

# Manual zur Probennahme und Messung von Sauerstoff

**Thünen-Institut für Seefischerei**  
AG Mess- und Beobachtungssysteme  
[sf-oceanography@thuenen.de](mailto:sf-oceanography@thuenen.de)



V1.6

19.09.2018 Bremerhaven

Ismael Núñez-Riboni,

Andriy Martynenko

und

Annika Elsheimer.

Kontaktdaten der AG Mess- und Beobachtungssysteme:

[sf-oceanography@thuenen.de](mailto:sf-oceanography@thuenen.de)

Herwigstraße 31

27572 Bremerhaven

Telefonisch erreichen Sie uns unter:

Andriy Martynenko: 0471/ 94460-240/241

[andriy.marytnenko@thuenen.de](mailto:andriy.marytnenko@thuenen.de)

Ismael Núñez-Riboni: 0471/ 94460-453

[ismael.nunez-riboni@thuenen.de](mailto:ismael.nunez-riboni@thuenen.de)

## Inhalt

1. Allgemeines	2
2. Vor der Reise	2
3. Erste Vorbereitung des Arbeitsbereichs an Bord	3
4. Vor jedem Messgang	6
5. Bestimmung des Titors	8
6. Probennahme	10
7. Messung der Sauerstoffproben	14
8. Nach dem Messen aller Proben	17
9. Vergleich mit den Sauerstoffwerten aus der CTD	17
10. Am Ende der Reise	18
Anlage 1: Inhalt der Alukisten für die O <sub>2</sub> -Messungen	18
Anlage 2: Chemikalien-Liste für die Sauerstofftitration	20
Anlage 3: Vorbereitung der Chemikalien	21
Anlage 4: Literatur	22

## 1. Allgemeines

Meerwasser enthält viele gelöste Gase darunter etwa 20% Sauerstoff ( $O_2$ ). Wenn es an der Meeresoberfläche ist, neigt es dazu, mit allen Gasen in der Atmosphäre im Gleichgewicht (gesättigt) zu sein. Die Menge an  $O_2$ , die sich im Oberflächenwasser auflöst, hängt von Temperatur und Salzgehalt ab und variiert im Ozean zwischen circa 200 und 300 Mikromol  $O_2$  pro Kilogramm Seewasser. Während des Winters sinkt das Oberflächenwasser in den polaren Regionen ab und trägt den gelösten  $O_2$  mit sich. In den tieferen Wasserschichten der Ozeane wird jedoch ein Teil des gelösten  $O_2$  von Bakterien und Tieren für die Atmung verwendet: Der  $O_2$  wird verwendet, um organisches Futter in Kohlendioxid ( $CO_2$ ) zu "verbrennen". So erhalten Bakterien und Tiere ihre Energie, genau wie es auch die Menschen machen. Infolgedessen neigt der  $O_2$  in tieferen Wasserschichten dazu, niedriger zu werden insbesondere in der Sauerstoffminimumzone. Im offenen Ozean findet man ein Sauerstoffminimum typischerweise bei etwa 200-800 m Tiefe. Die Verteilung des gelösten  $O_2$  ist für physikalische, chemische und biologische Ozeanographen von großem Interesse und kann heute mit verschiedenen optischen Sensoren (z.B. Optode) an der Sonde gemessen werden. Um die Datenqualität sichern zu können, müssen Sauerstofftitrationen an Bord durchgeführt werden. Mithilfe dieser Titerbestimmungen können die Werte des Sauerstoffsensors kalibriert werden. Zu diesem Zweck wird die Winkler-Methode verwendet, in der Wasserproben aus der CTD mit zwei Reagenzien zum „Fixieren“ des Sauerstoffs versetzt werden. Diese Methode beruht auf der Oxidation von positiv geladenen Manganionen durch den gelösten Sauerstoff.

## 2. Vor der Reise

1. Nehmen Sie sich bitte ausreichend Zeit, dieses Manual sorgfältig zu lesen! Bei evtl. auftretenden Fragen wenden Sie sich bitte an die AG!
2. Bitte geben Sie rechtzeitig der "AG Mess- und Beobachtungssysteme" (Andriy Martynenko) Bescheid, dass Sie während einer Reise  $O_2$  messen wollen. Es werden dann von der AG folgende Dinge bereitgestellt (mehr Details in Anlage 1):
  - ⑩ Zwei Alukisten mit Chemikalien (s. Anlage 2), Titrationsstand und Probenflaschen;
  - ⑩ Ein großer Kanister mit destilliertem Wasser
  - ⑩ Ein großer Kanister für den chemischen Abfall
  - ⑩ Messprotokolle

⑩ Eine Excel-Tabelle, um die Daten zu erfassen.

