводимости. Электропроводность зависит от температуры и в водных растворах возрастает примерно на 2% на один градус для большинства ионов. Сравнение результатов измерений электропроводности с ее теоретическими оценками в совокупности с данными о ионном балансе может помочь идентифицировать ошибочные результаты измерений концентраций ионов.

4.9.1 Принципы

Электропроводность является обратной величиной сопротивления, а удельная проводимость – обратная величина удельного сопротивления. Электропроводность измеряется мостиковой схемой в специальной измерительной ячейке. Она зависит от расстояния между электродами и от их площади. Это выражается «константой ячейки», характерной для каждого измерительного прибора. Сопротивление R выражается как:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

где l – расстояние между электродами, A – их площадь, а ρ - удельное сопротивление. Удельная проводимость κ запишется как:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \text{или} \quad \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{A}$$

где $\frac{l}{A}$ является константой ячейки.

4.9.2 Оборудование

Используемый кондуктометр должен иметь диапазон измерений от 1 до 1000 мкS/см, воспроизводимость на уровне 0,5% и точность не хуже 1%. Некоторые кондуктометры дают возможность автоматической температурной коррекции. Другие требуют использования водяной бани для измерительной ячейки для получения результата при 25°C. Эта температура выбрана стандартной для измерений электропроводности на сетях ЕМЕП и ГСА ВМО. Кроме собственно кондуктометра необходима платиновая ячейка электропроводности, а также (возможно) водяная баня и термометр.

4.9.3 Химикаты

- Деионизированная вода с проводимостью < 0.5 мкS/см;
- Хлорид калия, чда.

4.9.4 Калибровочные растворы

Базовый раствор 0,1М KCl:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 7,4560 г KCl, высушенного в течение как минимум 2 часов при 110°C, растворите и доведите объем до метки деионизированной водой. Раствор необходимо перелить в пластиковую бутылку. Раствор стабилен, по меньшей мере, в течение года.

Для проведения калибровки используется набор калибровочных растворов, которые готовятся из базового раствора 0,1 М KCl. Характеристики калибровочных растворов даны в табл. 4.9.1. Растворы должны храниться в плотно закрытых пластиковых бутылках при комнатной температуре. Они стабильны, по меньшей мере, в течение 6 месяцев.

Табл. 4.9.1. Калибровочные стандарты для определения электропроводности при 25°C.

Концентрация KCl, М	Электропроводность, мкS/см	Верхний предел, мк/см	Нижний предел, мкS/см
0,0500	6668	6801	6535
0,0200	2767	2822	2711
0,0100	1413	1441	1395
0,0050	717,8	735	700
0,0010	147,0	149	145
0,0005	73,9	77,8	70,2
0,0001	14,94	16,5	13,5

4.9.5 Калибровка прибора

Калибровка константы ячейки:

Всякий раз, когда электропроводность калибровочного раствора 0,0010 М КСl выходит за указанные в табл. 4.9.1 пределы, нужно откалибровать константу измерительной ячейки. Перед калибровкой нужно убедиться, что калибровочный раствор достаточно свежий. После проведения калибровочной процедуры, описанной в инструкции по эксплуатации кондуктометра, введите в расчеты новое значение константы. Все операции должны выполняться при 25°C.

Калибровка прибора калибровочными растворами

Перед тем, как приступить к измерению очередной партии проб, прибор должен быть откалиброван на стандартных растворах с концентрациями КСl 0,0001; 0,0010 и 0,0100 М. Убедитесь, что растворы достаточно свежие. Если результаты измерений выходят за указанные в табл. 4.9.1 значения, прибор должен быть проверен в соответствии с инструкцией по эксплуатации, а затем должны быть промерены все калибровочные растворы, указанные в табл. 4.9.1. Температура должна быть равна 25°C. Результаты, полученные при других значениях температуры, могут быть скорректированы на 25°C, как это показано в следующем пункте.

4.9.6 Процедура измерения

Необходимо придерживаться указаний инструкции по эксплуатации. Общие рекомендации сводятся к тому, что для получения достоверных результатов ячейка должна быть тщательно промыта деионизированной водой, высушена мягкой бумажной салфеткой, вновь промыта несколько раз измеряемым раствором. Перед считыванием результата необходимо дать прибору некоторое время для стабилизации. Температура должна быть 25°C. Результат выражается в мкS/см. Если измерение проводится при другой температуре, результат необходимо скорректировать на 25°C. Температурный коэффициент для водных растворов составляет около 2% на градус. Приведенная ниже формула дает значение проводимости κ_{25} , скорректированное на 25°C, при реальной температуре измерения t .

$$\kappa_{25} = \frac{\kappa}{(1.0 + 0.02(t - 25))}$$

4.9.7 Обслуживание и хранение измерительной кюветы

Необходимо строго следовать инструкции по эксплуатации. При обнаружении загрязнения измерительной ячейки, она должна быть очищена.

4.10 Определение диоксида серы в виде ионов сульфата на пропитанных фильтрах

Процедура экстракции сульфатов из пропитанных щелочью фильтров описана в разделе 3.6. Для использования торинового метода экстракт имеет слишком высокий показатель pH. Исходя из этого, раствор перед анализом должен быть обработан катионной смолой.

4.10.1 Определение диоксида серы в виде ионов сульфата ионной хроматографией

Процедура измерения экстракта фильтра (раздел 3.6) системами Dionex и Waters описана в разделе 4.1.

4.10.2 Определение диоксида серы в виде сульфата спектрофотометрически с помощью торинового метода на перхлорате бария

4.10.2.1 Область применения

Данный метод используется для определения диоксида серы в воздухе после абсорбции диоксида фильтром, пропитанным раствором гидроксида калия (см. раздел 3.6). Диапазон концентраций серы в экстракте простирается от 0,05 до 4 мг S/л.

4.10.2.2 Принципы

Диоксид серы поглощается импрегнированным фильтром в виде сульфита. В процессе пробоотбора и во время хранения пробы сульфит частично окисляется до сульфата. Фильтр экстрагируется водой, в которую добавлена перекись водорода для окисления остаточных количеств сульфита. Перед анализом торинным методом (пункт 3.6.3) экстракт должен быть обработан катионно-обменной смолой для удаления калия и нейтрализации раствора.

4.10.2.3 Оборудование

Оборудование то же, что и перечисленное в пункте 4.2.1. Кроме того, для экстракции нужны полиэтиленовые стаканы на 100-150 мл и центрифужные пробирки на 30 мл.

4.10.2.4 Химикаты

Химикаты те же, что и перечисленное в пункте 4.2.1. Дополнительно нужна перекись водорода (H₂O₂), 30%. Следы сульфатов могут быть удалены из ионообменной смолы перед использованием путем промывания 0,1 М раствором гидроксида натрия, 0,1 М раствором соляной кислоты и дистиллированной водой.

4.10.2.5 Реагенты

То же, что и в пункте 4.2.1.

4.10.2.6 Калибровка

Выполняется в соответствии с пунктом 4.2.1.

4.10.2.7 Аналитическая процедура

1. Выщелачивание фильтров – выполняется в соответствии с подпунктом 3.6.1.2.
2. Анализ - выполняется в соответствии с пунктом 4.2.1.

4.10.2.8 Представление результатов

Концентрация диоксида серы в воздухе в размерности мкг S/м³ вычисляется по формуле:

$$C = 1000 \frac{a \cdot v_1}{v_2}$$

a = концентрация серы в экстракте (мг S/л), рассчитанная по калибровочному графику;

v₁ = объем экстракта, л;

v₂ = объем пробы воздуха, м³.

4.10.2.9 Ссылки

Healy, C. and Atkins, D.H.F. (1975) The determination of atmospheric sulphur dioxide after collection on impregnated filter paper. Harwell, U.K. Atomic Energy Authority (AERE-R 7956).

4.11 Определение диоксида азота в виде нитратов

Данный TGS–метод является единственным, представленным в предшествующей версии данного Руководства (ЕМЕР/СНЕМ 3/77). Рекомендованным методом для NO₂ является отбор на фильтры пористого стекла, пропитанные иодидом с последующим определением нитратов по описанной ниже процедуре.

4.11.1 Определение нитратов в экстрактах с пропитанных фильтров из пористого стекла

4.11.1.1 Области применения

Данный метод применим для определения нитритов в экстрактах со стеклянных пористых фильтров, пропитанных иодидом (см. пункт 3.3.1) в диапазоне 0,02 – 3 мкг NO₂⁻-N/мл. Пробы с более высокими концентрациями должны быть перед анализом разбавлены. В них на стадии разбавления должен быть добавлен импрегнирующий раствор с тем, чтобы основной состав солей был подобен составу калибровочных стандартов.

4.11.1.2 Принципы

Нитрит-ион (NO_2^-) и сульфаниламид в кислом растворе образуют диазо соединение, которое реагируя с NEDA (N-(1-нафтил)-этилендиамин-дигидрохлорид) дает красный азо-краситель. Концентрация в растворе определяется спектрофотометрически на длине волны 540 нм. Макро состав калибровочных стандартов растворов проб должен быть согласован путем добавления импрегнирующего иодидного раствора.

4.11.1.3 Оборудование

Спектрофотометр или фотометр с оптическими фильтрами для измерений на длине волны 540 нм.

Оптические стеклянные кюветы на 10, 20 и 50 мм.

Пипетки, регулируемая микропипетка и настраиваемое раздаточное устройство.

Закрываемые пробкой пузырьки или пробирки на 10 мл.

Мерные колбы.

4.11.1.4 Химикаты

Все реагенты должны быть аналитической чистоты (чда). Вода для разбавления должна быть деионизирована. Вода должна иметь сопротивление более 10 МОм/см. Бутылки для проб, калибровочных растворов, растворов реагентов должны быть выполнены из боросиликатного стекла, полиэтилена или полипропилена.

Фосфорная кислота (H_3PO_4), концентрированная;

Сульфаниламид ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$)

NEDA, (N-(1-нафтил)-этилендиамин-дигидрохлорид) ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$)

Иодид натрия (NaI)

Карбонат натрия (Na_2CO_3)

Нитрит натрия (NaNO_2)

4.11.1.5 Реагенты и растворы

Раствор иодида для обеспечения соответствия макро состава

(10-кратная концентрация экстракта): 9,8 г NaI, 1,46 г Na_2CO_3 и 133 мкл триэтаноламина растворяются и разбавляются водой до 100 мл.

Смешанный реагент

(Раствор сульфаниламида - NEDA): В мерную колбу на 1000 мл вливается примерно 500 мл воды, 8 мл фосфорной кислоты, 8 г сульфаниламида и 0,2 NEDA. После растворения объем доводится водой до метки.

Базовый раствор нитрита натрия (1000 мкг NO_2^- /мл)

Растворите 4,927 г NaNO_2 , высушенного в течение часа при 105°C , в небольшом количестве воды и доведите объем водой до 1000 мл. В бутылке боросиликатного стекла в холодильнике раствор может храниться несколько месяцев.

Рабочий стандарт нитритов (10 мкг $\text{NO}_2\text{-N/мл}$)

10 мл базового раствора нитрита натрия разбавляется водой до 1000 мл. Данный раствор может быть использован в течение месяца при хранении в бутылке боросиликатного стекла в холодильнике.

Калибровочные стандарты нитритов

В мерные колбы на 100 мл добавляется по 0; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0 и 30,0 мл рабочего раствора нитритов (10 мкг $\text{NO}_2\text{-N/мл}$) и по 10 мл раствора иодида. Объем доводится водой до метки. Данные калибровочные стандарты содержат 0; 0,05; 0,10; 0,50; 1,0 и 3,0 мкг $\text{NO}_2\text{-N/мл}$ и имеют такую же концентрацию иодида, что и пробы. Область концентраций, покрываемая калибровочными растворами, может отличаться, если имеют место низкие концентрации, но в любом случае в дополнение к blankу нужно использовать пять калибровочных стандартов. Данные калибровочные стандарты должны готовиться свежими ежедневно.

4.11.1.6 Аналитическая процедура

Перенесите 0,5 мл экстракта пробы в пузырек или пробирку на 10 мл и добавьте 3,0 мл смешанного реагента. Закройте пробкой, интенсивно взболтайте и через 15 мин измерьте поглощение на длине волны 540 нм. Сделайте то же самое с 0,5 мл калибровочных растворов нитритов и постройте калибровочный график. По калибровочному графику определите концентрацию нитритов в пробе (мкг $\text{NO}_2\text{-N/мл}$). Экстракты полевых бланковых проб измеряются таким же образом. Перед тем, как вычислять концентрацию в воздухе (подпункт 3.3.1.10), значение полевой бланковой пробы (мкг $\text{NO}_2\text{-N/мл}$) должно быть вычтено из значений для реальных проб.

4.12 Определение азотной кислоты и аммиака поглощением пропитанными фильтрами

Азотная кислота, аммиак (и соляная кислота), отобранные импрегнированными фильтрами, стоящими в потоке за аэрозольным, на самом деле не отражают их истинные концентрации в воздухе, поскольку на фильтрах протекают физические и химические процессы, главным образом, с вовлечением серной кислоты. Путем сложения количеств ионов на аэрозольном фильтре и на импрегнированных фильтрах можно получить суммарные концентрации азотной кислоты и аэрозольных нитратов, аммиака и аэрозольного аммоний-иона, соляной кислоты и аэрозольных хлоридов. Раздельное определение каждого из двух компонентов может быть обеспечено только деньюдерами.

Рекомендуемые аналитические процедуры для определения нитрат-иона и аммоний-иона после экстракции импрегнированных фильтров (подпункт 3.6.1.2) даны в разделах 4.1, 4.3 и 4.4. Если экстракт, содержащий нитраты, имеет слишком высокую для

применяемого метода щелочную реакцию, он должен быть обработан катионной смолой в соответствии с разделом 3.6. Если проба, содержащая экстракт с аммоний-ионом, слишком кислая для метода, описанного в 4.4, раствор должен быть нейтрализован путем добавления гидроксида натрия или буферов с достаточной буферной способностью.

4.12.1 Определение ионов нитратов ионной хроматографией

Аналитический метод описан в разделе 4.1.

4.12.2 Спектрофотометрическое определение азотной кислоты восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой

Аналитический метод описан в пункте 4.3.1.

4.12.3 Автоматическое спектрофотометрическое определение азотной кислоты восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой

Аналитический метод описан в пункте 4.3.2.

4.12.4 Определение аммоний-ионов ионной хроматографией

Аналитический метод описан в пункте 4.4.1.

4.12.5 Спектрофотометрическое определение аммиака как аммоний-иона методом с индофенолом голубым

Аналитический метод описан в пункте 4.4.2.

4.12.6 Автоматическое спектрофотометрическое определение аммиака как аммоний-иона методом с индофенолом голубым

Аналитический метод описан в пункте 4.4.3.

4.13 Определение сульфатов в аэрозольных фильтрах

4.13.1 Определение сульфатов методом ионной хроматографии

Процедуры после экстракции аэрозольного фильтра (пункт 3.6.2) для систем Dionex и Waters описаны в разделе 4.1.

4.13.2 Определение сульфатов спектрофотометрическим методом с перхлоратом бария - торинский метод

4.13.2.1 Область применения

Данный метод применим для определения водо-растворимых аэрозольных сульфатов, отобранных на фильтр. Рабочий диапазон метода от 1 до 80 мкг S/л.

4.13.2.2 Принципы

Отобранные фильтром аэрозольные сульфаты растворяются в воде. Концентрация сульфатов в растворе определяется спектрофотометрически, как описано в пунктах 4.2.1 и 4.2.2.

4.13.2.3 Оборудование

В дополнение к оборудованию, перечисленному в пункте 4.2.1, используются колбы Эрленмейера на 50 мл.

4.13.2.4 Химикаты

Те же, что и в пункте 4.2.1.

4.13.2.5 Реагенты

Те же, что и в пункте 4.2.1.

4.13.2.6 Калибровка

Проводится в соответствии с пунктом 4.2.1.

4.13.2.7 Аналитическая процедура

Поместите экспонированные и бланковые фильтры в колбы Эрленмейера на 50 мл. Добавьте 20 мл воды, тщательно взболтайте и оставьте в покое на 30 мин. (Для фильтров малого размера и при низких концентрациях сульфатов добавляйте лишь 10 мл воды). Действуйте далее в соответствии с подпунктами 4.2.1.7 и 4.2.2.6.

4.13.2.8 Представление результатов

Концентрация водо-растворимых аэрозольных сульфатов в пробе воздуха выражается в микро граммах на кубометр и рассчитывается по формуле:

$$C = 1000(a - b) \frac{v_1}{v_2}$$

a = концентрация серы в растворе пробы (мг/л), рассчитанная по калибровочному графику;

b = концентрация серы в растворе бланковой пробы (мг/л);

v₁ = объем воды, используемой для экстракции фильтра (л);

v₂ = объем воздуха, прошедшего через фильтр (м³).

4.14 Определение нитратов и аммоний-ионов в аэрозольных фильтрах

Азотная кислота, аммиак (и соляная кислота), отобранные импрегнированными фильтрами, стоящими в потоке за аэрозольным, на самом деле не отражают их истинные концентрации в воздухе, поскольку на фильтрах протекают физические и химические процессы, главным образом, с вовлечением серной кислоты. Путем сложения количеств ионов на аэрозольном фильтре и на импрегнированных фильтрах можно получить суммарные концентрации азотной кислоты и аэрозольных нитратов, аммиака и аэрозольного аммоний-иона, соляной кислоты и аэрозольных хлоридов. Раздельное определение каждого из двух компонентов может быть обеспечено только дьюдерами.

Экстракция аэрозольных фильтров описана в разделе 3.6.

4.14.1 Определение нитратов методом ионной хроматографии

Аналитический метод описан в разделе 4.1.

4.14.2 Спектрофотометрическое определение нитратов восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой

Аналитический метод описан в пункте 4.3.1.

4.14.3 Автоматическое спектрофотометрическое определение нитратов восстановлением до нитритов и реакцией с сульфаниловой кислотой

Аналитический метод описан в пункте 4.3.2.

4.14.4 Определение аммоний-ионов ионной хроматографией

Аналитический метод описан в разделе 4.1.

4.14.5 Спектрофотометрический метод определения аммоний-ионов с индофенолом голубым

Аналитический метод описан в пункте 4.4.1.

4.14.6 Автоматический спектрофотометрический метод определения аммоний-ионов с индофенолом голубым

Аналитический метод описан в пункте 4.4.2.

4.15 Определение легких углеводов

Описанный здесь метод является газохроматографическим методом (GC) с фотоионизационным детектором (FID).

НИЛУ обладает многолетним опытом использования достаточно трудоемкого неавтоматического метода. Метод основан на двух стадийном концентрировании воздуха до 1 литра, осушке с помощью K_2CO_3 , удалении CO_2 гидроксидом натрия, газохроматографическом разделении на колонке Al_2O_3 PLOT и фотоионизационном детектировании (Schmidbauer and Oehme, 1985, 1986).

С учетом необходимости анализа в течение короткого периода времени большого количества проб возникла потребность в автоматическом варианте метода. Прототип такого нового инструмента был предоставлен Дж.Моурером (Jack Mowrer, IVL, Gothenburg, Sweden) во время семинара в Линдау (EMEP/CCC-Report 3/90). Этот инструмент давал возможность непрерывного автоматического измерения углеводов C_2 - C_5 на фоновом уровне. Инструмент был сконструирован и изготовлен в сотрудничестве с фирмой Chrompack (Middelburg, The Netherlands). В течение ряда лет после семинара в Линдау инструмент модернизировался фирмой Chrompack в сотрудничестве с Г.Блоеменом (H. Bloemen, RIVM, Bilthoven, The Netherlands). С тех пор все больше и больше исследовательских групп, особенно вовлеченных в программу EUROTRAC/TOR, основывали свою работу на использовании коммерчески доступной версии этого прибора. Последний аспект – растущее число пользователей данного метода было причиной того, что мы решили проводить анализы в рамках EMEP именно этим инструментом. Продаваемые приборы должны быть до некоторой степени модифицированы, чтобы достичь показателей, присущих самодельным научным приборам. Пользователи внесли ряд полезных усовершенствований.

Ниже приведено описание устройства и процедуры измерения. Анализ является довольно сложным, поэтому желательна стажировка персонала.

4.15.1 Оборудование

4.15.1.1 Анализатор ЛОС в воздухе (Chrompack, Middelburg, The Netherlands)

На рис. 4.15.1 представлена схема установки с оригинальным осушителем Nafion (в практике НИЛУ не используется) и распределитель потоков для 10 канистр. Рисунок 4.15.2 показывает установку с осушителем в том виде, как она используется в НИЛУ*.

Между клапанами V3 и V4 была поставлена осушительная трубка с возможностью промыва и нагрева. Это тефлоновая трубка длиной 10 см, диаметром $\frac{1}{4}$ дюйма с фриттованной 20-микронной стальной крошкой с обоих концов, наполненная с обоих концов на 3 см K_2CO_3 и на 4 см середине NaOH.

* Данные рисунки вряд ли смогут помочь в освоении методики; наилучшим вариантом могла бы быть стажировка специалиста в НИЛУ и закупка соответствующего оборудования (*прим. ред. русского перевода*).

Первая ловушка представляет собой стеклянную трубку диаметром $\frac{1}{4}$ дюйма, наполненную поглотителями Carbosieve, Carbotrap и Carbotrap C, ре-фокусирующая ловушка – 10-сантиметровый отрезок с покрытием «Poraplot U».

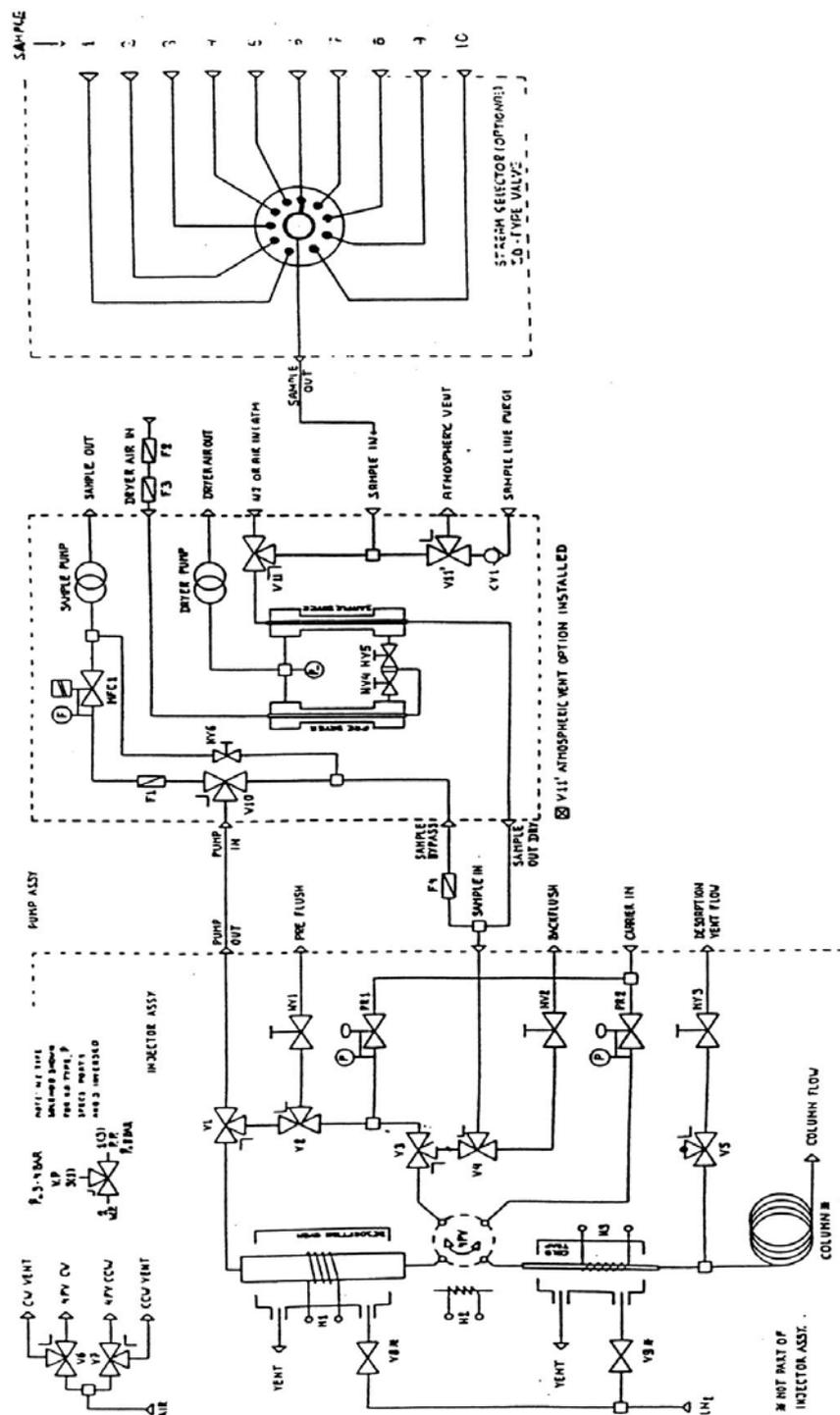


Рис. 4.15.1. Исходная схема с осушителем Nafion (в НИЛУ не используется) и распределитель для 10 канистр

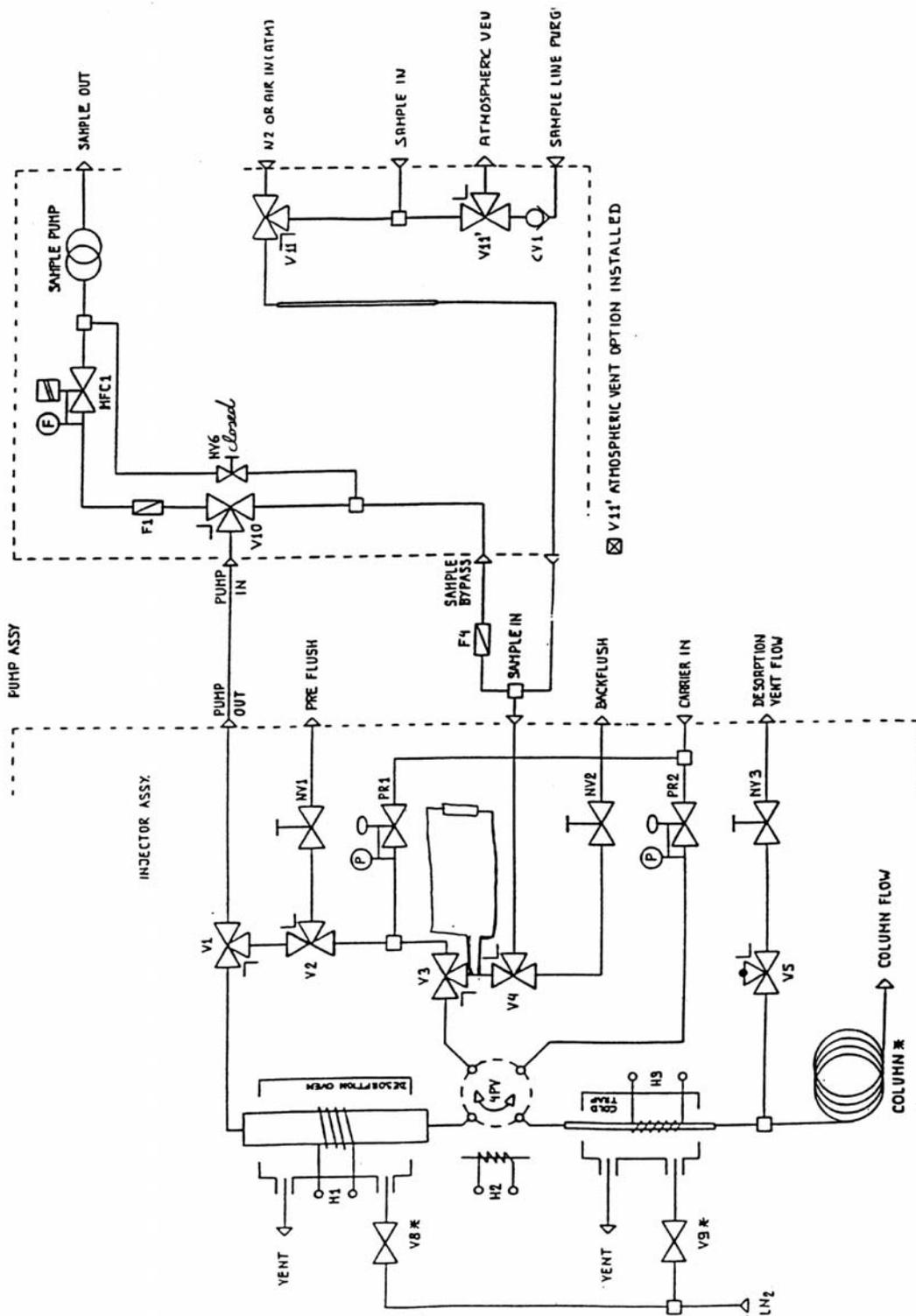


Рис. 4.15.2. Используемая в НИЛУ схема инструмента с осушителем.

4.15.1.2 Газовый хроматограф (GC 9000 Chrompack)

Колонка с Al₂O₃/KCl PLOT, 50 м; 0,32 внут. диам. (Chrompack).

Система обработки хроматографических данных на персональном компьютере VG Minichrom.

4.15.1.3 Газы и материалы

Все газы должны быть 4-ой степени чистоты или выше. Они очищаются еще более глубоко путем пропускания через два разных 200 мл цилиндра, наполненных активированным углем и молекулярным ситом. Этого достаточно для FID-газов, но не достаточно для гелия как газа-носителя. Гелий очищается далее в стальной ловушке диаметром ¼ дюйма, наполненной молекулярным ситом, при температуре жидкого азота. Все трубки, контактирующие с пробой, должны быть супер-чистыми, сделанными из нержавеющей стали или тефлона (осушительная трубка).

4.15.2 Аналитическая процедура

Аналитическая процедура для данного типа оборудования представлена параметрами, перечисленными в табл. 4.15.1.

Табл. 4.15.1. Установочные параметры для температуры, газов, направления потока, величины потока на различных этапах аналитического цикла работы термодесорбционной ячейки

Шаг	Ловушка 1	Газ	Направление	Поток	Ловушка 2	Газ	Время
I	270°C	He	Обратное	20 мл	120°C	He	26 мин
II	Комнатная	He	Обратное	20 мл	Комнатная	He	60 мин
III	-30	He	Обратное	20 мл	Комнатная	He	6 мин
IV	-30	Проба	Прямое	25 мл	Комнатная	He	14 мин
V	-30	Проба	Прямое	25 мл	-180	He	6 мин
VI	-30	He	Прямое	5 мл	-180	He	1 мин
VII	250	He+HC	Обратное	8 мл	-180	He+HC	8 мин

Расход жидкого азота составляет около 2 литров на пробу.

Хроматограмма представлена на рис. 4.15.3.

Injection C: <N2O> 3 CS040393,1,1

Acquired on 09-Mar-93 at 20:15:33

Reported on 09-Mar-93 at 23:14:18

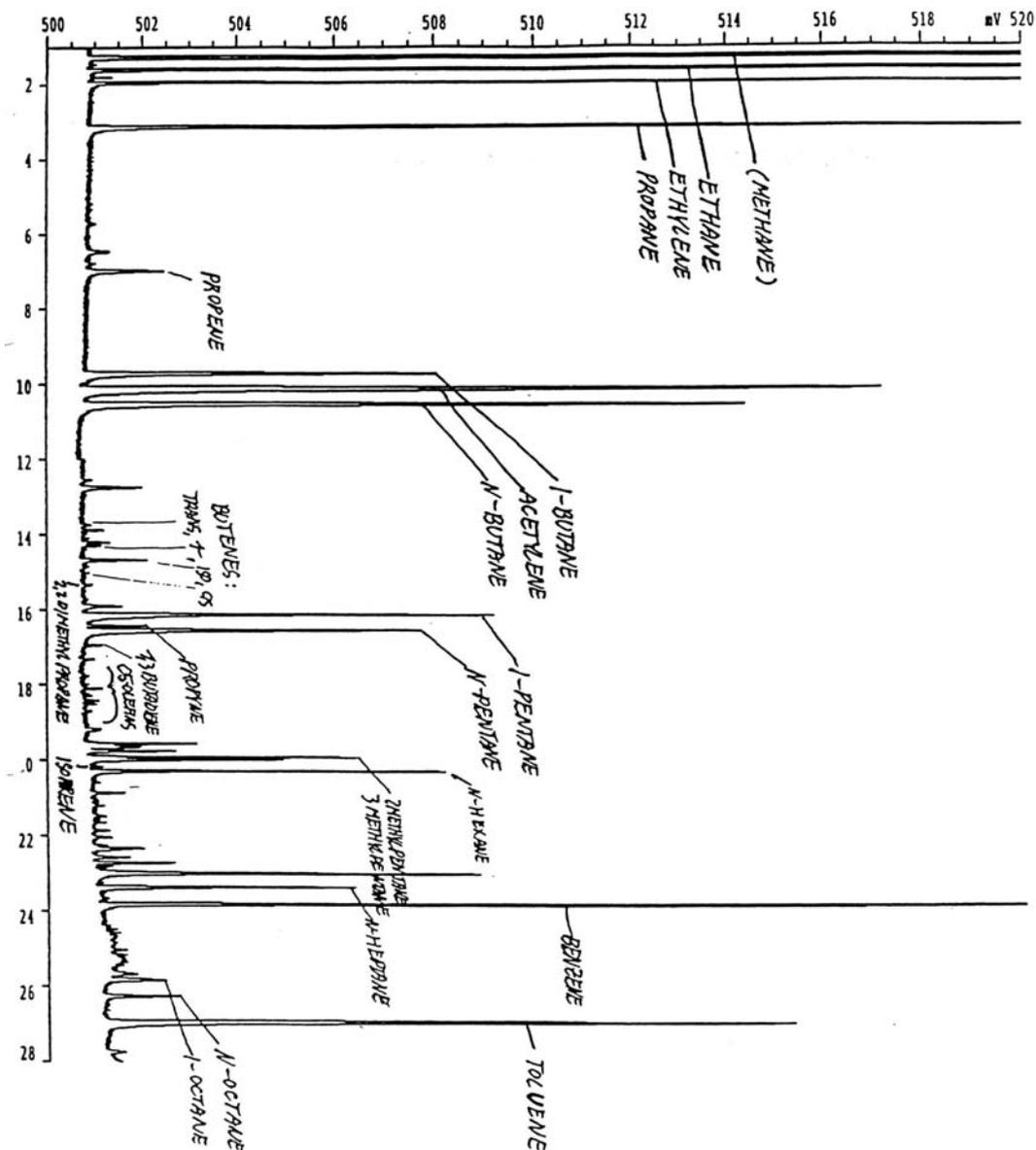


Рис. 4.15.3. Хроматограмма легких углеводородов, полученная на газовом хроматографе.

4.15.3 Обеспечение качества

4.15.3.1 Калибровка

Для определения газов с определенным числом атомов углерода фотоионизационным детектором НИЛУ использует смеси калибровочных газов, приготовленные в NIST.

Стандартная газовая смесь анализируется при тех же условиях, что и проба (одинаковые давление, расход газа, объем и период времени), подключенная к одному

из 10 штуцеров распределителя потоков. Абсолютная точность контроллера массопотока в этой ситуации становится не критичной при расчете концентраций.

В качестве основы для расчета сигналов от газов с различным числом атомов углерода НИЛУ использует сигнал от н-бутана, полученный от стандарта NIST с концентрацией 10 ppb.

В распределителе потоков стандартный газ подсоединяется к штуцеру 1 и, следовательно, всегда измеряется как каждая десятая проба.

Все углеводородные пики в хроматограммах идентифицируются и интегрируются вручную.

Для целей идентификации через самостоятельно изготовленную систему инъекции вводятся стандартные газовые смеси фирмы Scotty (с концентрациями на уровне ppm) или самостоятельно приготовленные стандарты.

4.15.3.2 Техническое обслуживание

Бланковые значения газа-носителя проверяются путем прямого подключения к одному из штуцеров раздатчика. Для надежного анализа очень летучих углеводородов принципиально важной является качественная очистка газа-носителя.

Бланковые значения всего прибора и, особенно, ловушек должны контролироваться достаточно часто. Высококипящие соединения могут в ловушках разлагаться и давать более высокий фоновый шум для ряда соединений.

Плохое разрешение хроматограммы служит сигналом для необходимости смены осушающих агентов. При рутинном анализе осушающая трубка заменяется каждую неделю.

Постоянная фиксация площади пика при измерении стандарта может быть очень полезной для контроля постоянства работы прибора во времени.

