

# Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for Kemiske og Mikrobiologiske Miljømålinger

## NOTAT

Til: Følgegruppen for Miljøstyrelsens Referencelaboratorium

cc:

Fra: Stine Ottsen og Karen Marie Kristensen

Dato: 29. april 2021

QA: Kim Gerhardt Aakermann

Emne: Revidering af metodedatablad M022 Opløst oxygen

---

### Problemstilling

Det Marine Fagdatacenter (M-FDC) har i samarbejde med Miljøstyrelsens Faglige Koordinationsgruppe for Marin (FKG-Marin) og Rederifunktionen gennemgået metodedatablad M022 Opløst oxygen /1/. I den forbindelse er der konstateret uoverensstemmelser mellem metodedatabladet og den tekniske anvisning M04 Ilt i vandsøjlen /2/. Forskellene består bl.a. i, at M022 kun tillader bestemmelse af opløst oxygen som iodometrisk titrering og elektrokemisk måling, mens M04 også tillader optisk måling. M-FDC og referencelaboratoriet har efterfølgende været i dialog med det formål at opdatere M022 for at rette op på uoverensstemmelserne. Nærværende notat redegør for uoverensstemmelserne og kommer med forslag til opdatering af M022.

### Baggrund

Nedenfor gennemgås de uoverensstemmelser, der er konstateret i de enkelte afsnit i M022.

#### **Titel og Anvendelsesområde**

Titlen på M022 er opløst oxygen.

I bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger /3/ er der krav om anvendelse af M022 til bestemmelse af parameteren ilt i bilag 1.3 Kontrol/overvågning af grundvand, 1.4 Drikkevandskontrol, 1.6 Kontrol/overvågning af marint vand og 1.16 Fersk overfladevand.

Anvendelsesområdet for den gældende version af M022 er "Analyse af opløst oxygen i grundvand, drikkevand, fersk overfladevand, marint vand samt tilløb og afløb fra ferskvandsdambrug."

#### **Prøvetagning**

M-FDC foreslår, at der tilføjes et afsnit med ordlyden "Prøver, der omfattes af national overvågning af vandmiljøet, skal udtages under overholdelse af krav til prøvetagning i de tekniske anvisninger." svarende til andre metodedatablade f.eks. M004 /4/, M008 /5/, M009 /6/ og M028 /7/.

#### **Målemetode(r)**

Ifølge M022 kan opløst oxygen bestemmes ved iodometrisk titrering og elektrokemisk måling

M04 giver mulighed for bestemmelse af opløst ilt ved kemisk analyse (Winkler-metoden) og iltsensor (elektrokemisk eller optisk). M-FDC foreslår, at optisk måling tilføjes som mulig metode i M022.

I henhold til referencelaboratoriets oplysninger er det kun i havvand, at iodometrisk titrering bliver anvendt til bestemmelse af opløst ilt. Miljøstyrelsen ønsker metodefrihed for den iodometriske måling af ilt, da Winkler-metoden til analyse af ilt internationalt anvendes i forskellige justerede versioner.

#### Iodometrisk titrering/kemisk analyse

Som metodekrav for iodometrisk titrering anfører M022 DS 2205:1990 /8/, der er ophævet som Dansk Standard. Ifølge M04 skal titrering udføres efter Hansen (1999) /9/ og DS 25813:2003 /10/. DS 2205:1990, Hansen (1999) og DS 25813:2003 er alle modificerede Winkler-metoder.

Winkler-metoden er baseret på reaktionen af opløst ilt med iodid-ioner til iod i basisk opløsning ved tilstedeværelsen af mangan(II)-ioner. Iod tilbage titreres med standardiseret thiosulfat i sur opløsning. Slutpunktet kan enten observeres visuelt eller ved automatiserede metoder. Iltkoncentrationen beregnes ud fra forbruget af thiosulfat.

Referencelaboratoriet mener at winkler-titrering til bestemmelse af opløst ilt er en så anerkendt metode at det bør tillades at benytte en af de eksisterende modifikationer af Winkler-metoden. Dette er også i overensstemmelse med HELCOMs COMBINE-manualen, der ved Determination of dissolved oxygen in seawater bl.a. skriver:

- The standard procedure for the determination of DO in waters is the Winkler method in several modifications (e.g. carpenter, 1965; Hansen, 1999; ICES, 1997).
- The reference method is the properly performed Winkler method (Hansen, 1999)
- The basic method for the determination of oxygen concentration is the Winkler method (Grasshoff et al., 1983)

#### Optisk måling

Bestemmelse af opløst ilt ved optisk måling er en teknologisk forbedring i forhold til elektrokemisk måling. Der er ikke behov for vedligeholdelse af membraner, optodens cap er nem at udskifte, målingen er hurtigere at foretage, og der er færre interferenser.

