



Det här verket har digitaliserats vid Göteborgs universitetsbibliotek och är fritt att använda. Alla tryckta texter är OCR-tolkade till maskinläsbar text. Det betyder att du kan söka och kopiera texten från dokumentet. Vissa äldre dokument med dåligt tryck kan vara svåra att OCR-tolka korrekt vilket medför att den OCR-tolkade texten kan innehålla fel och därför bör man visuellt jämföra med verkets bilder för att avgöra vad som är riktigt.

This work has been digitized at Gothenburg University Library and is free to use. All printed texts have been OCR-processed and converted to machine readable text. This means that you can search and copy text from the document. Some early printed books are hard to OCR-process correctly and the text may contain errors, so one should always visually compare it with the images to determine what is correct.



Ödsmål. Kville sn, Bohuslän

Hällristning  
Fiskare från  
bronsåldern

Rock carving  
Bronze age  
fishermen



**MEDDELANDE från  
HAVSFISKELABORATORIET • LYSEKIL**

nr  
133

Hydrografiska avdelningen, Göteborg

ENGÅNGSAMPULLER FÖR SYREBESTÄMNING

EXPENDABLE AMPULS FOR OXYGEN DETERMINATION

av

Bertil Öström

October 1972

ENGÅNGSAMPULLER FÖR SYREBESTÄMNING

EXPENDABLE AMPULS FOR OXYGEN DETERMINATION

En jämförelse av två metoder för reagenstillsats vid syre-  
bestämning enligt Winklermetoden

av

Bertil Öström

Summary

The use of expendable ampuls for adding reagents to samples for oxygen determination with the Winkler Method proved to be fully comparable to the previously used method with syringes, pipettes or other tools. Adding of reagents by ampuls is now introduced on the Coast Guard patrol boats which are collecting samples for The Fishery Board of Sweden, Hydrographic Department in Gothenburg.

The main reason for introducing them are security considerations. The alkalic iodide-sodiumazide solution is caustic, and makes a risk especially to the eyes. A critical moment was the necessary removal of air bubbles from the syringes. This risk is completely eliminated by the use of ampuls.

Another practical reason to change over to expendable ampuls has been that the plunger of the syringes at low temperatures and after storage, often tend to stick to the syringe wall, while the ampuls are unaffected at these conditions.

A more psychologically dependent effect is that untrained personnel often feel unfamiliar to syringes, while the more mechanical handling of the ampuls comes more naturally.

The cost of the ampuls do not exceed the total cost for syringe use and reagents.

### Sammanfattning

Användningen av engångsampuller för syreprovtagning vid dessa försök visade sig fullt jämförbara med den tidigare använda metoden med doseringssprutor. Tillsättning av reagens med ampuller har nu introducerats vid de syreprovtagningar som utföres av vissa av kustbevakningens båtar, under administration av Kungl. Fiskeristyrelsen i Göteborg.

Anledningen till detta är främst säkerhetsskäl. Den alkaliska jodidnatriumazidlösningen är starkt frätande, och utgör en risk främst för ögonen. Ett särskilt farligt moment har varit det nödvändiga avlägsnandet av luftbubblor ur doseringssprutorna. Detta riskmoment elimineras helt vid användande av ampuller.

En annan praktisk anledning att gå över till ampuller har varit att kolven i sprutorna vid kyla och efter förvaring ofta fastnar, medan ampullerna ej påverkas vid dessa förhållanden.

En mer psykologiskt betingad effekt är att personal som är ovan vid kemiska arbeten ofta känner sig främmande inför sprutor medan det mera mekaniska handhavandet av ampullerna faller sig naturligare.

Mangansulfat ampullerna är färgmärkta med en rosafärgad beläggning utanpå plaströren. Handhavandet förenklas därigenom och risken för misstag undanröjes då för varje prov en ampull av varje färg används.

Kostnadsmässigt ligger ampullerna ej över den sammanlagda kostnaden för förbrukning av sprutor och reagens.

Figure text

There are now available ampuls containing the two Winkler reagents i.e. manganese sulphate-solution and alkaline iodide-azide solution, manufactured and marketed by P.H. Tamm Laboratorier AB, Uppsala, Sweden. The ampuls consists of sealed plastic tubes containing 1 ml each.

When adding the reagents, one end of the tubes is cut off, and then those open ends are introduced into the water in the sample bottle. Then the other end is cut, the tubes are removed leaving the reagents in the sample (see Fig. 1 and 2).