Величины всех потоков следует достаточно часто проверять.

4.15.4 Ссылки

Schmidbauer, N. and Oehme, M. (1985) Analysis of light hydrocarbons (C_2 – C_6) at ppt levels by high resolution gas chromatography. *J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun.*, 8, 404-406.

Schmidbauer, N. and Oehme, M. (1986) Improvement of a cryogenic preconcentration unit for C_2 – C_6 hydrocarbons in ambient air at ppt levels. *J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun.*, 9, 502-505.

EMEP (1990) EMEP Workshop on measurement of hydrocarbons/VOC. Lindau, Federal Rep. of Germany, November, 6–9, 1989. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 3/90).

4.16 Определение альдегидов и кетонов в окружающем воздухе

Отобранные импрегнированными трубками в виде 2,4-динитрофенилгидразонов (2,4-DNPH) альдегиды и кетоны могут быть определены в экстракте с помощью жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC).

4.16.1 Оборудование

Могут быть использованы следующие инструменты и оборудование:

- Модульная система Hewlett-Packard 1050, состоящая из системы подачи растворителя 79852A, диодного детектора G1306A и автосамплера 79855A.
- Колонка Nova-Pak C₁₈, частицы 4 мкм (No. 86344, Waters Associates), 150 мм * 3,9 мм внут. диам.).
- Предколоночный встроенный фильтр Waters, No 84560.
- Шприцы и мерная посуда.

4.16.1.1 Химикаты

- Ацетонитрил высокой чистоты для жидкостной хроматографии, Rathburn Chemicals Ltd., No. RH 1016.
- Метанол, Merck No. 6009.
- Тетрагидрофуран, Merck No 8101.
- Вода дистиллированная в кварцевой посуде и прошедшая ионообменную систему очистки Millipore "MilliQ".
- Иодид калия, чда, Fluka No. 60400.
- Серная кислота, Merck No 714.
- Этанол.
- Необходимые карбонильные соединения.
- 2,4-динитрофенилгидразин, Fluka No 42210.

4.16.2 Аналитическая процедура

Наполните шприц на 5 мл ацетонитрилом. Поместите экстракт пробы в кювету на 3 мл с узким горлом. Элюируйте производные соединения медленным (около 1,5 мл/мин) пропусканием ацетонитрила через картридж. Прекратите элюирование, когда будет достигнута метка «3 мл». Перенесите примерно 0,5 мл раствора пробы в кювету автосамплера на 2 мл и закройте ее. С этого момента проба готова для анализа на HPLC.

10 мкл пробы или стандартного раствора отделяется с использованием четвертной смеси метанола, воды, ацетонитрила и тетрагидрофурана. Табл. 4.16.1 показывает переходы в используемой совокупности параметров.

Детектирование и количественное определение проводится на длине волны 369 нм (ширина полосы 22 нм) с использованием в качестве сравнительной длины волны 474 нм (ширина полосы 50 нм). Детектирование и количественное определение

дикарбониллов проводится на длине волны 440 нм (ширина полосы 22 нм) с использованием в качестве сравнительной длины волны 337 нм (ширина полосы 50 нм).

Должны измеряться следующие карбонильные соединения: формальдегид, ацетальдегид, ацетон, пропанон, 2-метил-пропенал, бутанал, 2-бутанон, 3-бутен-2-он, пентанал, гексанал, бензокарбальдегид, этандиал, оксопропанал.

Табл. 4.16.1. Четвертные составы при разделении представляющих для ЕМЕП интерес карбонилгидразонов при скорости потока 0,8 мл/мин.

Время	% Тетрагидрофуран	% Ацетонитрил	% Вода	% Метанол
0,0	18,0	22,0	60,0	0,0
0,5	18,0	22,0	60,0	0,0
20,0	8,4	37,4	54,2	0,0
24,0	0,0	0,0	34,0	66,0
40,0	0,0	0,0	15,0	85,0
41,0	0,0	0,0	15,0	85,0
45,0	0,0	100,0	0,0	0,0
48,0	18,0	22,0	60,0	0,0

4.16.3 Бланковые пробы

При проведении анализов на карбонильные соединения лабораторные бланковые пробы должны готовиться ежедневно. Ежедневно должны доставляться полевые бланковые пробы. Возможно, что бланковые уровни формальдегида, ацетальдегида и ацетона будут меняться от партии к партии картриджей и от партии к партии ацетонитрила. Уровень бланковых проб не должен превышать 0,05 мкг/м³ карбонильных соединений в пробе с объемом воздуха 750 л.

4.16.4 Подготовка гидразонов

1. Растворите 400 мг 2,4-динитрофенилгидразина в 2 мл 96% серной кислоты. Этот раствор при перемешивании добавьте к 13 мл 75% этанола. Нерастворенные твердые остатки удалите с помощью пипетки Пастера.
2. Объем, соответствующий 500 мг карбонильного соединения, перенесите в 20 мл этанола.
3. Раствор карбонила (2) переносится затем в раствор DNPH (1) при перемешивании. Раствор должен отстояться 15 мин для завершения реакции.
4. Профильтруйте раствор (3) и перекристаллизируйте гидразон из водного раствора этанола. (Гидразоны из ненасыщенных/ароматических карбониллов должны быть перекристаллизованы из водного раствора ацетонитрила.)
5. Высушите гидразон и проведите тест на чистоту (HPLC-UV).

4.16.5 Калибровка

Приготовьте базовый раствор из каждого карбонилгидразона, растворив примерно 5 мг (+/-1%) в 100 мл ацетонитрила. (Эти базовые растворы будут готовы для использования.) Калибровочные растворы готовятся разбавлением базовых растворов (от 1 до 2 мкг/мл годится для большинства анализов).

4.16.6 Количественное определение

Концентрация карбонильных соединений в пробе воздуха выражается в размерности мкг/м³ и рассчитывается по формуле:

$$C = \frac{H(p)cvk}{H(s)V}$$

- C : Концентрация карбонильного соединения в воздухе [мкг/м³]
 c : Концентрация карбонильного соединения в стандарте [мкг/мл]
 H(s) : Высота/площадь пика для стандарта карбонильного соединения [услов. ед.]
 H(p) : Высота/площадь пика для карбонильного соединения в пробе [услов. ед.]
 k : Переводной коэффициент (например, из гидразона в карбонил); для формальдегида 0,1429, для ацетальдегида 0,1964, для ацетона 0,2373 и т.д.
 V : Объем пробы [м³]
 v : Объем приготовленной жидкой пробы [мл]

4.16.7 Помехи

Недостаточная эффективность озонового скруббера приведет к значительной недооценке некоторых карбонилгидразонов.

4.16.8 Ссылки

- Vairavamurthy, A., Roberts, J.M. and Newman, L. (1992) Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. *Atmos. Environ.*, 26A, 1965-1993.
 Slemr, J. (1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 672-677.
 Dye, C. and Oehme, M. (1992). Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C₃ carbonyl compounds as 2,4-dinitrophenylhydrazones: a proposal for improvement. *J. High Res. Chrom.*, 15, 5-8.

4.17 Аналитические методы для определения тяжелых металлов

4.17.1 Введение

Совместный семинар ЕМЕП и ГСА/ВМО (ЕМЕР, 1997а) выбрал масс-спектрометрический метод на индуктивно связанной плазме (ICP-MS) как базовый метод при измерениях в рамках ЕМЕП. Исключением является ртуть, для которой базовым определен метод атомно-флуоресцентной спектроскопии холодного пара (CV-AFS). Этот метод описан отдельно. Могут быть использованы и другие методы, но лишь в том случае, если они демонстрируют равные возможности с рекомендованным методом. Выбор конкретного метода зависит от желаемого предела детектирования.

Табл. 4.17.1 дает представление о пределах детектирования тех методов, которые представлены в данном Руководстве. В рамках ЕМЕП измерения тяжелых металлов проводятся в 23 странах с использованием различных методических подходов, указанных в табл. 4.17.2 (Berg et al, 2000). В Руководстве описываются 4 из восьми указанных в табл. 4.17.2 методов: масс-спектрометрия на индуктивно связанной плазме (ICP-MS), атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой кюветой (GF-AAS), пламенная атомно-абсорбционная спектрометрия (F-AAS) и атомно-флуоресцентная спектроскопия холодного пара (CV-AFS). Выбор данных методов основан на опыте, накопленном в рамках ЕМЕП, а также на информации, полученной от Агентства по защите окружающей среды США.

Табл. 4.17.1. Пределы детектирования. Это значения аппаратных пределов, поскольку в расчет не принимались бланковые значения реагентов и фильтров.

Элемент	ICP-MS, нг мл ⁻¹ a)	GF-AAS, нг мл ⁻¹ b)	F-AAS, нг мл ⁻¹ c)
As	<0,01	0,056	0,02
Cd	<0,01	0,0014	0,5
Cr	<0,01	0,0038	2
Cu	<0,01	0,015	1
Ni	<0,03	0,072	2
Pb	<0,001	0,007	10
Zn	<0,02	0,006	0,8
Hg		0,2	0,001

- a) Fisons Scientific equipment, VG Instrument Group, Bulletin No.5M/AMSG/390, England
 b) Perkin Elmer, "new Analyst™ 800 detection limits", technical note, Norwalk, USA, 1998
 c) Parsons, M.L. and Forster, A.L., *Applied Spectroscopy*, **37** (1983) 411-418

Табл. 4.17.2. Аналитическое оборудование, используемое для определения металлов на сети ЕМЕП (Berg et al., 2000).

Метод	Количество лабораторий	Представлены в данном Руководстве
NAA	0	
ICP-MS	6	X
GF-AAS	4	X
ICP-AES	1	
PIXE	1	
XRF	1	
F-AAS	5	X
CV-AFS	7	X

4.17.2 Процедуры очистки

Вся повторно используемая лабораторная посуда из стекла, тефлона, полиэтилена и проч. должна быть перед использованием тщательно промыта для того, чтобы избежать загрязнения пробы. Пробоотборные бутылки должны промываться деионизированной водой и вымачиваться в 3% растворе HNO_3 в течение 24 часов. После кислотного вымачивания бутылки для хранения проб осадков должны быть трижды промыты водой, а затем заполнены 1% раствором HNO_3 и закрыты.

Пробоотборные сосуды должны быть трижды промыты деионизированной водой, высушены, закрыты и запечатаны в пластиковые пакеты с застежкой.

Сменные наконечники пипеток должны быть помещены в пластиковую бутылку, наполненную 1% раствором HNO_3 . Несколько раз переверните бутылку, чтобы все наконечники наполнились кислотным раствором. Наконечники в кислотном растворе должны вымачиваться как минимум 12 часов. Слейте кислотный раствор и промойте наконечники трижды, наполняя бутылку деионизированной водой. Стряхните максимальное количество воды из бутылки с наконечниками и храните их до использования внутри бутылки.

Кольцевые прокладки и фильтродержатели блоков последовательных фильтров должны быть замочены в 1% растворе HNO_3 на 12 часов, а затем трижды промыты деионизированной водой.

Кюветы и пробки автосамплера (полистироновые или полиэтиленовые) должны быть промыты деионизированной водой, замочены в 1% процентном растворе HNO_3 минимум на 12 часов, а затем перед использованием трижды промыты деионизированной водой.

4.17.3. Определение Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni и As с использованием масс-спектрометрии на основе индуктивно связанной плазмы

4.17.3.1 Введение

Метод ICP-MS является многоэлементной техникой, что весьма подходит для анализа трассерных элементов. Данная техника предлагает для большинства элементов расширенную линейную шкалу и низкий фон. Полученные этим методом пределы детектирования лучше или на том же уровне, что и для атомно-абсорбционной спектрометрии с графитовой кюветой (GF-AAS). Данный метод подвержен ряду помех, о чем речь пойдет ниже. В комбинации с методом ICP-MS могут использоваться различные системы введения проб, что позволяет анализировать не только жидкие, но и твердые, пастообразные, газообразные пробы. В данной главе будут представлены лишь традиционные способы введения жидких проб.

4.17.3.2 Принципы

ICP-MS является методом, в котором образованные в индуктивно связанной плазме ионы разделяются и детектируются анализатором массы. Раствор пробы перистальтическим насосом подается в распылитель. Распылитель превращает жидкую пробу в тонкие аэрозольные частицы, которые вносятся в плазму потоком газообразного аргона, часто называемого газом-носителем или распылительным газом. При использовании обычного пневматического распылителя лишь 1-2% пробы достигает плазмы. В плазме проба превращается в пар, диссоциирует, атомизируется и до различных уровней ионизируется. Образовавшиеся положительно заряженные ионы и молекулярные ионы экстрагируются в анализатор масс. Простой квадруполь дает разрешение в 1 атомную единицу массы или более по ширине пика на уровне 10% его высоты. Ионы разделяются по соотношению массы к заряду (m/z) канальным электронным умножителем. Детальное описание метода ICP-MS можно найти в различных учебниках (например, Jarvis et al., 1992; Montaser, 1998).

4.17.3.3 Помехи

При использовании ICP-MS следует всегда помнить о возможности следующих помех:

Изобарное наложение

Изобарные наложения проявляются тогда, когда два элемента имеют изотопы с совпадающей массой. Для преодоления этой проблемы возможно следующее: (1) для анализируемого элемента может быть выбран другой изотоп; (2) может быть определен сигнал другого изотопа мешающего элемента и с использованием данных по изотопному составу вычислен вклад помехи в сигнал изотопа определяемого элемента.

Изобарное наложение многоатомными ионами

Изобарное наложение может иметь место при образовании многоатомных ионов (два и более), например AgO^+ . Они образуются в быстрых ион-молекулярных реакциях между компонентами растворителя и матрицы пробы с компонентами плазмы. Доминантными компонентами плазмы и ее окружения являются Ar, O, N и H. Эти элементы могут сочетаться с другими, образуя широкий спектр многоатомных ионов. Основные элементы растворителя или кислот, использованных при подготовке пробы, также

могут участвовать в этих ион-молекулярных реакциях. Таким образом, большое число многоатомных составляющих могут быть причиной изобарного наложения. До какой степени имеет место образование многоатомных ионов, зависит от нескольких параметров, включая геометрию ввода пробы, параметры плазмы, характеристики распылителя, выбор кислот и растворителей, а также природу матрицы пробы. Тщательной оптимизацией прибора ICP-MS можно поддерживать образование многоатомных ионов на минимальном уровне, а чувствительность к элементам – на максимуме. Если помех от многоатомных ионов выбором альтернативных изотопов анализируемого элемента избежать не удастся, в данные должны быть внесены соответствующие коррекции.

Изобарное наложение ионами с двойным зарядом

Ионы с двойным зарядом детектируются с половинной массой ($m/2$). Большинство образующихся в плазме ионов имеют единичный заряд. Ионы с двойным зарядом характерны для щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов. При обычных рабочих параметрах плазмы и распылителя уровень ионов с двойным зарядом не превышает 1%.

Физические помехи

Физические помехи связаны с процессами распыления и переноса, а также с эффективностью ионизации. Эффективность процессов распыления и переноса зависит от вязкости и поверхностного натяжения распыляемой жидкости. Следовательно, эта физическая помеха (эффект матрицы) может иметь место, когда пробы и калибровочные стандарты имеют различную матрицу (макро состав). Кроме подбора идентичных матриц для пробы и калибровочных стандартов, уровень помех можно снизить использованием внутреннего стандарта.

Системы ICP-MS чувствительны к растворам, содержащим значительные количества растворенных твердых веществ. Засорение распылителя и образование налета твердых солей на кончике конического сопла ведут к потере чувствительности и к существенному дрейфу сигнала в течение малых промежутков времени. Рекомендуется не выходить за уровни массового соотношения растворенных твердых веществ 0,1-2% (Perkin Elmer, 1993). Высокая концентрация матрицы ведет обычно к низкой прецизионности. При этом значительным может быть эффект памяти, и потребуется длительная процедура промывки. Использование поточного ввода пробы может снизить влияние этих помех.

Эффекты памяти

Если концентрации последовательно измеряемых проб или стандартов существенно различаются, может возникнуть эффект памяти. Этот эффект связан с отложением налета пробы на конических соплах и в распылительной камере. Эффект также зависит от типа применяемого распылителя. Чтобы привести систему в исходное состояние, время промывки между пробами должно быть достаточно продолжительным.

Контроль помех

Чтобы иметь возможность предсказывать возможность мешающих эффектов при анализе того или иного элемента, рекомендуется определять концентрации в пробе основных компонентов. Программы анализа должны предусматривать детектирование следующих изотопов:

^{25}Mg , ^{24}Na , ^{27}Al , ^{31}P , ^{34}S , ^{35}Cl , ^{44}Ca , ^{55}Mn и ^{57}Fe (см. Табл. 4.17.4).

Реагенты и стандарты

Азотная кислота	(HNO ₃) 65%
Арсенит натрия	(NaAsO ₂)
Кадмий металлический	(Cd)
Хромат калия	(K ₂ CrO ₄)
Сульфат меди	(CuSO ₄ *5H ₂ O)
Сульфат никеля	(NiSO ₄ *6H ₂ O)
Нитрат свинца	(Pb (NO ₃) ₂)
Цинк металлический	(Zn)

Базовые растворы для ICP-MS можно закупить или приготовить из химикатов очень высокой чистоты (99,9% или выше). Стандарты должны растворяться в подходящих для этого кислотах (HNO₃, HCl, HF) с чистотой на уровне чда. Как и химикат, из которого делается базовый раствор, кислота должна быть четко охарактеризована. Это дает возможность рассчитывать содержание ионов, которые могут создавать помехи (Cl, SO₄²⁻). Азотная кислота дает очень простой спектр, и с этой точки зрения рассматривается как идеальная матрица. Необходимо использовать только деионизированную воду с электрическим сопротивлением более 18 Мом/см. Необходимо использовать аргон высокой чистоты (99,99% или выше).

Стандартные базовые растворы (1000 мкг/мл)1000 мкг As / мл:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 9,733 г NaAsO₂. Добавьте перегнанной деионизированной воды для растворения соли. Добавьте 5 мл 1:1 HNO₃ и разбавьте раствор перегнанной деионизированной водой до метки. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Cd / мл:

Внесите в стакан 1,000 г металлического кадмия. Растворите металл в 10 мл 1:1 HNO₃. Перенесите раствор в мерную колбу на 1000 мл. Разбавьте водой до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Cr / мл:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 3,734 г K₂CrO₄. Добавьте перегнанной деионизированной воды для растворения соли. Добавьте 5 мл 1:1 HNO₃ и разбавьте до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Cu / мл:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 3,930 г CuSO₄*5H₂O. Добавьте перегнанной деионизированной воды для растворения соли. Добавьте 5 мл 1:1 HNO₃ и разбавьте до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Ni / мл:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 4,477 г NiSO₄*6H₂O. Добавьте перегнанной деионизированной воды для растворения соли. Добавьте 5 мл 1:1 HNO₃ и разбавьте до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Pb / мл:

В мерную колбу на 1000 мл внесите 1,599 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Добавьте перегнанной деионизированной воды для растворения соли. Добавьте 5 мл 1:1 HNO_3 и разбавьте до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

1000 мкг Zn / мл:

Внесите в стакан 1,000 г металлического цинка. Растворите металл в 10 мл 1:1 HNO_3 . Перенесите раствор в мерную колбу на 1000 мл. Разбавьте водой до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

Можно также использовать коммерчески доступные стандартные растворы.

Приготовление вторичных базовых стандартов

При изготовлении смешанных калибровочных стандартов имеет смысл приготовить вторичный базовый стандарт, содержащий 1000 нг/мл всех интересующих элементов в 10% (об./об.) HNO_3 . Вторичные базовые стандарты могут храниться и использоваться в течение года. При изготовлении смешанных базовых стандартов должны быть предприняты меры предосторожности, чтобы элементы были совместимы и стабильны.

Приготовление смешанных калибровочных стандартов

Смешанные калибровочные стандарты изготавливаются путем разбавления раствора вторичного базового стандарта до уровней, где сохраняется линейность прибора. Необходимо использовать одинаковые концентрации кислоты и одинаковую процедуру введения раствора как для калибровочных стандартов, так и для проб.

Внутренние стандарты

В большинстве анализов может быть получен положительный эффект при использовании трех внутренних стандартов – одного для области низких масс, одного – для средних и одного для области тяжелых ионов. При выборе элементов для использования в качестве внутренних стандартов необходимо учитывать следующее:

- Внутренние стандарты не должны присутствовать в пробе в измеряемых количествах;
- Внутренний стандарт не должен быть подвержен эффекту изобарного наложения, или помехам от многоатомных ионов, или генерировать их на измеряемых изотопах.

В качестве внутренних стандартов часто используются следующие элементы:

Sc	$m/z = 45$
Rh	$m/z = 103$
In	$m/z = 115$
Re	$m/z = 185$

Скандий может быть чувствителен к изобарному наложению с $^{89}\text{Y}^{2+}$, $^{14}\text{N}_2^{16}\text{OH}^+$, $^{28}\text{Si}^{16}\text{OH}^+$ и $^{44}\text{CaH}^+$. Это представляет проблему лишь тогда, когда концентрации материнских ионов очень велики. При вычислении результатов скандий должен быть опущен, если существует риск изобарного наложения.

При введении в пробы внутреннего стандарта, прецизионность добавки раствора стандарта должна быть лучше, чем 1%. *Раствор внутреннего стандарта может*

добавляться до или после разбавления до объема, но процедура добавления раствора стандарта должна быть одинаковой как для калибровочных стандартов, так и для проб!

Стандарт контроля качества

Стандарт контроля качества представляет собой раствор для проверки первоначальной калибровки. Этот стандарт должен быть независимым стандартом, приготовленным из сертифицированных сравнительных растворов, которые рассматриваются в качестве сертифицированных сравнительных проб. Независимый стандарт определяется как стандарт, состоящий из определяемых веществ, полученных из других источников, нежели калибровочный стандарт. Стандарт контроля качества должен готовиться с той же кислотной матрицей, как и калибровочные стандарты, и содержать одинаковую концентрацию с внутренним стандартом. Концентрации стандартов качества определяются областью применения. Типичная концентрация составляет 10 нг/мл. Максимально допустимое отклонение может варьировать от элемента к элементу в зависимости от чувствительности, фонового сигнала и проч. Измеряемая концентрация должна быть в пределах утроенного стандартного отклонения среднего значения, основанного на результатах серии анализов стандарта контроля качества. Если измеряемая концентрация превышает величину утроенного стандартного отклонения, должна быть сделана повторная калибровка.

Бланковые растворы

Необходимо иметь три различных бланковых раствора: калибровочный бланк, процедурный бланк и промывочный бланк.

- **Калибровочный бланк** используется для построения калибровочного графика. Он имеет те же концентрации кислоты, что были использованы для проведения окончательного разбавления калибровочных стандартов. Кроме того, добавляется соответствующее количество внутреннего стандарта.
- **Процедурный бланк** (или бланк реагентов) используется для выявления возможного загрязнения в процедуре подготовки пробы. Процедурный бланк должен быть подвергнут тем же процедурам и содержать тот же объем реагентов, как и раствор пробы. Кроме того, добавляется соответствующее количество внутреннего стандарта.
- **Промывочный бланк** состоит из 1-2% (по объему) HNO_3 и используется для промывки системы ввода пробы между измерениями стандартов и проб.

Раствор для настройки

Раствор для настройки используется для настройки инструмента и калибровки масс. Раствор готовится разбавлением вторичного базового стандарта 1% (об.) азотной кислотой до концентраций каждого элемента 10 нг/мл. Обычно раствор для настройки содержит элементы для покрытия всего диапазона масс, такие как Be, Co, In, La, Pb и U.

Подготовка пробы

Добавьте 100 мкл раствора внутреннего стандарта с концентрацией 10 нг/мл в соответствующее число кювет автосамплера. Внесите в кюветы по 10 мл экстракта проб. Теперь пробы готовы для анализа.

4.17.3.4 Калибровка и стандартизация

Оптимизация и стабилизация прибора

После образования плазмы дайте прибору прийти в равновесие в течение, по меньшей мере, 30 мин до начала измерений. Для различных типов приборов процедуры оптимизации разные. В том, что касается процедуры оптимизации и выбора параметров необходимо следовать инструкции по эксплуатации инструмента. В целом все варианты системы ICP-MS должны оптимизироваться для получения максимальной чувствительности и минимизации уровня образования оксидов и двухзарядных ионов. Параметры прибора настраиваются в соответствии со следующим:

- Пространственное положение плазменной камеры;
 - Установка ионных линз;
 - Скорость потока газа в распылителе.
- 1) Введите стандартный раствор, содержащий подходящую концентрацию (обычно 10 нг/мл) элемента в середине шкалы масс (^{103}Rh или ^{115}In). Настройте отмеченные выше параметры инструмента в соответствии с инструкцией по эксплуатации для получения максимальной чувствительности к введенному элементу.
 - 2) Введение стандартного раствора, содержащего 10 нг/мл ^{140}Ce поможет проверить уровень оксидов при условиях, выбранных в п. (1). Отношение сигналов, полученных на $m/z = 156$ и на $m/z = 140$, должно быть низким (сверьтесь со спецификацией прибора для получения точного значения).
 - 3) Введение 10 нг/мл ^{138}Ba поможет проверить уровень ионов с двойным зарядом. Значение отношения сигналов для $m/z = 69$ и для $m/z = 138$ должно быть низким (сверьтесь со спецификацией прибора для получения точного значения).
 - 4) Если требуется одинаковая чувствительность в областях низких и высоких масс, линзы должны быть выставлены таким образом, чтобы выходной сигнал был равным для 10 нг/мл и ^{24}Mg , и ^{207}Pb . Это приведет к незначительному падению чувствительности, полученной в п. (1).

Если получена слабая чувствительность, следует предпринять следующее:

- Проверьте скорость потока пробы на перистальтическом насосе и, при необходимости, замените трубки;
- Проверьте, не нуждаются ли в очистке самплерный и скиммерный конусы;
- Проверьте распылитель, распылительную и плазменную камеры на возможное отложение солей, закупорку или протечку;
- Поищите протечки в сборке «распылитель - плазменная камера»;
- Увеличьте напряжение на детекторе.

Калибровка масс

Чтобы убедиться в том, что прибор определяет массы в растворе для настройки в соответствии со стандартным спектром, необходимо выполнить проверку калибровки по массе. Если сдвиг сигнала превышает 0,1 атомную единицу массы, следует выполнить настройку в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Последовательность анализа

Для надежного определения бланкового уровня должны быть проанализированы три калибровочных бланковых стандарта. Затем анализируются калибровочные стандарты.

После калибровки анализируется стандарт контроля качества для проверки первоначальной калибровки. Промойте систему ввода пробы промывочным бланком и проанализируйте бланковый раствор для проверки уровня бланкового сигнала. Если бланковые уровни приемлемы, проанализируйте пробы. Если бланковые пробы слишком велики, повторите промывку системы ввода проб и анализируйте бланковый раствор до тех пор, пока не будет получен приемлемый бланковый уровень. Значение калибровочного бланка (или другими словами абсолютное значение инструментального сигнала) должно быть ниже, чем предел детектирования метода.

Пробы с концентрациями, выходящими за пределы линейности калибровочного графика, должны быть разбавлены в соответствующее количество раз и проанализированы вновь.

Табл. 4.17.3. Пример типичной последовательности анализа.

Номер шага	Тип пробы	
1-3	Калибровочный бланк	Установление бланкового уровня
4-9	Калибровочные стандарты	Калибровка
10	Стандарт контроля качества	Проверка первоначальной калибровки (точность)
11	Калибровочный бланк	Проверка наличия остатков ранее измеренной калибровочной пробы
12-41	Пробы	
42	Стандарт контроля качества	
43	Калибровочный стандарт	
44	Калибровочный стандарт	

Табл. 4.17.4. Изотопы приоритетных тяжелых металлов и некоторые возможные помехи.

Элемент	Масса изотопа	Относительная распространенность	Изобарное наложение (% распространенности)	Многоатомные компоненты
Cr	52 53	83,76 9,55		ArC ⁺ , ³⁵ ClOH ⁺ , ³⁷ ClOH ⁺
Ni	58 60 61 62 64	67,88 26,23 1,19 3,66 1,08	⁵⁸ Fe	⁴² CaO, ⁴⁴ CaO, ⁴⁶ CaO ⁴⁸ CaO
Cu	63 65	69,09 30,91		TiO ⁺ , ArNa ⁺ , PO ₂ ⁺ ArMg ⁺
Zn	64 66	48,89 27,81	⁶⁴ Ni (1,8)	SO ₂ ⁺ , SS ⁺ , ArMg ⁺ ArMg ⁺
As	75	100		Ar ³⁵ Cl ⁺
Cd	111 114	12,75 28,86	¹¹⁴ Sn (0,66)	⁹³ MoO ⁺
Pb	204 206 207 208	1,48 23,6 22,6 52,3	²⁰⁴ Hg (6,85)	

4.17.4 Определение Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni и As с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с графитовой кюветой (GF-AAS)

4.17.4.1 Введение

Атомно-абсорбционная спектрометрия с графитовой кюветой является высокоэффективной техникой для анализа трассерных элементов. Метод имеет высокую чувствительность (абсолютное количество анализируемых элементов в диапазоне 10^{-8} - 10^{-11} г), способность анализировать микропробы (5-100 мкл) и низкий сигнал шума от графитовой кюветы. Эффекты матрицы от различных компонентов пробы представляют более серьезную помеху, чем при применении F-AAS. При использовании GF-AAS прецизионность лежит обычно на уровне 5-10%.

4.17.4.2 Принципы

В блоке ввода пробы АА-спектрометра помещена графитовая трубка (кювета), через которую проходит поток света от внешнего источника. Внутри кюветы помещается небольшой объем пробы. Затем трубка нагревается за счет пропускания через нее электрического тока. Анализируемое вещество диссоциирует, теряя химические связи, и та доля атомов анализируемого элемента, которая находится в невозбужденном состоянии, поглощает часть пропускаемого света. Ослабление светового потока измеряется детектором. По мере атомизации анализируемого элемента и удаления атомов из трубки поглощение будет сначала нарастать, а затем ослабевать, что приводит к выходному сигналу в виде пика. Соотношение между величиной ослабления светового потока и концентрацией анализируемого вещества описывается законом Ламберта-Бера. Детальное описание метода может быть найдено в различных учебниках (Montaser, 1998).

4.17.4.3 Помехи

Фоновое поглощение

Фоновым поглощением является неспецифичное ослабление радиационного потока на длине волны анализируемого вещества, вызванного компонентами матричного состава. Для компенсации фонового поглощения следует использовать методы коррекции, такие как источник непрерывного света (D_2 -лампа), Zeeman или Smith-Hieftje. Также может помочь модификация матричного состава.

Неспектральное возмущение (эффект матрицы)

Неспектральное возмущение возникает в том случае, если компоненты матричного состава пробы нарушают процесс испарения частиц, содержащих анализируемое вещество. Для компенсации этой помехи может быть использован метод стандартной добавки. Модификация матрицы или использование платформы Львова также ведут к снижению неспектрального возмущения.

4.17.4.4 Оборудование

Используется однолучевой или двухлучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр с дифракционной решеткой, детектором-фотоумножителем, регулируемой щелью, устройством беспламенной атомизации (графитовой кюветой). Спектрофотометр совмещается с самописцем или персональным компьютером. Диапазон длин волн должен быть от 190 до 800 нм.

Для As, Cu, Cr, Ni, Pb и Zn используются лампы с полым катодом. Предпочтительно использовать лампы на один элемент, но если нет спектральных помех, можно использовать многоэлементные лампы. При наличии можно применить лампы безэлектродного разряда.

Графитовые кюветы с пиролитическим покрытием.

4.17.4.5 Реагенты и стандарты

Все химикаты должны быть марки чда или более высокой чистоты..

Дистиллированная деионизированная вода.

Азотная кислота	(HNO ₃) 65%
Арсенит натрия	(NaAsO ₂)
Металлический кадмий	(Cd)
Хромат калия	(K ₂ CrO ₄)
Сульфат меди	(CuSO ₄ * 5H ₂ O)
Сульфат никеля	(NiSO ₄ *6H ₂ O)
Нитрат свинца	(Pb (NO ₃) ₂)
Металлический цинк	(Zn)
Нитрат палладия	(Pd(NO ₃) ₂)
Нитрат магния	(Mg(NO ₃) ₂)
Нитрат лантана	(La(NO ₃) ₂ *6 H ₂ O)
Фосфат аммония	((NH ₄) ₃ PO ₄)

Аргон (Ar) в виде газа высокой очистки.

Процедуры приготовления стандартных базовых растворов (1000 мкг/мл) описаны в подпункте 4.17.3.3. Можно также использовать коммерчески доступные стандартные растворы.

Калибровочные стандарты

Калибровочные стандарты готовятся разбавлением одного или нескольких базовых растворов металлов. Приготовьте бланковую пробу реагентов и, по меньшей мере, три калибровочных стандарта с различными количествами анализируемого металла в пределах линейной части калибровочного графика. Калибровочные стандарты должны содержать те же количества кислоты, что и измеряемые пробы. Для проб осадков концентрация составляет 1% (об.) HNO₃, а для аэрозольных частиц - 10% (об.) HNO₃. Калибровочные стандарты должны быть перелиты в полиэтиленовые бутылки.

Табл. 4.17.5. Диапазоны калибровки.

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Калибровочный диапазон (мкг/л)	0-100	0-5	0-40	0-50	0-50	0-40	0-5

4.17.4.6 Инструментальная процедура

Для различных моделей и модификаций приборов инструкции по выполнению отдельных операций отличаются друг от друга, что делает невозможным сформулировать рекомендации на все случаи жизни для снижения помех при использовании всех коммерчески доступных приборов GF-AAS. В этой ситуации инструкция по эксплуатации данного прибора должна рассматриваться как операционное руководство. Аналитик должен строго следовать инструкции в том, что касается снижения эффектов помех и калибровочной процедуры. Ниже приведены несколько указаний общего толка.

- Перед анализом источники света должны стабилизироваться в течение 10-15 мин.
- Установите монохроматор на соответствующую длину волны.
- Выровняйте кювету для получения максимального потока света.
- Тщательно сбалансируйте интенсивность лампы с полым катодом и D₂-лампы (если такая коррекция предусмотрена).
- Должна быть сделана температурная калибровка графитовой кюветы.
- Оптимизируйте инжекционное положение капилляра автосамплера таким образом, чтобы капля пробы аккуратно помещалась на дно графитовой трубки. Для большинства анализов достаточным является объем пробы 20 мкл.
- Убедитесь, что кварцевые окошки в блоке графитовой кюветы чистые и пропускают максимальный поток излучения.
- Все новые графические кюветы должны пройти термическую подготовку, как это рекомендовано производителем.
- Для количественного определения сигнала поглощения рекомендуется использовать площадь пика.

4.17.4.7 Установка температурной программы

Обычно температурная программа состоит из четырех этапов: высушивание, пиролиз, атомизация и очистка.

Этап высушивания: Быстрый (5 сек) подъем температуры до значения на 15°C ниже точки кипения растворителя. Медленный (25 сек) подъем до температуры немного выше точки кипения раствора. Это обеспечивает плавное испарение без разбрызгивания. Сохраняйте такую температуру до полного высыхания пробы (5-10 сек). Время высыхания может варьировать в зависимости от объема пробы и содержания солей. Поток вымывающего пар газа составляет обычно 250-300 мл/мин.

Этап пиролиза: С тем, чтобы на этом этапе не потерять часть анализируемого вещества, следует снять кривую пиролиза для нахождения оптимальной температуры. Конкретные указания по процедуре построения кривой пиролиза даются в инструкции по эксплуатации прибора. На этапе пиролиза температурный рост обычно лежит в пределах 20-50°C в секунду. Слишком быстрый рост может привести к распылению пробы. Скорость потока газа при этом обычно составляет 250-300 мл/мин.

Этап атомизации: Для нахождения оптимальной температуры на этом этапе следует снять кривую атомизации. Конкретные указания по процедуре построения кривой атомизации даются в инструкции по эксплуатации прибора. Выбирается минимально возможная температура, при которой сигнал остается на максимуме. Это нужно, чтобы увеличить срок службы графитовой кюветы. На этом этапе температура остается неизменной. Рекомендуется прекратить подачу газа в течение этапа атомизации.

Этап очистки: После измерения пробы должен быть выполнен цикл очистки для удаления остатков пробы и, следовательно, для устранения эффекта памяти. Скорость потока газа при этом обычно составляет 250-300 мл/мин.

Все значения времени и температур даны лишь ориентировочно.