M04 angiver princippet "optisk måling" uden angivelse af et specifikt metodekrav. Optisk måling af ilt er beskrevet i DS/ISO 17289:2014 /12/. Optiske sensorer består normalt af en luminophor eller et fluorescerende farvestof placeret i en sensor cap, en lyskilde (fx en light emitting diode (LED)) og en fotodetektor. Det pulserende eller modulerede lys fra lyskilden forårsager excitation af luminophoren, der er quenched ved tilstedeværelsen af ilt. Fotodetektoren konverterer det deraf følgende udsendte lys til et elektrisk signal, der anvendes til at kvantificere koncentrationen af opløst ilt.

Metoden er anvendelig til drikkevand, naturligt vand, spildevand og saltvand. Ved analyse af saltvand skal der korrigeres for salinitet. Optisk måling skal foretages i felten.

Kravene til detektionsgrænse, absolut måleusikkerhed ( $U_{abs}$ ) og relativ måleusikkerhed ( $U_{rel}$ ) er hhv. 0,1 mg/L, 0,3 mg/L og 15 % i grundvand og 0,2 mg/L, 0,5 mg/L og 15 % i drikkevand, marint vand og overfladevand.

Referencelaboratoriet har tidligere beregnet den ekspanderede måleusikkerhed for iltmålinger efter DS 2205 til 1,8 % i forbindelse med BOD analyse /11/.

I DS/ISO 17289:2014 er der oplyst performance data for den optiske metode. For drikkevand er der opnået genfinding på 98,2-101 % og en variationskoefficient for reproducerbarhed ( $CV_R$ ) i størrelsesordenen 1,4-2,5 %. For flodvand og vand med salinitet på hhv. 8 og 35 ‰ er  $CV_R$  0,2-0,3 %. Ifølge DS/ISO 17289:2014 er detektionsgrænsen for den optiske metode 0,1 eller 0,2 mg/L afhængigt af det anvendte udstyr.

For grundvand under overvågningen skal bestemmelse af ilt foregå i felten ved enten elektrokemisk eller optisk metode /13/. I de tekniske anvisninger for vandløb og søer fremgår det, at ilt skal måles i felten med instrumenter af professionel standard/iltmåler /14/ /15/. Det fremgår ikke, om der skal anvendes elektrokemisk eller optisk metode. Fagdatacenter for Ferskvand oplyser til referencelaboratoriet, at ilt i ferskvand måles ved optisk måling, og at det i høj grad er relevant at tilføje optisk måling af ilt i ferskvand til M022. Fagdatacentret oplyser også, at det er meget sjældent, at iodometrisk titring anvendes til bestemmelse af ilt i ferskvand.

### **Prøvebeholdere**

Ifølge M022 skal prøver til iodometrisk titrering udtages i prøvebeholdere som angivet i DS 2205.

I DS 2205:1990 er det angivet, at følgende prøveflasker skal anvendes. "Glasflasker med slebne propper eller skruelåg med plasttætning. Propperne skal være formet, så luftbobler ikke kan indesluttet."

I DS/EN 25813:2003 er det angivet, at der skal anvendes: "Glas med smal hals med et rumfang på mellem 130 og 350 ml, udmålt til nærmeste hele ml, med propper (Winklerflasker eller en anden passende flasketype udformet således, at luftbobler ikke kan indesluttet)."

### **Prøvehåndtering inden analyse**

I M022 er det beskrevet, hvordan prøver skal opbevares inden analyse: "Prøven opbevares under transport og indtil analyse ved samme temperatur, som var i prøven ved prøvetagning. Prøven må ikke nedkøles, da det indebærer risiko for, at der suges luft ind i prøveflasken."

### **Opbevaring**

Under opbevaring i M022 fremgår det, at fikseret prøve kan opbevares udelukket fra lys i 3 dage forud for analyse. Dette svarer til beskrivelsen i DS 2205:1990. I DS/EN 25813 fremgår det, at prøven kan opbevares i op til 24 timer ved henstand i mørke.

Ifølge HELCOMs COMBINE manual /16/ kan prøverne opbevares i 24 timer efter tilsætning af reagenser og efter komplet fiksering. Prøverne skal opbevares i mørke og ethvert skift i temperatur skal undgås. Flaskerne kan opbevares under vand i op til en måned.

