

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ОСАДКАХ В СИСТЕМЕ КОМПЛЕКСНОГО ФОНОВОГО МОНИТОРИНГА РОСГИДРОМЕТА

Л.В. Бурцева¹, Н.И. Голубева², Е.С. Конькова¹

¹ Институт глобального климата и экологии им. академика Ю.А. Израэля, РФ, г. Москва, ул. Глебовская, 20Б
E-mail: burtsevalara@yandex.ru

² Министерство науки и высшего образования РФ, РФ, г. Москва, Брюсов пер., 21
E-mail: nataliigol@mail.ru

Усовершенствованы методы измерения тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках для национальной системы комплексного фоновый мониторинга (КФМ – пять станций наблюдения), предназначенной получать на долгосрочной основе систематическую информацию о загрязнении объектов природной среды на особо охраняемых природных территориях, где антропогенное воздействие минимально. Методики измерений, разработанные на начальной стадии создания системы КФМ, прошли неоднократное усовершенствование и соответствуют внедряемым современным аналитическим приборам. Разработанные методики измерений аттестованы и обеспечили получение репрезентативных данных о степени загрязнения атмосферного воздуха и осадков в период с 1980-х годов до настоящего времени.

Ключевые слова: Комплексный фоновый мониторинг, атмосферный воздух, осадки, тяжелые металлы, методы измерений, качество измерений.

Поступила в редакцию: 16.09.2019. После доработки: 18.10.2019.

Введение. Методы измерения тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках разрабатывались в тесной взаимосвязи со статусом и обязательствами национальной системы комплексного фоновый мониторинга (КФМ) загрязнения природной среды на территории СССР. Система КФМ создавалась в 1970-е годы, как блок Глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС). Концепция, теоретическое обоснование и принципы организации мониторинга были разработаны советскими и зарубежными специалистами и освещены в работах [1–4].

Один из основополагающих принципов построения системы ГСМОС – это получение национальными системами наблюдений однотипной (единая программа наблюдений), представительной и сопоставимой информации. Система КФМ предназначалась для получения информации о базовых уровнях загрязнения природной среды. Под термином «базовый» понимается уровень, характерный для особо охраняемых природ-

ных территорий, где воздействие антропогенных источников эмиссии загрязняющих веществ минимально.

Система КФМ в СССР, став подсистемой государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды на территории России, создавалась с учетом ее международного характера в тесном научно-техническом сотрудничестве в области согласования программ и методов наблюдения с такими странами, как Польша, ГДР, Венгрия, Чехословакия, Румыния и Болгария с Координационным центром, возглавляемым советскими специалистами.

В результате сотрудничества сформировалась единая система комплексного фоновый мониторинга загрязнения природной среды в восточно-европейском регионе, объединяющая национальные системы фоновый мониторинга, работающие по согласованной программе и использующие сопоставимые методические приемы для определения загрязняющих веществ в объектах природной среды. Такая система позво-

ляет оценивать состояние загрязнения природной среды, определять многолетние тренды уровней концентраций загрязняющих веществ, выделять аномальные ситуации в масштабах регионов, объединяющих территории ряда стран, и использовать информацию для принятия международных решений в области охраны окружающей среды.

Практическую работу по созданию системы КФМ на территории СССР, начатую Институтом прикладной геофизики, во второй половине 1980-х продолжил Институт глобального климата и экологии Росгидромета и РАН (в настоящее время Институт глобального климата и экологии им. акад. Ю.А. Израэля, далее ИГКЭ). На ИГКЭ было возложено руководство сотрудничеством восточно-европейских стран в области разработки методического обеспечения системы КФМ и контроля сопоставимости результатов наблюдений.

В настоящее время система КФМ России включает пять станций наблюдения и аналитическую лабораторию. ИГКЭ осуществляет научно-методическое руководство системой КФМ Росгидромета [5]. В программе наблюдений прочное место занимает измерение в атмосферном воздухе и осадках содержания наиболее токсичных тяжелых металлов, таких как свинец, кадмий, медь и ртуть [6].

Методики измерений тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках в российской системе КФМ. *Предпосылки разработки методик для системы КФМ.* Загрязнение атмосферы тяжелыми металлами вблизи источников антропогенных выбросов (импактные зоны) и в городской среде, заметно усилившееся в начале 1970-х годов, и необходимость оценки его масштабов обусловили потребность в методиках измерения этого вида поллютантов в атмосферном воздухе и осадках.