The manganese-sulphate ampuls are colour-marked with a pink coating outside the plastic tubes. The handling is therefore very easy and the risk for mistakes is eliminated. For each sample just one ampul of each colour is used.

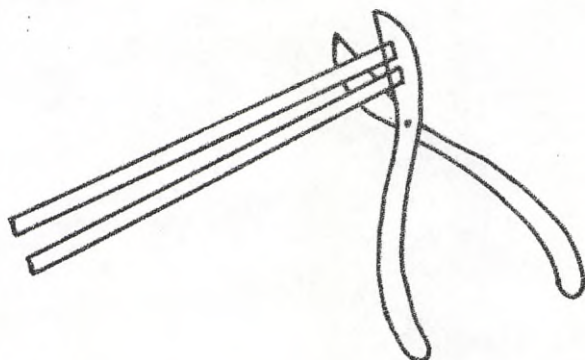


Fig. 1

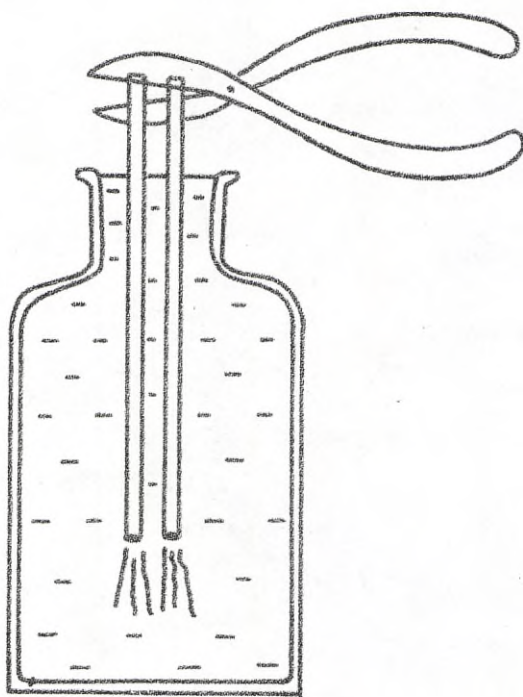


Fig. 2

Motiv: Winklermetoden är den hittills mest använda metoden för bestämning av halten av löst syrgas i vattenprov. Tillsatsen av de två reagenserna har vanligen skett med hjälp av graderade pipetter eller sprutor, ibland försedda med en tillsatsanordning för inställning av önskad reagensmängd. Under fältmässiga förhållanden har sprutorna ibland visat sig fungera otillfredsställande, speciellt när man för provtagningen anlitar ovan personal.

I marknaden finns nu ampuller med de båda Winkler-reagensen, dvs. mangansulfatlösning resp. alkalisk jodidazidlösning, framställda enligt Standard Methods 11 resp. 12, förpackade i förslutna plaströr om 1 ml vardera, vilka tillverkas av P-H Tamm Laboratorier AB i Uppsala. Tillsättningen av reagenset sker så att man klipper av ena änden av ampullerna varefter de öppna ändarna sätts ned i vattenprovet. Därefter klipper man av den andra änden av ampullerna och tar upp dem varvid reagenset blir kvar i provet, (se fig. 1 och 2).

Det sätt på vilket man här tillsätter reagens borde inte påverka det slutliga analysresultatet, dvs. det beräknade värdet av i vattnet löst syrgas. Då emellertid reagenstillsättningen under mycket lång tid skett med hjälp av graderade sprutor, och då det är av vikt att en förändring i provtagningsförfarandet inte förändrar analysresultatet, är det angeläget att vid övervägandet av ett nytt tillvägagångssätt för reagenstillsättningen göra en jämförelse mellan metoderna.

Denna jämförelse utfördes enligt följande.

Försökuppställning: (Prov utförda i laboratorium)  
 Provvattnet utgjordes av havsvatten som vid provtagningen förvarades i en öppen vanna. Provet togs ut genom en hävert vilken vid den lägre delen förgrenade sig i två smalare delar vilka avslutades med ett glaströr. Proverna fylldes i Winklerflaskor med strävan efter synkronisering. För att erhålla jämförelser mellan prov av varierande syrgashalt framställdes syrefattigt vatten genom att detta genombubblades med kvävgas. Dessutom användes vid några prov vanligt vattenledningsvatten för att erhålla en högre syrgashalt. Resterande prov utgjordes av blandningar av havsvatten med låga och höga syrgashalter.