M-FDC anbefaler, at det tilføjes, at fikserede marine prøver kan opbevares i 2 timer i mørke og ved samme temperatur, som der var i prøven ved prøvetagning, og i op til én måned i mørke, under vand og ved samme temperatur. Det er væsentligt, at temperaturen er stabil ved opbevaring under vand i op til én måned. Hvis vandprøven fx er taget ved 18 °C så er temperaturændringen væsentlig større ved en opbevaring ved 4 °C (køleskab) end ved ca. 20 °C (stuetemperatur). Men da prøven i forbindelse med prøvetagningen stilles under vand ved *in situ* temperatur, sker ændringen af vandets temperatur langsomt til den valgte opbevaringstemperatur. M-FDC vurderer, at det ikke er væsentligt, om opbevaringstemperaturen er 4 °C eller 20 °C.

### **Særlige forhold**

Feltet er tomt.

## Løsning

I det nedenstående er referencelaboratoriets vurdering af de konstaterede uoverensstemmelser og anbefalede ændringer af M022 som følge heraf.

I metodedatabladet anbefales det generelt at ændre parameterangivelsen fra "oxygen" til "ilt" for at ensrette med bekendtgørelsen.

### **Titel**

Det anbefales, at M022s titel ændres til "Opløst ilt".

### **Anvendelsesområde**

Det anbefales at slette tilløb og afløb fra ferskvandsdambrug, da der ikke er krav til bestemmelse af opløst ilt i disse prøvetyper i bekendtgørelsen. Herved bringes anvendelsesområdet i overensstemmelse med bekendtgørelsen.

### **Prøvetagning**

Det anbefales at slette, at elektrokemisk måling skal foretages i felten, da denne oplysning tydeligt fremgår af metodedatabladets næste punkt "Målemetode(r)".

Det anbefales at en henvisning til teknisk anvisning for prøvetagning af prøver, der omfattes af national overvågning af vandmiljøet, tilføjes under prøvetagning. Herved bringes afsnittet i overensstemmelse med bl.a. M004, M008, M009 og M028.

### **Målemetode(r)**

Den optiske metode kan levere en detektionsgrænse på 0,1 mg/L og dermed leve op til detektionsgrænsekravet i bekendtgørelsen. Med de oplyste performancedata i DS/ISO 17289:2014 kan optisk måling overholde kravet til  $U_{rel}$  på 15 %. Den ekspanderede måleusikkerhed for elektrometrisk måling efter DS 2205 på 1,8 %, som referencelaboratoriet tidligere har beregnet, er dog lavere end de i DS/ISO 17289:2014 anførte  $CV_R$  på op til 2,5 %.

I henhold til de tekniske anvisninger for havvand og grundvand kan opløst ilt bestemmes ved optisk måling. Metodeprincippet for måling af ilt i felten er ikke specificeret i de tekniske anvisninger for vandløb og søer, men Fagdatacenter for Ferskvand oplyser til referencelaboratoriet, at ilt i ferskvand måles ved optisk måling.

Da performancedata for optisk iltmåling er i overensstemmelse med analysekvalitetskravene i bekendtgørelsen og optisk måling allerede i dag anvendes under overvågningen til bestemmelse af ilt i grundvand, havvand og fersk overfladevand, anbefales det, at der åbnes for anvendelse af optisk måling til bestemmelse af opløst ilt for alle prøvetyper i M022.

Iodometrisk titrering anvendes kun til bestemmelse af opløst ilt for marine prøver, derfor anbefales det at følge anbefalingen fra Miljøstyrelsen og åbne for andre Winkler-metoder end DS 2205:1990. DS 2205:1990 er ophævet som dansk standard, og hvis den fortsat skal være gældende, er der behov for, at den specifikt nævnes i metodedatabladet.

### **Prøvehåndtering inden analyse**

Afsnittet vedrører kun opbevaring af fikserede prøver til iodometrisk titrering. Denne information hører bedre hjemme under afsnittet 'Opbevaring'. Referencelaboratoriet anbefaler derfor, at indholdet fra 'Prøvehåndtering inden analyse' flyttes til 'Opbevaring' og 'Prøvehåndtering' slettes.

### **Prøvebeholdere**

Det er ikke nødvendigt at specificere, at prøvebeholdere til iodometrisk titrering skal være som angivet i DS 2205, når der åbnes for at anvende andre Winkler-metoder end DS 2205 og der i øvrigt står, at beholdertype skal være valideret til det ønskede formål. Det anbefales

derfor at slette, at prøver til iodometrisk titrering skal udtages i prøvebeholdere som angivet i DS 2205.