4.17.4.8 Выполнение измерений на приборе

Характеристическая масса (иногда называемая чувствительностью) определяется как абсолютная величина массы анализируемого элемента, которая поглощает 1% поступающего излучения. Это соответствует сигналу в 0,0044 единицы поглощения (AU). Характеристическая масса может использоваться как индикатор оптимизации инструмента. Очень часто величины характеристической массы даются в описании прибора. Экспериментальные значения для сравнения можно определить путем измерения сигнала поглощения (по площади) для известной массы элемента с последующим расчетом по формуле:

$$m_0 = V_s * C_s * 0.0044 \text{ AU} / [\text{измеренная площадь пика}]$$

m_0 : Характеристическая масса (нг)

V_s : Объем введенного стандарта (мл)

C_s : Концентрация стандарта (нг/мл)

Табл. 4.17.6. Предлагаемые инструментальные параметры.

	Длина волны, нм	Щель	Т°С высушивания	Т°С пиролиза	Т°С атомизации	Химический модификатор	Т°С пиролиза	Т°С атомизации
As	193,7	0,7	120	500	2300	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2^+$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1300	2300
Cd	228,8	0,7	120	350	1800			
Cr	357,9	0,7	120	1350	2660	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1650	2500
Cu	324,7	0,7	120	900	2600			
Pb	217,0	0,7	120	550	2000	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ или $\text{La}(\text{NO}_3)_2$	700	1800
Ni	232,0	0,2	120	1200	2600			
Zn	213,9	0,7	120	350	1800	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	700	1800

Другие операционные параметры должны устанавливаться в соответствии с рекомендациями изготовителя конкретного прибора.

4.17.4.9 Химические модификаторы

Для достижения более полного разделения между анализируемым элементом и составом матрицы перед атомизацией используются химические модификаторы. Роль модификатора состоит в том, чтобы стабилизировать анализируемый элемент при более высоких температурах пиролиза без его потери. Концентрации большинства смесей модификаторов лежат обычно на уровне ppm. Наиболее часто вводимый объем составляет 5-20 мкл. Смесь модификаторов должна инжектироваться и высушиваться перед вводом пробы. Табл. 4.17.6 предлагает химические модификаторы для нескольких элементов.

4.17.4.10 Последовательность анализа

- Начните анализ с прогона процедуры для «пустой кюветы». Если при этом получен большой сигнал, следует выполнить очистку (2650°C, 2-3 сек), чтобы удалить из кюветы все остатки. Если это не приведет к успеху, графитовую кювету следует заменить.
- Следующим шагом должна быть проверка чистоты химического модификатора (если только он используется).
- Должен быть проанализирован бланк раствора для установления бланковой величины.
- В дополнение к бланковому стандарту должны быть измерены, по меньшей мере, три стандарта, выбранные с учетом покрытия всей линейной части шкалы. Продолжайте анализ до получения хорошего согласия между отдельными анализами и постройте калибровочный график.
- Измерение стандарта контроля качества должно проверить первоначально полученную калибровку.
- Пробы, в которых определены концентрации выше самого большого стандарта, должны быть разбавлены и проанализированы вновь.
- Для контроля за работой графитовой кюветы следует периодически (через каждую десятую пробу) измерять один из стандартов в середине шкалы и бланковый стандарт.

4.17.5 Определение цинка методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (F-AAS)

4.17.5.1 Введение

Метод F-AAS является высоко селективным способом, подверженным лишь малому числу мешающих эффектов. Он рассчитан на разовое определение лишь одного элемента с концентрациями на уровне мкг/л, что является обычным для большинства элементов*.

4.17.5.2 Принципы

Жидкая проба распыляется с образованием мелких аэрозольных частиц, которые смешиваются с горючим газом и оксидантом, и переносятся в зону пламени. В пламени проба диссоциирует на атомы в невозбужденном состоянии. Луч света от внешнего источника, излучающего специфические длины волн, проходит сквозь пламя. Длина волны выбирается в соответствии с величиной энергии поглощения невозбужденных атомов измеряемого элемента. Измеряемым параметром в методе F-AAS является ослабление потока света. Соотношение между поглощением света и концентрацией измеряемого элемента описывается законом Ламберта – Бера.

4.17.5.3 Помехи

F-AAS известен как высоко селективный метод, для которого характерно лишь малое число возможных помех. Эффекты помех хорошо известны, и имеются способы их подавления. Лишь для малого числа элементов критичными являются тип пламени и

* Метод обладает высокой чувствительностью для цинка, но не достаточной для других металлов (*прим. ред. русского перевода*)

его температура. Для них могут быть характерны неподходящие условия ионизации и химические помехи.

Ионизация

Ионизация анализируемых атомов в пламени снижает их уровень в невозбужденном состоянии. В свою очередь это снижает поглощение света атомами на резонансной длине волны и ведет к ошибочному результату. Степень ионизации металла сильно зависит от присутствия в пламени других способных к ионизации металлов. Путем добавления в бланковую пробу, в калибровочные стандарты и в измеряемые пробы избытка легко ионизируемого элемента обычно удается подавить эффект ионизации. Ионизация в большей степени характерна для пламени с высокой температурой, например, пламени «закись азота – ацетилен». В пламени «воздух – ацетилен» ионизация в большинстве случаев выражена слабо и представляет проблему лишь для измерения щелочных и щелочноземельных металлов.

Химические помехи

Наиболее распространенный тип химических помех связан с наличием в пробе соединений, обладающих высокой термической стабильностью, и, таким образом, снижающих степень атомизации элемента. Добавление избытка соединения, образующего термически стабильные соединения с мешающими элементами, устраняет химические помехи для анализируемого элемента. Например, фосфат кальция в пламени полностью не диссоциирует. Добавление лантана связывает фосфат-ион, что дает возможность атомизации кальция. Второй подход к устранению химических помех состоит в повышении температуры пламени. Использование метода стандартных добавок позволяет контролировать химические помехи.

Физические помехи

Если физические свойства проб и стандартов, такие как вязкость и поверхностное натяжение, заметно разнятся, скорость инъекции пробы и эффективность распыления могут существенно отличаться, что ведет к получению ошибочных результатов. Разбавление проб или использование метода стандартных добавок (или и то, и другое) позволяют контролировать такой вид помех.

Фоновое поглощение и рассеяние света

Компоненты матрицы, которые атомизируются не на 100% и которые обладают широкополосным спектром поглощения, могут поглощать свет и на длине волны анализируемого элемента. Наличие в пламени мельчайших твердых частиц может вести к рассеянию света в широком диапазоне длин волн. Фоновое поглощение может быть учтено при использовании метода коррекции фона, такого как источник непрерывного излучения (дейтериевая лампа) или источника Smith-Hieftje.

4.17.5.4 Оборудование

Используется однолучевой или двухлучевой атомно-абсорбционный спектрофотометр с дифракционной решеткой, детектором-фотоумножителем, регулируемой щелью, оборудованный воздушно-ацетиленовой горелкой, соединенный с соответствующим самописцем или персональным компьютером. Диапазон длин волн должен быть от 190 до 800 нм.

- Лампа с полым катодом на цинк.
- Безэлектродная разрядная лампа на цинк (если имеется).

- Редукторы давления с регулировкой для воздуха и ацетилена.
- Пипетка различных объемов (в области мкл) со сменными наконечниками.

4.17.5.5 Реагенты и стандарты

Все реагенты должны быть аналитической чистоты или выше.

Дистиллированная деионизированная вода

Азотная кислота (HNO_3)

Цинк металлический (Zn)

Газообразный ацетилен (чистоты 99,99% или лучше)

Источник воздуха

Стандартные базовые растворы (1000 мкг/мл)

1000 мкг Zn /мл:

Внесите в стакан 1,000 г металлического цинка. Растворите металл в 10 мл 1:1 HNO_3 . Перенесите раствор в мерную колбу на 1000 мл. Разбавьте водой до метки перегнанной деионизированной водой. Храните раствор в полиэтиленовой бутылке.

Можно также использовать коммерчески доступные стандартные растворы.

Калибровочные стандарты

Калибровочные стандарты готовятся разбавлением одного или нескольких базовых растворов металлов. Приготовьте бланковую пробу реагентов и, по меньшей мере, три калибровочных стандарта с различными количествами анализируемого металла в пределах линейной части калибровочного графика. Калибровочные стандарты должны содержать те же количества кислоты, что и измеряемые пробы. Для проб осадков концентрация составляет 1% (об.) HNO_3 , а для аэрозольных частиц - 10% (об.) HNO_3 . Калибровочные стандарты должны быть перелиты в полиэтиленовые бутылки.

4.17.5.6 Инструментальная процедура

Для различных моделей и модификаций приборов инструкции по выполнению отдельных операций отличаются друг от друга, следовательно, должны строго выполняться все рекомендации инструкции по эксплуатации прибора. Оптические части и соотношение горючее/окислитель должны быть оптимизированы. Ниже представлено несколько самых общих рекомендаций.

- Включите лампу с полым катодом или безэлектродную разрядную лампу (лампу D_2 , если используется коррекция фона). Установите ток лампы на значение, определенное производителем.
- Выставьте монохроматор на длину волны 213,9 и ширину щели на 0,7, а высоту на «high».
- Тщательно сбалансируйте интенсивность лампы с полым катодом и лампы D_2 (если используется коррекция фона).
- Выровняйте головку горелки таким образом, чтобы центр светового пучка проходил через щель горелки.
- Зажгите пламя и отрегулируйте подачу воздуха и горючего газа таким образом, чтобы горение шло с избытком окислителя, и чтобы пламя было светло-голубым.
- Введите калибровочный бланк и установите нулевой уровень.
- Введите стандартные растворы и постройте калибровочный график.
- После пропускания каждого стандарта или пробы вводите дистиллированную воду.

4.17.5.7 Работа прибора

Характеристическая концентрация (иногда называемая чувствительностью) определяется как концентрация элемента (мг/л), которая поглощает 1% поступающего излучения. Это соответствует сигналу в 0,0044 единицы поглощения (AU). Характеристическая концентрация является параметром конкретного прибора и вычисляется как:

$$C = (S * 0.0044 \text{ AU}) / [\text{измеренное поглощение}]$$

C: Характеристическая концентрация (мг/л)

S: Концентрация измеренного стандарта (мг/л)

Знание характеристической концентрации позволяет аналитику проверить, правильно ли оптимизирован прибор и соответствует ли его работа спецификации на прибор.

4.17.5.8 Последовательность анализа

- Введите калибровочный бланк и определите бланковый уровень.
- Введите калибровочный бланк, стандартные растворы и постройте калибровочный график. Используйте, по меньшей мере, три стандартных раствора в дополнение к бланку, чтобы покрыть всю линейную часть шкалы. Каждая точка на калибровочном графике должна быть получена (по возможности) как результат нескольких измерений. После каждого измерения стандарта или пробы должна вводиться дистиллированная вода.
- Для проверки первоначальной калибровки должен быть измерен стандарт контроля качества.
- Должен быть проанализирован калибровочный бланк для проверки эффекта памяти.
- Введите пробы с неизвестными концентрациями.
- Вводите стандарт контроля качества через каждую десятую пробу для проверки дрейфа.
- Пробы, в которых определены концентрации выше самого большого стандарта, должны быть разбавлены и проанализированы вновь.

4.17.6 Ссылки

- Berg, T., Hjellbrekke, A.G. and Larsen, R. (2000) Heavy metals and POPs within the EMEP region 1998. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/2000).
- EMEP (1997) EMEP-WMO workshop on strategies for monitoring of regional air pollution in relation to the need within EMEP, GAW and other international bodies. Aspenäs, Sweden, 2-4 June 1997. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 10/97).
- Jarvis, K.E., Gray, A.L. and Houk, R. S. (1992) Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. Glasgow, Blackie.
- Montaser, A. (1998) Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York, Wiley.

4.18 Анализ ртути в осадках и в воздухе

4.18.1 Анализ ртути в осадках

4.18.1.1 Оборудование

Самой распространенной процедурой анализа ртути в осадках является окисление с помощью BrCl , предварительное восстановление с помощью $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ с последующим полным восстановлением ртути в растворе до Hg^0 , продувка через золотую ловушку, термическая десорбция и анализ атомно-флуоресцентной спектроскопией холодного пара (CVAFS) (Bloom and Crecelius, 1983; Bloom and Fitzgerald, 1988). Аналитическая процедура может выполняться как в ручном, так и в автоматическом режиме. Для надежного определения содержания суммарной ртути в пробах осадков фоновых станций предел детектирования (определенный как трехкратное стандартное отклонение концентрации бланковой пробы) должен быть не хуже 2 нг/л.

Самым надежным методом анализа ртути является атомно-флуоресцентная спектрометрия (AFS). Можно также использовать атомно-абсорбционную спектрометрию, но она требует большей массы пробы в силу более высокого предела детектирования. В настоящее время имеется большое число фирм выпускающих приборы AFS и AAS.

В качестве материала для реакционных сосудов, где ртуть восстанавливается, а затем выносится током газа в ловушку, рекомендуется использовать боросиликатное стекло. Для соединений следует использовать промытые в кислоте тефлоновые трубки. Обычные полиэтиленовые или резиновые трубки в данном случае неприменимы.

4.18.1.2 Обращение с пробой и ее хранение

Обращение со всеми водными пробами для анализа на ртуть должно быть особенно осторожным, чтобы избежать их загрязнения. Все операции с бутылками, содержащими пробы на ртуть, должны выполняться в помещениях, где не проводятся работы с ртутными соединениями в концентрированном или разбавленном виде. Пробы для анализа на суммарную ртуть должны консервироваться с использованием соляной кислоты (5 мл 30% HCl на литр), при этом кислота должна иметь низкое бланковое значение по ртути. Пробы осадков следует хранить непосредственно в осадкосборных бутылках, помещенных в двойные пластиковые пакеты, в темноте, в холодильнике или холодной комнате. Время хранения при таких условиях может быть вплоть до 6 месяцев, но сохранность проб обязательно должна быть проверена для каждой отдельной лаборатории. При анализе на метилированную ртуть время хранения должно быть короче. При открывании пластиковых пакетов обязательным является использование пластиковых перчаток. По возможности, бутылки должны быть внутри пластиковых пакетов на протяжении всего анализа. Нельзя ставить бутылки на лабораторные поверхности, которые ранее могли быть загрязнены ртутью или ртутьсодержащими реагентами.

4.18.1.3 Химикаты и стеклянная посуда

Барботеры для восстановления с помощью SnCl_2 :

Используется промытое кислотой боросиликатное стекло «Pyrex».

Свободные от ртути азот и аргон:

Газы должны быть пропущены через золотую ловушку или через угольный фильтр.

Вода высокой чистоты:

Очищенная вода с электрическим сопротивлением $>18 \text{ M}\Omega$ и низким бланковым значением для ртути.

Воздух в лаборатории:

Вся стеклянная посуда и пробы должны проходить обработку в лаборатории с низкой концентрацией ртути в воздухе (по возможности, не более 10 нг/м^3). Для работы с реагентами, для обработки проб, для сушки посуды должен использоваться чистый бокс класса «100» (или специально оборудованное чистое помещение).

Соляная кислота:

Рекомендуется 30% HCl фирмы Merck (Suprapur). Возможно, другие производители дают такую же чистоту соляной кислоты. Должна регулярно проводиться проверка бланкового значения. Для приготовления раствора SnCl_2 требуется 37% HCl (P.A.) (чда).

Раствор BrCl :

Работать под вытяжкой с большой осторожностью! Использовать защитные очки! К 200 мл высоко чистой воды добавьте 11,0 г KBrO_3 и 15,0 г KBr . Перемешивайте раствор с помощью магнитной мешалки в течение часа и **очень медленно** добавьте 800 мл 30% HCl . Из раствора будет выделяться большое количество паров кислоты и свободных газообразных галогенов. Такой раствор можно готовить в пустой бутылке из-под соляной кислоты.

Хлорид гидроксиламмония:

Растворите 120 г $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 1 литре чистой воды. Иногда этот реагент содержит значительное количество ртути. Добавьте 1 г ионообменной смолы Chelex-100, что поможет снизить уровень содержания ртути. Должно быть тщательно проверено бланковое значение.

Раствор хлорида олова:

Растворите 200 г $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 37% HCl (чда) и разбавьте до 1 литра водой высокой чистоты. Пробарботируйте этот раствор свободным от ртути азотом в течение 12 часов и затем храните его в темноте. Можно взять аликвоту в 100 мл и использовать как рабочий раствор для текущих анализов. Эта аликвота должна постоянно барботироваться свободным от ртути азотом.

Калибровочный раствор для ртути:

Стандартные растворы можно приготовить из коммерчески доступных ртутных стандартов. Рекомендуется делать параллельную проверку двумя стандартами, полученными из независимых источников. Один из них может быть

приготовлен самостоятельно из высоко чистых химикатов (например, чистая металлическая ртуть может быть растворена в концентрированной HNO_3 , и раствор разбавлен до нужного объема).

4.18.1.4 Предварительная обработка

Отбираемые пробы консервируются перед началом хранения или перед пробоотбором путем добавления соляной кислоты. Перед анализом выполняется этап окисления с использованием BrCl . Этот реагент эффективно превращает стабильные формы ртути в растворимую в воде форму, которая легко может быть восстановлена с помощью SnCl_2 . Избыток BrCl перед анализом удаляется с использованием слабого восстановителя, такого как $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ или аскорбиновой кислоты.

4.18.1.5 Подготовка восстановительных сосудов

Наполните промывную бутылку (барботер) 50 мл воды, содержащей 2,5 мл раствора SnCl_2 и 2 мл 30% HCl . Продувайте раствор азотом в течение 20 мин, а затем проверьте бланк барботируемого раствора.

Ежедневно, в конце рабочего дня барботажные бутылки должны быть тщательно промыты деионизированной водой, а затем наполнены (по меньшей мере, чтобы покрыть пористое стекло барботера) царской водкой и в таком виде храниться до следующего использования. Перед началом анализа следующей партии проб царская водка должна быть слита в бутылку для хранения. Она может повторно использоваться в течение месяца. После опорожнения восстановительный сосуд промывается сначала деионизированной водой, а затем особо чистой водой (типа Milli-Q).

4.18.1.6 Восстановление

Следует проверить бланковое значение барботера подсоединением к нему золотой ловушки и продувки раствора азотом в течение 20 мин и с последующим анализом на уловленную ртуть. Количество собранной ртути как бланковой величины барботера не должно превышать нескольких пикограмм.

При всех операциях сбора ртути и продувки между барботируемой бутылкой и ловушкой следует использовать стеклянную трубку с кварцевой ватой. Это предохранит поверхность золота от попадания капелек кислотного раствора.

После того, как проверен бланк барботера, в выходу барботируемого сосуда должна быть подсоединена чистая золотая ловушка и в сосуд добавлена предварительно обработанная проба. Затем нужно взвесить барботируемый сосуд на электронных весах для весового определения количества добавленной пробы. Процесс восстановления и продувки раствора должен продолжаться 10-20 мин.

4.18.1.7 Детектирование

Перед анализом ловушки должны быть высушены при температуре около 40°C при пропускании свободного от ртути азота в течение 5 минут. Затем они должны быть соединены с AFS-детектором. В качестве газа продувки должен использоваться гелий. Затем за счет термической десорбции ртуть из ловушки выводится и подается либо непосредственно в детектор, либо в аналитическую ловушку. При использовании аналитической ловушки должен быть повторен этап термической десорбции.

Преимущество повторной амальгамации состоит в том, что снижается влияние помех, вызванных абсорбцией в рабочей ловушке посторонних веществ. Кроме того, ртуть более легко десорбируется из второй (аналитической) ловушки, пик выходного сигнала получается более четким.

После этапа анализа нужно дать ловушке остыть. Затем ее следует отсоединить от потока газа и закрыть тефлоновыми пробками. Если ловушку не предстоит использовать вновь, ее следует хранить в пластиковом пакете.

4.18.1.8 Калибровка

Стандартные растворы могут быть приготовлены из коммерчески доступных ртутных стандартов. Калибровку следует выполнять, используя 4 стандарта для построения каждого калибровочного графика.

4.18.1.9 Контроль качества и обеспечение качества

Этап калибровки наиболее критичен. Основным принципом является использование двух независимых калибровочных растворов. Один из них может быть приготовлен самостоятельно из высоко чистых химикатов (например, чистая металлическая ртуть может быть растворена в концентрированной HNO_3 , и раствор разбавлен до нужного объема). Можно использовать коммерчески доступные стандартные растворы на ртуть, но и при этом требуется регулярная проверка и использованием сравнительного стандарта. Если возможно, следует использовать сертифицированный сравнительный стандарт, но можно его изготовить и самостоятельно из чистых соединений ртути. Важно, чтобы на каждом этапе можно было проследить соответствие всех стандартных растворов сравнительному стандарту. Если отсутствуют сравнительные стандарты в виде водных растворов, можно использовать твердые материалы.

В качестве независимой проверки аналитических результатов можно использовать источник паров ртути. Он представляет собой закрытый сосуд, в который помещена металлическая ртуть. С помощью шприца из сосуда отбирается объем воздуха, содержащий строго определенное количество ртути.

4.18.1.10 Специфические проблемы

Анализ низких концентраций ртути в пробах воды сопряжен с большим количеством мешающих факторов. Основными среди них являются проблема бланков и неполное восстановление ловушек.

Высокие бланковые значения возникают из-за использования реагентов низкого качества или из-за проблем со стеклянной посудой и трубками. Чтобы выявить источник высоких бланковых значений, требуется тщательная проверка и документирование всех этапов аналитической процедуры.

4.18.1.11 Обобщающие заметки

Этап	Рекомендация	Приемлемая альтернатива
Предварительная подготовка пробы	Окисление с помощью BrCl, предварительное восстановление с помощью NH ₂ OH·HCl	Аскорбиновая кислота
Предварительное концентрирование	Восстановление с помощью SnCl ₂ , продувка, захват золотой ловушкой	
Детектирование	AFS	AAS
Предел детектирования	< 2 нг/л	
Контроль качества / обеспечение качества	Определение бланковых значений, использование надежных сравнительных материалов	

4.18.2 Анализ ртути в воздухе

Ртуть отбирается золотыми ловушками и анализируется после ее десорбции.

4.18.2.1 Предварительная обработка пробы

Перед тем, как анализировать содержание ртути, уловленное золотой ловушкой, рекомендуется выполнить этап высушивания ловушки. Небольшое количество паров воды может сконденсироваться на поверхности золота и может помешать дальнейшему анализу. Для высушивания золотые ловушки нагреваются до 40-50°C и в течение 5-10 мин продуваются сухим азотом. Потери ртути при этом не происходит.

4.18.2.2 Анализ

Анализ проб воздуха на ртуть проводится обычно двойной амальгамацией методом CVAFS (Fitzgerald and Gill, 1979; Bloom and Fitzgerald, 1988). В этой процедуре золотая ловушка устанавливается в потоке газа (очищенный от ртути аргон) последовательно со второй аналитической ловушкой и далее с детектором CVAFS. Нагревание происходит с помощью нихромовой проволоки. На первом этапе ртуть термически десорбируется из первой пробоотборной ловушки и улавливается второй аналитической ловушкой. Затем вторая ловушка быстро нагревается, и ртуть поступает в прибор CVAFS, снабженный интегратором.

Выполняются следующие аналитические этапы:

1. Термическая десорбция с полевой рабочей ловушки в аналитическую ловушку: 500°C в течение 4 минут, поток газа 30 мл/мин;
2. Термическая десорбция с аналитической ячейки в детектор прибора AFS: 800°C в течение 25 сек, поток газа 30 мл/мин;
3. Расчет содержания суммарной ртути в пробе: по площади пика выходного сигнала.

4.18.2.3 Калибровка

Насыщенный ртутью воздух отбирается из закрытой емкости (примерно 350 мл), содержащей 30-40 мл чистой ртути (Dumarey et al., 1985). Внутреннее давление в

сосуде поддерживается равным атмосферному за счет наличия сообщения сосуда с атмосферой через капиллярную трубку. Емкость помещается в термостат при $20^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Из емкости с помощью шприца (Hamilton #1810) через мембрану отбирается 0,1 мл насыщенного ртутью воздуха. В соответствии с законом идеального газа при 20°C и давлении 101325 Па объем воздуха в 0,1 мл содержит 1,316 нг ртути (см. табл. 4.8.1). Точность этой величины зависит, главным образом, от температуры насыщенной смеси, которая должна быть несколько ниже температуры окружающего воздуха, чтобы предотвратить конденсацию ртути на шприце. Путем приведения шприца в равновесное с атмосферными условиями состояние можно избежать появления в начале работы ошибочных результатов. При оптимальных условиях стандартное отклонение инжестируемой величины при объеме 0,1 мл воздуха составляет менее 10% (при $n=10$). Время повторного установления равновесия между жидкой и газообразной ртутью в сосуде зависит от чистоты поверхности жидкой ртути. С течением времени ртуть на поверхности окисляется кислородом, поэтому верхний слой должен удаляться.

Табл. 4.18.1. Концентрация ртути в калибровочном газе как функция температуры

Темп. °C	нг Hg/мл						
17,0	10,22	20,5	13,72	22,2	15,79	23,9	18,14
18,0	11,12	20,6	13,83	22,3	15,92	24,0	18,29
19,0	12,10	20,7	13,95	22,4	16,05	24,1	18,44
19,1	12,20	20,8	14,06	22,5	16,18	24,2	18,59
19,2	12,31	20,9	14,18	22,6	16,31	24,3	18,74
19,3	12,41	21,0	14,30	22,7	16,45	24,4	18,89
19,4	12,52	21,1	14,42	22,8	16,58	24,5	19,04
19,5	12,62	21,2	14,54	22,9	16,72	24,6	19,20
19,6	12,73	21,3	14,66	23,0	16,86	24,7	19,35
19,7	12,83	21,4	14,78	23,1	17,00	24,8	19,51
19,8	12,94	21,5	14,90	23,2	17,13	24,9	19,67
19,9	13,05	21,6	15,03	23,3	17,28	25,0	19,83
20,0	13,16	21,7	15,15	23,4	17,42	26,0	21,49
20,1	13,27	21,8	15,28	23,5	17,56	27,0	23,27
20,2	13,38	21,9	15,40	23,6	17,70		
20,3	13,49	22,0	15,53	23,7	17,85		
20,4	13,60	22,1	15,66	23,8	17,99		

4.18.2.4 Обеспечение качества

Действия по контролю качества прежде всего связаны с эффективностью захвата ртути золотой ловушкой и с надежностью аналитического инструмента.

Все золотые ловушки должны через регулярные интервалы времени калиброваться индивидуально. Наиболее удобно это делать с использованием термостатированного источника газообразной ртути и шприца. Ловушки с плохим восстановлением до исходного состояния должны отбраковываться.

Для обеспечения внутреннего контроля в полевых условиях набор из 3-4 ловушек в течение работы на станции хранят в закрытом стеклянном сосуде. Этот набор затем анализируется в ряду экспонированных ловушек. В большинстве случаев величина бланкового результата находится на уровне 5-30 пикограмм ртути.

4.18.2.5 Предел детектирования

Предел детектирования при работе с золотыми ловушками определяется как утроенное стандартное отклонение бланковой величины для ловушек. Бланковое значение затем вычитается из результата анализа рабочей ловушки. Предел детектирования выражается в единицах массы ртути и с учетом типичного объема прокачанного воздуха может быть переведен в единицы концентрации ртути в воздухе. Определение предела детектирования может также основываться на том требовании, чтобы полевой бланк содержал не более 10% суммарного содержания ртути в рабочих экспонированных ловушках. Абсолютное значение будет зависеть от времени пробоотбора и от скорости прокачки. Можно рассмотреть следующий пример из практики: при концентрации ртути в воздухе 2 нг Нг/м³, при продолжительности отбора 6 часов, при скорости прокачки 0,5 л/мин масса отобранной пробы составит 0,36 нг. В этом случае бланковое значение не должно превышать 0,036 нг, т.е. 10% от 0,36 нг. Если бланковая проба содержит большее значение, требуется отобрать более значительный объем воздуха.

4.18.2.6 Специфические проблемы

Качество анализа ртути, отбираемой золотыми ловушками, обычно напрямую связано с условием регулярной проверки эффективности захвата золотыми ловушками.

4.18.2.7 Обобщающие заметки

	Рекомендация	Приемлемая альтернатива
Предварительная подготовка пробы	Если необходимо, высушивание при 30-50°C.	
Анализ	Двойное амальгамирование и анализ на CVAFS.	CVAAS.
Предел детектирования	Утроенное стандартное отклонение бланка ловушки и/или бланк ловушки <10% от пробы.	
Обеспечение и контроль качества	Проверка эффективности отбора ловушкой и восстановимости ловушки.	

4.18.3 Ссылки

- Bloom, N.S. and Crecelius, E.A. (1983) Determination of mercury in seawater at subnanogram per litre levels. *Mar. Chem.*, 14, 49-59.
- Bloom, N.S. and Fitzgerald, W.F. (1988) Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas chromatography with cold-vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, 208, 151-161.
- Bloom, N.S., Prestbo, E.M., Hall, B. and Von der Geest, E.J. (1995) Determination of atmospheric mercury by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection. *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 1315-1318.
- Dumarey, R., Temmerman, E., Dams, R. and Hoste, J. (1985) The accuracy of the vapour-injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold-vapour atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 170, 337-340.

- Ebinghaus, R., Jennings, S.G., Schroeder, W.H., Berg, T., Donaghy, T., Ferrara, R., Guentzel, J., Kenny, D., Kock, H.H., Kvietkus, K., Landing, W., Mazzolai, B., Mühleck, Munthe, J., Prestbo, E.M., Schneeberger, D., Slemr, F., Sommar, J., Urba, A. Wallschläger, D. and Xiao, Z. (1999) International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.*, 33, 3063-3073.
- Fitzgerald, W.F. and Gill, G.A. (1979) Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas-phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1714-1720.
- Iverfeldt, Å. and Sjöberg, K. (1992) Intercomparison of methods for the determination of mercury deposition to convention waters. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL Report B 1082).
- Munthe, J. (1996) Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL-report L 96/204).
- OSPAR (1997) JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. London.
- Schroeder, W.H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D. and Schaedlion, F. (1995) International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 611-620.

4.19 Определение стойких органических загрязняющих веществ (пестициды и ПХБ)

4.19.1 Принципы

Данный метод охватывает следующие группы соединений:

Хлорорганические пестициды:

- α -, β -, и γ -ГХЦГ
- ГЦБ
- Хлорданы (включая кислотно лабильные компоненты)
- ДДТ и метаболиты
- Группа дельдрин
- Трифлуралин
- α -Эндосульфат

Полихлорированные бифенилы,

- ПХБ

Эти компоненты могут быть определены в пробах, отобранных в соответствии с разделом 3.13. Аэрозольные и PUF-фильтры экстрагируются отдельно смесью 9:1 гексана и диэтилового эфира в экстракторе-сокслете. Экстракты концентрируются, а затем очищаются с использованием адсорбционной хроматографии на силикагеле. После концентрирования до приемлемого объема и добавления стандарта извлечения компоненты разделяются и определяются количественно методом газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (GC-MS).

4.19.2 Материалы и оборудование

4.19.2.1 Стеклопная посуда

- Лабораторные стаканы на 50, 100 и 250 мл, фирмы Schott Duran или подобные
- Эксикатор 150 мм и 300 мм диаметром с притертой крышкой, использование смазок недопустимо
- Колбы Эрленмейера на 250 мл со стеклянными пробками
- Воронки диаметром 20 – 150 мм фирмы Schott Duran или подобные
- Емкости для проб
 - Кюветы на 0,9 мл фирмы Chromacol 0.9-CTV или подобные с пробками (покрытый тефлоном силикон) фирмы Brown (кат. №151261) или подобные
 - Кюветы на 1,5 мл фирмы Brown (кат. № 150900) с тефлоновой пробкой и завинчивающейся крышкой фирмы Brown (кат. №.150931) или подобные
 - Кюветы на 2 мл с капиллярным открытием (диаметр 1,5 мм и длиной 20 мм) с тефлоновой пробкой фирмы Schott GL14 и завинчивающейся крышкой
 - Кюветы на 8 мл с завинчивающейся крышкой и внутренней тефлоновой пробкой фирмы Supelco (кат. № 2-3295)
 - Кювета со вставкой на 100 мкл фирмы Chromacol 0.3- FIV
- Шприцы на 5, 10, 25, 100, 250 и 500 мкл фирмы Hamilton
- Хроматографическая колонка длиной 20 см, диаметром 1,5 см фирмы Schott Duran
- Микропипетки на 10, 20, 25, 50 и 100 мкл с точностью лучше, чем $\pm 0.25\%$
- Мерные колбы со стеклянными пробками, градуированные на 10, 25, 50 и 100 мл с точностью лучше, чем $\pm 0.025\%$, фирма Schott Duran
- Цилиндры градуированные на 25, 50, 100, 250, 500 и 1000 мл, с точностью лучше, чем $\pm 0.75\%$ фирмы Schott Duran или подобные
- Пастеровские пипетки на 150 и 220 мм
- Круглодонные колбы на 100, 250 и 500 с притертым стеклянным соединением NS24/29 фирмы Schott Duran или подобные
- Конические стеклянные пробирки на 10 мл для центрифугирования
- Сокслеты на 200, 500 и 2000 мл с конденсатором 250 мм фирмы Schott Duran или подобные
- Тюбики для проб при использовании концентратора (ротационного испарителя) TurboVar 500

4.19.2.2 Прочее оборудование

- Алюминиевая фольга
- Весы аналитические, 0–160 г, точность ± 0.0001 г или лучше
- Химически чистая хлопковая вата (см. метод очистки в 4.19.3.10)
- Целлюлозные проницаемые кюветы для сокслета фирмы Schleicher & Schuell (метод предварительной обработки см. в 4.19.3.9).
- Одноразовые полиэтиленовые перчатки
- Устойчивые к растворителям перчатки из ламината PE/EVON/PE
- Морозильник для:
 - проб, как необработанных, так и для экстрактов после химической обработки
 - стандартов
- Испаритель с автоматической остановкой, TurboVar 500, Zymark
- Термошкаф фирмы Nagan, тип 22, 200 - 1030°C, точность $\pm 10^\circ\text{C}$

- Холодильник (взрывобезопасный) для хранения диэтилового эфира и рабочих стандартов
- Пробковые штативы различных форматов
- Мембранные вакуумные насосы
- Испаритель для использования в сочетании с подачей газообразного азота, с картриджем активированного угля и с клапаном для тонкой регулировки подачи азота
- Пинцеты различных размеров
- Термошкаф фирмы Heraeus, RE 4125, 50–1100°C, ±5°C
- Шприцы на 5, 10 и 25 мкл с фиксированной иглой и со стальным плунжером фирмы Hamilton, и на 1 мл с фиксированной иглой и с плунжером с тефлоновым наконечником фирмы Hamilton
- Ультразвуковая баня фирмы Sonorex RK 100, Bandelieu, 100 W
- Регулятор давления газа фирмы L'Air Liquide BS 300
- Установка для очистки воды фирмы Millipore, MilliQ plus,
- Нагреватели для круглодонных колб на 500 мл
- Сушильный шкаф, 50–300°C с точностью 3°C
- Вибратор для сухой набивки колонок

4.19.2.3 Аналитическое оборудование и вспомогательные части

- Газовый хроматограф в сочетании с масс-спектрометром низкого разрешения; газовый хроматограф HP 5890 II фирмы Hewlett Packard, Avondale, USA
 - Газовый хроматограф HP 5890-II (инжектор с делением / без деления потока и автосамплер HP 7673)
 - Масс-спектрометр HP 5989 (MS Engine)
 - Интеграционная система HP G1034C MS Chemstation
- Газовый хроматограф в сочетании с масс-спектрометром высокого разрешения VG AutoSpec, MICROMASS, Wythenshawe Manchester, England
 - Газовый хроматограф HP 5890-II (инжектор с делением / без деления потока и автосамплер HP 7673)
 - Интерфейс VG GC/MS
 - Трехсекторный масс-спектрометр высокого разрешения VG AutoSpec с ионным источником EI
 - Система обработки данных EC 3100 с OPUS MS
- Примеры газохроматографических капиллярных колонок:
 - Длина 60 м и 30 м, внут. диам. 0,25 мм, толщина пленки 0,10 мкм, 95% диметил – 5% дифенил полисилоксан, фиксированный, напр., Rtx-5 фирмы Restek Corporation, Bellefonte, USA
 - Длина 25 м, внут. диам. 0,20 мм, толщина пленки 0,11 мкм, 5% фенилметилполисилоксан HP-5 (Ultra), фирма Hewlett Packard Company, Amsterdam, Holland
 - Длина 50 м, внут. диам. 0,22 мм, 0,15 мкм 8% фенилполикарбонсилоксан, напр., HT-8 SGE, Australia
 - Длина 30 м, внут. диам. 0,25 мм; 0,10 мкм, 14% цианопропилфенил – 86% метилполисилоксан, фиксированный, напр., Rtx-1701 фирмы Restek Corporation, Bellefonte, USA
 - Длина 30 м, внут. диам. 0,25 мм; 0,10 мкм, 90% бис-цианопропил 10% фенилцианопропил, напр., Rtx-2301 фирмы Restek Corporation, Bellefonte, USA

- Шприцы для GC; фирма Hamilton, 10 мкл, фиксированная игла и металлический плунжер для автосамплера HP, кат. № 80397, и для ручной инъекции, кат. № 80366.