3. Kontrollieren Sie bitte, ob der Fahrleiter Arbeitsschutzhandschuhe (für Chemie) und ggf. Laborkittel zur Verfügung hat. Anderenfalls informieren Sie bitte die AG Mess- und Beobachtungssysteme, damit die Sicherheitskleidung zu Fahrtbeginn bereitliegt! Achten Sie ebenfalls auf passende Größen der Handschuhe und des Kittels! Wenn sie zu klein oder zu groß sind, kann man sie nicht mehr an Bord tauschen!

### 3. Erste Vorbereitung des Arbeitsbereichs an Bord

1. Sicherheit zuerst! : Achten Sie auf den Standort der Augendusche (Abbildung 1) und des Augenspülsets (Abbildung 2) in Ihrem Arbeitsbereich. Vergewissern Sie sich, dass der Wasserhahn der Augendusche offen ist. Öffnen Sie das Augenspülset und machen Sie sich mit dem Inhalt und dem Umgang vertraut, indem Sie die Gebrauchseinweisungen lesen. Kontrollieren Sie, ob das Set komplett ist und die Augentropfen noch nicht abgelaufen sind!
2. Flaschen mit Chemikalien, Titrationstand, Messzylinder und Pipetten aus den Alukisten nehmen und auf einen sicheren Arbeitstisch stellen. Das ganze Equipment muss gut gegen die Schiffsschwankungen gesichert und festgebunden werden. Alles Seefest machen!! Gummibänder liegen dafür in den Alukisten parat! Alle Flaschen müssen mit ihren Klettverschluss-Streifen gut befestigt sein!
3. Alle Chemikalien werden in der Regel von der “AG Mess- und Beobachtungssysteme“ im Voraus vorbereitet. Nur den Titer (Natriumthiosulfatlösung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.02 N) muss man bei Bedarf selber an Bord und am Anfang der Reise (ggf. auch mehrmals im Laufe der Reise) vorbereiten. Eine Beschreibung der Vorbereitung aller Chemikalien ist in der Anlage 3 aufgeführt.
4. Die Titrierlösung in die Vorratsflasche (gekennzeichnet mit “Natriumthiosulphat 0.02 N”) zugeben (Abbildung 3);
5. Der Ansaugschlauch (Abbildung 3) muss in der Vorratsflasche in die Titrierlösung eintauchen. Die Vorratsflasche soll fest geschlossen sein;



*Abbildung 1: Augendusche an Bord der Walther Herwig III.*



*Abbildung 2: Augenspülset an Bord der Walther Herwig III.*

6. Es muss darauf geachtet werden, dass die Schläuche nicht abgeknickt werden und keine Luftblasen enthalten.
7. Elektrode (Abbildung 4) an den Titrator anschließen (Abbildung 5).
8. Titrationsstand an die Steckdose anschließen.

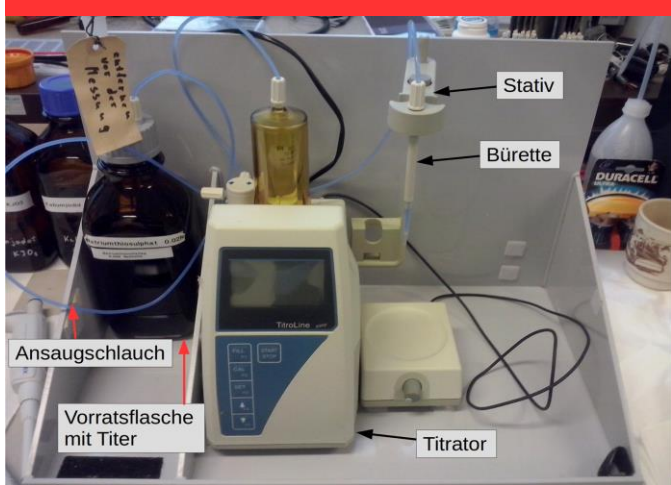


Abbildung 3: Titrationsstand.