В методиках, разработанных для измерения концентраций тяжелых металлов, существующих в составе атмосферных аэрозолей, в импактных зонах и городской среде использовалась аналитическая аппаратура того периода (эмиссионная спектроскопия, атомно-

абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией, инверсионная хроновольтамперометрия). Отбор проб атмосферных аэрозолей основывался на принудительной кратковременной прокачке атмосферного воздуха через фильтры различного состава (стекловолоконистые, мембранные фильтры Сынпор, ацетилцеллюлозные фильтры Петрянова). Тяжелые металлы кислотами переводились в раствор, в котором измерялась их концентрация.

Методики были ориентированы на измерение высоких концентраций, характерных для импактных зон [7], но не обеспечивали измерение низких фоновых концентраций, характеризующих глобальные процессы. Потребовалась доработка методик в части отбора проб для оценки среднесуточных значений концентраций, в части концентрирования микроэлементов в пробах атмосферных осадков и в ряде других процедур.

Методические разработки. Методики измерения тяжелых металлов разрабатывались с учетом международных требований и долгосрочной перспективы работы системы. Поэтому к методикам измерений выдвигались следующие требования: достаточная селективность и чувствительность для измерения низких концентраций; перспективность и мобильность, позволяющая переходить на более совершенное поколение аналитических приборов без нарушения репрезентативности результатов многолетних наблюдений; достоверность получаемых результатов [8].

Качество методических разработок, степень сопоставимости и достоверности получаемых результатов устанавливались на основе параллельных измерений, выполняемых по национальным методикам в совместных экспедиционных экспериментах стран восточно-европейского региона [9].

При разработке метода отбора проб атмосферного воздуха учитывалось, что вдали от источников эмиссии свинец, кадмий и медь существуют в атмосфере в составе субмикронных аэрозолей (от сотых долей до нескольких единиц микрона). Такие аэрозоли улавливаются отечественными ацетилцеллюлозными

фильтрами ФПА–15–2,0 с эффективностью до 90% [10] при прокачке через них воздуха, поддаются полному разложению и переводению в раствор. Эти фильтры были введены в методику в качестве рабочих. Рекомендуемый объем пробы воздуха при суточной экспозиции составил 1000 м³.

На начальном этапе функционирования системы КФМ экспонированные фильтры озолялись, зольный остаток растворялся в растворе азотной кислоты. Массовая концентрация свинца, кадмия и меди в растворах фильтров и концентрированных упариванием пробах осадков измерялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. Методики были аттестованы и опубликованы [11, 12].

Усовершенствование методик следовало за техническим развитием аналитической базы измерения тяжелых металлов. С 2001 г. и до настоящего времени измерение свинца, кадмия и меди проводится на отечественном ААС «КВАНТ-З. ЭТА» с электротермической атомизацией, с коррекцией фона, низким пределом обнаружения микроэлементов, с ртутно-гидридной приставкой и программным управлением.

В разработанные ранее методики внесено ряд изменений. Снижена скорость потока воздуха через фильтр при

отборе проб атмосферных аэрозолей, т.е. уменьшен объем пробы до 250 м³. Исключено концентрирование микроэлементов в пробах атмосферных осадков, введено прямое их измерение, в результате уменьшен необходимый для измерения объем сетевой пробы осадков до 100 см³. Эти изменения способствовали продлению срока рабочего состояния высоко объемного электроасpirатора, обеспечивающего отбор проб воздуха, и значительно упростилось решение организационных вопросов фонового мониторинга.

Экспериментально установлены характеристики погрешности методик измерения свинца, кадмия, меди и ртути, включающие показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности измерений. Расчеты выполнены по экспериментальным данным, полученным в аналитической лаборатории КФМ в условиях воспроизводимости, в соответствии с требованиями нормативного документа РМГ 61–2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». Показатели качества применяемых в системе КФМ методик представлены в табл. 1. По этим показателям методики аттестованы.