4.19.2.4 Химикаты и газы

Органические растворители

- Ацетон, Merck no. 12
- Диэтиловый эфир, Rathburn RG 2013
- Изо-октан, Merck no. 15440
- Метанол, Merck no. 6011
- Масс-спектрометрический стандарт: перфторкеросин (PFК) низкокипящий, Merck no. 10145
- н-Гексан, Merck no. 4371
- н-Нонан, Merck no. 806838
- Калибрационный раствор перфторотрибутиламина для MS, HP cat. No. 0571-60571
- Циклогексан, Merck no. 2817
- Тетрадекан, Fluka no. 87140
- Тoluол, Merck no. 8382

Все растворы, за исключением диэтилового эфира, могут использоваться без дополнительной очистки.

Неорганические химикаты, адсорбенты и различные аксессуары

- Активированный уголь, диаметр гранул 1,5 мм, Merck no. 2514
- Окись алюминия, ICN Biomedicals no. 02072 Alumina B, Act. I
- Хлопковая вата, Apotekernes Felleskjør
- Деионизированная вода, Millipore equipment
- Стекловата силанизированная, Alltech cat. no. 4037
- Молекулярные сита, 0,5–2 мм, Merck no. 5707, активированные при 300°C в потоке гелия
- Сульфат натрия, Merck no. 6649, (высушенный, см. 2.6.4.3)
- Лабораторный детергент RBS 25, KEBO
- 6 Н соляная кислота, получена разбавлением из концентрированной, Merck no. 319
- Силикагель, Merck no. 7734, предварительно обработанный (см. 2.6.4.4)
- Серная кислота, 96%, Merck no. 731

Газы

- Гелий, Norsk Hydro 4.5, 99.995%
- Азот, N₂ Norsk Hydro 4.0, 99.99%
- Метан, CH₄ 3.5, Messer Griesheim, 99.9%

4.19.3 Очистка и предварительная обработка

4.19.3.1 Очистка пробоотборника

См. подпункт 3.16.3.1

4.19.3.2 Очистка полиуретанового поглотителя

См. подпункт 3.16.3.2

4.19.3.3 Очистка стеклянного оборудования

См. подпункт 3.16.3.3

4.19.3.4 Очистка прочего оборудования

См. подпункт 3.16.3.4

4.19.3.5 Проверка и предварительная обработка растворителей и химикатов

Все растворители должны иметь чистоту на уровне чда и выше. Растворитель должен давать хроматограммы без мешающих пиков ($S/N < 3$) в диапазоне от α -ГХСГ до OCN*. Это должно быть проверено выполнением всех операций с бланковой пробой.

4.19.3.6 Очистка диэтилового эфира

Диэтиловый эфир должен быть очищен, поскольку содержит ингибиторы образования пероксидов. Для этого 250 мл диэтилового эфира эюлируется через хроматографическую колонку диаметром 20 мм, высотой 20 см, набитую окисью алюминия. Диэтиловый эфир без ингибиторов может со временем образовывать пероксиды, которые являются взрывоопасными, особенно при использовании эфира для предварительного концентрирования пробы в ротационном испарителе. Следовательно, нужно очищать такое количество эфира, которое достаточно для использования в течение месяца. Данный растворитель хранится в темноте при температуре $< 5^{\circ}\text{C}$.

4.19.3.7 Предварительная обработка сульфата натрия

Сульфат натрия помещается в фарфоровую чашку и прокаливается при 600°C в течение 8 часов в термическом шкафу. Он должен остыть до комнатной температуры в эксикаторе. Хранится в плотно закрытой стеклянной емкости. Емкость должна иметь этикетку, на которой указан срок хранения сульфата натрия – максимальное время не более одного месяца. При превышении срока хранения реактив должен быть уничтожен.

4.19.3.8 Предварительная обработка силикагеля

Примерно 400 г силикагеля помещаются в фарфоровую чашку и прокаливаются при 600°C в течение, по крайней мере, 8 часов в термическом шкафу. Затем силикагель остужается в эксикаторе до комнатной температуры. Хранится в стеклянной посуде с притертой пробкой. Емкость должна иметь этикетку, на которой указан срок хранения – максимально не более одного месяца.

* OCN - октахлоронафталин

4.19.3.9 Очистка проницаемых кювет для сокслета

Проницаемые кюветы для сокслета экстрагируются в сокслете н-гексаном в течение 8 часов. Кюветы высушиваются в вытяжном шкафу при комнатной температуре в течение ночи и каждая индивидуально заворачивается в алюминиевую фольгу.

4.19.3.10 Очистка хлопковой ваты

Хлопковая вата экстрагируется в сокслете с 500-2500 мл н-гексана или дихлорметана (объем зависит от количества ваты) в течение 24 часов. Вата высушивается в эксикаторе под вакуумом при 60°C.

4.19.4 Очистка газа

4.19.4.1 Замена газовых баллонов

1. Газовые баллоны должны заменяться на полные, когда давление упадет до 20 атм. Давление в баллонах никогда не должно быть ниже 15 атм.
2. Перед заменой баллонов с газом носителем для GC, установите температуру термостата хроматографа ниже 50°C.
3. Замена баллонов должна быть выполнена быстро. Полностью подготовьте новый баллон до отсоединения старого.
4. Если на складе остался лишь один запасный баллон, закажите новую партию.
5. Дважды продуйте вентиль нового баллона (берегите уши) перед подсоединением редуктора давления.
6. Подсоедините редуктор, туго затяните гайку и продуйте его.
7. Проверьте наличие утечек с помощью детектора утечек (Ion Sciences: Gas Check B4 or Supelco: Snoop leak detector).
8. Установите защитную гайку на штуцер пустого баллона и переместите его на склад.
9. Все баллоны должны быть предохранены от падения.

4.19.5 Специфические процедуры

Очистка гелия как газа-носителя для GC:

1. В газовую линию сразу за редуктором устанавливаются последовательно два газовых фильтра: с активированным углем Chrompack Gas Clean Oxygen Filter и для улавливания воды Chrompack Gas Clean Moisture Filter. Заменяйте фильтры после использования на пяти баллонах или раз в год.
2. В газовую линию сразу перед входом в GC устанавливаются последовательно два металлических картриджа. Первый заполняется активированным углем, а второй молекулярным ситом (цеолитом). Меняйте эти поглотители раз в три года или в случае нарушения процедуры (например, полное опорожнение баллона).

Азот, используемый для окончательной продувки пробы и предварительного концентрирования, очищается с использованием металлического картриджа с активированным углем. Адсорбент должен заменяться при каждой смене баллона.

4.19.6 Обработка адсорбентов

Фильтры Chrompack заменяются после использования.

Регенерация молекулярного сита (цеолита): засыпьте цеолит в металлический картридж и прокаливаете в термическом шкафу при 300°C в течение 3 часов с постоянной продувкой предварительно очищенным гелием (20 мл/мин).

Активированный уголь после использования выбрасывается.

4.19.7 Подготовка проб

Предварительная обработка проб, например, взвешивание и экстракция фильтров, описана в пункте 3.17.5.

4.19.7.1 Принципы

Малые количества мешающих веществ могут быть удалены из пробы одним одноэтапным методом. Могут быть выбраны различные процедуры в зависимости от того, какие вещества предстоит измерять. Например, это может быть обработкой экстрактов серной кислотой в случае кислотоустойчивых веществ или щелочным гидролизом для чувствительных к кислоте веществ. После обоих методов идет адсорбционная хроматография. Когда кислотоустойчивые и кислото-лабильные вещества измеряются вместе и их относительные количества неизвестны, концентрат перед дальнейшей обработкой следует разделять на две равные порции. После очистки проба должна быть вновь сконцентрирована. Затем в нее добавляется стандарт извлечения (TCN* или OCN) с тем, чтобы определить количество внутреннего стандарта перед тем, как проба готова для анализа на GC/MS.

4.19.7.2 Обработка серной кислотой кислотоустойчивых веществ

Сконцентрированная проба (объемом 0,5-1 мл) переносится в центрифужную пробирку на 10-15 мл и в нее добавляется 8-10 мл концентрированной серной кислоты. Пробирка ставится в штатив до следующего дня. Гексановая фракция переносится в новую центрифужную пробирку и в нее по каплям добавляется 1 мл воды (чистоты MilliQ). Водная фаза удаляется, а гексановая фаза высушивается добавлением Na₂SO₄ (1/2 чайной ложки).

4.19.7.3 Щелочной гидролиз кислотонеустойчивых веществ

К 1 мл сконцентрированной пробы добавляется раствор 0,2 г КОН в 1 мл этанола и 0,1 мл воды (MilliQ). Смесь нагревается на водяной бане при 50°C в течение 30 мин. Добавляется 5 мл воды (MilliQ), проба взбалтывается и разделяется на центрифуге. Органическая фаза пробы концентрируется испарением и в нее перед анализом на GS/MS добавляется стандарт извлечения. Если после выпаривания гидролизованная проба интенсивно окрашивается, она может быть очищена хроматографически на силикагеле (см. следующий подпункт).

* TCN – 1,2,3,4-тетрахлорнафталин

4.19.7.4 Хроматография на силикагеле

На дно стеклянной колонки (20 см x 1,5 см) помещается хлопковая вата и колонка заполняется силикагелем (4 г), активированным при 600°C. Сверху засыпается 1 г Na₂SO₄. При заполнении используется вибратор. Колонка промывается 30 мл 10% раствора диэтилового эфира в гексане. Нельзя допускать высыхания колонки! После промывания в колонку вносится 0,5-1 мл пробы. Емкость из-под пробы споласкивается смесью диэтилового эфира и гексана (2-3 мл), и смыв добавляется в колонку. Колонка эюлируется смесью диэтилового эфира и гексана (30 мл), проба собирается в колбу ротационного испарителя TurboVar и в нее добавляется 20 мкл нонана как не испаряемого остатка. Объем пробы постепенно и осторожно уменьшается за счет испарения на TurboVar пока не достигнет 0,5 мл, после чего она переносится в стеклянную кювету с конической вставкой. Колба TurboVar трижды смывается гексаном (по 0,15 мл) и смыв добавляется к пробе. Под слабым током азота объем пробы доводится до желаемого объема (0,1-0,5 мл). Добавляется стандарт извлечения, и кювета с пробой закрывается пробкой с мембраной для автоинжектора. В таком виде проба готова для анализа на GS/MS. Если проба не анализируется в тот же день, ее следует хранить в темноте, в морозильной камере при -20°C. При хранении пробы более месяца, этот факт должен быть отмечен в паспорте пробы.

4.19.7.5 Если проба содержит частицы силикагеля

Через пипетку Пастера с комочком ваты на дне пропустите немного гексана. Пропустите через пипетку пробу и соберите ее. Промойте пипетку малым количеством гексана, смыв внесите в пробу, и объем доведите до 0,1-0,5 мл.

4.19.8 Стандарты

Смесь стандартов, содержащая известные концентрации представляющих интерес соединений, используется для идентификации соединений и их количественного определения. Вещества стандартов желательно приобрести в кристаллическом виде с чистотой не менее 99%. Если они получены как растворы, их следует откалибровать относительно сертифицированных стандартов Международного бюро стандартов или NIST (или BCR). Перед дальнейшим использованием готовятся концентрированные стандарты, содержащие одно соединение или небольшое количество соединений, и проверяются на полной шкале измерений GC/MS. Если обнаруживаются примеси, их концентрации не должны превышать 3% от основных компонентов. Другие стандарты – калибровочные, внутренние, извлечения – готовятся как смеси различного разбавления концентрированных стандартов.

Взвешивание нужного количества кристаллического вещества стандарта должно выполняться с исключительной тщательностью. При этой операции используйте одноразовые перчатки и маску. Чашки весов и шпатели перед использованием должны быть промыты толуолом и гексаном и высушены на воздухе. Весы с пустой тарой должны быть выставлены на ноль, и вещество стандарта должно переноситься на весы тонким шпателем в количестве, как можно более близким к желаемому. Во избежание загрязнения перед каждым взвешиванием шпатель должен промываться и высушиваться. Когда все компоненты взвешены, содержимое переносится в мерную колбу с н-гексаном или изо-октаном. Объем доводится до метки н-гексаном или изо-октаном. Колба помещается в ультразвуковую баню для полного растворения твердого вещества. Концентрированный стандарт переносится в сосуд с внутренней тефлоновой пробкой-затычкой и закручивается внешней пробкой.

Величина навески, концентрация стандарта, номер стандарта, вес емкости для стандарта должны быть занесены в специальный журнал стандартов. Концентрированные стандарты должны храниться в холодильнике при 4°C. При приготовлении разбавленных растворов концентрированные стандарты должны быть извлечены из холодильника за 2 часа до использования. Концентрированный стандарт должен быть обработан ультразвуком в течение 5 мин для полного растворения любых твердых веществ. Это особенно важно для трудно растворимых веществ типа β-ГХЦБ. Для достижения высокой точности конечной концентрации степень разбавления на каждом этапе не должна превышать 1:100, т.е. как минимум 100 мкл в мерной колбе на 10 мл. Если требуются более низкие концентрации, должны быть приготовлены вторичные стандарты. Емкость с концентрированным стандартом должна быть взвешена перед тем и после того, как из нее отбирается часть жидкости, и значения веса должны быть записаны журнал стандартов.

Разбавленные растворы готовятся с использованием мерных колб, пипеток или шприцев. Во избежание загрязнения предпочтительнее использовать пипетки со сменными наконечниками, нежели шприцы. Весь процесс разбавления контролируется взвешиванием.

4.19.8.1 Концентрированные стандарты

В набор стандартов можно включить следующие компоненты* :

Пестициды	Аббревиатура	Полихлорированные бифенилы	№ по IUPAC
Hexachlorobenzene	HCB	2,2',5'-TriCB	18
α-Hexachlorocyclohexane	α-HCH	2,4,4'-TriCB	28
β-Hexachlorocyclohexane	β-HCH	2,4',5'-TriCB	31
		2',3,4'-TriCB	33
		3,4,4'-TriCB	37
γ-Hexachlorocyclohexane	γ-HCH	2,2',4,4'-TetCB	47
Trifluralin	Trifl	2,2',5,5'-TetCB	52
Chlordene	CDen	2,3,4,4'-TetCB	60
Heptachlor	HepC	2,3',4,4'-TetCB	66
Oxy-Chlordane	oxy-CD	2,4,4',5'-TetCB	74
Cis-Heptachlorepoxyde	cis-Hepex	2,2',4,4',5'-PenCB	99
Trans-Chlordane	tr-CD	2,2',4,4',5,5'-PenCB	101
Cis-Chlordane	cis-CD	2,3,3',4,4'-PenCB	105
trans-Nonachlor	tr-NO	2,3,4,4',5'-PenCB	114
cis-Nonachlor	cis-NO	2,3',4,4',5'-PenCB	118
		2',3,3',4,5'-PenCB	122
α-Endosulfan	α-Endo	2',3,4,4',5'-PenCB	123
Dieldrin	Diel	2,2',3,3',4,4'-HexCB	128
Aldrin	Ald	2,2',3,4,4',5'-HexCB	138
		2,2',3,4,5,5'-HexCBC	141
Endrin	End	2,2',3,4',5',6'-HexCB	149
o,p'-Dichlorodiphenyldichloroethane	op-DDD	2,2',4,4',5,5'-HexCB	153
p,p'-Dichlorodiphenyldichloroethane	pp-DDD	2,3,3',4,4',5'-HexCB	156
o,p'-Dichlorodiphenyldichloroethylene	op-DDE	2,3,3',4,4',5'-HexCB	157
p,p'-Dichlorodiphenyldichloroethylene	pp-DDE	2,3',4,4',5,5'-HexCB	167
o,p'-Diklorodifenyltrikloroethane	op-DDT	2,2',3,3',4,4',5'-HepCB	170
p,p'-Diklorodifenyltrikloroethane	pp-DDT	2,2',3,4,4',5,5'-HepCB	180
		2,2',3,4,4',5',6'-HepCB	183
		2,2',3,4',5,5',6'-HepCB	187

* Названия соединений не переведены на русский язык для облегчения их поисков в каталогах фирм-производителей (прим. ред. русского перевода).

2,3,3',4,4',5,5'-HepCB	189
2,2',3,3',4,4',5,5'-OctCB	194
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonCB	206
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaCB	209

Внутренние стандарты пестицидов	Аббревиатура	Внутренние стандарты ПХБ	№ по IUPAC
¹³ C-p,p'- Dichlorodipenyldichloroethylene	¹³ C-p,p'-DDE	¹³ C-2,4,4'-Trichlorobiphenyl	¹³ C-PCB-28
¹³ C-γ-Hexachlorosykhlohexane	¹³ C-2D-γ-HCH	¹³ C-2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	¹³ C-PCB-52
¹³ C-α-Hexachlorosykhlohexane	¹³ C-α-HCH	¹³ C-2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	¹³ C-PCB-101
		¹³ C-2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	¹³ C-PCB-118
		¹³ C-2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	¹³ C-PCB-153
¹³ C ₄ -Aldrin			
¹³ C ₄ -Dieldrin			
¹³ C ₄ -Heptachlor			
¹³ C-Hexachlorobenzene	¹³ C-HCB	¹³ C-2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	¹³ C-PCB-180
Стандарты извлечения			
1,2,3,4-Tetrachloronaphtalene	TCN		
Octachloronaphtalene	OCN		

4.19.8.2 Калибровочные стандарты

Стандарт для GC/MS должен иметь концентрацию, близкую к ожидаемой концентрации измеряемых веществ.

4.19.8.3 Внутренние стандарты (ISTD)

Внутренний стандарт может быть раствором изотопно меченных пестицидов и/или ПХБ.

4.19.8.4 Стандарт извлечения (RSTD)

Для этой цели используется раствор, содержащий тетрахлорнафталин (tetrachloronaphtalene). Стандарт извлечения добавляется в пробу на последнем этапе перед количественным определением.

4.19.8.5 Стандартные добавки

Количества стандартов, добавляемых перед экстракцией (ISTD) и после подготовки пробы (RSTD), должны соответствовать ожидаемым концентрациям в пробе.

4.19.8.6 Обеспечение качества стандартов

Чистота стандартов проверяется анализом на GC/MS при использовании всей измерительной шкалы. Если в концентрированном стандарте обнаруживаются примеси, площади их пиков не должны превышать 3% от площади пиков основных компонентов стандарта. Если стандарты хранятся в темноте в холодильнике, их стабильность высокая. Для подтверждения стабильности не реже одного раза в 3 года стандарт должен быть промерен на полной шкале. Обычно это делается при приготовлении рабочих стандартов раз в 2 года. Рабочие стандарты также хранятся в темноте в холодильнике, но срок их годности не должен превышать 2 лет. Их хранят в бутылках для проб, снабженных капиллярными трубками. Они не проверяются по весу (потери

веса в закрытом состоянии составляют 1 мг за 6 месяцев). Срок годности при описанных условиях хранения составляет 2 года.

Перед началом использования, вновь приготовленные стандарты всегда должны сравниваться с ранее использованными. Допустимая разница не должна выходить за пределы воспроизводимости аналитического метода. По меньшей мере, раз в год должно проводиться сопоставление рабочих стандартов со сравнительными материалами (NIST SRM 1492 "Chlorinated pesticides in hexane" и BCR CRM 365 "Polychlorinated biphenyls in iso-octane"). Могут быть также использованы стандарты меж-лабораторных сравнений. Стандарты должны храниться в холодильнике.

4.19.9 Разделение и количественное определение

4.19.9.1 Принципы

Очищенные пробы анализируются хромато-масс-спектрометрическим методом (GC/MS). Для идентификации соединений и их количественного определения используются стандартные смеси.

Индивидуальные компоненты идентифицируются по времени удерживания в хроматографической колонке и по массам фрагментов.

Количественное определение выполняется с использованием внутреннего стандарта. Калибровка выполняется с использованием стандартной смеси с известными концентрациями соединений, которые предстоит измерять в пробе, и с одним или двумя компонентами, которые в пробе отсутствуют (внутренний стандарт). За калибровкой следует инъекция пробы, содержащей известное количество внутреннего стандарта. Количественное определение выполняется относительно внутреннего стандарта. В такой ситуации объем экстрагированной пробы не используется в расчетах, следовательно, отпадает необходимость точного определения конечного объема пробы после упаривания, а также инжесктированного объема.

4.19.9.2 Условия газовой хроматографии

Представленные ниже параметры газовой хроматографии являются примерными. Они должны быть тщательно подобраны для каждой колонки индивидуально, поскольку отдельные колонки могут разделять реальные компоненты слегка различно.

Капиллярная колонка: Rtx-5, 60 м x 0,25 мм x 0,10 мкм:

Газ-носитель: He, 185 кПа (1,85 атм)

Температурная программа GC:

1 мкл введенной пробы (поток без деления, автоинжектор или инъекция "горячей иглой") при 60°C, 2 мин при 60°C, 60–190°C с 20°/мин, 190–230°C с 3°/мин, 230–280°C и 280°C изотермически в течение 15 мин.

Капиллярная колонка: Rtx-5 или эквивалентная, 30 м x 0,25 мм x 0,10 мкм:

Газ-носитель: He, 75 кПа (0,75 атм)

Температурная программа GC:

1 мкл введенной пробы (поток без деления, автоинжектор или инъекция "горячей иглой") при 60°C, 2 мин при 60°C, 60–150°C с 20 °/мин, 150–280°C с 1 °/мин и изотермически 280°C в течение 10 мин.

Капиллярная колонка: Rtx-2330 или эквивалентная, 30 м x 0,25 мм x 0,10 мкм:

Газ-носитель: He, 83 кПа (0,83 атм)

Температурная программа GC:

1 мкл введенной пробы (поток без деления, автоинжектор или инъекция "горячей иглой") при 60 или 100°C (в зависимости от растворителя), 2 мин при 60 или 100°C (в зависимости от растворителя), до 170°C с 20 °/мин, 170–230°C с 3 °/мин, 230–270°C и изотермически 270°C в течение 6,5 мин.

Капиллярная колонка: HP Ultra-2, 25 м x 0,20 мм x 0,11 мкм:

Газ-носитель: He, 110 кПа (1,1 атм)

Температурная программа GC:

1 мкл введенной пробы (поток без деления, автоинжектор или инъекция "горячей иглой") при 60°C, 2 мин при 60°C, 60–150°C с 20 °/мин, 150–230°C с 4 °/мин, 230–280 с 25°/мин и изотермически при 275°C в течение 5 мин.

Кроме того, используются следующие параметры:

Расход газа с разделением потока: 40 ± 10 мл/мин

Расход газа продувки мембраны: 3 мл/мин

Температура инжектора: 260°C

Температура интерфейса GC/MS: 260°C–280°C

Когда инструмент не используется, для экономии газа его поток (без деления) снижается до <5 мл/мин.

Примерные условия для автоинжектора:

Растворитель А: толуол

Растворитель В: н-гексан

Число промывок пробой: 0

Число «прокачек» пробой: 5

Объем пробы: 1 µl

Число промывок растворителем А: 8

Число промывок растворителем В: 8

Растворители А и В для очистки шприца должны заменяться ежедневно. Емкости для растворителя очищаются по мере необходимости.

Инжекторные мембраны заменяются после 50 закалываний или раз в неделю.

Чистота стеклянного вкладыша проверяется через 100 заколов или в том случае, если разделение ухудшается.

4.19.9.3 Газово-хроматографический / масс-спектрометрический анализ

Для количественного определения используется GC/MS с ионизацией либо на EI (ионизация электронного удара), либо на NCI (химическая ионизация с регистрацией отрицательно заряженных ионов). Для проверки стабильности работы системы GC/MS вкальвается калибровочный стандарт либо перед, либо после анализа очередной партии проб.

Работа системы GC/MS описана в инструкции по ее эксплуатации.

Условия калибровки и детектирования для EI (VG-AUTOSPEC GC/MS)

Газовый хроматограф

Интерфейс GC/MS: 260°C

Источник ионов:

Источник ионов электронного удара (EI)

Температура источника ионов: 260-300°C

Максимальный вольтаж ускорения: 8000 в

Энергия электронов: 30 - 40 электрон-вольт

Стандарт для настройки: Перфторкеросин (ПФК)

При установке капиллярной колонки ее конец со стороны MS должен на 1-2 мм входить в источник ионов.

Используя фрагмент с $m/z = 330,97$ от перфторкеросина (ПФК, диапазон точек кипения 70°–240°C) работа прибора оптимизируется вручную по генерации ионов и по разрешению масс. При разрешении 10000 (определенном как $m/\Delta m = 10,000$ при 5% впадины) отношение сигнала к шуму для 500 фемтограмм γ -ГХЦГ должно быть $S/N \geq 3$.

Массовая шкала для каждой функции мониторинга единичного иона (SIM) при возможности калибруется автоматически. Оптимизация ионного источника, разрешения по массе и калибровки шкалы масс контролируется для каждой единичной массы ПФК и для каждой функции SIM.

Чтобы уменьшить риск неправильной идентификации, детектируются две массы каждого фрагментарного кластера (см. таблицу SIM-программ для пестицидов).

Описанная программа достаточна для полуколичественного анализа. Если желательна более высокая точность, в каждую SIM-группу должен быть добавлен меченный углеродом-13 внутренний стандарт для компенсации разницы в чувствительности между различными SIM-функциями.

Поскольку линейная область масс-спектрометра весьма широкая, перед измерением серии проб достаточно инъекции одного калибровочного стандарта.

Калибровка

Коэффициент отклика Rf_i для каждого i -ого соединения относительно внутреннего стандарта (ISTD) определяется анализом калибровочного стандарта с известными концентрациями:

$$Amount_i = \frac{Amount_{ISTD} \times Area_i}{Rf_i \times Area_{ISTD}}$$

Rf_i :	Коэффициент отклика для i -ого соединения;
$Amount_{ISTD}$:	Количество инжектированного внутреннего стандарта;
$Amount_i$:	Количество инжектированного i -ого соединения;
$Area_i$:	Площадь пика i -ого соединения;
$Area_{ISTD}$:	Площадь пика внутреннего стандарта.

Количественное определение

Используя коэффициенты отклика Rf_i , определенные калибровкой, известное количество внутреннего стандарта и площади пиков, полученные при количественном анализе, рассчитывается количество i -ого соединения:

$$Amount_i = \frac{Amount_{ISTD} \times Area_i}{Rf_i \times Area_{ISTD}}$$

- $Amount_i$: Количество i -ого соединения в пробе;
 $Amount_{ISTD}$: Количество внутреннего стандарта, добавленного в пробу;
 $Area_i$: Площадь пика i -ого соединения;
 Rf_i : Коэффициент отклика для i -ого соединения;
 $Area_{ISTD}$: Площадь пика внутреннего стандарта.

Доля извлечения внутреннего стандарта (добавленного перед очисткой пробы) рассчитывается относительно количества стандарта извлечения (RSTD), добавленного перед количественным определением. Относительные коэффициенты отклика (RRF_g), базирующиеся на величине стандарта извлечения, рассчитываются для каждого соединения внутреннего стандарта, исходя из количественного анализа стандарта.

$$RRF_g = \frac{Amt_{RSTD} \cdot Area_{ISTD}}{Amt_{ISTD} \cdot Area_{RSTD}}$$

$$Rec.(%)_{ISTD} = \frac{Amt_{RSTD} \cdot Area_{ISTD} \cdot 100}{RRF_g \cdot Amt_{ISTD} \cdot Area_{RSTD}}$$

- Amt_{ISTD} : Количество добавленного перед экстракцией внутреннего стандарта;
 Amt_{RSTD} : Количество добавленного перед измерением стандарта извлечения;
 $Area_{ISTD}$: Площадь пика внутреннего стандарта;
 $Area_{RSTD}$: Площадь пика стандарта извлечения.

SIM-программа для индивидуальных ПХБ

SIM-функция	Изомерная группа	¹² C-масса 1	¹² C-масса 2	¹³ C-масса 1	¹³ C-масса 2
1	HCB PFK	283,8102 292,9825	285,8072	293,8244	295,8214
2	TCN TrCB TeCB PFK	263,9067 255,9613 289,9224 280,9825	265,9038 257,9584 291,9194	268,0016 301,9226	269,9986 303,9597
3	TeCB PeCB PFK	289,9224 325,8804 342,9792	291,9194 327,8775	337,9207	339,9177
4	PeCB HxCB HpCB PFK	325,8804 359,8415 393,8025 342,9792	327,8775 361,8385 395,7995	337,9207 371,8817	339,9177 373,8788

5	HxCB HrCB PFK	359,8415 393,8025 380,9760	361,8385 395,7995	405,8428	407,8398
---	---------------------	----------------------------------	----------------------	----------	----------

SIM-программа для DDT-соединений

SIM-функция	Изомерная группа	¹² C-масса 1	¹² C-масса 2	¹³ C-масса 1	¹³ C-масса 2
1	TCN PFTBA DDE DDD DDT DDT (контроль)	263,907 218,986 246,000 235,008 235,008 246,000	265,904 247,997 237,005 237,005 247,997	258,041	260,038

Все масс-фрагментограммы и списки площадей после анализа распечатываются. Масс-фрагментограммы должны быть оценены по следующим свойствам:

- Чистая, ненарушенная масс-фрагментограмма, пропущенные или дополнительные сигналы?
- Достаточное газохроматографическое разделение?
- Правильные времена удерживания: отклонение времени удерживания по отношению к времени удерживания для OCN должно быть менее ± 3 sec.
- Отношение интенсивности: рассчитывается отношение площадей массы 1 к массе 2 для каждого соединения. Отклонение от теоретической величины должно быть менее 20%.
- Достаточно высокое отношение «сигнал/шум»? Оно должно быть больше 3.

Условия калибровки и детектирования для NCI (HP 5989 GC/MS)

- Газовый хроматограф: см. 2.4
- Температура интерфейса GC/MS: 260°C
- Источник ионов:
- Источник CI (химическая ионизация)
- Температура источника ионов: 200°C
- Энергия электронов: 90-150 электрон-вольт
- Давление газа при химической ионизации: 0,4-0,6 мм Hg (примерные значения)
- Газ для химической ионизации: Метан

Параметры инструмента оптимизируются с использованием перфтортрибутиламина (PFTBA) либо автоматически, либо ручной настройкой. Для уменьшения риска неправильной идентификации детектируются две массы в каждом кластере фрагментов (см. таблицу с SIM-программами).

Поскольку линейная область масс-спектрометра весьма широкая, перед измерением серии проб достаточно инъекции одного калибровочного стандарта. Анализ выполняется с использованием тех же процедур, что и для GC/MS источником ионов на электронном ударе.

Все масс-фрагментограммы и списки площадей после анализа распечатываются.

SIM-функция	Изомерная группа	Масса 1	Масса 2
1	ГХЦГ	252,9	254,9
	¹³ C-ГХЦГ	262,9	264,9
	Chlordene	263,9	265,9
	¹³ C- ² D-ГХЦГ	264,9	266,9
	ГХБ	282,8	284,8
	¹³ C-ГХБ	295,8	297,8
	Трифлуралин	335,1	336,1
	Гептахлор	299,8	301,8
2	ТСН	263,9	265,9
	Алдрин	329,9	331,9
	Оксихлордан	349,8	351,8
	Гептахлорепоксид	387,8	389,8
	Транс-хлордан	407,8	409,8
3	о,р-ДДЕ	245,9	247,9
	ПХБ-101, ПХБ-118	325,9	327,9
	¹³ C-ПХБ-118	337,9	339,9
	Диэлдрин, Элдрин	379,9	381,9
	α-Эндосульфан	405,8	407,8
	цис-Хлордан	407,8	409,8
	транс-Нонахлор	441,8	443,8
4	о,р-ДДД	245,9	247,9
	р,р-ДДЕ	315,9	317,9
	ПХБ-105	325,9	327,9
	ПХБ-153	359,8	361,8
	¹³ C-ПХБ-153	371,8	373,8
	цис-Нонахлор	441,8	443,8
5	р,р-ДДТ	280,9	282,9
	ПХБ-138	359,8	361,8
	ПХБ-156	359,8	361,8
6	ПХБ-156	359,8	361,8
	ПХБ-180	393,8	395,8
	ОСН	401,7	403,7
	¹³ C-ПХБ-180	405,8	407,8

4.19.10 Калибровка приборов

Система GC/MS должна калиброваться ежедневно. Чувствительность масс-спектрометра, например, может ежедневно проверяться путем определения отношения «сигнал/шум» для данного количества выбранного компонента (одним из таких компонентов мог бы быть ПХБ-101).

4.19.10.1 Контроль концентраций стандартов

Перед началом использования каждый новый рабочий стандарт должен сравниваться с предшествующим. Приемлемым считается отклонение в пределах воспроизводимости метода. По меньшей мере, ежегодно рабочие стандарты должны контролироваться относительно сравнительных стандартов, используемых в меж-лабораторных сравнениях, или сертифицированных международной стандартизированной лабораторией.

Точность должна быть в пределах неопределенности метода ($\pm 20\%$). Меры по обеспечению постоянства концентраций стандартов описаны в 4.19.8.2.

4.19.10.2 Частота ввода стандартов количественного определения в газовой хроматографии

Стандарт для количественного газохроматографического определения нужно инжектировать перед промером серии проб. Серия не должна превышать десяти проб. Если в серии менее десяти проб, стандарт количественного определения должен инжектироваться последним. В каждую серию проб должен быть включен контрольный стандарт.

4.19.10.3 Анализ контрольных проб

В настоящее время отсутствуют сертифицированные сравнительные материалы, которые могли бы быть применены для органических соединений в пробах воздуха. Следовательно, для лаборатории важно определить контрольную пробу. Такая проба должна быть достаточно большой по объему и соответствовать примерно сорока реальным пробам. Проба экстрагируется обычным образом. Экстракт гомогенизируется и делится на 40 отдельных проб, которые хранятся в подходящих сосудах при -20°C . В течение года должно быть проанализировано, по меньшей мере, четыре таких контрольных пробы. Результаты хотя бы для одного компонента в каждой группе веществ (например, γ -ГХЦГ, транс-хлордан и ПХБ-153) должны быть отложены на графике контроля качества (QCC, Vogelsang, 1991). Такой график дает наглядное представление о сохранении стабильности результатов измерений на протяжении длительного времени.

4.19.11 Проверка степени извлечения

Внутренний стандарт (ISTD) должен добавляться в самом начале процедуры, а стандарт извлечения (например, октахлорнафталин) – непосредственно перед количественным определением. Кроме того, для каждой ста проб определенного типа должна проводиться проверка степени извлечения с введением проб (включая компоненты с C^{12}) или растворителей. Важной составляющей этой работы является анализ контрольных и бланковых проб. Степень извлечения внутреннего стандарта должна быть в пределах от 40% до 120%, тогда как введенные компоненты с C^{12} должны иметь степень извлечения, соответствующую неопределенности процедуры (например, $\pm 20\%$) относительно теоретически добавленной величины каждого компонента. Для летучих компонентов, таких как гексахлорбензол или ГХЦГ, которые подвержены потерям на этапах концентрирования, нижний предел степени извлечения для введенных компонентов с C^{13} должен составлять 20%.

4.19.12 Обеспечение качества

4.19.12.1 Общие принципы

Цель обеспечения качества (QA) состоит в том, чтобы гарантировать необходимую точность полученного результата и «прозрачность» хода его получения.

Методы, используемые для определения органических соединений в пробах окружающей среды при очень низких концентрациях, подвержены множеству мешающих факторов, ведущих к появлению ошибок:

- Потери и загрязнение в процессе или после пробоотбора, а также в процессе подготовки пробы.
- Реакции или декомпозиция после пробоотбора.
- Помехи.
- Ошибки в детектировании и количественном определении из-за большого и частично неизвестного числа органических соединений в пробах различных смесей.
- Приборные ошибки или ошибки оператора.