### Resultattabell

Siffrorna i kolumnerna anger provens syrgasinnehåll ( $O_2$ ) i ml / l

Beteckningar A = prov där reagenset tillsatts med ampull

S = prov där reagenset tillsatts med graderad spruta



| <u>Prov nr</u> | <u>A</u> | <u>S</u> | <u>Diff. (S-A)</u> |
|----------------|----------|----------|--------------------|
| 1              | 4,56     | 4,48     | -0,08              |
| 2              | 4,39     | 5,01     | 0,62               |
| 3              | 4,67     | 4,73     | 0,06               |
| 4              | 4,67     | 4,70     | 0,03               |
| 5              | 4,55     | 4,80     | 0,25               |
| 6              | 4,54     | 4,71     | 0,17               |
| 7              | 4,54     | 4,72     | 0,18               |
| 8              | 4,56     | 4,64     | 0,08               |
| 9              | 4,55     | 4,57     | 0,02               |
| 10             | 4,54     | 4,62     | 0,08               |
| 11             | 4,58     | 4,61     | 0,03               |
| 12             | 4,56     | 4,66     | 0,10               |
| 13             | 1,05     | 1,35     | 0,30               |
| 14             | 1,25     | 1,30     | 0,05               |
| 15             | 1,20     | 1,25     | 0,05               |
| 16             | 2,86     | 2,90     | 0,04               |
| 17             | 3,05     | 3,05     | 0,00               |
| 18             | 3,02     | 3,14     | 0,12               |
| 19             | 3,02     | 3,07     | 0,05               |
| 20             | 3,06     | 3,29     | 0,23               |
| 21             | 4,26     | 4,38     | 0,12               |
| 22             | 4,24     | 4,30     | 0,06               |
| 23             | 4,34     | 4,34     | 0,00               |
| 24             | 4,34     | 4,38     | 0,04               |
| 25             | 7,97     | 8,16     | 0,19               |
| 26             | 8,04     | 8,23     | 0,19               |
| 27             | 7,99     | 8,13     | 0,14               |
| 28             | 8,02     | 8,15     | 0,13               |
| 29             | 7,95     | 8,10     | 0,15               |
| 30             | 5,12     | 5,21     | 0,09               |
| 31             | 5,26     | 5,37     | 0,11               |
| 32             | 5,25     | 5,30     | 0,05               |
| 33             | 4,87     | 4,96     | 0,09               |
| 34             | 4,95     | 4,90     | -0,05              |
| 35             | 4,82     | 4,86     | 0,04               |
| 36             | 4,81     | 4,89     | 0,08               |

| Forts.         |          |          |                    |
|----------------|----------|----------|--------------------|
| <u>Prov nr</u> | <u>A</u> | <u>S</u> | <u>Diff. (S-A)</u> |
| 37             | 4,83     | 4,94     | 0,11               |
| 38             | 1,25     | 1,35     | 0,10               |
| 39             | 1,25     | 1,30     | 0,05               |
| 40             | 1,18     | 1,33     | 0,15               |
| 41             | 1,26     | 1,35     | 0,09               |
| 42             | 1,58     | 1,58     | 0,00               |
| 43             | 1,51     | 1,52     | 0,01               |
| 44             | 1,51     | 1,56     | 0,05               |
| 45             | 4,59     | 4,52     | -0,07              |
| 46             | 4,54     | 4,62     | 0,08               |
| 47             | 4,53     | 4,66     | 0,13               |
| 48             | 4,53     | 4,59     | 0,06               |
| 49             | 4,54     | 4,60     | 0,06               |
| 50             | 4,66     | 4,81     | 0,15               |
| 51             | 4,66     | 4,81     | 0,15               |
| 52             | 4,72     | 4,78     | 0,06               |
| 53             | 4,67     | 4,83     | 0,16               |
| 54             | 4,69     | 4,85     | 0,16               |
| 55             | 4,69     | 4,85     | 0,16               |
| 56             | 4,69     | 4,82     | 0,13               |

#### Kommentar

En markant positiv differens kunde noteras, dvs ampullvärdena låg genomgående under sprutvärdena (c:a 0.10 enheter genomsnittligt hos syrgasvärdena givna i ml/l). Förklaringen till denna skillnad torde ligga i den olika sammansättningen hos de i denna första jämförelse använda ampullerna och de med doserings sprutan använda reagenserna. Ampullerna tillverkades enligt Standard Methods 11 och 12 Winkler, Azid modifikation, medan det reagens som nu används vid syrebestämning i havsvatten framställs enligt Caritt och Carpenter, Journal of Marine Research 24.3.1966.