Таблица 1. Диапазон измерений, значения показателей качества методик измерения элементов в атмосферном воздухе (мг/м³) и осадках (мг/дм³)

Компоненты	Диапазон измерений	Показатель повторяемости	Показатель воспроизводимости	Показатель точности
Атмосферный воздух				
Свинец	От $0,1 \cdot 10^{-6}$ до $20 \cdot 10^{-6}$	0,07·С*	0,09·С	0,21·С
Кадмий	От $0,04 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6}$	0,07·С	0,10·С	0,24·С
Медь	От $0,3 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6}$	0,06·С	0,10·С	0,20·С
Атмосферные осадки				
Свинец	от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $20,0 \cdot 10^{-3}$	0,04·С	0,12·С	0,29·С
Кадмий	От $0,02 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \cdot 10^{-3}$	0,05·С	0,14·С	0,32·С
Медь	От $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $20,0 \cdot 10^{-3}$	0,07·С	0,13·С	0,29·С

Примечание. С* – измеренная концентрация, мг/м³ для воздуха и мг/дм³ для осадков.

В отличие от свинца, кадмия и меди, 95% массы ртути присутствует в атмосфере в газообразной форме [13]. Поэтому для измерения концентрации этого элемента, как в атмосферном воздухе, так и в осадках, в мировой практике раз-

работана специализированная аналитическая аппаратура, основанная на использовании метода атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара». Этот метод частично был использован при разработке методики

измерения ртути в атмосферном воздухе и осадках для системы КФМ.

В раннем варианте метода измерения низких концентраций ртути в воздухе предложено накопление ртути из фиксированного объема атмосферного воздуха на серебряном сорбенте амальгаматора. Накопленная ртуть из экспонированного амальгаматора в процессе десорбции переносится на калиброванный амальгаматор и её количество измеряется на газо-ртутном атомно-абсорбционном анализаторе MAS-50 фирмы «Перкин-Элмер». Разработка отечественных газо-ртутных анализаторов позволила для измерения концентрации ртути в атмосферном воздухе использовать экологический газо-ртутный анализатор ЭГРА-01. ЭГРА-01 отличается от MAS-50 более низким пределом обнаружения, принципом измерения и более высокой точностью.

Отобранная на серебряный амальгаматор из $1,5 \text{ м}^3$ атмосферного воздуха на станции фоновоего мониторинга ртуть в процессе десорбции переносится двумя кубическими дециметрами воздуха, проходящего через усилительно-измерительный тракт ЭГРА-01, на находящийся в газо-ртутном анализаторе золотой сорбент. Осевшая ртуть возгоняется в результате нагревания сорбента и измеряется её концентрация в потоке воздуха, проходящего через анализатор.

Такой способ позволяет проводить концентрирование ртути из исходного объема воздуха более, чем в 700 раз, что повышает точность измерений.

Методика измерения содержания ртути в атмосферных осадках основана на минерализации анализируемых проб азотной кислотой, восстановлении всех, присутствующих в минерализате форм ртути до металлической, путём обработки двуххлористым оловом, отгонке паров ртути в измерительный прибор. На раннем этапе работы системы КФМ – анализатор MAS-50 с измерительной кюветой. Минимальный необходимый для измерения объём исходной пробы составлял 100 см^3 . Современное поколение ААС снабжается ртутно-гидридными приставками для измерения ртути в растворах. Ртуть, восстановленная в ртутно-гидридной приставке (как описано выше), током аргона осаждается на внутренней, покрытой золотом поверхности трубчатой графитовой печи ААС. Измерение оптической плотности атомного пара осуществляется в процессе электротермической атомизации на аналитической резонансной линии 253,7 нм. При этом объём исходной пробы осадков составляет 10 см^3 . Этот метод используется в КФМ в настоящее время. Показатели качества методик измерения ртути в атмосферном воздухе и осадках представлены в табл. 2.

Таблица 2. Диапазон измерений, значения показателей качества методик измерения ртути в атмосферном воздухе и осадках

Диапазон измерений концентрации ртути	Показатель повторяемости, %	Показатель воспроизводимости, %	Показатель точности, %
Атмосферный воздух			
От $1,0 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3$	17	23	46
Атмосферные осадки			
От $5,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$	7,0	15,0	50,0

Таким образом, методики измерения тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках в течение периода работы российской системы КФМ усовершенствовались, адаптировались к развивающейся аналитической приборной базе и строились на принципах методического обеспечения, применяемого в других международных системах. Например, в программе ЕМЕП – «Совместная про-

грамма наблюдений и оценки переноса на большие расстояния загрязняющих воздух веществ в Европе».

Система контроля качества измерений тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках. Система контроля качества измерений тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках состоит из внутреннего лабораторного контроля и внешнего контроля.