Для устранения возможно большего количества источников ошибок должны выполняться следующие требования:

- Персонал лаборатории должен быть адекватно компетентен, и каждый должен быть знаком со всеми деталями проведения анализа.
- Качество оборудования, химикатов и других материалов должно соответствовать поставленной задаче. Качество должно регулярно контролироваться и документироваться.
- Операционная процедура должна соответствовать поставленной задаче, должна быть валидирована и адекватно документирована.
- Каждый этап работы и стандартные действия должны быть описаны.
- Ход получения результатов должен быть полностью «прозрачен».

4.19.12.2 Текущие административные действия

Операционные процедуры:

Операционные процедуры являются тем фундаментом, на котором базируются все предпринимаемые меры по обеспечению качества. Правильное выполнение процедур гарантирует непрерывность и взаимосвязанность каждого рабочего этапа, выполняемого лабораторией. Они также являются важной частью обучения и стажировки нового персонала и непрерывного тренинга всех вовлеченных работников. Операционные процедуры должны включать описание и спецификацию следующего:

- Каждый рабочий этап и рутинная операция, все оборудование, химикаты и инструменты, использованные от пробоотбора до выдачи результатов;
- Используемые методы валидации (как установить «правильность» результатов);
- Калибровка приборов;
- Обращение со сравнительными материалами и с рабочими стандартами;
- Текущие административные меры, которые должны последовательно выполняться; примерами являются журнал ведения проб, формы для регистрации обработки проб, для хранения, для представления результатов.

4.19.12.3 Журнал ведения проб

Как только проба поступила в лабораторию, она должна быть зарегистрирована в журнале ведения проб. Запись в журнале должна включать информацию о типе пробы, пробоотборной станции, дате пробоотбора, размере пробы и, если необходимо, о месте хранения. Каждой пробе должен быть присвоен ее уникальный номер, например, год и последовательный номер (2006/102).

4.19.12.4 Форма регистрации обработки пробы

При регистрации пробы в журнале ведения проб, пробе придается форма для регистрации этапов обработки. В дополнение к информации о типе пробы, ее номере и т.д., в форму должны быть внесены все детали важнейших этапов обработки, особенно то, что касается отклонений от обычного хода выполнения процедур. В форме должны быть отражены количества вносимых стандартов и названия электронных файлов с данными анализа. Все записи в форме должны быть подписаны исполнителем и датированы.

4.19.12.5 Формуляр инструмента

Каждый аналитический прибор должен иметь свой формуляр. В этом формуляре должно быть отмечено каждое измерение пробы с указанием использованного метода, температурной программы и других жизненно важных параметров. Должны регистрироваться отклонения инструментальных параметров, например, плохое разделение или наличие «хвостов». Кроме того, должны регистрироваться чувствительность прибора и операции с ним, например, замена мембраны, очистка стеклянной вставки и т.д.

4.19.12.6 Журнал стандартов

Каждый стандарт должен быть уникально идентифицирован. Стандарты должны быть зарегистрированы в журнале стандартов, где должны быть отмечены концентрации, растворитель, дата изготовления, вес емкости. Взвешивание емкости должно выполняться при комнатной температуре до и после отбора необходимого количества стандарта. Значения весов и дата взвешивания должны быть занесены в журнал. Взвешивать рабочий стандарт в стеклянном сосуде с капиллярным отводом нет необходимости.

4.19.12.7 Приемлемость результатов

При идентификации и количественном определении органических соединений должны выполняться следующие критерии с тем, чтобы гарантировать необходимую степень достоверности данных:

- Бланковые значения должны соответствовать пределу детектирования или быть менее $1/10$ величины самой низкой ожидаемой концентрации. Для проб, отбираемых в особо чистых районах, например, в Арктике можно допустить соотношение $1/5$. Если серия содержит более пяти бланковых проб, предел количественного определения может быть определен как среднее от бланковых значений плюс утроенная величина стандартного отклонения.
- Калибровка: Должны контролироваться специальные меры при многоуровневой калибровке.
- Идентификация и количественное определение:
 - Является ли масс-фрагментограмма чистой и ненарушенной, или имеются дополнительные либо отсутствующие сигналы?
 - Является ли разделение на газовом хроматографе адекватным?
 - Времена удерживания: Отклонения времен удерживания по отношению к изотопно-меченым стандартам количественного определения должны быть в пределах от 0 до +2 секунд. Отклонение относительно стандартов

количественного определения, не меченных изотопно, должно быть между -2 и +2 сек.

- Отношение сигнала к шуму должно быть больше, чем 3:1.
- Соотношение сигналов двух измеренных изотопов должно быть в пределах $\pm 20\%$ от теоретического значения (либо стандартного значения).

4.19.12.8 Представление результатов

Отчет должен содержать следующее:

- Идентификация пробы, тип и размер пробы.
- Операционная процедура, метод детектирования и количественного определения.
- Результаты с пределами детектирования.
- Величина неопределенности измеряемых величин.

4.19.12.9 Хранение

Должно храниться следующее:

- Журнал ведения проб, форма регистрации обработки пробы, журнал стандартов и отчеты должны храниться, по меньшей мере, пять лет.
- Файлы с данными должны сохраняться на адекватном носителе в течение 5 лет.

Нет необходимости хранить бумажные копии хроматограмм и фрагментограмм.

4.19.12.10 Валидация метода

Всегда существует множество возможных ошибок, способных повлиять на качество результата. Устранить все возможные ошибки невозможно, поскольку пробы отличаются друг от друга большим числом параметров, и поскольку каждому этапу анализа свойственны свои погрешности. Следовательно, валидация метода должна быть непрерывным процессом.

Ниже приведен перечень наиболее важных из возможных ошибок и мер по контролю в ходе выполнения анализа:

1. Потери после пробоотбора: Каждая проба должна быть тщательно упакована в алюминиевую фольгу и пластиковые пакеты с застежками. Пробы должны пересылаться в лабораторию как можно скорее. При хранении пробы должны содержаться в темноте. Фильтровые пробы воздуха должны храниться при -20°C .
2. Потери в процессе подготовки и очистки пробы.
3. Загрязнение в процессе пробоотбора, хранения, подготовки и очистки пробы: см. пункт 4.19.10. "Проверка бланковых значений".
4. Сложности с определением органических соединений в пробах воздуха, вызванные наличием в пробе большого числа не идентифицированных органических веществ (матрица пробы). Не всегда представляется возможным полностью удалить такие органические вещества (или матрицу пробы). В некоторых случаях это усиливает помехи или приводит к ложной идентификации.

4.19.12.11 Проверка бланковых значений

Важной частью контроля качества результатов является сравнение концентрации измеренной пробы с бланковыми значениями для данного метода (рассчитанными на основе величины пробы). Перед тем как начать подготовку и очистку каждой новой партии проб или проб нового типа, вся процедура анализа полностью должна быть проделана с бланковой пробой. Результат такого измерения будет представлять бланковое значение метода.

Если предстоит измерять большие серии проб одного типа, будет достаточно прогонять бланковую пробу (фильтр или PUF) после каждой тридцатой реальной пробы, если нет каких-либо оснований делать это чаще. Одним из таких оснований может быть получение для одной из проб неожиданно высоких концентраций (в 100 и более раз выше обычного уровня). Полевые бланковые пробы (представляющие бланковые значения для всей цепочки пробоотбора, пересылки, обработки и очистки) должны промеряться 2-3 раза в год для каждой пробоотборной станции.

Критерии приемлемости бланковых значений

Результат бланковой пробы можно считать приемлемым, если бланковые величины каждого из определяемых соединений ниже предела детектирования (отношение «сигнал/шум» больше, чем 1:3) или при более низком, чем 1/10 соотношении для самого низкого ожидаемого уровня концентрации. При наличии большого количества бланковых проб (более пяти) можно использовать величину предела количественного определения. Эта величина может быть определена как среднее от бланковых значений плюс утроенная величина стандартного отклонения.

4.19.12.12 Участие в меж-лабораторных сравнениях

Меж-лабораторные сравнения являются важным инструментом подтверждения работоспособности (валидирования) применяемой операционной процедуры. Лаборатория должна стараться принимать участие в таком взаимном сравнении хотя бы раз в год для каждого типа проб (воздух, осадки, донные осадки, биологические образцы).

4.19.13 Ссылки

Vogelsang, J. (1991) The quality control chart principle: Application to the routine analysis of pesticide residues in air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 384-388.

4.20 Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в воздухе

4.20.1 Введение

Отбор проб осуществляется с помощью высокообъемного пробоотборника. Частицы, содержащие полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), улавливаются стекловолоконными фильтрами, а более летучие ПАУ улавливаются поглотителем из полиуретановой пены, помещенным вслед за фильтром. После пробоотбора фильтр и поглотитель экстрагируются циклогексаном в экстракторе-сокслете. Перед измерением на газовом хроматографе в сочетании с масс-спектрометром (GC/MS) предварительно сконцентрированные экстракты очищаются с использованием экстракции «жидкость-жидкость» и жидкостной хроматографии высокого разрешения (HPLC).

4.20.2 Оборудование и приборы

4.20.2.1 Хромато-масс-спектрометрия (GC/MS)

Автосамплер	: Hewlett-Packard 7673 или подобный
Детектор	: Hewlett-Packard 5970 Mass Selective Detector (MSD), 5973 MSD или подобный
Газовый хроматограф (GC):	Hewlett-Packard 5890 или подобный с инжектором без деления потока
Колонка для GC	: Капиллярная колонка, 25-30 м x 0,25 см, CP-Sil 8CB, SE 52 или подобная, толщина пленки 0,1 мкм.
Интегратор	: Hewlett-Packard Pascal 3.2 ChemStation или подобный

4.20.2.2 Жидкостная хроматография

Инжектор	: Rheodyne 7125 с петлей для пробы 2 мл
Колонка	: Lichrosorb Si-60-5, 5 мкм, 4,6 мм x 25 см
Насос	: LDC Constametric model III
Шприц	: 1000 µl, Hamilton no. 1001
УФ-детектор	: LDC UVIII monitor model 1203
Клапан пуска растворителя:	Hamilton no. 86414

4.20.2.3 Сокслет

Экстракторы:	60 мл, стеклянный шлиф-кern 24/29 и шлиф-муфта 34/35
	500 мл, стеклянный шлиф-кern 24/29 и шлиф-муфта 60/48
	2000 мл, стеклянный шлиф-кern 34/35 с плоской крышкой, размер 34/35
Экстракционные проницаемые кюветы:	28 x 80 мм, целлюлоза, Schleicher & Schuell
	53 x 145 мм, целлюлоза, Schleicher & Schuell
	60 x 180 мм, целлюлоза, Schleicher & Schuell

Холодильники: с двойной поверхностью, 345 мм длины со стеклянным шлиф-керном 34/35
холодильник, 260 мм длины со стеклянным шлиф-керном 34/35
холодильник, 330 мм длины со стеклянным шлиф-керном 24/29
Разъем: стеклянная шлиф-муфта 34/35 к стеклянному шлиф-керну 60/48

4.20.2.4 Оборудование из стекла

Эксикатор: внут. диам. 30 см, крышка с вакуумным патрубком
Микропипетки : 10, 20, 25, 50, 100 мкл, < +0.25%, Brand или подобные
Мерные цилиндры: 100, 200 и 500 мл
Пипетки Пастера: 150 и 230 мм длины
Кюветы для проб: 1,5 мл (Brown cat.no. 150900) с завинчивающейся крышкой и тефлоновым вкладышем (Brown cat.no. 150930)
Круглодонные колбы: 250, 500 и 1000 мм, притертый стеклянный шлиф 24/29
3000 мл, притертый стеклянный шлиф 34/35
Центрифужные пробирки: 15 мл, конические с притертыми стеклянными пробками 14/15, градуированные на 10 мл

4.20.2.5 Прочее оборудование

Аналитические весы, 0-160 г, точность ± 0.02 мг
Перчатки, тонкий полиэтилен, KEBO
Перчатки, устойчивые к растворителям, PE/EVON/PE
Мембранный вакуумный насос с тефлоновой мембраной (устойчивой к растворителям), 2,4 м³/час
Металлические картриджи (металлические цилиндры) для фильтров на активированном угле или молекулярном сите
Микровесы, навеска до 3000 мг, точность ± 1 мкг
Система очистки воды Millipore, MilliQ plus
Клапаны давления GA 2 (L'Air Liquide) с игольчатым клапаном ALG 2B (L'Air Liquide)
Фарфоровая чашка
Ротационный испаритель – предконцентратор TurboVap 500, Zymark
Бумажные салфетки Kimwipes, Kimberly-Clark
Ультразвуковая баня
Покров для нагревания круглодонных колб на 500, 1000 и 3000 мл
Термошкаф, 50–500°C

4.20.3 Химикаты и газы

Гелий, 99.996%, Hydro 4.6
Азот, 99.999%, Hydro Ultra, 5.0

Активированный уголь, гранулы 1,5 мм диам., Merck no. 2514
Фильтр влаги, Chrompack Gas Clean moisture filter, no. 7971
Фильтр «кислород/активированный уголь», Chrompack Gas Clean no. 7972
Молекулярное сито, гранулы 0,5-2 мм диам., Merck no. 5707
Ацетон, Merck no. 12
Ацетонитрил, Ratburn no. RH1016

Диэтиловый эфир, Rathburn no. RG2013
2,2-диметоксипропан, Merck no. 802936
Диметилформамид, Rathburn no. RG2014
Уксусная кислота, Merck no. 62
Гексан, Merck no. 4371
Хлороформ, Merck no. 2445
Метанол, Merck no. 6011
Сульфат натрия, Merck no. 6649
Стандарты ПАУ (см. 6.1)
Лабораторный детергент RBS 25
Циклогексан, Merck no. 2817
Толуол, Merck no. 8389

4.20.4 Очистка химикатов и оборудования

4.20.4.1 Очистка оборудования из стекла

Перед использованием все стеклянное оборудование должно быть очищено. Замочите оборудование в 2,5% водном растворе детергента RBS на 16 часов. Промойте тщательно горячей водопроводной водой, а затем очищенной водой (MilliQ). Оставьте сушиться на чистой поверхности.

4.20.4.2 Очистка стекловолоконных фильтров

Положите примерно 50 фильтров (Gelman-Туре А/Е, 142 мм) на лист алюминиевой фольги и прокаливаете при температуре 450°C в течение 8 часов. После охлаждения до комнатной температуры заверните каждый фильтр в алюминиевую фольгу.

4.20.4.3 Очистка экстракционных проницаемых кювет

Проекстрагируйте кюветы в течение 8 часов (или одних суток) циклогексаном в сокслете на 600 мл. Просушите в эксикаторе, подключенном к вакуумному насосу (производительность 2,4 м³/час, давление 80 кПа), при 100°C. Подсоедините выходной патрубок насоса к холодильнику для конденсации растворителя. Заверните сухие кюветы в алюминиевую фольгу.

4.20.4.4 Очистка пробоотборника

Размонтируйте пробоотборник. Промойте стекло, металлические части, прокладки теплым раствором детергента (2,5% RBS 25 в воде). Промойте все части (за исключением прокладок) последовательно теплой водой, дистиллированной водой и ацетоном. Промойте прокладки последовательно теплой водой и дистиллированной водой, но не используйте ацетон.

4.20.4.5 Очистка сульфата натрия

Прокалите около 100 г сульфата натрия в фарфоровой чашке при 600°C в течение 20 часов. Храните в стеклянной (Rugex) бутылке с плотной пробкой. Отметьте на этикетке бутылки дату очистки. Максимальное время хранения 1 месяц.

4.20.4.6 Очистка полиуретанового поглотителя

Толуол

Проведите очистку новых поглотителей PUF толуолом (Merck no. 8389) в сокслете на 2000 мл. В экстрактор одновременно может поместиться 8 поглотителей. Используйте круглодонную колбу на 3000 мл. Заливайте в экстрактор толуол до перелива в круглодонную колбу. Добавьте примерно 500 мл толуола, установите крышку и холодильник. Включите нагреватель и охлаждающую воду. Экстрагируйте поглотители в течение 24 часов.

Ацетон, циклогексан

Отожмите толуол из поглотителей (стойкие к растворителям перчатки!) и перенесите их в другой сокслет на 2000 мл. Как перед этим толуол, залейте ацетон и экстрагируйте поглотители в течение 8 часов.

Окончательную экстракцию в новом сокслете проведите циклогексаном в течение 8 часов.

Внимание! Использованные поглотители, которые ранее прошли всю процедуру очистки (включая толуол), могут очищаться следующим образом:

- 1) Экстракция в сокслете ацетоном - 8 часов;
- 2) Экстракция в сокслете циклогексаном – 8 часов.

4.20.4.7 Сушка

После окончательной экстракции отожмите из поглотителей циклогексан и поместите их в эксикатор. Поставьте эксикатор в термошкаф (60°C) и подсоедините к вакуумному насосу. Сушите поглотители в течение 16 часов, после чего каждый заверните в алюминиевую фольгу. Храните комплект из фильтра и PUF-поглотителя в пластиковом мешке с застежкой.

4.20.4.8 XAD-2 (полистиреновый дивинилбензольный сополимер)

Проницаемую экстракционную кювету наполните поглотителем XAD-2 и поместите в сокслет. Экстрагируйте по 8 часов каждым из следующих растворителей: метанол, ацетонитрил и диэтиловый эфир. Поместите влажный поглотитель на лист алюминиевой фольги в вытяжном шкафу и просушите. Дополнительно просушите в термошкафе при 35°C в течение ночи.

4.20.5 Очистка газов

4.20.5.1 Замена газовых баллонов

1. Газовые баллоны должны заменяться, когда давление упадет до 20 атм. Никогда нельзя допускать падения давления ниже 15 атм.
2. Перед заменой баллона с газом-носителем для хроматографа установите температуру термостата хроматографа ниже 50°C.
3. Замена баллона должна проводиться быстро. Перед отсоединением полностью использованного баллона подготовьте новый баллон.
4. Если на складе остался один запасный баллон, закажите новую партию.
5. Дважды продуйте вентиль нового баллона (берегите уши) перед его соединением с редуктором.

6. Туго затяните гайку редуктора давления и продуйте его.
7. Проверьте систему на утечки, используя детектор утечек (Ion Sciences: Gas Check V4 или Supelco: Snoop leak detector).
8. Завинтите на пустой баллон защитный колпак и перенесите баллон на склад.
9. Все баллоны должны быть предохранены от падения.

4.20.5.2 Специфические процедуры

Очистка гелия как газа-носителя для GC:

1. В газовую линию сразу за редуктором устанавливаются последовательно два газовых фильтра: с активированным углем Chrompack Gas Clean Oxygen Filter и для улавливания воды Chrompack Gas Clean Moisture Filter. Заменяйте фильтры после использования на пяти баллонах или раз в год.
2. В газовую линию сразу перед входом в GC устанавливаются последовательно два металлических картриджа. Первый заполняется активированным углем, а второй молекулярным ситом (цеолитом). Меняйте эти поглотители раз в три года или в случае нарушения процедуры (например, полное опорожнение баллона).

Азот, применяемый для окончательной продувки пробы и предварительного концентрирования, очищается с использованием металлического картриджа с активированным углем. Адсорбент должен заменяться при каждой смене баллона.

4.20.6 Обработка поглотителей

Фильтры Chrompack после использования выбрасываются.

Регенерация молекулярного сита (цеолита): засыпьте цеолит в металлический картридж и прокаливаете в термическом шкафу при 300°C в течение 3 часов с постоянной продувкой предварительно очищенным гелием (20 мл/мин).

Активированный уголь после использования выбрасывается.

4.20.7 Анализ

Операции пробоотбора, экстракции, предварительного концентрирования и взвешивания описаны в пунктах 3.14.4 – 3.14.7.

4.20.7.1 Добавление внутренних стандартов

В зависимости от типа пробы внутренний стандарт добавляется в количестве, соответствующем уровню ожидаемой концентрации в пробе.

4.20.7.2 Очистка

Экстракт очищается за счет перераспределения в системе «жидкость/жидкость» между циклогексаном и диметилформамидом (DMF). Смешайте DMF с водой в соотношении DMF: вода = 9:1, т.е. 180 мл DMF и 20 мл деионизированной воды (MilliQ-plus).

1. Перенесите 4 мл экстракта (пункт 3.14.6) в центрифужную пробирку на 15 мл (градуированную на 10 мл). Пипеткой добавьте $3,2 \pm 0,1$ мл смеси DMF/вода (9:1). Закройте и встряхните пробирку.
2. Центрифугируйте в течение 5 мин при 2500 об/мин. Перенесите фазу циклогексана, используя пипетку Пастера, в новую пробирку и добавьте $1,2 \pm 0,1$ мл смеси DMF/вода (9:1). Тщательно потрясите, центрифугируйте и объедините фазу DMF/вода с фазой DMF/вода из пункта 1. Если в результате взбалтывания не образуется эмульсии, этап центрифугирования можно опустить. Циклогексан отбрасывается.
3. С помощью пипетки на 10 мл добавьте к фазе DMF/вода $5,2 \pm 0,2$ мл воды и $3,2 \pm 0,1$ мл циклогексана (всего в центрифужной пробирке 12,8 мл). Тщательно взболтайте, центрифугируйте и удалите (но храните!) фазу циклогексана. Фаза DMF/вода вновь экстрагируется с $1,0 \pm 0,1$ мл циклогексана, и две фазы циклогексана объединяются. Фаза DMF/вода отбрасывается.
4. Добавьте 2 мл воды для промывки фазы циклогексана. Перенесите экстракт циклогексана в новую пробирку и осушите путем добавления 1/2 чайной ложки безводного сульфата натрия. Экстракт переносится в новую пробирку и предварительно концентрируется до 0,5 мл.

Часто уже на этом этапе пробы можно считать готовыми к анализу на GC/MS. Загрязненные пробы могут потребовать применения дополнительной очистки с помощью жидкостной хроматографии.

4.20.7.3 Очистка пробы с использованием жидкостной хроматографии (HPLC)

Очищенные циклогексановые экстракты (за исключением проб с низкими концентрациями из фоновых районов) очищаются на силикагельной колонке (Lichrosorb SI-60-7, 250 x 4,6 мм). Более полярные соединения, нежели незамещенные ПАУ, будут адсорбироваться на колонке, тогда как фракция ПАУ элюируется быстрее. Очищенная фракция собирается. УФ-детектор настраивается на волну 254 нм. После каждой пробы колонка промывается хлороформом.

Установка переключателя растворителей между насосом и емкостью с элюентом облегчает переход с одного элюента на другой. В качестве элюентов используются циклогексан (насыщенный водой) и хлороформ. Насыщенный водой циклогексан готовится добавлением в бутылку с циклогексаном нескольких миллилитров воды (MilliQ plus). Бутылка на 30 мин помещается в ультразвуковую баню. Оставьте смесь на ночь, чтобы фазы分离лись, и на следующий день декантируйте фазу циклогексана в другую бутылку.

Начало операции:

1. Включите детектор. Установите чувствительность на 2,048 единиц поглощения.
2. Включите насос и отрегулируйте скорость потока на 1 мл/мин. Убедитесь, что в трубках нет пузырьков воздуха.

Если пузырьки есть, отсоедините колонку, прокачайте пузырьки из системы и вновь подключите колонку.

3. В течение нескольких минут промойте колонку циклогексаном. Включите самописец и проверьте стабильность базовой линии. Шкала самописца устанавливается на 10 мв, а скорость протяжки на 30 см/час.
4. Инъектируйте 1 мл (шприцем на 1000 мкл) смеси стандартов нафталина и коронена. Отметьте момент инъекции на ленте самописца. Элюируйте соединения. Измерьте расстояние между точкой инъекции и началом пика нафталина, а также между точкой инъекции и концом пика коронена.

Для регистрации фракции ПАУ используйте диапазон времени выхода между 90% времени до начала выхода пика нафталина и 125% времени до конца пика коронена.

Очистка пробы:

1. Включите насос (1 мл/мин) и самописец. Чистым шприцем инъектируйте пробу. Отметьте момент инъекции на ленте.
2. С учетом сказанного выше соберите фракцию ПАУ в центрифужную пробирку на 15 мл.
3. Переключите поток на емкость с хлороформом и увеличьте скорость подачи элюента до 2 мл/мин.
4. После вымывания из колонки основной части адсорбированных веществ (примерно 5 мин) переключитесь вновь на циклогексан. Когда базовая линия достигнет своего предшествующего уровня, система готова к следующей инъекции.
5. После очищения 10 проб проведите новую инъекцию стандарта.
6. Проведите предварительное концентрирование собранной фракции, используя сначала ротационный испаритель TurboVar, а затем плавное упаривание в токе азота. Избегайте упаривания досуха.

4.20.7.4 Очистка колонки

Со временем деющая способность колонки убывает, и возникает необходимость ее очистки. Приготовьте смесь метанола и воды 1:1 (50% воды по объему), смесь метанола и воды 19:1 (5% воды по объему) и смесь гексана, уксусной кислоты и диметоксипропана в соотношении 44:5:1 (88% гексана, 10% кислоты и 2% диметоксипропана по объему). Используйте для промывки колонки следующие растворители при скорости 2 мл/мин:

1. Хлороформ - 5 мин.
2. Метанол - 5 мин.
3. Смесь метанол/вода (1:1) - 30 мин.
4. Метанол - 5 мин.
5. Хлороформ - 5 мин.
6. Смесь гексан/уксусная кислота/диметоксипропан (44:5:1) - 20 мин.
7. Хлороформ - 5 мин.
8. Смесь метанол/вода (19:1) - 5 мин.
9. Хлороформ - 5 мин.
10. Насыщенный водой циклогексан – до стабилизации базовой линии самописца.

4.20.8 Калибровка и количественное определение

4.20.8.1 Стандарты ПАУ

Стандарты должны иметь максимально высокую чистоту и быть (по возможности) сертифицированными.

Сертифицированные стандарты Community Bureau of Reference (BCR):

	Чистота (%)
Флюорантен	99,49
Пирен	99,75
Бензо[ghi]флюорантен	99,4
Бенз[a]антрацен	99,78
Хризен	99,20
Трифенилен	99,77
Бензо[a]флюорантен	99,5
Бензо[b]флюорантен	99,5
Бензо[j]флюорантен	99,5
Бензо[e]пирен	99,0
Бензо[a]пирен	99,3
Индено[1,2,3-cd]пирен	99,8
Дибенз[a,c]антрацен	99,5
Дибенз[a,h]антрацен	99,8
Бензо[ghi]перилен	99,0
Коронен	99,83

Стандарты Tokyo Kasei Kogyo, Ltd., Japan:

	Чистота (%)
Бифенил	>99
Аценафтен	>99
Фенантрен	Zone Refined, 30 passes
Антрацен	Zone Refined, 70 passes
Флюорен	Zone Refined, 70 passes

Стандарты Dr, Ehrendorfer GmbH, Germany:

	Чистота (%)
Дибензотиофен	99,7

Стандарты Promochem GmbH, Wesel, Germany:

	Чистота (%)
Нафталин	99,8
1-метилнафталин	97
2-метилнафталин	98
Аценафталин	99,8
3-метилфенантрен	99,8
2-метилфенантрен	99
2-метилантрацен	>99

9-метилфенантрен	99,9
Бензо[b]флюорен	99,5
Циклопента[cd]пирен	99
Антрацен	>99
Перилен	99,6
Дибензо[a,e]пирен	99,8
Дибензо[a,i]пирен	99,9
Дибензо[a,h]пирен	99,8

Сертифицированные стандарты Chem Service, Inc., West Chester, USA:

	Чистота (%)
1-метилфенантрен	99,5
Дибензофуран	98
Бензо[a]флюорен	99
Ретен	85
Бензо[k]флюорантен	99,0

Меченные стандарты C/D/N Isotopes Inc., Canada:

	Чистота (%)
2-метилнафталин-D ₁₀	99,3
Аценафталин-D ₁₀	99,7
Антрацен-D ₁₀	99,3
Флюорантен-D ₁₀	98,8
Пирен-D ₁₀	99,9
Бенз[a]антрацен-D ₁₀	99,1
Бензо[e]пирен-D ₁₂	99,6
Бензо[ghi]перилен-D ₁₂	99,1

4.20.8.2 Основной стандарт

В основной стандарт могут быть включены следующие соединения:

Нафталин	Бензо[ghi]флюорантен
2-метилнафталин	Циклопента[cd]пирен
1-метилнафталин	Бенз[a]антрацен
Бифенил	Хризен
Аценафтилен	Трифенилен
Аценафтен	Бензо[b]флюорантен
Дибензофуран	Бензо[j]флюорантен
Флюорен	Бензо[k]флюорантен
Дибензотиофен	Бензо[a]флюорантен
Фенантрен	Бензо[e]пирен
Антрацен	Бензо[a]пирен
3-метилфенантрен	Перилен
2-метилфенантрен	Индено[1,2,3-cd]пирен
2-метилантрацен	Дибенз[a,c]антрацен
9-метилфенантрен	Дибенз[a,h]антрацен
1-метилфенантрен	Бензо[ghi]перилен
Флюорантен	Антрацен
Пирен	Коронен

Бензо[а]флюорен
Ретен
Бензо[б]флюорен

Дибензо[ае]пирен
Дибензо[аі]пирен
Дибензо[аh]пирен

Проводите взвешивание на микро весах. Используйте перчатки и маску.

Перед использованием шпатели и другое оборудование должны быть промыты толуолом. Когда взвешены все соединения, перенесите их в мерную колбу на 25 мл, используя пипетку Пастера и толуол. Доведите объем до метки и держите колбу в ультразвуковой бане до полного растворения всех ПАУ. Рассчитайте точную концентрацию каждого компонента (нг/мкл). Индивидуальная концентрация должна быть в пределах 15 ± 10 нг/мкл, что соответствует массе 300 ± 100 мкг каждого соединения. Перенесите смесь в промаркированную емкость с плотно закручивающейся тefлоновой пробкой. Взвесьте емкость и храните ее в морозильной камере.

4.20.8.3 Внутренний стандарт (ISTD)

Внутренний стандарт включает в себя следующие соединения: 2-метилнафталин-D₁₀ (ISTD I), аценафтен-D₁₀ (ISTD II), антрацен-D₁₀ (ISTD III), пирен-D₁₀ (ISTD IV), бенз[а]антрацен-D₁₂ (ISTD V), бензо[е]пирен-D₁₂ (ISTD VI), бензо[ghi]перилен-D₁₂ (ISTD VII).

Взвесьте по 1 мг ISTD I, II, III, IV и по 0,5 мг ISTD V, VI, VII. Навески перенесите в мерную колбу на 25 мл, и объем доведите до метки циклогексаном. Концентрации стандартов составляют 20-40 нг/мкл. Смесь перенесите в маркированную емкость с тefлоновой пробкой. Емкость взвесьте и храните в морозильной камере.

Один миллилитр перенесите в кювету для проб. Кювету промаркируйте и используйте раствор как рабочий стандарт. Ее взвешивание необязательно. Кювета хранится в холодильнике.

4.20.8.4 Стандарт извлечения

В качестве стандарта извлечения может использоваться флюорантен-D₁₀. Взвесьте его примерно 1 мг, перенесите в мерную колбу на 25 мл и доведите объем циклогексаном до метки. Перенесите смесь в маркированную емкость с тefлоновой пробкой. Взвесьте емкость и храните ее в морозильной камере.

Один миллилитр перенесите в кювету для проб. Кювету промаркируйте и используйте раствор как рабочий стандарт. Ее взвешивание необязательно. Кювета хранится в холодильнике.

4.20.8.5 Стандарт количественного определения

Извлеките из морозильной камеры мензурки с основным стандартом, внутренним стандартом и стандартом извлечения и оставьте нагреваться до комнатной температуры. Прикройте их листом алюминиевой фольги для защиты от света. После нагрева до комнатной температуры поместите мензурки на 5 минут в ультразвуковую баню. Убедитесь, что все ПАУ растворены. Если визуально обнаруживаются кристаллы, повторите ультразвуковую обработку. Проверьте потерю веса мензурок и компенсируйте возможные потери добавлением растворителя. Используя пипетку на 2 мл, перенесите 2 мл основного стандарта в мерную колбу на 50 мл. В эту же колбу

внесите далее 1 мл внутреннего стандарта и 2 мл стандарта извлечения. Доведите объем циклогексаном до метки. Перенесите смесь в промаркированную емкость с тефлоновой пробкой. Взвесьте емкость и храните ее в морозильной камере.

Один миллилитр перенесите в кювету для проб. Кювету промаркируйте и используйте раствор как рабочий стандарт. Ее взвешивание необязательно. Кювета хранится в холодильнике.

4.20.8.6 Контрольный стандарт

Данный стандарт используется для проверки правильности количественного определения на GC/MS. Стандарт может содержать следующие соединения:

Бифенил
Фенантрен
Флюорантен
Бенза[а]антрацен
Бензо[е]пирен
Бензо[ghi]перилен

Сначала готовится материнский раствор стандарта. Навески 300 ± 100 мкг каждого соединения растворите в циклогексане, используя мерную колбу на 10 мл. Промаркируйте колбу, взвесьте и храните в морозильной камере.

Разбавьте 1 мл материнского раствора циклогексаном в мерной колбе на 50 мл. Храните колбу в морозильной камере.

Перенесите примерно 1 мл в кювету для проб на 2 мл. Промаркируйте кювету и используйте как рабочий стандарт. Ее взвешивание необязательно. Кювета хранится в холодильнике.

4.20.8.7 Стандарт удерживания, HPLC

Этот стандарт используется для проверки времен удерживания перед очисткой с использованием HPLC.

Примерно 5 мг нафталина и примерно 10 мг коронена растворите в 100 мл циклогексана. Концентрации составят примерно 50 и 100 мкг/мл, соответственно. Храните в холодильнике.

4.20.9 Разделение и количественное определение

Очищенные экстракты фильтров анализируются хромато-масс-спектрометром (GC/MS). Идентификация соединений проводится по времени удерживания и молекулярным весам. Для количественного определения используются внутренние стандарты.

4.20.9.1 Газохроматографическое разделение

Условия газовой хроматографии:

- Колонка: CP-Sil 8CB, 25 м x 0,25 мм x 0,12 мкм или подобная.
- Температура инжектора: 300°C
- Температурная программа: 50-100°C с 20°C/мин, 100-300°C с 10°C/мин, 300°C в течение 5-10 мин.
- Газ-носитель: гелий, 85 кПа
- Газовый поток с делением: 40 ±10 мл/мин.
- Объем пробы: 1 мкл (без деления потока, автосамплер или инъекция «горячей иглой»)

Установочные параметры автосамплера:

- Растворитель А : толуол
- Растворитель В : циклогексан
- Число промывок пробой : 0
- Число «прокачек» пробы : 6
- Объем пробы : 1 мкл
- Число промывок растворителем А : 6
- Число промывок растворителем В : 6

Растворители А и В для промывки шприца должны заменяться ежедневно.

4.20.9.2 Масс-спектрометрия (MS)

Используется ионизация электронного удара (EI). Инжектируйте стандарт для количественного определения перед каждой новой серией проб и после каждой десятой пробы.

Условия MS для EI (MSD 5970 и MSD 5973):

- Интерфейс GC/MS : 290°C
- Энергия электронов : 70 электрон-вольт
- Калибровочное соединение : Перфтортрибутиламин (PFTBA)

Автоматическая настройка (“Autotune”) или ручная оптимизация массовой шкалы и пропускания фильтра масс (квадруполь) с PFTBA при использовании фрагментов масс $m/z = 69,0$; $219,0$ и $502,0$. Разрешение по массе, ширина сигнала на полувысоте: $0,55 \pm 0,03$. Калибровка массовой шкалы при $\pm 0,05$ атомных единиц массы.