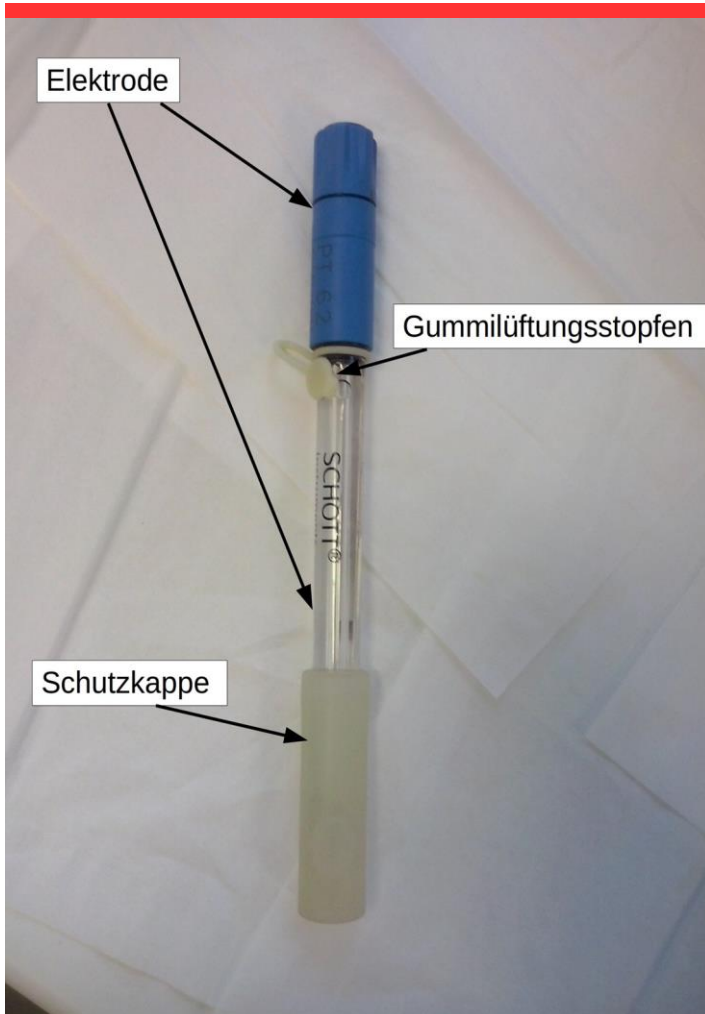


Abbildung 4: Elektrode

9. Titrator anschalten (der Schalter ist hinten!). Überprüfen Sie, ob das Titergerät auf die Messmethode “mV exact strong” eingestellt ist, andernfalls wählen Sie diese Messmethode jetzt



aus!: Von Grundmenü „EP/EQ/Man“ gelingt man durch Drücken der F3-Taste 2 Sekunde lang ins Menü "Einstellung", weiterer kurzer Tastendruck mit F3 wechselt das Bild zur Auswahl „Parametersatz“. Mit Pfeiltaste einzelne Methode aufrufen, mit Taste F1 gewünschte Methode auswählen. STOP-Taste drücken.

10. Drei Pipettenspitzen mit Lösungsbezeichnung beschriften:  $\text{KJO}_3$  (Kaliumjodat),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Schwefelsäure) und KJ (Kaliumjodid).

Bemerkungen:

1. In der Reisekiste des Titrationsstands sollte auch ein Manual vom Hersteller und eine Printversion dieses Handbuchs sein. Eine elektronische Version des Manuals vom Hersteller (Datei "TL-easy\_Gebrauchsanleitung\_600-KB\_German-PDF.pdf") steht auch bei der "AG Mess- und Beobachtungssysteme" zur Verfügung.

#### **4. Vor jedem Messgang**

1. Gummilüftungsstopfen oben an der Glaselektrode öffnen (Abbildung 4).
2. Schutzkappe (Abbildung 4) von der Elektrode vorsichtig abziehen, nicht drehen und verkannten! Um ein Austrocknen der Elektrode zu vermeiden muss die Schutzkappe immer bis zur Hälfte mit Kaliumchloridlösung (KCl; 3 Mol/l) gefüllt sein. Auch die Elektrode muss immer bis zur kreisrunden Belüftungsöffnung mit Kaliumchloridlösung befüllt sein. Bei Bedarf über die Lüftungsöffnung nachfüllen; Nachfüllflasche liegt in der Alukiste.
3. Schwarze Kappe von der Bürettenspitze abziehen.
4. Schutzkappen von Elektrode und Bürette in einem Extra-Becherglas aufbewahren.
5. Ein Becherglas unter die Bürettenspitze stellen (Abbildung 6).
6. Kristalle an der Bürettenspitze und Elektrode mit destilliertem Wasser in den Becher abspülen.
7. Elektroden und Bürettenspitze über Knopf am Stativ (Abbildung 3) etwas absenken.
8. Die Kappe der Vorratsflasche, die mit "Entfernen vor der Messung" gekennzeichnet ist (Abbildung 3), entfernen (nur das obere Teil!).



Abbildung 5: Elektrode an Titrator angeschlossen.