Каждая методика, разработанная для системы КФМ, содержит раздел, регламентирующий внутренний контроль качества измерений. Правила внутреннего контроля качества измерений соответствуют требованиям нормативного документа РМГ 76–2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

Внутренний контроль качества измерений включает проверку калибровки ААС по растворам ГСО (государственные стандартные образцы), проверку показателя повторяемости результатов измерения непосредственно в ходе измерений, показателя воспроизводимости и точности измерений с частотой, указанной в методике измерений. Выполнение программы внутреннего контроля позволяет гарантировать качество измерений на уровне показателей точности методик измерения, представленных в табл. 1 и 2.

Выполнение процедур внутреннего контроля качества измерений аналити-

ческой лабораторией КФМ является обязательным, результаты фиксируются в протоколах измерений и контролируются научно-методическим подразделением ИГКЭ.

Кроме внутреннего контроля качества измерений, ежегодно проводится внешний контроль путем участия аналитической лаборатории КФМ в международных сравнениях точности методов анализа компонентов в контрольных образцах. В рамках этих сравнений предоставляются контрольные образцы, приближенные к составу матрицы проб атмосферного воздуха и атмосферных осадков.

Примеры результатов анализа контрольных образцов, полученных аналитической лабораторией КФМ, представлены в табл. 3, которые показывают, что параметр β в большинстве полученных результатов ниже или соизмерим с показателем точности методик (табл. 1, 2) применяемых в системе КФМ.

Таблица 3. Результаты анализа образцов по программе внешнего контроля

Шифр образца	Pb			Cd		
	C_3	$C_{из}$	β^* , %	C_3	$C_{из}$	β , %
2015 г.						
Н-1	25,0	20,0	19,2	0,7	0,51	27,0
Н-2	2,0	2,0	0,0	0,1	0,085	15,0
Н-3	19,5	17,4	6,0	0,9	0,76	15,0
Н-4	0,9	0,76	15,0	0,09	0,076	15,0
2016 г.						
Н-1	23,0	19,46	15,0	0,6	0,5	17,0
Н-2	23,5	19,57	17,0	0,55	0,47	15,0
Н-3	1,1	0,92	16,0	0,08	0,055	31,0
Н-4	1,0	1,098	10,0	0,06	0,063	5,0
C_3 – заданная концентрация компонента, $C_{из}$ – измеренная концентрация компонента, мкг/дм ³ β^* – отклонение измеренной концентрации от заданной						

Участие в международных сравнениях позволяет аналитической лаборатории КФМ подтверждать компетентность в мониторинге загрязняющих веществ в атмосферном воздухе и осадках и проводить сравнительный анализ состояния загрязнения тяжелыми металлами фоновых районов России и других стран. Кроме того, внешний контроль, в случае обнаружения существенных расхождений в анализе контрольных образцов,

позволяет ввести соответствующий коэффициент для обеспечения достоверности данных системы КФМ.

Достоверность сетевых данных КФМ определяется, наряду с качеством аналитических измерений, качеством выполнения всех процедур, находящихся в компетенции фоновых станций наблюдения. Поэтому в системе КФМ ежегодно проводится инспекционный контроль работы станций наблюдения.

Инспекционный контроль состоит в оценке специалистами ИГКЭ технического состояния пробоотборной аппаратуры и соответствия технологий отбора проб воздуха и осадков, выполняемых на станциях КФМ, требованиям, изложенным в методических рекомендациях.

В установках отбора проб воздуха проверяется состояние фильтродержателей, воздухопроводов и счетчиков расхода воздуха. Для оценки состояния осадко-сборников и их готовности к отбору проб берутся смывы с их рабочих поверхностей. Аналитическая лаборатория КФМ выполняет их анализ для определения степени возможного загрязнения рабочих поверхностей контролируемых компонентами. В аналитической лаборатории КФМ проверяется чистота азотной кислоты, которая используется на станциях для консервации проб атмосферных осадков.

Проверяется соблюдение условий хранения проб до их пересылки в аналитическую лабораторию КФМ, правильность ведения рабочей документации. По результатам проверки составляются акты, в которых фиксируются замечания по пунктам проверки, подразделение ИГКЭ, осуществляющее научно методическое обеспечение работы станций КФМ, разрабатывает рекомендации по устранению возникающих ошибок в работе персонала станции или проводит обучение методическим приемам.