Для количественного определения может быть использована следующая SIM-программа:

SIM-функция	Соединение (или группа)	Масса	SIM-функция	Соединение (или группа)	Масса
1	Нафталин	128,1	5	Бензо[ghi]флюорантен	226,1
	2-метилнафталин	142,1		Циклопента[cd]пирен	226,1
	1-метилнафталин	142,1		Бенз[а]антрацен	228,1
	d ₁₀ z-метилнафталин	152,1		d ₁₂ бенз[а]антрацен	240,1
	Бифенил	154,1		Хризен/Трифенилен	228,1
2	Аценафтилен	152,1	6	Бензо[b/j/k]флюорантены	252,1
	Аценафтен	154,1		Бензо[а]флюорантен	252,1
	d ₁₀ Аценафтен	164,1		Бензо[е]пирен	252,1

	Дибензофуран	168,1		d ₁₀ бензо[е]пирен	264,1
	Флюоенен	166,1		Бензо[а]пирен	252,1
3	Дибензотиофен	184,1		Перилен	252,1
	Фенантрен	178,1	7	Инден[1,2,3-сd]пирен	276,1
	Антрацен	178,1		Дибенз[а,с/а,h]антрацены	278,1
	d ₁₀ антрацен	188,1		Бензо[ghi]перилен	276,1
	3-метилфенантрен	192,1		d ₁₀ бензо[ghi]перилен	288,1
	2-метилфенантрен	192,1		Антантрен	276,1
	2-метилантрацен	192,1		Коронен	300,1
	9-метилфенантрен	192,1		Дибензо[а,е]пирен	302,1
	1-метилфенантрен	192,1		Дибензо[а,і]пирен	302,1
4	Флюорантен	202,1		Дибензо[а,h]пирен	302,1
	d ₁₀ Флюорантен	212,1			
	Пирен	202,1			
	d ₁₀ пирен	212,1			
	Бензо[а]флюорен	216,1			
	Ретен	234,1			
	Бензо[b]флюорен	216,1			

Если соединения присутствуют при концентрациях, которые зашкаливают детектор, они могут быть определены с использованием сигнала от соединения с изотопом ¹³C. В этом случае сигнал относится к массе на одну атомную единицу больше, чем указанная в таблице масса.

4.20.9.3 Количественное определение

1. Относительный фактор отклика RRF_i , рассчитывается для индивидуального соединения относительно внутреннего стандарта (ISTD):

$$RRF_i = \frac{Amt_{ISTD} \cdot Area_i}{Amt_i \cdot Area_{ISTD}}$$

- RRF_i : относительный фактор отклика *i-ого* соединения;
 Amt_{ISTD} : количество введенного внутреннего стандарта;
 Amt_i : количество введенного *i-ого* соединения;
 $Area_i$: площадь пика для *i-ого* соединения;
 $Area_{ISTD}$: площадь пика для внутреннего стандарта.

2. Количественное определение проб базируется на знании относительного фактора отклика, добавленного количества внутреннего стандарта и площади пика *i-ого* соединения:

$$Amt_i = \frac{Amt_{ISTD} \cdot Area_i}{RRF_i \cdot Area_{ISTD}}$$

- Amt_i : количество *i-ого* соединения в пробе;
 Amt_{ISTD} : количество добавленного внутреннего стандарта;
 $Area_i$: площадь пика *i-ого* соединения;

- RRF_i : относительный фактор отклика для *i-ого* соединения;
 $Area_{ISTD}$: площадь пика внутреннего стандарта;

Перед количественным определением проверьте хроматограмму на наличие возможных помех и на правильность определения времен удерживания.

- Доля извлечения внутреннего стандарта (добавленного перед очисткой пробы) рассчитывается относительно количества стандарта извлечения, добавленного перед процедурой количественного определения. Относительные факторы отклика, основанные на стандарте извлечения (RRF_g), рассчитываются для каждого соединения внутреннего стандарта при проведении анализа стандарта количественного определения.

$$RRF_g = \frac{Amt_{GSTD} \cdot Area_{ISTD}}{Amt_{ISTD} \cdot Area_{GSTD}}$$

$$Rec.(%)_{ISTD} = \frac{Amt_{GSTD} \cdot Area_{ISTD} \cdot 100}{RRF_g \cdot Amt_{ISTD} \cdot Area_{GSTD}}$$

- Amt_{ISTD} : количество внутреннего стандарта, добавленного перед экстракцией;
 Amt_{GSTD} : количество стандарта извлечения, добавленного перед количественным определением;
 $Area_{ISTD}$: площадь пика внутреннего стандарта;
 $Area_{GSTD}$: площадь пика стандарта извлечения.

4.20.9.4 Газо-хроматографический/масс-спектрометрический анализ

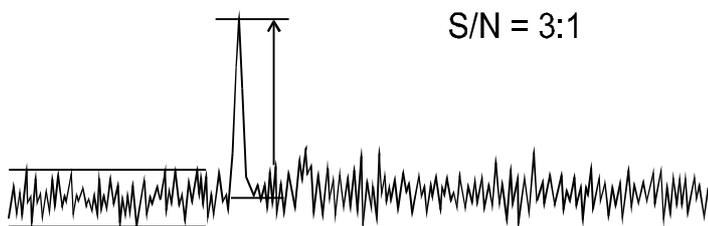
- Перед измерением каждой серии проб дважды инжектируется стандарт количественного определения. Первая инъекция служит для деактивации инжектора и в количественных расчетах не используется.
- Инжектируйте стандарт количественного определения не реже, чем через каждые 10 проб.
- Измерения серии заканчиваются инжектированием стандарта количественного определения.

4.20.9.5 Предел детектирования

Предел детектирования определяется как утроенный уровень шума (отношение «сигнал/шум» = 3:1) как это показано на рисунке.

S: Высота пика
N: Уровень шума

I



Для воздуха вне помещений предел детектирования имеет обычно размерность $\text{пг}/\text{м}^3$. Предел детектирования варьирует в соответствии с уровнем концентраций в пробах, объемом пробы, чистотой экстракта пробы, потерями пробы в процессе очистки, величиной коэффициента предварительного концентрирования.

4.20.10 Обеспечение качества

4.20.10.1 Получение и хранение проб

Поступившие пробы должны быть зарегистрированы в журнале ведения проб с указанием даты, номера пробы и аналитической формы, которая будет сопровождать пробу на всех этапах анализа.

Экстракт очищенной пробы, подготовленный для GC/MS может храниться до анализа в морозильной камере в течение 6 месяцев.

4.20.10.2 Стандартные смеси

ПАУ в растворе циклогексана при хранении в морозильной камере (в темноте) сохраняют стабильность в течение нескольких лет. Основной стандарт, стандарт количественного определения, внутренний стандарт, контрольный стандарт и стандарт извлечения должны храниться в морозильной камере ($\leq 18^\circ\text{C}$). Контроль веса и коррекция потерь веса должны фиксироваться в журнале. Максимальное время хранения – 5 лет.

Рабочие растворы хранятся в холодильнике ($4-6^\circ\text{C}$). Контролировать потери их веса нет необходимости. Максимальное время хранения – 6 месяцев.

Вновь приготовленные стандарты должны проверяться относительно старых, при этом отклонения в величине концентрации не должны превышать $\pm 10\%$.

4.20.10.3 Контрольные стандарты

Для проверки правильности количественного определения на GC/MS должен анализироваться контрольный стандарт. Этот стандарт покрывает весь диапазон летучести количественно определяемых ПАУ.

Стандарт должен анализироваться через каждые 20 проб или каждые две недели (если анализируется менее 20 проб). Если прибор долгое время (месяцы) простаивает, стандарт должен анализироваться раз в месяц.

Должен иметься график, на который постоянно наносятся результаты анализа каждого соединения в стандарте и их средние величины для 10 последних анализов*.

4.20.10.4 Доля извлечения внутреннего стандарта

Перед началом анализа на GC/MS в пробу добавляется стандарт извлечения в количестве, соответствующем количеству добавленного внутреннего стандарта.

Доля извлечения внутренних стандартов должно быть в следующих пределах:

ISTD	II	>10 до 100%
ISTD	III, IV	>20 до 100%
ISTD	V, IV, VII:	>30 до 120%

Поскольку результаты для бициклических ПАУ достаточно неопределенны, и они не представляют особого интереса, для стандарта ISTD I пределы не устанавливаются.

Если доля извлечения внутреннего стандарта выходит за указанные пределы, этот факт должен быть отмечен в отчете. Низкая величина доли извлечения вызывается потерями в процессах очистки и предварительного концентрирования. В этом случае результат будет менее надежным, чем при нормальном извлечении.

Слишком высокая величина доли извлечения может быть обусловлена помехами в величине сигнала внутреннего стандарта. В таком случае количественный расчет должен базироваться на другом внутреннем стандарте с нормальной долей извлечения.

4.20.10.5 Бланковые пробы

Бланковые тесты должны выполняться с использованием чистых фильтров и PUF-поглотителей для всей последовательности аналитических этапов. Для того берется 2 неэкспонированных поглотителя и 1 неэкспонированный фильтр, и анализ проводится как для обычных проб. Такая процедура должна повторяться через каждые 20 проб.

4.20.10.6 Контроль результатов

Для надежной идентификации и количественного определения должны выполняться следующие критерии:

- Чистые, ненарушенные масс-фрагментограммы;
- Адекватное газо-хроматографическое разделение;
- Правильные времена удерживания; время удерживания должно быть в пределах ± 3 сек относительно времени удерживания данного соединения в стандарте количественного определения;
- Отношение «сигнал/шум» $> 3:1$;

* Такой график позволяет визуально обнаружить наличие долгопериодных дрейфов и своевременно принять необходимые меры (прим. ред. русского перевода).

- Бланковые значения должны быть в 10 раз ниже самой низкой ожидаемой концентрации в пробе.

4.21 Химический состав

4.21.1 Введение

Неорганическая фракция массы аэрозольного вещества состоит, главным образом, из частиц, содержащих сульфаты, аммоний-ион и нитраты. Другие ионы вносят весьма незначительный вклад в неорганическую фракцию аэрозоля. Из них рекомендуется измерять все растворимые катионы – натрий, калий, кальций, магний, а также анион хлора. Участники программы ЕМЕП, использующие блоки последовательных фильтров для сульфатов, нитратов и аммоний иона (см. 3.2) в сочетании с ионной хроматографией, должны иметь возможность определять катионы и хлориды на ежесуточной основе.

Кроме того, программа рекомендует измерять фракции элементарного и органического углерода ЕС/ОС. Углеродные фракции обычно составляют около 30% массы аэрозоля и содержат как чистый углерод (ЕС), так и огромное число его органических соединений (ОС). В начальной фазе наблюдений рекомендуется определять количества ЕС и ОС, по меньшей мере, в одной пробе из семи еженедельно. Также значительный интерес представляет определение (хотя бы частичное) состава органической фракции, но это в большей степени относится к научной деятельности с применением современного аналитического оборудования и сложных химических процедур, что недостижимо для всех станций ЕМЕП.

4.21.2 Экстракция

Для экстракции водо-растворимых составляющих рекомендуется вырезать (или высекать круглым резаком) строго определенную площадь экспонированного фильтра на РМ₁₀. Размер должен быть выбран таким, чтобы материала хватило и на анализ ЕС/ОС (см. ниже). Подходящим мог бы быть кружок диаметром 3-5 см. Объем экстракта должен быть как минимум 10 мл. Фильтр помещается в пробирку и заливается деионизированной водой. Для обеспечения полной экстракции пробирка в течение 30 минут обрабатывается на ультразвуковой бане. При использовании фильтров из волоконных материалов следует соблюдать осторожность, чтобы не допустить разрушения фильтра, поскольку волокна в растворе могут привести к порче ионного хроматографа. Возможно, потребуется фильтрация экстракта.

Если предполагается определить содержание тяжелых металлов (например, методом ICP-MS), потребуется кислотная экстракция (см. 3.11.5).

4.21.3 Определение неорганических компонентов

Определение химического состава в фильтровой пробе должно в первую очередь включать в себя измерение сульфатов, нитратов и аммоний-иона, а также других водо-растворимых ионов. К водо-растворимым составляющим относится морская соль,

которая дает заметный вклад в состав PM_{10} прибрежных районов Западной Европы* . Определение содержания аэрозольных сульфатов, нитратов и аммоний-иона входит в обычную измерительную программу ЕМЕП. При применении ионной хроматографии возможно одновременно получать информацию о натрии, калии, магнии, кальции и хлоридах, особенно, если ход определения идет в соответствии с рекомендациями разделов 4.1 – 4.6 (см. также Tørseth et al., 1999).

4.21.4 Определение тяжелых металлов

Тяжелые металлы обычно не дают заметного вклада в массу аэрозольного вещества, поэтому смысл их определения не связан с измерением суммарной массы. Однако, аэрозольные частицы играют важную роль как переносчики тяжелых металлов. Методы отбора проб тяжелых металлов на частицах представлены в разделе 3.11, а аналитические методы – в 4.17. Кроме того, тяжелые металлы могут определяться методами нейтронно-активационного анализа (INAA) и протон-индуцированной рентгенофлуоресценции (PIXE) как это описано в пункте 4.21.7.

4.21.5 Определение элементарного и органического углерода

Количественное определение элементарного и органического углерода (EC/OC) в аэрозольных частицах представляет значительный интерес. Соотношение между EC и OC часто используется для объяснения происхождения исследуемых воздушных масс. Элементарный углерод присутствует в виде цепочек из маленьких гранул сажи. Именно элементарный углерод определяет в основном поглощение света аэрозольным материалом, отобранном на фильтры. К сожалению, такое поглощение света зависит от распределения сажевых частиц по размеру и от агрегатирования сажевых частиц с другими частицами, отобранными на фильтр. Это означает, что оптические методы для определения EC могут быть лишь полуколичественными, а коэффициенты калибровки могут варьировать от фильтра к фильтру (Liousse and Jennings, 1993).

Рекомендованным методом для определения элементарного углерода является метод последовательного испарения и окисления пробы с последующим измерением CO_2 либо напрямую, либо после превращения в CH_4 пламенно-ионизационным детектором (FID). Такая процедура может, кроме того, дать суммарное содержание углерода и количественно определить массу органического вещества в материале аэрозольных частиц. Этот метод несвободен от ряда артефактов. В первую очередь это связано с обугливанием или неполным удалением органических соединений, что ведет к переоценке EC. Для компенсации этого эффекта рекомендуется использовать оптическое детектирование потемнения фильтра на последней стадии улетучивания OC (Chow et al., 1993; Huntzicker et al., 1982). Этот метод в настоящее время включен в программу Агентства по защите окружающей среды США, соответствующее оборудование описано в работе (Birch and Cary, 1996), а приборы коммерчески доступны (Sunset Laboratory Inc., USA). Метод был использован с применением кварцевых фильтров в КХЦ и ряде других лабораторий Европы. В порядке эксперимента предлагается использовать коэффициент 1,4 для пересчета измеренного содержания OC в полную массу органического вещества в материале частиц.

* Аэрозольное вещество аридных зон Казахстана и Средней Азии, образованное при выветривании солончаков, также может содержать значительное количество водо-растворимых солей природного происхождения (*прим. ред. русского перевода*)

Химический анализ для дальнейшего уточнения состава органического вещества в пробах аэрозольных частиц существенно более сложен, хотя имеются рекомендации по определению водо-растворимой массы органического аэрозольного вещества и по определению его отдельных фракций. Возможно также количественное определение индивидуальных органических соединений методом газовой хроматографии или другими методами, но количество таких соединений огромно. Исходя из этого, химический анализ имеет смысл применять целенаправленно для определения соединений-маркеров, которые характерны для конкретных категорий источников выбросов (например, сжигание древесины).

4.21.6 Химическая характеристика фракции органического углерода

Жидкостная хроматография высокого разрешения в сочетании с масс-спектрометрией достигли такого уровня, что стала возможна идентификация неизвестных соединений при массе около нанограмма. При точном определении масс может быть рассчитан элементный состав неизвестного вещества. Сочетание данных по времени удерживания в жидкостной хроматографии (в соответствии с УФ-спектром) и по изотопному распределению спектра масс делает возможным расчет вероятного элементного состава. Имеются электронные библиотеки химических соединений, позволяющих идентифицировать неизвестные соединения, присутствующие в аэрозольной пробе. Основываясь на растворимости, аэрозольное вещество может быть охарактеризовано наличием фракций растворимого (WSOC) и нерастворимого (WINSOC) органического углерода. По данным Zappoli и соавторов (Zappoli et al. 1999) фракция WINSOC может быть далее разделена на экстрагируемые растворителями полярные органические соединения (SEPOC), неполярные соединения (SENOC) и на не экстрагируемые органические соединения (NEC).

Для целей анализа следовых количеств полезной может быть дериватизация с алкилхлорформиатами. Алкилхлорформиаты имеют уникальные свойства, позволяющие одновременно получить производные практически всего класса полярных соединений – фенолов, органических кислот, гидроксильных кислот, аминов и т.д. Получение дериватов с алкилхлорформиатами будет использоваться для дополнительной обработки проб в описанных ниже подходах.

Для полярных органических соединений могут использоваться следующие методы препарирования пробы:

- Распределение органического вещества частиц по размерам молекул будет получено жидкостной хроматографией в сочетании с масс-спектрометрией (LC/MS). Данное исследование может быть поддержано хроматографией высокого разрешения на пропитанных гелях.
- Метод LC/MS (TOF) для идентификации полярных и очень полярных органических соединений в частицах с высоким содержанием углерода. Данный метод будет важным средством для получения характеристик источников.
- Сравнение содержания экстрактов, полученных разными методами экстракции для оптимизации выхода и эффективности.
- Сравнение разработанного метода с (или без) обычной дериватизацией и анализа методом GC-MS (с масс-спектрометрией высокого разрешения) для обеспечения качества.

- Разработка общей процедуры дериватизации, основанной на алкилформиатах, для полярных и очень полярных органических соединений в экстрактах аэрозольного вещества.

Для определения характеристик соединений водо-растворимого органического углерода и водо-нерастворимого могут быть использованы следующие подходы:

- 1.) Аккуратное промывание фильтра водой дает водо-растворимую и водо-нерастворимую фракции.
- 2.) Водо-нерастворимая фракция остается на фильтре, высушивается и делится на две части. Одна часть анализируется на целлюлозу. Другая часть экстрагируется гидроксидом натрия в два этапа с повышением концентрации для получения гуминовых кислот и гуминовых фракций в соответствии с процедурой, описанной в Havers et al. (1998). Количественное определение гуминовых кислот и гуминовых фракций будет выполняться с использованием анализа на основе микросжигания, описанного в работе (Puxbaum et al., 2000).
- 3.) Водо-растворимая фракция будет разделяться на три фракции двухступенчатой экстракцией на твердой фазе: слабо полярные соединения (жирные кислоты, жирные альдегиды, жирные спирты, эфиры), сильно полярные соединения (дикарбоксильные кислоты и другие мультифункциональные соединения) и макромолекулярные водо-растворимые соединения (фульво-кислоты). Слабо и сильно полярные соединения могут быть определены с использованием метода, описанного в работе (Limbeck and Puxbaum, 1999). Макромолекулярная фракция определяется методом микросжигания (см. выше).

4.21.7 Анализ минеральной пыли

Минеральная пыль зачастую может давать значительный вклад в общую массу частиц, следовательно, ее определение важно для оценки общего содержания аэрозольного вещества. Традиционно мониторинг загрязнения воздуха был ориентирован на антропогенные источники, поэтому минеральная составляющая не измерялась из-за ее природного происхождения, хотя в определенной степени ее поступление в атмосферу может быть косвенно связано с деятельностью человека (например, с землепользованием). Минеральная пыль отражает состав земной коры и состоит главным образом из силикатов, оксидов кремния, алюминия и железа. Относительная важность минеральной пыли в составе аэрозольного вещества определяется районом, сезоном и размерами частиц. Минеральная пыль представлена в основном крупными частицами. На локальном уровне возможны значительные вариации концентраций минеральной пыли в зависимости от источника. Например, пыль Сахары дает существенный вклад в концентрацию PM_{10} в южной Европе.

Минеральная пыль слабо растворима в воде, что затрудняет ее анализ методами ICP-MS, ICP-AES, AAS и т.п. Например, для растворения оксида кремния требуются такие сильные растворители как плавиковая кислота. Однако, такой растворитель неприменим для большинства приборов и требует специальных предосторожностей. Как следствие, при анализе минеральной пыли чаще всего используют методы XRF, INAA и PIXE (см. табл. 4.21.1). Эти методы имеют то важное преимущество, что проба может анализироваться прямо на фильтре. Это позволяет избежать погрешностей, вносимых при растворении. Дополнительное преимущество методов PIXE, INAA или XRF состоит в мультиэлементности анализа и возможности получения информации о содержании в аэрозольном веществе тяжелых металлов.

Табл. 4.21.1. Аналитические методы, используемые при анализе минеральной пыли

Аналитический метод	Недостатки	Достоинства
Протон-индуцированная рентгеноскопия (PIXE)	Высокая требовательность к сложной аппаратуре	Чувствительный, многоэлементный
Нейтронно-активационный анализ (INAA)	Высокая требовательность к сложной аппаратуре, кремний не анализируется, трудоемкий	Чувствительный, многоэлементный
Рентгеновская флюоресценция (XRF)	Низкая чувствительность для некоторых элементов, самопоглощение материалом фильтра	Многоэлементный
Рентгеновская дифракция (XRD)	Низкая чувствительность	Состав веществ
Микроскопный анализ	Трудность количественного определения веществ	Характеристика частиц

Протон-индуцированная рентгеноскопия (PIXE) и нейтронно-активационный анализ (INAA) представляют собой прекрасные способы анализа пыли, но они требуют весьма сложного оборудования. Для большинства лабораторий более доступен метод рентгеновской флюоресценции (XRF), но он обладает меньшей чувствительностью. Теоретические основы данных методов описаны в огромном числе учебников (см. обзор в работе Török et al, 1996), поэтому теория и детали анализа здесь не рассматриваются. Ход анализа зависит от конструкции конкретного прибора, поэтому для разработки стандартной операционной процедуры следует опираться на инструкцию по эксплуатации и рекомендации производителя прибора.

Одной из основных проблем анализа содержания минеральной пыли является низкая чувствительность большинства методов к кремнию. Для этого элемента единственным подходящим методом будет PIXE. Однако, имеется возможность анализировать содержание алюминия или железа для оценки содержания в пробе вещества земной коры по известным для земной коры соотношениям между элементами (Mason, 1966). Однако, следует помнить, что химический состав минеральной пыли не является строго постоянным, поскольку он подвержен влиянию источников, характеризующихся обогащением отдельных элементов земной коры (Rahn, 1976; 1999).

Анализ методом рентгеновской флюоресценции (XRF) может использоваться для всех элементов (за исключением самых легких в периодической таблице). Его предел детектирования варьирует от элемента к элементу в диапазоне 20-200 нг/см² для 44 из 49 элементов (Willeke and Baron, 1993). Могут использоваться два типа приборов: с дисперсией волны (WD-XRF) и с дисперсией энергии (ED-XRF). Второй обеспечивает одновременное определение многих элементов, тогда как первый обычно позволяет за один раз определить лишь один элемент. Однако, WD -XRF обладает более низкими пределами обнаружения для элементов с малой атомной массой и имеет более высокое спектральное разрешение по сравнению с ED-XRF, для которого характерна проблема помех и наложения линий (Claes et al, 1998). Может возникнуть проблема поглощения первичного и эмитированного рентгеновского излучения самой пробой, но если слой достаточно тонок, поглощение матрицей пробы можно проигнорировать, что существенно упрощает процесс расчета концентраций. Сам материал фильтра может поглощать рентгеновское излучение. В этом смысле мембранные фильтры намного лучше, поскольку материал пробы распределен по поверхности, а не в объеме материала фильтра. Предпочтительнее использовать фильтры малой массы для минимизации фонового рассеяния. Часто применяются тефлоновые мембранные

фильтры. Стекловолоконные фильтры использовать не следует из-за высокого поглощения и потому, что в этом случае нельзя определять кремний. Применимы также нуклеопорные фильтры (Willeke and Baron, 1993; Claes et al., 1998). Предпочтительно, чтобы частицы были достаточно малого размера, а их распределение по площади фильтра было однородным. Это еще более критично для метода PIXE, где анализируется лишь очень малая доля фильтра. Метод PIXE отличается от метода XRF источником возбуждения рентгеновской флюоресценции. В нем используются протоны высокой энергии. Для него должны применяться нуклеопорные фильтры, поскольку фтор тефлоновых фильтров вызывает помехи при использовании PIXE. Более детально метод описан, например, в работе Maenhaut (1987). Нейтронно-активационный метод INAA подобен методу PIXE в части пределов детектирования и также дает возможность определения многих элементов в пробах (Willeke and Baron, 1993). Преимуществом метода является полное отсутствие эффектов матрицы, самопоглощения и посторонних помех. Его можно использовать для анализа толстых и неомогенных образцов. Основным недостатком состоит в необходимости использования ядерного реактора и наличия специального опыта работ.

Иногда, в зависимости от уровня концентраций, можно использовать метод рентгеновской дифракции (XRD). Важнейшим его достоинством является то, он дает состав минералов, что невозможно для перечисленных выше методов. Наиболее важным является применение метода XRD для анализа кремния (Lodge, 1989). Основной проблемой метода является низкая чувствительность, и для фоновых станций он не годится в силу слишком низких концентраций. Для улучшения соотношения пиков малой интенсивности к фону можно использовать нанесение пыли на алюминиевые фильтры или кремниевые (5 1 0) пластинки (Queralt et al., 2001).

Для идентификации различных минералов в составе частиц большую помощь может оказать микроскопия, хотя на практике ее трудно применять для количественных оценок.

4.21.8 Ссылки

- Birch, M.E. and Cary, R.A. (1996) Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221-241.
- CEN (1998) Air quality. Determination of the PM₁₀ fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Brussels (EN 12341).
- Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A. and Urcell, R.G. (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and application in U.S. air quality studies. *Atmos. Environ.*, 27A, 1185-1201.
- Claes, M., Gysels, K., van Grieken, R. and Harrison, R.M. (1998) Inorganic composition of atmospheric aerosols. In: *Atmospheric particles*. Ed. by R.M. Harrison and R. van Grieken. Chichester, Wiley. p. 95-146.
- Havers, N., Burba, P., Lambert, J. and Klockow, D. (1998) Spectroscopic characterisation of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.*, 29, 45-54.
- Huntzicker, J.J., Johnson, R. Lo., Shah, J.J. and Cary, R.A. (1982) Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosol by a thermal-optical method. In: *Particulate carbon. Atmospheric life cycle*. Ed. by G.T. Wolff and R.L. Klimisch. New York, Plenum. p. 79-88.
- Limbeck, A. and Puxbaum, H. (1999) Organic Acids in continental background aerosols. *Atmos. Environ.*, 33, 1847-1852.

- Liousse, C. and Jennings, S.G. (1993) Optical and thermal measurements of black carbon aerosol in different environments. *Atmos. Environ.*, 27A, 1203-1211.
- Lodge Jr., J.P. (1989) Methods of air sampling and analysis. 3rd ed. Chelsea, Mi: Lewis.
- Maenhaut, W. (1987) Particle induced X-ray emission spectrometry: An accurate technique in the analysis of biological, environmental and geological samples. *Anal. Chem. Acta*, 195, 125-140.
- Mason, B. (1966) Principles of geochemistry. 3rd ed. New York, Wiley.
- Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L. and Scholes, M.C. (2000) Mass balance of atmospheric aerosol in a South-African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997). *J. Geophys. Res.*, 105, 20697-20706.
- Queralt, I., Sanfeliu, T., Gomez, E., Alvarez, C. (2001) X-ray diffraction analysis of atmospheric dust using low-background support. *J. Aerosol Sci.*, 32, 453-459.
- Rahn, K.A. (1976) Silicon and aluminium in atmospheric aerosols: Crust-air fractionation? *Atmos. Environ.*, 10, 597-601.
- Rahn, K.A. (1999) A graphical technique for determining major components in a mixed aerosol I. Descriptive aspects? *Atmos. Environ.*, 10, 597-601
- Tørseth, K., Hanssen, J.E. and Semb, A. (1999) Temporal and spatial variations of airborne Mg, Cl, Na, Ca and K in rural areas of Norway. *Sci. Total Environ.*, 234, 1-3, 75-85.
- Török, S.B., Lábár, J., Imjuk, J. and van Grieken, R.E. (1996) X-ray spectrometry. *Analytical Chem.*, 68, 467R-485R.
- Willeke, K. and Baron, P.A. (1993) Aerosol measurement. Principles, techniques and applications. New York, Van Nostrand Reinhold.
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelecsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K. and Zebühr, Y. (1999) Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.*, 33, 273-2743.

5 Обеспечение качества данных

Общие указания в части действий по обеспечению качества данных, получаемых в рамках ЕМЕП, были представлены в Плане по Обеспечению Качества Данных ЕМЕП (ЕМЕР/ССС-Report 1/88). В последние годы были достигнуты значительные успехи в повышении качества данных, но эту работу следует продолжать и дальше. Семинар ЕМЕП/ВМО по точности измерений (ЕМЕР/ССС Report 2/94) разработал серию рекомендаций по повышению качества данных. Эти рекомендации были приняты Руководящим органом ЕМЕП в 1994 году и создали основу для разработки программы ЕМЕП по обеспечению качества. Важнейшими этапами этой программы являются следующие:

- Назначение управляющего ЕМЕП по обеспечению качества при Химическом координационном центре и национальных управляющих по обеспечению качества в каждой из участвующих стран. Данные лица должны отвечать за систему гармонизации действий по обеспечению качества на уровне стран, что включает в себя разработку документации стандартов и сравнительных материалов.
- Разработка стандартизированных операционных процедур, основанных на рекомендациях данного Руководства.
- Проведение в различных странах экспериментов по размещению приборов на одной площадке с целью их сравнения для получения информации о точности и для количественной оценки различий в пределах сети ЕМЕП.
- Продолжение усилий, направленных на определение характеристик станций мониторинга.

Кроме того, было принято решение о продолжении обмена идеями и информацией с ВМО, поскольку сеть ГСА ВМО во многих случаях использует те же станции мониторинга и те же параметры наблюдений. В дальнейшем неоднократно обсуждались вопросы гармонизации программ ЕМЕП и ГСА ВМО и координации усилий во избежание дублирования работ.

Реализация указанных рекомендаций – постепенный процесс. Она началась с назначения национальных управляющих по обеспечению качества данных.

Руководящие принципы выполнения работ по обеспечению качества представлены в нижеследующих разделах.

5.1 Обязанности Национального управляющего по обеспечению качества данных ЕМЕП

Основная цель по обеспечению качества данных состоит в том, чтобы результаты измерений соответствовали целевым параметрам качества данных ЕМЕП (раздел 5.2).

Управление качеством и система обеспечения качества, которые базируются на указанном выше Плане и на данном Руководстве, в целом соответствуют требованиям Международной организации стандартизации и Европейского Союза (ISO 9004; EN 45001, ISO/IEC Guide 25, WELAC Guidance Document No. WGD 2, EAL-G4). Это означает, что деятельность по обеспечению качества будет соответствовать общепринятым нормам и рекомендациям по проведению надежных измерений. Когда

система полностью войдет в действие, она обеспечит получение информации заданного качества.

Концепция системы выполнения мер по обеспечению качества требует, чтобы национальные управляющие обладали необходимыми полномочиями и имели поддержку властных структур на национальном уровне. Национальные управляющие отвечают за выполнение мер, предусмотренных системой обеспечения качества данных ЕМЕП, на своем национальном уровне и обеспечивают соответствующий надзор. Их ответственность распространяется на следующее:

- Разработка стандартных операционных процедур для методов, рекомендованных ЕМЕП, если эти методы используются в данной стране, или процедур для других используемых методов;
- Разработка документов, подтверждающих, что другие используемые методы, по меньшей мере, столь же точны и прецизионны, как и методы, рекомендованные ЕМЕП, а также имеют соответствующий низкий предел детектирования;
- Сотрудничество с КХЦ в части участия в экспериментах по сравнению национального оборудования со стандартным сравнительным оборудованием с целью выявления различий, а также в экспериментах по сравнению двух идентичных национальных систем с целью определения прецизионности;
- Своевременное предоставление измерительных данных в КХЦ;
- Предоставление информации по обеспечению качества данных (с указанием целевых характеристик качества) в КХЦ, где будут готовиться ежегодные отчеты;
- Выполнение в сотрудничестве с КХЦ аудиторских проверок;
- Документирование данных по расположению станций мониторинга и их окружающей территории, по выполнению измерений, по используемым стандартам и сравнительным материалам;
- Обеспечение контроля качества, включая проверку данных и подтверждение их качества.

Национальный управляющий должен иметь прямой доступ к лицам управления на высшем уровне, от которых зависит принятие решений по национальной стратегии измерений и по использованию финансовых ресурсов. Кроме того, национальный управляющий должен быть в тесном контакте с управляющим по качеству данных всей системы ЕМЕП.

5.2 Целевые характеристики качества данных (ЦХКД) ЕМЕП

5.2.1 ЦХКД для закисляющих и эвтрофицирующих соединений

- Для единичного лабораторного анализа точность определения окисленной серы и окисленного азота должна быть не хуже 10%;
- Для единичного лабораторного анализа точность определения других компонентов должна быть не хуже 15%;
- Точность определения рН 0,1 единиц рН;

- Суммарная неопределенность пробоотбора и химического анализа 15–25% (компоненты будут определены ниже);
- При ежедневном определении полнота данных 90 %;
- Точность лабораторного анализа для самых низких концентраций основных компонентов в осадках, отбираемых на региональных станциях (в соответствии с рекомендациями ГСА ВМО (WMO GAW, 1992)):

	Точность	
SO ₄ ²⁻	0,032 мг S/л	(1 мк-моль/л)
NO ₃ ⁻	0,014 мг N/л	(1 мк-моль /л)
NH ₄ ⁺	0,028 мг N/л	(2 мк-моль /л)
Cl ⁻	0,107 мг Cl/л	(3 мк-моль /л)
Ca ²⁺	0,012 мг Ca/л	(0,3 мк-моль /л)
K ⁺	0,012 мг K/л	(0,3 мк-моль /л)
Mg ²⁺	0,007 мг Mg/л	(0,3 мк-моль /л)
Na ⁺	0,007 мг Na/л	(0,3 мк-моль /л)

Целевые значения точности для мокрого анализа компонентов, экстрагированных из аэрозольных фильтров, такие же, как и для осадков. Для SO₂ подходит указанный предел для сульфатов, если используется пробоотбор на импрегнированный фильтр при среднем объеме воздуха. Для NO₂, определяемого в растворе как NO₂⁻, при самых низких концентрациях точность должна составлять 0,01 мг N/л.

Целевое значение для полноты данных дано в соответствии с принятым в КХЦ определением данного термина. Однако, после гармонизации терминологии с ГСА ВМО значение может быть изменено.

5.2.2 ЦКХД для тяжелых металлов

- Полнота 90%;
- Точность среднегодовой величины 30%;
- Точность лабораторного анализа (с= концентрация):

Pb:	15%	если с > 1 мкг Pb/л
	25%	если с < 1 мкг Pb/л
Cd:	15%	если с > 0,5 мкг Cd/л
	25%	если с < 0,5 мкг Cd/л
Cr:	15%	если с > 1 мкг Cr/л
	25%	если с < 1 мкг Cr/л
Ni:	15%	если с > 1 мкг Ni/л
	25%	если с < 1 мкг Ni/л
Cu:	15%	если с > 2 мкг Cu/л
	25%	если с < 2 мкг Cu/л
Zn:	15%	если с > 10 мкг Zn/л
	25%	если с < 10 мкг Zn/л

As:	15%	если $c > 1$ мкг As/л
	25%	если $c < 1$ мкг As/л
Hg:	15%	если $c > 0,01$ мкг Hg/л
	25%	если $c < 0,01$ мкг Hg/л

5.3 План по обеспечению качества данных

План по обеспечению качества данных был впервые обсужден семинаром ЕМЕП в 1986 году (Freiburg, Germany), а затем был распространен в виде отдельного отчета КХЦ (ЕМЕР/ССС-Report 1/88). Целью обеспечения качества данных является гарантирование того, что точность измеренных величин удовлетворяет заданным параметрам качества, и что характеристики станции мониторинга, характеристики применяемых методов, их точностные параметры документально описаны. План предусматривает выполнение следующих элементов:

- Все станции мониторинга должны соответствовать критериям размещения, определенным в главе 2. Любые отклонения от этих критериев должны документироваться, а эффекты их влияния выявляться.
- Описания оборудования, хода выполнения стандартных операционных процедур для отбора проб, их обработки и анализа, обработки и представления данных должны быть под рукой у персонала станции и лаборатории, а также у национального управляющего. Такие документально оформленные процедуры должны быть описаны в деталях. Все вовлеченные в работу специалисты должны быть соответствующим образом обучены и проинструктированы. Обязанности и области ответственности должны быть определены для каждого.
- В текущую работу по отбору и анализу проб должны быть включены полевые бланковые пробы и контрольные пробы для определения точности, прецизионности и предела детектирования в соответствии с рекомендациями данного Руководства.
- Должны выполняться эксперименты по размещению идентичного пробоотборного оборудования на одной площадке с целью оценки общей прецизионности измерений. Такая же процедура должна выполняться для различных типов пробоотборной аппаратуры с целью выявления дополнительной неопределенности, вносимой разнообразием применяемых методов пробоотбора. Нестандартное пробоотборное оборудование и методы измерения должны сравниваться со стандартными сравнительными устройствами и методами для определения изменчивости в пределах всей сети станций.
- Процедуры должны быть разработаны таким образом, чтобы исключить пробелы в рядах данных измерений из-за поломки приборов. Такие процедуры включают в себя периодическое обслуживание и профилактический ремонт, поставку запасных частей, замену оборудования.
- Ежегодно должен выпускаться отчет о работах по обеспечению качества данных на национальном уровне, в котором должны быть отражены все указанные выше моменты.