### **Opbevaring**

DS 2205:1990 og DS/EN 25813:2003 anfører, at fikseret prøve kan opbevares i mørke i op til hhv. 3 døgn og 24 timer. I ingen af de to standarder er der krav til opbevaringstemperatur under transport og indtil analyse. Referencelaboratoriet anbefaler at slette, at fikseret prøve til iodometrisk måling kan opbevares udelukket fra lys i 3 dage forud for analyse, da det er en direkte afskrift fra DS 2205:1990. I det der åbnes for at andre metoder end DS 2205:1990 vil det være en misvisende information at have i metodedatabladet.

Det tilføjes, at fikserede marine prøver kan opbevares 2 timer, hvis opbevaring foregår i mørke og ved samme temperatur, som der var i prøven ved prøvetagning, og op til én måned, hvis de opbevares under vand, i mørke og ved stabil temperatur ( $3 \pm 2$  °C eller ved stuetemperatur).

Det slettes, at prøven ikke må nedkøles, da det indebærer risiko for, at der suges luft ind i prøven, da sætningen bliver overflødig med de ændrede krav til opbevaring.

### **Særlige forhold**

Referencelaboratoriet anbefaler, at feltet slettes, da det er tomt.

### **Ibrugtagning**

Tilføjjelsen af optisk måling giver ikke anledning til, at laboratorierne har brug for en implementeringsperiode, da elektrokemisk måling fortsat er gældende. For iodometrisk titrering er der med de anbefalede ændringer nye krav til opbevaring og opbevaringstid for fikserede marine prøver. Det anbefales derfor, at den nye version af metodedatablad M022 skal have en implementeringsfrist på 3 måneder efter publicering på referencelaboratoriets hjemmeside.

## **Høring**

Forslag til opdatering af M022 og nærværende notat har været i høring ved følgegruppen, analyselaboratorierne samt fagdatacentrene.

### **Hvad høring har givet anledning til**

Der er efterspurgt en præcisering af afsnittet ang. opbevaring.

## **Forskel fra i dag**

Referencelaboratoriet anbefaler, at metodedatablad M022 opdateres som foreslået i det vedlagte udkast til version 4 af metodedatabladet. Tilføjelser i forhold til version 3b er markeret med understregning og slettet tekst er markeret med gennemstreget tekst.

## **Referencer**

- /1/ M022 Opløst oxygen, V03b / 03.12.2014
- /2/ M04 Ilt i vandsøjlen, Teknisk anvisning, version 3, 2017
- /3/ Bekendtgørelse om kvalitetskrav til miljømålinger, BEK nr. 1770 af 28/11/2020
- /4/ M004 Ammonium, V02b / 25.05.2011
- /5/ M008 Nitrit+nitrat, V02b / 25.05.2011
- /6/ M009 Opløst orthophosphat, V03b / 25.05.2011
- /7/ M028 Silikat, V01a / 11.01.2010

- /8/ DS 2205:1990 Vandundersøgelse. Opløst oxygen. Titrimetrisk metode (Ophævet som Dansk Standard 31.01.1994)
- /9/ Hansen, H.P. 1999. Determination of oxygen. In: Methods of Seawater Analysis, Third Edition, Grasshoff, K., Kremling, J., Ehrhardt, M. (eds.), Wiley- VCH, Weinheim, Germany. pp. 75-89.
- /10/ Dansk Standard nr. 25813 2003. Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst oxygen - Iodometrisk metode, 2. udgave.
- /11/ Miljøstyrelsens Referencelaboratorium, Betydning af erstatning af DS metoder med EN metoder - Bestemmelse af opløst oxygen. Rapport, 2005.
- /12/ DS/ISO 17289:2014 Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst oxygen – Optisk sensormetode
- /13/ G02 Prøvetagning af grundvand, Teknisk anvisning, version 1.2, 2017
- /14/ B01 Vandløbskemi: prøvetagning, feltmålinger og –analyser, Teknisk anvisning, version 1, 2013
- /15/ S01 Feltmålinger, profilmålinger samt udtagning af prøver til analyse af vandkemiske parametre i søer, Teknisk anvisning, version 5, 2017
- /16/ Manual for Marine Monitoring in the COMBINE Programme of HELCOM (<http://www.helcom.fi/Documents/Action%20areas/Monitoring%20and%20assessment/Manuals%20and%20Guidelines/Manual%20for%20Marine%20Monitoring%20in%20the%20COMBINE%20Programme%20of%20HELCOM.pdf>). July, 2017