Заключение. Система комплексного фоновый мониторинга Росгидромета обеспечена методиками измерений тяжелых металлов в атмосферном воздухе и осадках, разработанными с применением современных, высокочувствительных аналитических методов. Методики характеризуются экспериментально установленными, аттестованными показателями качества измерений и содержат регламенты внутреннего лабораторного контроля.

Методики измерения свинца, кадмия, меди и ртути в атмосферном воздухе и

осадках позволяют получать достоверные многолетние систематические данные о концентрациях этих элементов на особо охраняемых природных территориях таких, как биосферные заповедники.

Ежегодное участие в международных, межлабораторных сравнениях дает основание оценивать сопоставимость российских данных с данными, полученными в фоновых районах других стран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов И.П., Израэль Ю.А., Соколов В.Е. Об организации биосферных заповедников (станций) в СССР // Всесторонний анализ окружающей природной среды. Труды II советско-американского симпозиума. Л.: Гидрометеоиздат, 1976. С. 29–34.

2. Израэль Ю.А. Концепция мониторинга состояния биосферы // Мониторинг состояния окружающей природной среды. Труды I советско-английского симпозиума. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. С. 10–25.

3. Израэль Ю.А., Гасилина Н.К., Ровинский и др. Осуществление в СССР системы мониторинга загрязнения природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1978. 115 с.

4. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1979. 559 с.

5. Громов С.А., Парамонов С.Г. Современное состояние и перспективы развития комплексного фоновый мониторинга загрязнения природной среды // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. 2016. Т. XXVI, № 1. С. 205–221.

6. Ровинский Ф., Черханов Ю. Рекомендации по организации наблюдений на станциях комплексного фоновый мониторинга // Проблемы фоновый мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. Вып. 1. С. 19–26.

7. Сисигина Т.И., Фрыгин В.Ф. Загрязнение приземного слоя воздуха аэрозолями металлов в окрестностях предприятий цветной металлургии // Труды Ордена трудового красного знамени института прикладной геофизики имени Е.К. Федорова. М.: Гидрометеоздат, 1988. Вып. 72. С. 53–65.

8. Ровинский Ф., Бурцева Л., Афанасьев М. и др. Разработка и усовершенствования методов определения ДДТ, 3,4-бензпирена, свинца, кадмия, ртути и мышьяка в объектах окружающей среды на фоновых станциях // Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1982. Вып. 1. С. 53–68.

9. Афанасьев М., Бурцева Л. Оценка сопоставимости данных о загрязнении природных сред, получаемых на фоновых станциях региона восточно-европейских стран-членов СЭВ // Про-

блемы фонового мониторинга состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1976. Вып. 5. С. 58–73.

10. Кириченко Л.В., Козлов В.И. Использование тонковолокнистых фильтров ФП для определения массовых концентраций пыли и отдельных химических элементов в воздухе // Труды института прикладной геофизики. 1976. Вып. 21. С. 32–37.

11. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды. М.: Гидрометеоздат. 1986. 186 с.

12. РД 52.04.186-89. Руководящий документ. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоздат, 1991. 693 с.

13. Brosset C. The behavior of mercury in the physical environment // Water, air, and soil pollution. 1987. Vol. 34. P. 145–166.

DEVELOPMENT OF METHODS OF MEASUREMENTS QUALITY ENSURE OF THE HEAVY METALS IN THE ATMOSPHERIC AIR AND PRECIPITATIONS OF THE INTEGRATED BACKGROUND MONITORING SYSTEM OF ROSHYDROMET

L.V. Burtseva¹, N.I. Golubeva², E.S. Konkova¹

¹ Yu.A. Izrael Institute of Global Climate and Ecology, RF, Moscow, Glebovskaya St., 20B

² Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, RF, Moscow, Bryusov per., 21

Methods for measuring heavy metals in atmospheric air and precipitations have been improved for the national system of integrated background monitoring (IBMoN - five observation stations), designed to receive systematic information on environmental pollution in protected natural areas on a long-term basis, where anthropogenic impact is minimal. The measurement methods developed at the initial stage of the IBMoN system creation were repeatedly improved and fits implemented modern analytical instruments. The developed measurement methods were certified and provided obtaining representative data about degree of atmospheric air pollution and precipitation from the 1980s to the present.

Keywords: Integrated background monitoring, atmospheric air, precipitation, heavy metals, measurement methods, measurement quality.