- Через регулярные интервалы времени должны проводиться аудиторские проверки приборов и пробоотборного оборудования. Должно проверяться соответствие инструментов, пробоотборного оборудования, методов химического анализа рекомендациям данного Руководства и письменным инструкциям по выполнению работ на станциях и в лаборатории.

5.4 Станции мониторинга

Критерии выбора места для организации станции даны в главе 2. Предосторожности, касающиеся отдельных измеряемых компонентов, описаны также в главе 3 при описании методов пробоотбора.

5.4.1 Информация о станции мониторинга

Информация о территории, окружающей станции мониторинга ЕМЕП, была представлена в отчете ЕМЕП/ССС-Report 1/81. С тех пор было открыто множество новых станций.

В КХЦ были направлены детальные формы, описывающие сами станции и окружающую территорию, включая расстояния до источников выбросов. Наиболее важная информация хранится в базе данных ЕМЕП. Формы для данного типа информации будут в дальнейшем пересмотрены в свете деятельности по обеспечению качества. Они будут проще и не столь трудоемки для заполнения. Информация о станциях ЕМЕП может быть найдена на интернет-странице КХЦ:

<http://www.nilu.no/projects/ccc/network.html>.

5.5 Действия на станции мониторинга и в лаборатории

5.5.1 Общие руководящие указания для деятельности станции мониторинга и лаборатории

Перед направлением указаний КХЦ на национальные станции мониторинга или в аналитическую лабораторию данной страны документы должны быть переведены на национальный язык. Персонал станций мониторинга и лабораторий должен иметь копии всех инструкций и руководящих указаний на рабочем месте. Каждое лицо должно быть знакомо с этими документами. Документы по мере необходимости должны обновляться. Перед назначением на работу специалисты должны быть тщательно проинструктированы и через регулярные интервалы времени с ними должны проводиться стажировочные мероприятия, например, приуроченные к выполнению аудита на национальном уровне.

Национальное финансирование должно быть достаточным для обеспечения станций мониторинга и лаборатории необходимым оборудованием, запасными частями, реактивами, надежными стандартами для выполнения работ в соответствии Планом обеспечения качества данных и рекомендациями ЕМЕП.

Должны быть установлены правила эксплуатации, обслуживания и калибровки инструментов через регулярные интервалы времени. Эти правила должны быть доступны персоналу станций и лаборатории и должны неуклонно исполняться.

Должна быть обеспечена высокая полнота данных за счет непрерывности наблюдений, что определяется наличием на станциях и в лаборатории всех необходимых запасных частей.

Все шаги по калибровкам и обслуживанию оборудования должны фиксироваться в полевом рабочем журнале и лабораторных журналах. Рядом с каждым прибором должен находиться соответствующий рабочий журнал.

Настоятельно рекомендуется, чтобы лаборатория была аккредитована в соответствии со стандартом Европейского Союза EN 45001 или другими подобными стандартами.

О любых изменениях в технической оснащённости необходимо информировать КХЦ.

5.5.1.1 Аудиты

Ежегодное выполнение аудиторских проверок должно проводиться персоналом головной организации, ответственной за работу станций. Проверка должна подтвердить, что все полевые операции выполняются должным образом. Система регулярных аудитов должна выполняться управляющим по обеспечению качества ЕМЕП в сотрудничестве с национальным управляющим.

Должен быть разработан детальный опросный лист для заполнения во время инспекций. В части, касающейся химии осадков, можно использовать опросный лист ГСА ВМО (WMO, 1994). Форма такого опросного листа должна быть оценена с научной точки зрения, чтобы гарантировать правильное выполнение всех операций на станции. Аудитор должен иметь с собой копию заполненной формы опросного листа от предшествующей инспекции станции. При необходимости коррективы в работу станции должны быть внесены немедленно.

Во время аудита должно быть выполнено следующее:

- Проверка качества системы в целом;
- Инспекция расположения пробоотборного оборудования и окружающей территории, а также фиксация всех изменений со времени предшествующей инспекции;
- Проверка выполнения персоналом рутинных операций и исправление ошибок при неправильном обращении с оборудованием;
- Проверка и калибровка оборудования и приборов;
- Проверка ведения полевых журналов;
- Оценка необходимости проведения мероприятий по усовершенствованию станции.

Должен быть разработан план аудитов и соответствующее руководство по их проведению.

5.5.2 Операции на станции мониторинга

5.5.2.1 Оборудование

Важной составной частью обеспечения высокого качества данных является грамотная закупка приборов и оборудования. Процесс закупки должен состоять из ряда шагов. Степень сложности оборудования и количество отдельных частей зависит обычно от того, насколько они важны для проведения работ на станциях мониторинга. Процесс закупки был отдельно рассмотрен Агентством по охране окружающей среды США (US EPA, 1976), процедуры закупок были разработаны для Канадской сети мониторинга воздуха и осадков (Vet and Onlock, 1983).

Каждый участник программы ЕМЕП должен иметь заранее разработанный план профилактического ремонта для всей используемой на сети аппаратуры. В плане должна быть перечислена вся аппаратура, процедуры обслуживания каждого инструмента и перспективный план такого обслуживания. Кроме того, план должен включать перечень заменяемых частей, которые могут понадобиться в будущем, и список имеющихся частей, которые должны храниться на станции для обеспечения в случае необходимости их быстрой замены. Это важно для исключения пропусков в наблюдениях.

Профилактический ремонт должен проводиться техническим персоналом организации, отвечающей за работу станций, или представителями фирмы-изготовителя инструмента. Проведение профилактического ремонта должно быть зарегистрировано в соответствующем журнале. Проверка наличия протечек в трубках и соединениях должна быть частью ежедневной работы по смене проб. Сигналом наличия протечек может быть падение давления в пробоотборном оборудовании. При наличии подозрений о загрязненности трубопроводов, они должны быть заменены.

На каждой станции должен быть план калибровок и описание калибровочных процедур для каждого прибора на станции. Для газообразных и аэрозольных компонентов с точки зрения общей точности измерения наиболее важна безошибочная работа регистраторов прокачки воздуха. Исходя из этого, они требуют частой калибровки. Точность определения объема прокачанного воздуха должна быть лучше 5%. Результаты таких калибровок должны фиксироваться в рабочем журнале прибора. Обычно необходимую частоту калибровки устанавливает производитель. Как общее правило может быть принято, что калибровку желательно проводить дважды в год, но не при каких обстоятельствах не реже раза в год. По мере накопления опыта работы ответственная организация может изменять процедуру и частоту калибровок.

На станции должна быть письменная инструкция по обслуживанию и калибровке, а оператор должен быть с нею ознакомлен.

5.5.2.2 Смена проб на станции мониторинга

Детальные описания смены проб для рекомендованных методов представлены в главе 2 данного Руководства. Показания измерительных приборов и другие важные показатели должны быть занесены в рабочий полевой журнал и в полевую отчетную форму пробоотбора. Эта форма вместе с экспонированными пробами и с полевыми бланковыми пробами должна отправляться в лабораторию.

5.5.2.3 Хранение проб и их пересылка

Рекомендуется пересылать из лаборатории на станции и обратно недельные порции проб. Каждая порция должна содержать одну бланковую пробу.

Пробы должны до отправки храниться в холодильнике. Раз в неделю оператор станции должен извлечь из холодильника семь экспонированных проб и одну неэкспонированную бланковую, упаковать пробы в коробку для пересылки и вложить в коробку заполненную форму пробоотбора за истекшую неделю. Форму всегда нужно упаковывать в пластиковый мешок на случай непредвиденной течи емкостей с пробами осадков, посылаемых в той же коробке. Для сохранения проб при низкой температуре во время пересылки в коробку следует класть пластиковый мешок со льдом*.

В лаборатории пробы должны быть помещены в холодильник и храниться там до полного завершения анализа. Период хранения по возможности должен быть коротким. Следует сохранять аликвоту пробы (например, в течение 3 месяцев) для возможного повторного анализа до тех пор, пока не будет завершена проверка качества данных отвечающими за это лицами.

Биологические ингредиенты, такие как насекомые, листья и т.д., а так же муть в пробах осадков могут изменить качество проб в течение хранения и повлиять на концентрации пробе свободных ионов водорода, аммоний-иона и других составляющих. Для фиксирования любых возможных изменений в пробах осадков измерения рН и проводимости могут делаться предварительно на станции, а затем сравниваться с результатами измерений по прибытии в лабораторию. Пробы с визуальным различимым загрязнением следует в лаборатории как можно скорее профильтровать.

5.5.2.4 Полевые бланковые пробы

Полевые бланковые пробы это пробы, которые готовятся, обрабатываются и анализируются точно так же, как и обычные пробы, за исключением того, что они не экспонируются и, следовательно, теоретически не должны содержать определяемых веществ. Ежедневные полевые бланковые пробы должны использоваться для проверки возможного загрязнения проб и ошибок в пробоотборе. Значения полевых бланковых проб должны регулярно включаться в отчет для КХЦ. На базе этих значений рассчитывается предел детектирования измерений.

Полевыми бланковыми пробами могут быть неэкспонированные блоки фильтров, поглотительные растворы, бутылки для сбора осадков и т.д., которые без экспонирования возвращаются со станции в лабораторию и там анализируются. Бланковые пробы должны обрабатываться, храниться и анализироваться в обычном графике.

Некоторые системы отбора проб осадков предусматривают повторное использование оборудования, которое ежедневно очищается непосредственно на станции с помощью деионизированной воды. Это может быть весьма вероятным источником ошибок. Для таких систем использование полевых бланковых проб особенно важно. Получение такой пробы состоит в ополаскивании пробоотборного устройства определенным количеством деионизированной воды после того, как проведена процедура ежедневной

* Такая мера может помочь при кратковременной (до суток) транспортировке (*прим. ред. русского перевода*).

очистки пробоотборника. Вода ополаскивания собирается в бутылку для проб, обрабатывается как обычная проба осадков и отсылается для анализа в лабораторию.

Кроме того, рекомендуется исследовать влияние на пробу осадков пыли и газов. Это может быть сделано в дни, когда не было осадков полные сутки, в обычное время смены проб путем ополаскивания коллектора определенным количеством деионизированной воды. Такая полевая бланковая проба обрабатывается, хранится и пересылается как обычная проба осадков.

5.5.2.5 Сравнение различных полевых приборов

В настоящее время на сети ЕМЕП используются различные методы отбора проб воздуха и различные устройства отбора проб дождя и снега. Эффективность и работоспособность различных пробоотборников осадков зависит от типа осадков (дождь, снег и т.п.), скорости ветра, температуры и большого числа других факторов, связанных с конструктивными особенностями пробоотборника.

В отличие от осадкосборников, каждый пробоотборник воздуха отбирает лишь отдельные компоненты измерительной программы ЕМЕП. Это означает, для всей программы должно использоваться несколько пробоотборных устройств.

Вследствие большого разнообразия применяемых пробоотборников для аэрозолей, газов и осадков возникает необходимость их сопоставления со стандартными сравнительными приборами. Это дает возможность оценить уровень различий получаемых результатов, т.е. величину внутри-сетевого отклонения. К настоящему времени выполнены три полномасштабных сравнения пробоотборного оборудования для аэрозолей и газов, что позволило лучше оценить и понять степень различий и их причины. В то же время опыт показал, что в результате таких полномасштабных экспериментов трудно оценить различия количественно из-за возникающих технических проблем и отказов оборудования, а также из-за непродолжительности таких экспериментов.

Для того, чтобы уловить влияние различных метеорологических условий, сравнения должны проводиться в течение продолжительного времени, желательно в течение двух лет. Поскольку в программе ЕМЕП пробы отбираются ежедневно, нужна относительно небольшая (случайная) выборка проб для получения надежной основы для количественных оценок. Для сравнения с национальными пробоотборниками должен быть использован стандартный сравнительный пробоотборник. С результатами такого типа полевых сравнений можно ознакомиться на сайте <http://www.nilu.no/projects/ccc/>.

Возникает еще одна проблема, когда в пределах одной страны используются пробоотборники различных типов. Соответственно, при сравнении каждый тип пробоотборников должен действовать, как было описано выше, в параллель.

Рекомендованные методы расчетов результатов сравнений, основанные на опыте сравнений в Северной Америке, представлены в пункте 5.6.1 (Sirois and Vet, 1994).

5.5.2.6 Прецизионность полевых инструментов и измерительных систем

Для оценки прецизионности данных нужно, чтобы в течение некоторого времени два идентичных пробоотборных устройства действовали параллельно. Как было сказано

выше, рекомендуется, чтобы период параллельной работы был порядка двух лет. Ход расчетов описан в пункте 5.6.2.

5.5.3 Операции в лаборатории

Желательно, чтобы в пределах одной страны все измерения проводились одной лабораторией. Это позволяет избежать дополнительной неопределенности, обусловленной различиями между двумя или более лабораториями.

Для получения данных требуемой точности и прецизионности при проведении обычных лабораторных аналитических процедур требуется соблюдать ряд предосторожностей. Характерные предосторожности для рекомендованных методов анализа были сформулированы в главе 4. В этом разделе они даются в более широком аспекте. При всех обстоятельствах должны использоваться стандартные операционные процедуры.

5.5.3.1 Химические анализы

Калибровки должны проводиться в начале и в конце измерения каждой серии проб (но не более 50 проб) и в конце каждого рабочего дня. Для расчетов концентраций в пределах данной серии проб должны использоваться средние значения для выполненных калибровок.

Для количественного определения прецизионности, точности и предела детектирования лаборатория должна выполнять следующее:

- 5% проб должно делиться пополам, а результаты анализов использоваться для количественного определения аналитической прецизионности (расчет прецизионности представлен в пункте 5.6.2).
- 5% измеряемых проб должны иметь известные и реалистичные концентрации; их измерение должно проводиться в общем потоке измерений; результаты таких измерений используются для контроля правильности работы аналитической системы;
- 5% измеряемых проб должны быть лабораторными бланковыми пробами, используемыми для количественного определения аналитического предела детектирования (метод расчета предела детектирования дан в разделе 5.7).

5.6 Определение точности

Точность химических анализов данной лаборатории может быть оценена на основе внутри-лабораторных проверок с использованием контрольных стандартов и на основе ежегодных меж-лабораторных сравнений, организуемых КХЦ (Hanssen and Skjelmoen, 1995). Однако, оценка точности измерений концентраций в воздухе в принципе невозможна, если понятие «точность» определяется как отклонение от истинной, но в данном случае неизвестной величины концентрации. Даже оценка сравнимости данных представляет сложную проблему, обусловленную пространственным разбросом станций мониторинга с вовлечением большого числа различных методов пробоотбора и различных аналитических процедур. Тем не менее, имеется возможность определить систематическую ошибку (отклонение) относительно стандартной сравнительной

измерительной системы, а также определить прецизионность измерений. Величина отклонения относительно стандартной системы в совокупности с прецизионностью определяют общую неопределенность данных мониторинга. При оценке в пределах всей сети с использованием текущих значений измерения они дают набор данных, поддающихся сравнению.

Основой оценки является параллельный пробоотбор. Данные параллельных измерений обычной пробоотборной системы и стандартной сравнительной системы служат для оценки относительного (или абсолютного) отклонения. Если в параллель работают две идентичные национальные системы, данные дают значение прецизионности.

Пробы должны покрывать все сезоны, и изначально эксперимент желательно планировать на два года для того, чтобы были представлены различные условия измерений. Однако, для оценок результатов нужно анализировать только выборочные пробы, например, одну или две пробы каждую неделю, выбранные случайным образом. Этого достаточно для получения представительной статистической выборки для определения среднегодовой величины. Случайная выборка может сгладить возможную систематическую разницу между рабочими и выходными днями. Это также снизит автокорреляцию, что упрощает статистическую обработку. Величина отклонения и случайные ошибки измерений должны зависеть от ряда факторов. Анализ всей совокупности данных может неизбежно повлечь за собой смешение разнородных выборок. Возможно, что потребуются получение нескольких оценок отклонений и прецизионности, например, отдельно для каждого сезона. Перед началом расчетов весьма полезно отложить значения бланковых проб на диаграмму, что дает возможность визуального анализа. Для данных канадской сети химии осадков был сделан вывод (Sirois and Vet, 1994), что на прецизионность влияют количество осадков, их тип, концентрации компонентов, расположение станций, время года. В таком случае, возможно, потребуется более значительное количество проб, чем было указано выше.

5.6.1 Определение систематической ошибки

Основой оценки систематических ошибок (отклонений) по отношению к сравнительному аналитическому методу или к стандартной сравнительной измерительной системе является параллельный пробоотбор. Здесь уместно еще раз подчеркнуть важность выполнения стандартных операционных процедур, без которых усилия по организации параллельного отбора, естественно, становятся бессмысленными.

В соответствии с данными работы (Sirois and Vet, 1994) общее различие между двумя измерительными системами может быть описано разностью между средними или медианными значениями, вариабельностью разностей, выраженной через индикатор модифицированной абсолютной медианной разности (M.MAD), и коэффициентом вариации (CoV).

Применяется простая модель для результатов измерений:

$$C_i^l = T_i + B_i^l + e_i^l$$

$$C_i^r = T_i + B_i^r + e_i^r$$

Здесь C_i^l и C_i^r являются концентрациями, полученными в i -ой пробе национальной измерительной системой и стандартной сравнительной системой, соответственно. T_i

является значением неизвестной истинной концентрации измеряемого компонента, которое не зависит от применяемой измерительной системы. B_i^l и B_i^r представляют собой возможные отклонения, полученные двумя системами для i -ой пробы. Величины e_i^l и e_i^r являются случайными ошибками, которые определяют значение прецизионности. Предполагается, что случайные ошибки e_i в среднем равны нулю, тогда как средние значения обеих величин B_i в общем случае отличаются от нуля.

Разность между двумя системами для i -ой пробы составляет:

$$C_i^l - C_i^r = (B_i^l - B_i^r) + (e_i^l - e_i^r)$$

и, следовательно, может быть рассчитана средняя разность между систематическими ошибками за год (или за некий гомогенный период, например, за зиму). В предположении усреднения достаточно большого количества проб средние значения случайных ошибок e_i будут стремиться к нулю и может быть оценена усредненная величина разности \bar{D} между систематическими ошибками:

$$\bar{D} = \frac{l}{n} \sum (C_i^l - C_i^r) = \frac{l}{n} \sum (B_i^l - B_i^r) + (0)$$

Часто арифметическое среднее заменяется медианой $C_i^l - C_i^r$, поскольку статистическое распределение данных как правило отклоняется от нормального распределения, а медиана не подвержена влиянию небольшого числа экстремально малых или экстремально больших значений.

Когда $\varepsilon_i^{lr} = C_i^l - C_i^r$, M.MAD и CoV определяются как

$$M.MAD = \frac{l}{0.6756} \text{median} \left(\left| \varepsilon_i^{lr} - \text{median}(\varepsilon_i^{lr}) \right| \right)$$

$$\text{CoV} = \frac{\text{median}(\varepsilon_i^{lr})}{\text{median}(C_i^r)}$$

Расчеты не должны включать те измерения, которые рассматриваются как экстремальные. Такие результаты указывают на наличие проблем в измерениях, которые следует устранить.

Такой эксперимент должен быть повторен для всех стран, участвующих в работе сети и использующих для сравнения такую же стандартную измерительную систему. Если проигнорировать различия в отклонениях между отдельными станциями в пределах одной страны, представляется возможным внесение поправок в среднегодовые (или сезонные) значения.

Необходимо дополнять такие расчеты на базе параллельных измерений построением диаграмм, таких как графики разброса, и использовать дополнительные статистические методы для более углубленного исследования причин возможных различий между системами.

5.6.2 Определение прецизионности

Для тех, кто использует данные, существенно важнее знать прецизионность всей измерительной системы как меру случайных ошибок, нежели прецизионность только лабораторных измерений. Основой оценки прецизионности всей системы является параллельная работа двух пробоотборных комплексов и анализ параллельных проб.

Можно использовать несколько подходов к оценке прецизионности, например, определение описанной выше модифицированной абсолютной медианной разности (M.MAD) (Vet and McNaughton, 1994; Sirois and Vet, 1994). Именно этот подход рекомендуется настоящим Руководством. Данная величина является индикатором разброса данных, который эквивалентен величине стандартного отклонения в случае нормального распределения. При нормальном распределении около 68% всех результатов находятся в пределах одного стандартного отклонения от среднего. Величина M.MAD основана на медиане значений разностей между параллельными измерениями (обычно суточными), которая является нечувствительной к наличию малого количества экстремальных значений.

Уравнения подобны представленным выше. Статистическая модель для измерений описывается как:

$$C_i^1 = T_i + B_i + e_i^1$$

$$C_i^2 = T_i + B_i + e_i^2$$

Здесь i – номер пробы, а C_i^1 – концентрация, определенная одной из систем. Предполагается, что истинное значение T_i и величина отклонения B_i для i -ой пробы идентичны для двух измерительных систем. Случайная ошибка заключена в e_i^1 , средняя величина которой равна нулю. В такой ситуации прецизионность описывается разбросом значений e_i . Предполагая, что распределения значений e_i одинаковы для обеих систем, запишем:

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_i^1 - C_i^2) \text{ или}$$

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_i^1 - e_i^2)$$

Множитель перед скобками означает, что распределение ошибок e_i двух измерительных систем принято идентичным.

$$M.MAD = \frac{1}{0.6745} \text{median} (|e_i - \text{median}(e_i)|)$$

Этот множитель 1/0,6745 делает M.MAD равнозначным стандартному отклонению при нормальном распределении.

Коэффициент вариаций определяется как:

$$\text{CoV} = \frac{\text{M.MAD}}{\text{median}(\bar{C}_i)}$$

где \bar{C} является средней из двух параллельных результатов:

$$\bar{C}_i = \frac{1}{2}(C_i^1 + C_i^2).$$

5.6.3 Пример расчета прецизионности

Приведенный ниже пример представляет собой ряд параллельных измерений ацетона (пропанона), выполненных зимой 1994-95 годов на норвежской станции Birkenes (NO-1). Методы отбора и анализа были описаны в главе по альдегидам и кетонам данного Руководства. Летучие органические вещества отбирались дважды в неделю, обычно по вторникам и четвергам.

Таблицы 5.6.1 и 5.6.2 представляют результаты расчетов прецизионности выраженной через M.MAD и CoV с использованием представленных выше формул. Медианное значение (H) в самой правой колонке таблицы 5.6.2 при делении на 0,6745 дает M.MAD, а значение CoV получается делением M.MAD на медианное значение (\bar{C}) и умножением на 100 для выражения результатов в процентах.

Табл. 5.6.1 Прецизионность измерений ацетона, выраженная через модифицированную медианную абсолютную разность (M.MAD) и через коэффициент вариации (CoV).

M.MAD мкг/м ³	CoV (%)
0,042	4,5

Изменчивость во времени двух параллельных измерений представлена на рис. 5.6.1, а на рис. 5.6.2 показан разброс результатов. В целом согласованность результатов весьма высокая. Исключением является пара под номером 10, где одна из систем дала ошибочный результат.

5.7 Расчет предела детектирования

В литературе встречается множество определений термина «предел детектирования». В предшествующей версии данного Руководства определение было основано на работах (Currie, 1968; Wilson, 1973; Kirchmer, 1983). Использование единого определения предела детектирования в рамках ЕМЕП представляется важным, поскольку облегчает интерпретацию данных и упрощает документацию. К настоящему времени в результате ряда дискуссий и желательности гармонизации с ГСА ВМО такой единый подход был найден. Представленный ниже метод оценки предела детектирования, как и метод Currie (1968), основан на представлении о нормальном распределении данных. Отличие состоит в использовании различных численных коэффициентов, умножаемых на

величину стандартного отклонения. По сравнению с методом, принятым в данном Руководстве, метод Сиггье (1968) дает значение предела детектирования на 50% выше.

Табл. 5.6.2. Пример расчета прецизионности. Две самые левые колонки содержат данные о 8-часовых средних концентрациях ацетона для двух параллельных измерений S1 и S2.

S1	S2	Среднее (S1+S2)/2		Разность D=S1-S2	$E = D / \sqrt{2}$	F =	G = E - F	H = G	
1.57	2.49	2.030	Медиана (C) = 0.9300	-0.92	-0.6505	Медиана (E) = -0.0212	-0.6293	0.6293	Медиана (H) = 0.0283
1.37	1.42	1.395		-0.05	-0.0354		-0.0141	0.0141	
2.27	2.41	2.340		-0.14	-0.0990		-0.0778	0.0778	
2.16	2.23	2.195		-0.07	-0.0495		-0.0283	0.0283	
1.48	1.52	1.500		-0.04	-0.0283		-0.0071	0.0071	
4.09	4.22	4.155		-0.13	-0.0919		-0.0707	0.0707	
0.93	0.89	0.910		0.04	0.0283		0.0495	0.0495	
1.21	1.24	1.225		-0.03	-0.0212		0.0000	0.0000	
1.41	1.45	1.430		-0.04	-0.0283		-0.0071	0.0071	
3.54	2.46	3.000		1.08	0.7637		0.7849	0.7849	
1.80	1.94	1.870		-0.14	-0.0990		-0.0778	0.0778	
2.31	2.21	2.260		0.10	0.0707		0.0919	0.0919	
1.39	1.42	1.405		-0.03	-0.0212		0.0000	0.0000	
1.36	1.45	1.405		-0.09	-0.0636		-0.0424	0.0424	
0.81	0.90	0.855		-0.09	-0.0636		-0.0424	0.0424	
0.93	0.97	0.950		-0.04	-0.0283		-0.0071	0.0071	
0.69	0.76	0.725		-0.07	-0.0495		-0.0283	0.0283	
0.78	0.84	0.810		-0.06	-0.0424		-0.0212	0.0212	
0.57	0.56	0.565		0.01	0.0071		0.0283	0.0283	
0.78	0.83	0.805		-0.05	-0.0354		-0.0141	0.0141	
0.86	0.96	0.910		-0.10	-0.0707		-0.0495	0.0495	
0.63	0.74	0.685		-0.11	-0.0778		-0.0566	0.0566	
0.66	0.63	0.645		0.03	0.0212		0.0424	0.0424	
0.56	0.56	0.560		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.60	0.65	0.625		-0.05	-0.0354		-0.0141	0.0141	
1.01	1.00	1.005		0.01	0.0071		0.0283	0.0283	
0.54	0.55	0.545		-0.01	-0.0071		0.0141	0.0141	
0.63	0.63	0.630		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.75	0.73	0.740		0.02	0.0141		0.0354	0.0354	
1.00	0.95	0.975		0.05	0.0354		0.0566	0.0566	
0.55	0.51	0.530		0.04	0.0283		0.0495	0.0495	
0.41	0.44	0.425		-0.03	-0.0212		0.0000	0.0000	
0.42	0.44	0.430		-0.02	-0.0141		0.0071	0.0071	
0.62	0.62	0.620		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.87	0.93	0.900		-0.06	-0.0424		-0.0212	0.0212	
0.95	0.95	0.950		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
1.14	0.94	1.040		0.20	0.1414		0.1626	0.1626	
1.53	1.54	1.535		-0.01	-0.0071		0.0141	0.0141	

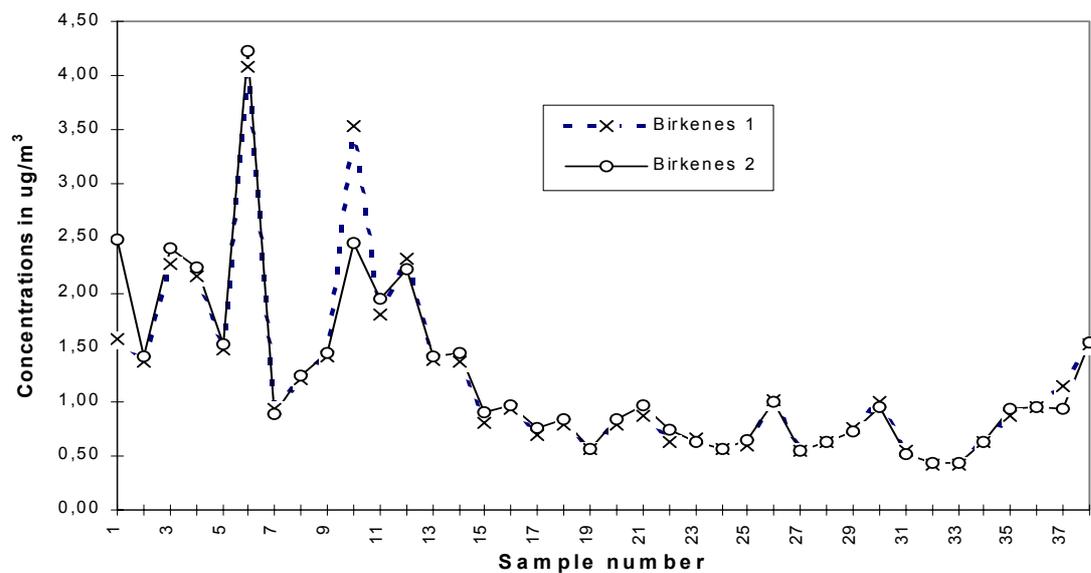


Рис. 5.6.1. Временной ход концентраций ацетона в течение зимы 1994-95 гг. на станции Birkenes (NO 1), измеренных двумя параллельными системами.

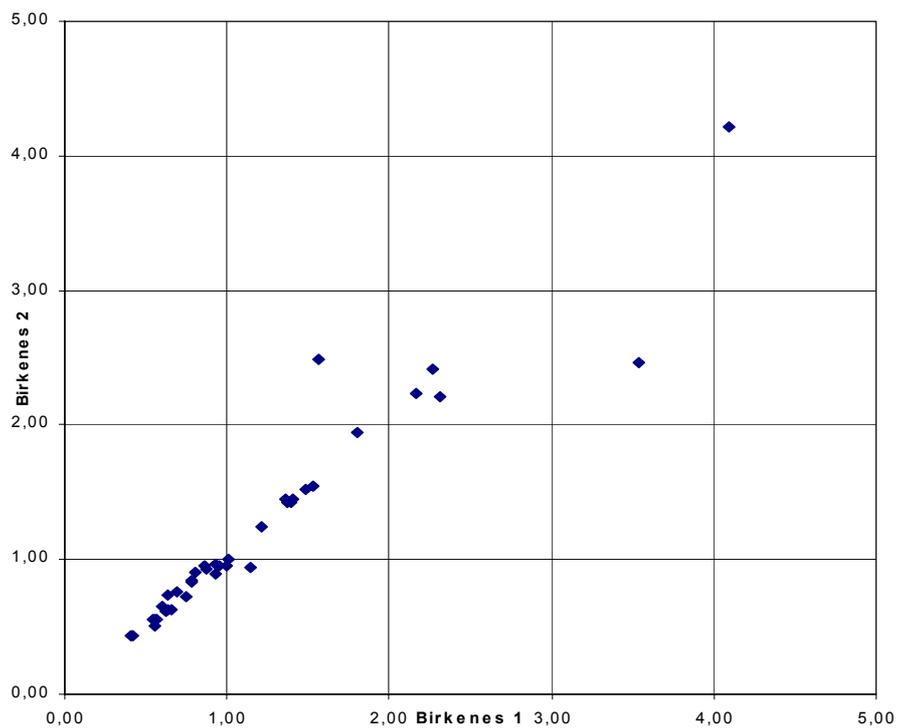


Рис. 5.6.2. Разброс значений двух параллельных измерений концентраций ацетона на станции Birkenes (NO 1) в течение зимы 1994-95 гг. ($\mu\text{кг}/\text{м}^3$).

Для того, чтобы привести величину предела детектирования в соответствии со всем измерительным процессом, метод его расчета основан на значениях полевых бланковых проб.

Следует подчеркнуть, что когда концентрации становятся меньше предела детектирования, рассчитанные значения концентраций должны быть, тем не менее, представлены в отчете, вместо указания того, что они «ниже предела детектирования». Пользователь должен иметь возможность принимать или не принимать такие данные в расчет, будучи осведомленным в их условности.

5.7.1 Основные предположения

Предполагается, что представленные в отчетах ЕМЕП данные являются разностью между измеренными значениями для экспонированной пробы и для полевой бланковой пробы. Полевые бланковые пробы это пробы, которые готовятся, обрабатываются, транспортируются и анализируются точно так же, как и обычные пробы, за исключением того, что они не экспонируются и, следовательно, теоретически не должны содержать определяемых веществ.

Для корректирования результатов измерений бланковые значения должны быть усреднены. Следует оценить возможные сезонные вариации бланковых проб. Если такие сезонные вариации обнаруживаются, бланковые пробы должны усредняться по сезонам или за полгода. Можно вместо среднеарифметических использовать медианные значения для коррекции результатов измерений.

Непредвиденно высокие значения бланковых проб указывают на наличие проблем с измерениями. Подобные проблемы должны быть идентифицированы и устранены. Такие аномальные бланковые значения не используются для коррекции и для расчета пределов детектирования. Измерения, которые по времени связаны с аномальными бланковыми значениями, должны быть помечены флагами как менее точные, чем обычно. Альтернативой полному удалению аномальных данных (выбросов) может служить процедура «винзоризации» (см. подпункт 5.7.2.3).

Предполагается, что распределение бланковых значений не отличается в значительной степени от нормального распределения.

5.7.2 Статистический подход

5.7.2.1 Распределение данных

Хорошо известно, что величины, характеризующие загрязнение атмосферы, имеют асимметричное распределение, более близкое к лог-нормальному, нежели к нормальному. Выше предполагалось, что данные аппроксимируются нормальным распределением. При рассмотрении вопроса о пределе детектирования это обычное допущение, и достаточно простые статистические методы, основанные на нормальном распределении, дают вполне разумные результаты, даже если распределение, строго говоря, не является нормальным.

Представленный на рис. 5.7.1 пример базируется на измерениях полевых бланковых проб на импрегнированных фильтрах для диоксида серы, полученных в 1994 году с норвежской станции Birkenes. Распределение выглядит бимодальным из-за большого количества значений в области низких концентраций на уровне и ниже предела детектирования для использованного аналитического метода (ионная хроматография). Однако, тестирование по критерию Холмогорова-Смирнова показало, что выборка может быть описана нормальным распределением. Это лишь иллюстрирует тот факт, что предположение о нормальном распределении бланковых значений не лишено основания, хотя, строго говоря, не соответствует действительности.

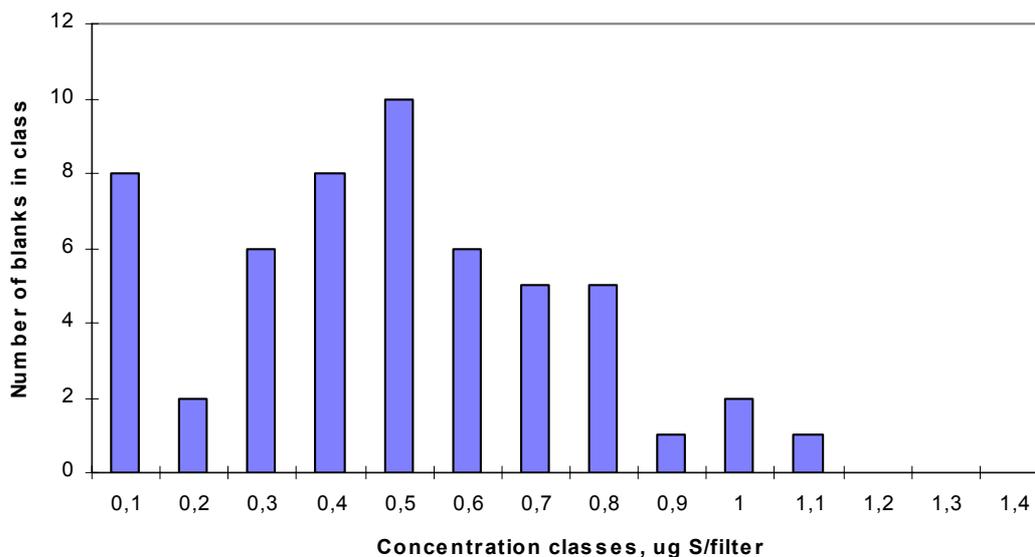


Рис. 5.7.1. Частотное распределение данных полевых бланковых проб для SO_2 на станции Birkenes в 1994 г. (мкг серы на фильтр, пропитанный KOH). По шкале ординат – количество бланковых проб данного класса, а по шкале абсцисс – диапазон концентраций для классов (мкг S/фильтр).