En jämförelse av sammansättningen ges nedan

| Winkler Azid modifikation              |                | Caritt o Carpenter |                 |
|--|----------------|--------------------|-----------------|
| ST.                                    | M. 1↑ resp. 12 | J.Mar. Res. 66.    |                 |
| NaOH                                   | 500 (480)      | 320                | Alkalisk jodid- |
| NaI                                    | 135 (130)      | 600                | natrium- azid-  |
| NaN <sub>3</sub>                       | 10 (11)        | 10                 | lösning.        |
| MnSO <sub>4</sub> (·1H <sub>2</sub> O) | 361            | 500                | Mangansulfat-   |
|  |                |                    | lösning         |

Siffrorna anger gram per liter lösning i destillerat vatten.

Vid syrgasbestämning i havsvatten fordras ett överskott av jodid för att korrekta värden skall erhållas med önskad mätnoggrannhet. Som framgår av jämförelsen är det en avsevärd skillnad i jodid mängden, och den huvudsakliga orsaken till den positiva trenden hos differensen mellan de två provtagningsmetoderna torde ligga i denna skillnad.

En slutsats ur försöket är således att för syrgasbestämning i havsvatten med en önskad noggrannhet  $> 0.1$  ml/l löst  $O_2$ , så är användning av reagens enl. ST-M 11 och 12 olämpligt.

> = bättre än

#### Urtömning

Då den första mätserien om 25 prov (satta den 1/11 -71) visat att ampullerna ofta inte tömdes helt utan att en del av reagenset stannade kvar i ampullen genom vidhäftning vid väggarna, speciellt gällde detta jodid-azidlösningen, gjordes följande prov.

I ett 10 ml mätglas tömdes 10 ampuller av vardera slaget, med avläsning av mängden efter varje tömd ampull. Proven utfördes i rumstemperatur. Resultat enligt följande:

| Jodid-azidlösning |                                    | Mangansulfatlösning. |                                    |
|-------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| Differens         | Akkumulerat värde<br>(= Avläsning) | Differens            | Akkumulerat värde<br>(= Avläsning) |
| ml                | ml                                 | ml                   | ml                                 |
| 0.8               | 0.8                                | 1.0                  | 1.0                                |
| 0.7               | 1.5                                | 1.0                  | 2.0                                |
| 0.7               | 2.2                                | 1.0                  | 3.0                                |
| 0.7               | 2.9                                | 0.9                  | 3.9                                |
| 0.8               | 3.7                                | 0.9                  | 4.8                                |
| 0.7               | 4.4                                | 1.0                  | 5.8                                |
| 0.7               | 5.1                                | 1.0                  | 6.8                                |
| 0.7               | 5.8                                | 1.0                  | 7.8                                |
| 0.7               | 6.5                                | 1.0                  | 8.8                                |
| 0.7               | 7.2                                | 0.8                  | 9.6                                |

#### Kommentar

Jodid-azid lösningen som är mer viskös än mangansulfat-lösningen gav vid denna mätning en urtömning av endast 72 % i genomsnitt medan motsvarande siffra för mangansulfat-lösningen blev 96 %. Under förutsättning av reagensöverskott på mer än 35 % för de högsta förekommande syrehalterna ger detta inget fel i bestämningen bortsett från volymfelet som slår igenom i andra decimalen, i storlek beroende av syrehalten i provet. (Lägre syreinhåll = större fel).

### Kristallisation

För att undersöka om kristallisation av reagenset i ampullerna inträffade vid låg temperatur placerades ampuller av båda slagen i kylskåp under 14 timmar tillsammans med en termometer, vilken vid mätperiodens slut avlästes till + 3.4 °C. Någon kristallisation kunde inte märkas i ampullerna, och genom att omedelbart använda ampullerna i kylt tillstånd kunde konstateras att någon märkbar förändring av egenskaperna på grund av denna temperatur inte inträffat.

Försöket upprepades vid en temperatur av - 7.5 °C under 8 timmar. Inte heller nu inträffade någon kristallisation i ampullerna. Omedelbar användning av ampullerna visade ingen skillnad, möjligen var jodid-azidlösningen något mer trögflytande än vid rumstemperatur. (Detta dock enbart som subjektiv bedömning, ej styrkt av några mätningar.) Plasthöljerna hade blivit märkbart styvare vid denna temperatur vilket dock ej vållade något besvär vid användningen.

På samma sätt placerades ampullerna i - 18.5 °C i 14 timmar, men inte heller nu kristalliserade proven, och någon skillnad vid användningen kunde inte märkas, bortsett från vad som iaktogs vid temperaturen - 7.5 °C.