5.7.2.2 Предел детектирования

Предел детектирования принимается равным утроенному стандартному отклонению результатов измерений бланковых проб. Вероятность того, что бланковая проба даст такую величину, составляет менее 0,5%. Предел детектирования может быть рассчитан как:

$$L_d = 3.0 \cdot S_b$$

где величина стандартного отклонения определяется следующим образом:

$$s_b = \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2 \right)^{1/2}$$

Здесь N - количество полевых бланковых проб, C_i – концентрация соответствующего вещества в i -ой бланковой пробе, а \bar{C} - среднее значение для всех бланковых проб после удаления экстремальных значений (выбросов):

$$\bar{C} = \frac{I}{N} \cdot \sum_{i=1}^N C_i$$

5.7.2.3 Процедура «винзоризации»

Для «винзоризации» экстремальных значений (выбросов) может использоваться следующая процедура (Gilbert, 1987). Выбросы могут быть обнаружены скорее за счет накопленного опыта работы по обработке рядов данных, чем за счет статистических процедур.

Рассмотрим в качестве примера наличие в ряде данных двух экстремально высоких значений.

- Заменяем два самых экстремально больших значения в ряду данных предшествующим им более низким значением;
- Заменяем два самых низких значения последующим за ними более высоким значением.
- Рассчитываем величину среднего и стандартного отклонения для вновь полученного ряда данных в соответствии с 5.7.2.2;
- Рассчитываем «винзоризированное» стандартное отклонение;
- Применяем «винзоризированное» стандартное отклонение для расчета L_d в 5.7.2.2.

«Винзоризированное» стандартное отклонение (S_w) рассчитывается как:

$$S_w = \frac{S_b (n-1)}{v-1}$$

где n – количество бланковых проб, S_b – стандартное отклонение для вновь полученного ряда данных после описанных выше замен, v – количество не замененных данных во всем ряду данных ($v = n - 2k$, где k – количество выбросов, в данном примере $k=2$).

5.7.3 Пример расчета для проб воздуха

Рис. 5.7.1 представляет результаты полевых бланковых проб для диоксида серы, полученных в 1994 году на норвежской станции Birkenes (NO1). Бланковое содержание серы в фильтре лежит на уровне мкг на фильтр, типичный объем прокачиваемого воздуха составляет 24 м^3 (обычная величина для пробоотборников на норвежских станциях). Блоки фильтров направлялись на станцию еженедельно, возвращались и анализировались через неделю. Рисунок дает представление о вариабельности бланковых значений содержания серы. Расчеты рекомендуется проводить отдельно для каждого квартала.

Результаты обсчета данных, представленных на рис. 5.7.2, даны в табл. 5.7.1. В расчетах принята величина ежедневной прокачки воздуха 24 м^3 .

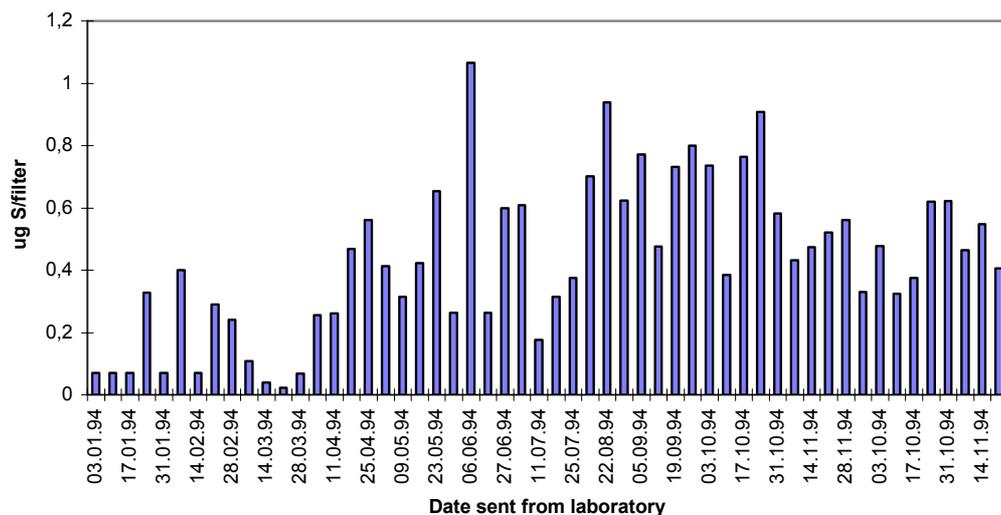


Рис. 5.7.2. Полевые бланковые пробы для SO₂ на станции Birkenes в 1994 г. По оси ординат количество серы (мкг) в фильтре, по оси абсцисс – дата отправки из лаборатории.

Табл. 5.7.1. Результаты бланковых проб и пределы детектирования для SO₂ на станции Birkenes в 1994 г.

	Январь - март		Апрель - июнь		Июль - сентябрь		Октябрь - декабрь	
	мкг/фильтр	мкг/м ³	мкг/фильтр	мкг/м ³	мкг/фильтр	мкг/м ³	мкг/фильтр	мкг/м ³
\bar{C}	0,149	<0,01	0,418	0,02	0,574	0,02	0,544	0,02
S _b	0,129	<0,01	0,258	0,01	0,222	0,01	0,166	<0,01
M	0,071	<0,01	0,364	0,02	0,609	0,03	0,521	0,02
L _D	–	0,02	–	0,03	–	0,03	–	0,02

5.8 Стажировка персонала

КХЦ в сотрудничестве с другими организациями организует стажировки национальных экспертов.

5.8.1 Стажировка персонала станций мониторинга

Обучение и детальное инструктирование чрезвычайно важно для получения качественных данных. Вновь принятые операторы должны пройти обучение непосредственно у специалиста, отвечающего за работу станции. Стажировка и инструктирование должны проводиться в условиях реально действующей станции. При необходимости, может быть организован общий предварительный инструктаж в лаборатории. Уровень ответственности оператора станции должен соответствовать ее/его технической квалификации. Возможно, что обслуживание сложных пробоотборных систем потребует специального обучения.

5.8.2 Стажировка персонала лаборатории

Персонал лаборатории должен быть надлежащим образом обучен обращению с пробами и аналитической работе до начала рутинных анализов. Перед назначением работника на самостоятельное выполнение операций с новыми приборами или методами, она/он должна/должен поработать с разделенными надвое пробами и продемонстрировать, что все требования к точности выполнения анализов выполняются.

5.9 Ссылки

- CEN (1989) General criteria for the operation of testing laboratories. Brussels (EN 45001).
- EMEP (1995) The status of monitoring within EMEP: Quality of measurements and data completeness. Monitoring strategy. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Note 3/95).
- EURACHEM/WELAC Chemistry Working Group Secretariat (1993) Accreditation for chemical laboratories. Guidance on the interpretation of the EN 45000 series of standards and ISO/IEC Guide 25. Teddington, United Kingdom (WELAC WGD 2/EURACHEM GD 1).
- Gilbert, R.O. (1987) Statistical methods for environmental pollution monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.
- Hjellbrekke, A.G., Lövblad, G., Sjöberg, K., Schaug, J. and Skjelmoen, J.E. (1995) Data Report 1993. Part 1: Annual summaries. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 7/95).
- ISO (1990) General requirements for the competence of calibration and testing laboratories. Geneva (ISO/IEC Guide 25).
- ISO (1994) Quality management and quality assurance standards. Part 1: Guidelines for selection and use. Geneva (ISO 9000-1).
- ISO (1994) Quality management and quality assurance vocabulary. Geneva (ISO 8402).
- ISO (1994) Quality management and quality system elements. Part 1: Guidelines. Geneva (ISO 9004-1).
- ISO (1991) Quality management and quality system elements - Part 2: Guidelines for services. Geneva (ISO 9004-2).
- ISO (1993) Quality management and quality system elements - Part 4: Guidelines for quality improvement. Geneva (ISO 9004-4).
- Hanssen, J.E. and Skjelmoen, J.E. (1995) The fourteenth intercomparison of analytical methods within EMEP. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 3/95).
- Schaug, J. (1988) Quality assurance plan for EMEP. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/88).

- Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) Estimation of the precision of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN). In: *EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/94). pp. 67-85.
- Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) The comparability of precipitation chemistry measurements between the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN) and three other North American networks. In: *EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/94). pp. 88-114.
- Vet, R.J. and McNaughton, D. (1994) The precision, comparability and uncertainty of air and precipitation chemistry measurements made during the Canada-United States Eulerian Model Evaluation Field Study (EMEFS). In: *EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993*. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/94). pp. 115-134.
- WMO (1992) Report of the WMO meeting of experts on the quality assurance plan for the Global Atmosphere Watch. Garmisch-Partenkirchen, Germany, 26–30 March 1992. Geneva (WMO/GAW No. 80).
- WMO (1994) Report of the workshop on precipitation chemistry laboratory techniques. Hradec Kralove, Czech Republic, 18–21 October 1994. Edited by V. Mohnen, J. Santroch and R. Vet. Geneva (WMO/GAW No. 102).

6. Обработка данных и отчетность

6.1 Проверка данных

Проверка данных и подтверждение их приемлемости базируется на следующем:

- Накопленный опыт работы с данными,
- Соотношения уровней химических компонентов в пробах воздуха и осадков,
- Наличие представления о пространственных вариациях,
- Знание вариаций во времени,
- Сравнение данных измерений с теоретическими и модельными оценками.

Для получения предварительных статистических представлений, включая перцентили, средние значения, стандартные отклонения, возможно использование старых рядов данных. Зачастую желательно иметь представление данных в логарифмической шкале. Подобные агрегированные статистические параметры для старых рядов данных могут быть полезны при оценке достоверности новых данных, особенно при использовании контрольных диаграмм.

Следует использовать в анализе данных соотношения между различными химическими компонентами. Это включает в себя представления о ионном балансе, соотношения между компонентами морской соли и различных минералов, состав пыли различных источников и т.д. Для выявления проблем с измерениями может быть полезным сравнение с измерениями на соседних станциях, а также построение графиков временных рядов среднемесячных значений за 4-5 лет для каждого измеряемого компонента. Измеренные значения электропроводности должны постоянно сравниваться с теоретическими оценками.

При значениях pH более 6 в пробе будут присутствовать слабые кислоты, которые обычно не измеряются. Это часто возникающая проблема при измерении проб осадков на многих станциях ЕМЕП. В этом случае пока не будут измерены недостающие анионы (например, титрованием), проверка ионного баланса и сравнение электропроводности будут бессмысленными. Кроме того, следует отметить, что удельная проводимость ионов водорода значительно выше, чем других ионов. Таким образом, проверка электропроводности кислых проб становится проверкой правильности определения pH.

6.1.1 Статистические тесты

Статистические тесты позволяют сравнить новые измерения с уже существующей базой данных. Тесты проводятся для выявления возможных выбросов и результатов, которые могут быть ошибочными. Они могут быть основаны на предположениях о характере распределения, например, лог-нормального, или могут базироваться на сравнении с частотными кумулятивными распределениями.

Обычно полезным бывает сравнивать данные по газообразным, аэрозольным и компонентам осадков при использовании лог-нормального распределения каждого компонента. В таких сравнениях данные лучше рассматривать по сезонам или отдельно для холодного и теплого полугодиям. Данные, выпадающие за пределы утроенного или учетверенного значения стандартного отклонения, должны проверяться индивидуально

с учетом поведения других компонентов, значений концентраций в предшествующие и последующие дни и данных соседних станций.

Распределения различных типов данных могут отличаться от теоретического лог-нормального. Особенно ярко такие отклонения могут быть выражены в области низких концентраций, где все значения ниже предела детектирования и образуют группу одинаковых малых величин. Поскольку такие тесты призваны выявить те измерения, которые нужно рассмотреть более тщательно, обнаруженные ими незначительные отклонения от теоретической функции распределения вполне допустимы.

Одним из путей проверки того, что данный набор данных действительно соответствует функции теоретического распределения, является использование критерия Холмогорова-Смирнова (Siegel, 1956). Полезно также ознакомиться с другими учебниками по статистике, например (Gilbert, 1987 и Conover, 1980).

6.1.2 Ионный баланс

Программа ЕМЕП по химии осадков включает в себя все главные компоненты осадков. Следовательно, разность сумм концентраций положительно и отрицательно заряженных ионов, выраженных в микроэквивалентах на литр, должна равняться нулю. Другими словами, отношение сумм концентраций катионов и анионов (в мк-экв/л) должно равняться единице.

Для атмосферных осадков вклад малых составляющих, таких как фосфаты, органические кислоты, не включаемых в расчет баланса, обычно пренебрежимо мал. При равновесии между диоксидом углерода в воздухе и угольной кислотой в осадках вклад бикарбонат-иона в диапазоне рН менее 5 пренебрежимо мал и составит лишь 5 мк-экв/л при рН=6. Столь же пренебрежимо мал вклад карбонат-иона при рН менее 8.

Опыт показывает, что при рН выше 6 измеряемые анионы присутствуют в явном избытке, чему трудно бывает найти объяснение. Избыток может иметь место даже тогда, когда добавляются расчетные значения концентрации бикарбоната, вычисленные исходя из простых условий равновесия.

В начальный период деятельности ЕМЕП определение слабых и сильных кислот титрованием было обязательной частью программы наблюдений. Результаты таких измерений обнаружили для некоторых станций значительную разницу между измеренной концентрацией слабых кислот и концентрацией бикарбонат-иона, рассчитанной по значению рН в предположении равновесия. Возможно, что при некоторых обстоятельствах пробы осадков перенасыщены диоксидом углерода и могут, следовательно, содержать более высокие концентрации бикарбонатов, чем дает теория. Это означает необходимость выполнения измерений слабых кислот титрованием на постоянной основе для тех станций, где значения рН часто превышают 6. Только это даст возможность контролировать качество данных по осадкам.

При хранении в пробах могут идти процессы растворения пыли, органического вещества и т.д. При неправильных условиях хранения могут также идти биологические процессы. На такие явления может указывать отклонение ионной суммы от нуля.

Проверка ионного баланса должна выполняться как можно скорее, когда еще имеется возможность повторить анализ. Целевые характеристики качества данных (раздел 5.2) предполагают точность лабораторных анализов главных компонентов проб осадков на

уровне 10-15%. На основе данных по разности и по сумме концентраций катионов и анионов может быть дана рекомендация, чтобы отношение разности ионной концентрации к сумме ионов не выходило за пределы 10-15% (за исключением проб, в которых сумма катионов и анионов составляет менее 50 мк-экв/л). Тест на соблюдение ионного баланса столь же важен и для химических анализов проб аэрозоля (если все главные ионы измеряются).

6.1.3 Электропроводность

Должно проводиться сравнение измеренной электропроводности проб осадков со значением электропроводности, вычисленным на основе данных о концентрациях главных ионов и из удельной проводимости. Измерения электропроводности должны выполняться при 25°C. Правильное измерение электропроводности выявит, действительно ли сумма ионных концентраций слишком большая или слишком маленькая. В сочетании с расчетом ионного баланса и с другой информацией, например, соотношениями между компонентами морской соли на приморских станциях, тест на электропроводность позволит идентифицировать ограниченное число компонентов, которые могут быть измерены с ошибкой.

Следует однако заметить, что при низких значениях рН ($\text{pH} < 4.0$) электропроводность раствора определяется в основном ионами водорода. В такой ситуации сложно обнаружить ошибки в определении других ионов.

Поскольку данный тест, как и тест на ионный баланс, основан на знании концентрации ионов, ему присущи те же ограничения, что и описанные выше при $\text{pH} > 6$.

6.1.4 Расчет ионного баланса и электропроводности

Определение символов

(A) Концентрация элемента A в мг/л. Первичный параметр для осадков, представленный в базе данных.

[A] Концентрация элемента A в мк-экв/л. Используется в расчетах ионной суммы и электропроводности.

E_A Эквивалентный вес для ионной формы элемента A в мг/л.

F_A Удельная ионная проводимость для ионной формы A в S/см (S – Сименс). Удельная проводимость F_A выражается как электропроводность раствора с концентрацией иона A, равной одному эквиваленту на литр.

Переводные коэффициенты концентраций

Для перевода из (A) в [A] используется следующая формула:

$$[A] = \frac{(A) \cdot 1000}{E_A} \quad (1)$$

Эквивалентный вес E_A для различных ионов представлен в табл. 6.1.1.

Табл. 6.1.1. Эквивалентные веса (E_A) и удельные ионные проводимости (E_A и F_A) бесконечно разбавленного раствора при 25°C для различных составляющих (WMO-GAW Report 85, CRC, 1985–1986).

Компонент	E_A	F_A
SO_4^{2-} -S	16,0	80,0
SO_4^{2-} -S (корр) (a)	–	–
H^+ (b)	–	349,7
NH_4^+ -N	14,0	73,5
NO_3^- -N	14,0	71,4
Na^+	23,0	50,1
Mg^{2+}	12,2	53,0
Cl^-	35,5	76,3
Ca^{2+}	20,0	59,5
pH (c)	–	349,7
K^+	39,1	73,5
HCO_3^- (d)	–	44,5

- a) Сульфаты, скорректированные на вклад морской соли, не используются при расчетах ионных сумм и электропроводности.
- b) В отчете выражается в мк-экв/л, а не в мг/л как другие компоненты осадков. Соответственно, переводной коэффициент E_A не дается.
- c) Значение pH напрямую не может быть использовано в расчетах электропроводности. Сначала нужно вычислить $[H^+]$ из pH. Затем это значение вместе с F_A для pH используется в расчетах электропроводности.
- d) Бикарбонат-ион (HCO_3^-) не является первичным параметром базы данных. Он также выводится из величины pH для расчетов удельной проводимости.

Из таблицы следует, что ион водорода является явным исключением. В базу данных он заносится в размерности мк-экв/л. Для этого компонента формула (1) никогда не применяется.

Сумма положительно заряженных ионов

Используется формула:

$$ISP = [H^+] + [NH_4^+-N] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] + [K^+] \quad (2)$$

Если величина H^+ измеряется титрованием и она отрицательна, в расчетах она принимается равной нулю (см. ниже текст по слабым кислотам).

Если H^+ не измеряется, а определяется pH (при $pH > 0$), значение $[H^+]$ заменяется на расчетное:

$$[H^+_{\text{comp.}}] = 10^{(6,0-pH)} \quad (3)$$

Оставшиеся члены формулы (2) рассчитываются согласно формуле (1), если только соответствующие вещества измеряются. В противном случае они принимаются равными нулю.

Слабые кислоты

Если концентрация $[H^+]$, определенная титрованием, имеет отрицательное значение, это больше не отражает концентрацию в осадках сильных кислот. Вместо этого такая величина отражает сумму концентраций различных слабых кислот, включая бикарбонат-ион HCO_3^- . При возникновении такого условия перед определением суммы ионов выполняются две операции:

$$[\text{Слабые кислоты}] = -[H^+] \quad (4)$$

$$[H^+] = 0 \quad (5)$$

Сумма отрицательно заряженных ионов

Расчет ведется по основной формуле:

$$ISN = [\text{Слабые кислоты}] \text{ или } [HCO_3^-] + [SO_4^{2-}-S] + [NO_3^- - N] + [Cl^-] \quad (6)$$

В этом выражении член $[\text{Слабые кислоты}]$ определяется по формуле (4).

Если величина $[\text{Слабые кислоты}]$ не измеряется, в расчетах используется $[HCO_3^-]$ (при $pH > 5,0$).

$$[H^+_{\text{comp.}}] = 10^{(6,0-pH)} \mu\text{e/l} \quad (3)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{5,1}{[H^+_{\text{comp.}}]} \mu\text{e/l} \text{ (Topol et al., 1985)} \quad (7)$$

Остальные члены формулы (6) рассчитываются по формуле (1) (если только соответствующие компоненты измеряются).

Электропроводность

Используется следующая основная формула:

$$\text{Cond} = 10^{-3} \cdot \sum_A [A] \cdot F_A \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \quad (10)$$

Значение $[A]$ как и ранее рассчитывается по формуле (1).

6.1.5 Использование графиков в режиме текущего времени при проверке данных

Компьютерная техника облегчает использование графических подходов к контролю качества данных за счет их визуализации. Хотя представляется желательным обнаружение ошибок на самых ранних стадиях, построение графиков среднемесячных значений концентраций в течение трех-четырёх лет давало возможность выявить

ошибки в данных ЕМЕП. Выполнение такой операции настоятельно рекомендуется как дополнительный тест на качество данных. Такой же рутинной операцией должно быть построение графиков среднесуточных концентраций и количества осадков. Графики должны сравниваться с данными за прежние годы, усредненными за полугодия, за сезоны и даже за месяцы. На основе длинных рядов данных за многие годы (в настоящее время ЕМЕП владеет большим количеством таких наборов) вычисляются 5- и 95-перцентили. Данные, выпадающие за эти пределы, должны проверяться более тщательно.

6.1.6 Другие методы проверки данных

Следует использовать известные соотношения между компонентами, например, компонентами морской соли.

6.2 Исключение данных из рассмотрения

Нельзя отбрасывать данные автоматически лишь на основании использования компьютерных программ. Перед принятием такого решения должна проводиться тщательная ручная проверка.

Целью ЕМЕП является обеспечение информацией о загрязнении атмосферы от удаленных антропогенных источников, от природной эмиссии и от источников в пределах данного региона (если только это соответствует критериям выбора месторасположения станции мониторинга).

Данные, несущие другой тип информации, например, о загрязненных пробах или о неправильном обращении с пробами, должны приниматься в базу данных лишь в том случае, если есть уверенность, что загрязнением пробы можно пренебречь. Тем не менее, такие данные должны быть помечены флажками.

6.3 Классификация проб осадков

План по обеспечению качества данных (ЕМЕП/ССС Report 1/88) и настоящее Руководство дают классификацию проб атмосферных осадков, основанную на проверке ионного баланса и сравнениях измеренной и рассчитанной электропроводности. Имея ввиду целевые характеристики качества данных, представляется разумным базировать классификацию на критериях, представленных в разделе 5.2. Классификации, представленные в двух предыдущих версиях Руководства, использовать больше не следует, а новая классификация будет дана в следующей версии.

6.4 Флажки, характеризующие качество данных

Ранее было использовано несколько флажков, дающих информацию о качестве данных, хранимых в базе данных. Значение этих флажков в настоящее время пересматривается. Новая система флажков содержит старые обозначения и, при необходимости, может быть расширена.

Некоторые из станций ЕМЕП расположены в прибрежных районах и время от времени подвержены существенному влиянию частиц морской соли. Естественно, что это сказывается на содержании некоторых компонентов в пробах осадков. Такие пробы должны быть помечены в базе данных соответствующим флажком. Особенно значительную неопределенность будет иметь значение «избыточных сульфатов» в осадках, поскольку оно представляет разность двух больших величин, что должно быть помечено флажком.

Лицо, отвечающее в каждой стране за представление данных, называется «поставщиком данных» или DO. Это лицо будет иметь доступ к компьютеру NILU и будет должно предпринимать меры осторожности при передаче данных в центральную базу данных КХЦ.

Флажки отсортированы в соответствии с их степенью критичности. Флажки с номерами выше 250 указывают на исключение данного значения как признанного недействительным или имеющим низкое качество.

Флажки с номерами менее 250 указывают на приемлемость значения, даже если это значение не прошло тестов на подтверждение качества. Например, значение может быть экстремально высоким, но было признано в результате проверки корректным.

Флажок 100 указывает, что значение приемлемо, даже если использованы флажки исключения в диапазоне 250-999. В этом случае флажок 100 должен предшествовать другим флажкам. Во всех других случаях, если используется более двух флажков, флажки с более жесткими критериями качества должны ставиться первыми.

Все флажки группируются по двум категориям: V (приемлемое изменение) или I (неприемлемое измерение).

6.4.1 Группа 9: отсутствие измерения

Когда результат измерения отсутствует, и нет никакой дополнительной информации, мы не можем приписать измерению какого-либо численного значения. Значение измерения должно быть в этом случае заменено флажком отсутствия данных. Все флажки этой группы означают невозможную потерю с невозможностью замены расчетным значением или оценкой. В этой ситуации DO использует один из следующих флажков (в дополнение к флажку потери значения в файле):

Флажок	Индекс	Категория	Описание
999	MMU	I	Измерение пропущено по неизвестной причине
990	MSN	I	Осадки не измерялись из-за снегопада. Необходим для старых (исторических) данных, не используется для новых данных
980	MZS	I	Пропуск из-за калибровки или проверки монитора

6.4.2 Группа 8: нет определения

В некоторых случаях измерение может быть не выполнено, поскольку параметр, подлежащий измерению, не мог быть определен. Как отмечалось выше, концентрация вещества в осадках не определяется, когда количество осадков равно нулю. В этой

ситуации измерение не пропущено, и доступность данных из-за этого не уменьшилась. При отсутствии определения нет возможности рассчитать или оценить значение. Должны быть использованы следующие флажки.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
899	UUS	I	Измерение отсутствует по неопределенной причине
890	UNP	I	Концентрация в осадках не определена из-за отсутствия осадков

6.4.3 Группа 7: значение неизвестно

Эта группа флажков ставится в случае, если точное численное значение неизвестно, но имеется существенная дополнительная информация. Такая ситуация имеет место, когда измеренная величина лежит ниже предела детектирования инструмента или метода, или оно признано обладающим более низким качеством, чем обычно.

Для многих, кто использует данные, важно знать, что данная величина мала, даже если конкретное численное значение недоступно. Некоторые потребители информации могут использовать некое заменяющее значение. Выбор такого заменяющего значения может быть основан на величине предела детектирования (если он представлен в отчете) или на любых других оценках. Статистики разработали методы для использования функции распределения всех представленных значений для оценки средних значений тех измерений, которые находятся ниже предела детектирования.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
799	MUE	I	Измерение пропущено (причины неизвестны), значение представлено оценочной величиной
784	LPE	I	Малое количество осадков, концентрация оценена
783	LPU	I	Малое количество осадков, концентрация неизвестна
781	BDL	V	Значение ниже предела детектирования, значение заменено пределом детектирования
780	BDE	V	Значение ниже предела детектирования, значение заменено оценкой
771	ARL	V	Значение выходит за верхний предел определения, значение заменено величиной верхнего предела определения
770	ARE	V	Значение выходит за верхний предел определения, значение заменено оценкой
750	ALK	I	Свободный ион водорода в пробе щелочного характера не измерялся
701	LAU	I	Менее точное, чем обычно, значение по неизвестным причинам (используется только для старых данных, для новых данных см. группы 600 и 500)

6.4.4 Группа 6: механические проблемы

Эта группа флажков используется в тех случаях, когда значение измерения является менее точным, чем обычно, из-за сложных погодных условий или из-за сбоев аппаратуры. Измеренное значение представляется, но должно быть исключено из использования, когда требуется строгий контроль качества.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
699	LMU	I	Механическая проблема, причина не известна
679	LUM	V	Точно не установленные метеорологические условия
678	LHU	V	Ураган
677	LAI	I	Покрытие входного отверстия льдом или инеем
659	LSA	I	Точно не установленная аномалия пробоотбора
658	LSV	I	Слишком малый объем воздуха
657	LPO	V	Приемная емкость осадкосборника переполнена. Ливень (шквал)
656	LWB	V	Поломка ВО-осадкосборника, отбор произведен в постоянно открытый осадкосборник
655	LMI	V	Две пробы смешаны вместе из-за запоздалого обслуживания. Оценочное значение получено как среднее.
654	LLS	V	Период пробоотбора длиннее обычного, представлена наблюдаемая величина
653	LSH	V	Период пробоотбора короче обычного, представлена наблюдаемая величина
649	LTP	V	Временное отключение электричества повлияло на работу пробоотборных устройств

6.4.5 Группа 5: химические проблемы

Эта группа флажков используется, когда измеренное значение имеет меньшую чем обычно точность из-за проблем с химическим загрязнением пробы. Измеренное значение представляется, но должно быть исключено из использования, когда требуется строгий контроль качества.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
599	LUC	I	Точно не установленное загрязнение или локальное влияние
593	LNC	I	Промышленное загрязнение
591	LAC	I	Сельскохозяйственное загрязнение
578	LSS	I	Большой вклад морской соли (отношение морских и избыточных сульфатов больше 2. Используется только для старых данных, для новых см. 451/450)
568	LSC	I	Ошибка в кальции из-за загрязнения песком
567	LIC	I	Ошибка в pH, NH ₄ ⁺ , K ⁺ из-за попадания насекомых
566	LBC	I	Ошибка в pH, NH ₄ ⁺ , K ⁺ из-за наличия птичьего помета
565	LPC	I	Ошибка в K ⁺ из-за попадания пыльцы и/или листьев
558	SCV	V	Загрязнение песком, но проба признана достоверной
557	LIV	V	Загрязнение насекомыми, но проба признана достоверной
556	LBV	V	Загрязнение пометом, но проба признана достоверной
555	LPV	V	Загрязнение пыльцой и/или листьями, но проба признана достоверной
549	LCH	I	Загрязненные химикаты
540	LSI	I	Спектральные помехи в лабораторном анализе
532	LHB	V	Значение менее точно, чем обычно, из-за высокой бланковой величины
531	LLR	V	Низкое значение восстановления стандарта, анализ не точен
521	LBA	V	В пробу был добавлен бактерицид для сохранения пробы в теплом климате. Значение признано достоверным.

6.4.6 Группа 4: экстремальные или противоречивые значения

Данная группа флажков используется после оценки достоверности измеренных величин. Если измеренная величина экстремально велика или мала, во многих случаях на основе только статистической обработки может возникнуть подозрение в ее ошибочности. Для безопасности такие значения должны быть исключены из базы данных.

Некоторые измерения определяются как не соответствующие другим измерениям или расчетным параметрам (ионный баланс, электропроводность и т.д.). Такие измерения могут быть использованы с определенной предосторожностью, но должны быть исключены из использования, когда требуется строгий контроль качества.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
499	INU	V	Несоответствие с другими четко не определенными измерениями
478	IBA	I	Несоответствие, выявленное по ионному балансу, значение признано недействительным
477	ICO	I	Несоответствие, выявленное по сравнению электропроводности, значение признано недействительным
476	IBV	V	Несоответствие, выявленное по ионному балансу, но значение признано действительным
475	COV	V	Несоответствие, выявленное по сравнению электропроводности, но значение признано действительным
460	ISC	I	Загрязнение подозревается
459	EUE	I	Экстремальное значение, явная ошибка не выявлена
458	EXH	V	Экстремально высокое значение, выходящее за пределы учетверенного стандартного отклонения при лог-нормальном распределении
457	EXL	V	Экстремально низкое значение, выходящее за пределы учетверенного стандартного отклонения при лог-нормальном распределении
456	IDO	I	Значение искажено поставщиком данных
451	SSI	I	Значение неприемлемо из-за слишком большого вклада морской соли
450	SSV	V	Значительный вклад морской соли, но значение приемлемо

6.4.7 Группа 3: резервная группа флажков

Данная группа флажков (301-399) к настоящему времени не определена.

6.4.8 Группа 2: флажки исключения, поставленные составителем базы данных

Данная группа флажков предназначена для использования составителем (координатором) базы данных. Флажки этой группы идентичны приведенной выше группе 4. Они ставятся составителем базы данных, если обнаруживаются какие-либо несоответствия, но до этого данные не были помечены флажками.

Флажок	Индекс	Категория	Описание
299	CNU	V	Несоответствие с другими четко не определенными измерениями
278	CBA	I	Несоответствие, выявленное по ионному балансу, значение признано недействительным
277	CCO	I	Несоответствие, выявленное по сравнению электропроводности, значение признано недействительным
276	CIV	V	Несоответствие, выявленное по ионному балансу, но значение признано действительным
275	CCV	V	Несоответствие, выявленное по сравнению электропроводности, но значение признано действительным
260	CSC	I	Загрязнение подозревается
259	CUE	I	Экстремальное значение, явная ошибка не выявлена
258	CXH	V	Экстремально высокое значение, выходящее за пределы учетверенного стандартного отклонения при лог-нормальном распределении
257	CXL	V	Экстремально низкое значение, выходящее за пределы учетверенного стандартного отклонения при лог-нормальном распределении
251	CSI	I	Значение неприемлемо из-за слишком большого вклада морской соли
250	CSV	V	Значительный вклад морской соли, но значение приемлемо
249	QDT	V	Исправление явной опечатки, значение приемлемо
211	QDI	V	Нерегулярные данные, проверенные и принятые составителем базы данных, значение приемлемо
210	QDE	V	Эпизодические данные, проверенные и принятые составителем базы данных, значение приемлемо

6.4.9 Группа 1: флажки исключения для принятых, но нерегулярных данных

Флажок	Индекс	Категория	Описание
147	QOD	V	Ниже теоретического предела детектирования или предела по обеспечению качества, но значение было измерено, представлено и признано приемлемым
120	QOR	V	Проба измерена вновь с получением того же результата, признанного приемлемым
111	QOI	V	Нерегулярные данные, проверенные и принятые поставщиком данных, значение приемлемо
110	QOE	V	Эпизодические данные, проверенные и принятые поставщиком данных, значение приемлемо
100	QOU	V	Проверенные данные поставщиком данных, значение приемлемо

6.4.10 Группа 0

Эта группа флажков (001-099) в настоящее время не определена. Флажок со значением 0 не является индикатором ошибки. Он может быть приписан к любой флажковой переменной для всех измерений, качество которых признано нормальным. Таким способом поставщик данных подтверждает, что значение приемлемо (нет конкретных причин браковать данное значение).

6.5 Представление данных

Новая база данных ЕМЕП содержит значения концентраций или измерений с соответствующими пометками/флажками к данным, а также информацию о станциях мониторинга, приборах и т.д.

Ранее в КХЦ были разработаны формы представления данных. Три формы могут быть использованы для представления данных по концентрациям: первая для воздуха, вторая для осадков, а третья для компонентов воздуха и осадков. Также были разработаны формы, содержащие информацию о станциях мониторинга.

Система представления данных соответствует правилам NASA/AMES тип 1001. Кроме того, этот формат отвечает ISO 7168. Магнитные ленты для хранения и пересылки данных не должны использоваться. В будущем для пользователей NASA/AMES и ISO 7168 будет организован доступ в базу данных через компьютер НИЛУ, и пользователи смогут передавать данные непосредственно в базу данных через Интернет.

Данные должны представляться в КХЦ дважды в год: в сентябре данные за период с января по июнь предшествующего года, а в марте – с июля по декабрь. Данные, которые не были получены до конца следующего года, не будут включены в ежегодные отчеты КХЦ по результатам мониторинга, поскольку их обработка и подготовка к печати занимает много времени.

Процедура представления данных детально описана на веб-странице КХЦ:

<http://www.nilu.no/projects/ccc/submission.html>

Данные мониторинга доступны через Интернет по адресу:

<http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>. Кроме того, печатаются и распространяются отчеты с обобщением данных за год и за сезоны.

Опыт показывает, что ошибки обнаруживаются даже в окончательных данных. При обнаружении ошибок на любом этапе они должны быть исправлены как можно скорее. Таким образом, база данных КХЦ будет содержать в любой момент времени самую правильную версию данных. *Для научных целей обновленные копии данных должны всегда запрашиваться в КХЦ.*

6.6 Ссылки

Chemical Rubber Co. (1985) Handbook of chemistry and physics. 66th Edition, 1985–1986. Boca Raton, CRC Press.

Conover, W.J. (1980) Practical nonparametric statistics. New York, Wiley.

Gilbert, R.O. (1987) Statistical methods for environmental pollution monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.

Krognes, T., Gunstrøm, T.Ø. and Schaug, J. (1995) Air quality databases at NILU. EBAS version 1.01. Kjeller (NILU TR 3/95).

Schaug, J. (1988) Quality assurance plan for EMEP. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/88).

- Siegel, S. (1956) Nonparametric statistics for the behavioral sciences. New York, McCraw-Hill.
- Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Fleming, R.H. (1942) The oceans, their physics, chemistry, and general biology. New York, Prentice-Hall.
- Topol, L.E., Lev-On, M., Flanagan, J., Schwall, R.J., Jackson, A.E. and Mitchell, W.J. (1985) Quality assurance manual for precipitation measurement systems. Research Triangle Park, NC., U.S. Environmental Protection Agency.
- WMO (undated) Chemical analysis of precipitation for GAW: Laboratory analytical methods and sample collection standards. Geneva (WMO/GAW No. 85). (WMO/TD-550).