### Kommentar

Att kristallisation ej inträffade i ampullerna vid dessa låga temperaturer torde bero på hög renhet hos reagenset, vilket är liktydigt med avsaknad av kristallisationskärnor. Då reagenset filtreras vid tillverkningen före förpackningen i plaströr är det sannolikt att så var fallet med de ampuller som testades, och att innehållet i ampullerna var underkyllt. Testet torde ej ge garanti för att kristallisation ej kan förekomma.

### Nya reagensampuller

Vid kontakt med tillverkaren i dec. 1971 sade sig denna kunna tillverka ampuller innehållande reagens för syreprovtagning enligt Caritt och Carpenter J. Mar. Res. 24.3.1966. En provsändning levererades i januari 1972. Ampullerna innehöll således nu reagens av exakt samma sammansättning som det reagens som användes med doserings-sprutorna.

Förnyade försök gjordes med samma försöksuppställning som tidigare, den 9/2 och 10/2 -72.

### Resultattabell

| <u>Prov nr</u> | <u>A</u> | <u>S</u> | <u>Diff. (S-A)</u> |
|----------------|----------|----------|--------------------|
| 1              | 4.79     | 4.78     | 0.01               |
| 2              | 4.79     | 4.78     | 0.01               |
| 3              | 4.78     | 4.77     | 0.01               |
| 4              | 4.78     | 4.77     | 0.01               |
| 5              | 4.78     | 4.75     | 0.03               |
| 6              | 4.78     | 4.77     | 0.01               |
| 7              | 1.92     | 1.90     | 0.02               |
| 8              | 1.94     | 1.88     | 0.06               |
| 9              | 1.95     | 1.93     | 0.02               |
| 10             | 8.77     | 8.79     | -0.02              |

Forts.

| <u>Prov nr</u> | <u>A</u> | <u>S</u> | <u>Diff. (S-A)</u> |
|----------------|----------|----------|--------------------|
| 11             | 8.73     | 8.75     | -0.02              |
| 12             | 8.70     | 8.72     | -0.02              |
| 13             | 4.70     | 4.74     | 0.04               |
| 14             | 4.69     | 4.71     | 0.02               |
| 15             | 4.73     | 4.74     | 0.01               |
| 16             | 4.73     | 4.74     | 0.01               |
| 17             | 4.70     | 4.72     | 0.02               |
| 18             | 4.69     | 4.98     |                    |
| 19             | 4.68     | 4.73     | 0.05               |
| 20             | 2.72     | 2.76     | 0.04               |
| 21             | 2.77     | 2.77     | <sup>+</sup> 0.00  |
| 22             | 2.77     | 2.76     | -0.01              |
| 23             | 9.04     | 8.97     | -0.07              |
| 24             | 8.97     | 8.97     | <sup>+</sup> 0.00  |

Kommentar

Denna jämförelse uppvisar ingen markant trend hos differensen. Skillnaden mellan värden erhållna vid reagenstillsats med konventionella sprutor och värden erhållna med reagenstillsats med ampuller ligger i huvudsak inom beräkningsnoggrannheten. Man kan också notera att differensen inte är större än variationen hos syrevärden erhållna från upprepade prov med samma vatten. (Se gruppering i resultattabellen).

Fältmätning

Vid syreprovtagning den 18/2 -72 vid mätstation 5 n.m. W Vinga togs jämförande prover med reagenstillsats med sprutor och reagenstillsats med de nya ampullerna enl. Caritt och Carpenter.

Resultattabell

| <u>Prov nr</u> | <u>Djup m</u> | <u>A</u> | <u>S</u> | <u>Diff. (S-A)</u> |
|----------------|---------------|----------|----------|--------------------|
| 1              | 0             | 9.43     | 9.48     | 0.05               |
| 2              | 5             | 9.41     | 9.42     | 0.01               |
| 3              | 10            | 8.46     | 8.68     | 0.22               |
| 4              | 20            | 6.87     | 6.88     | 0.01               |
| 5              | 30            | 6.81     | 6.78     | -0.03              |
| 6              | 40            | 6.68     | 6.75     | 0.07               |
| 7              | 50            | 6.52     | 6.48     | -0.04              |
| 8              | 60            | 6.47     | 6.49     | 0.02               |
| 9              | 70            | 6.18     | 6.17     | -0.01              |
| 10             | 80            | 6.20     | 6.20     | <sup>+</sup> 0.00  |

Anmärkning

Utprovningen av ampuller för tillsats av reagens vid syrebestämning med Winkler metoden har bekostats med medel från av Naturvårdsverket beviljat anslag kontrakt nr 7-66/71.