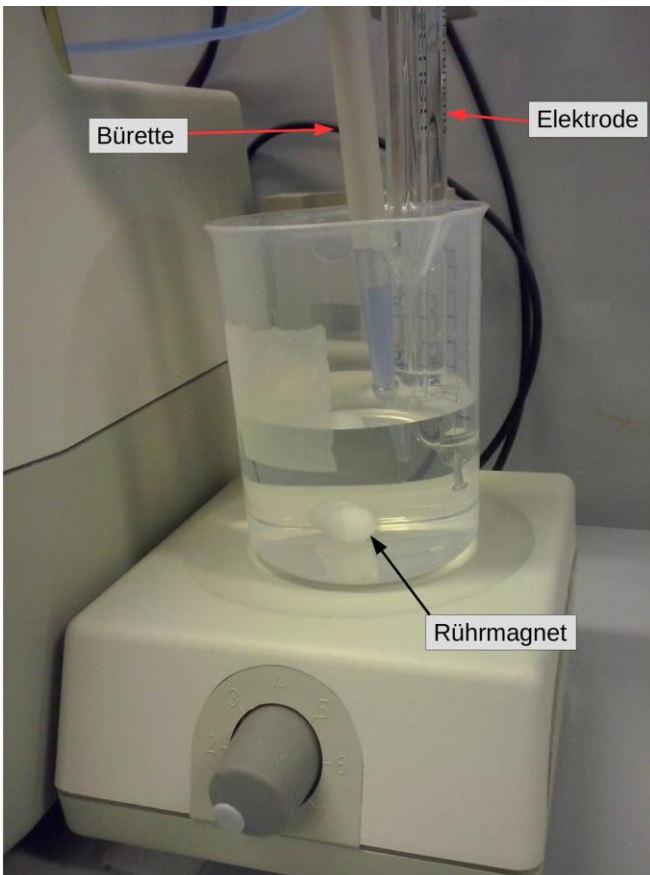


Abbildung 6: Messbecher mit Rührmagnet.



Abbildung 7: Pipettierung von Chemikalien (im Bild: Kaliumjodid) für die Bestimmung des Titers.

9. Titrator anschalten (der Schalter ist hinten!).
10. Spülvorgang mit F1 starten: Der Titrator führt nun zwei Ansaug- und Dosiervorgänge aus. Das Display zeigt “GERAET spuert” an. Der Vorgang kann mit der Taste STOP abgebrochen werden. Soll der Titrator zwischen den Titrationen erneut spülen, muss er hierzu aus- und eingeschaltet werden. Die Anzeige zeigt wiederum “Spuelen F1 druecken”.

## 5. Bestimmung des Titers

Der Titer der Thiosulfatlösung verändert sich, daher muss man ihn mit Kaliumjodat ( $\text{KJO}_3$ )<sup>1</sup> vor der ersten Messung der Seereise und alle 2 Tage danach standardisieren.

Was man hierzu braucht:

---

<sup>1</sup>  $\text{KJO}_3$  und  $\text{KJ}$  werden in der englischen Literatur als  $\text{KIO}_3$  und  $\text{KI}$  bezeichnet. Grund dafür ist dass das Englische Wort für “Jod” “Iodine” ist. Die Flaschen mit diesen Chemikalien können womöglich mit den englischen (und nicht mit den deutschen) Begriffe beschriftet sein.

- ⑩ Titrationsstand mit Titrator und Vorratsflasche mit Titer “Natriumthiosulphat 0.02 N”
- ⑩ Schutzbrille
- ⑩ Arbeitsschutzhandschuhe
- ⑩ Flasche mit Schwefelsäure (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- ⑩ Kaliumjodatlösung KJO<sub>3</sub><sup>1</sup> (0.02 N)
- ⑩ Kaliumjodidlösung (KJ<sup>1</sup>; 5%)
- ⑩ Laptop mit Excel-Tabelle
- ⑩ Magnetrührer
- ⑩ Pipetten und 3 Pipettenspitzen
- ⑩ Kugelschreiber
- ⑩ Protokolle

**ACHTUNG!** Auch wenn wir mit verdünnter Schwefelsäure arbeiten, achten Sie bitte auf diesen **Warnhinweis: Schwefelsäure ist SEHR gefährlich!!!Sie wirkt auf Haut und Schleimhäute stark reizend und ätzend und kann auch über Dämpfe aus der Luft aufgenommen werden!** Bei der Reaktion von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser entsteht viel Wärme und sie darf deswegen nur durch Eingießen in Wasser und nicht durch Hinzufügen von Wasser zur Säure verdünnt werden. Wird Wasser zu Schwefelsäure hinzugegeben, kann diese spritzen und so umstehende Personen verätzen. Tragen Sie immer Schutzbrille, Arbeitsschutzhandschuhe und ggf. Laborkittel wenn Sie mit Schwefelsäure arbeiten!

So geht man vor:

1. Handschuhe anziehen und Schutzbrille aufsetzen.
2. Ein Rührmagnet in ein 100 ml-Becherglas stellen (Abbildung 6).
3. Um die Lösung herzustellen, müssen die Flüssigkeiten genau mit den Pipetten bzw. dem Messzylinder gemessen werden. Die Pipettenspitzen nach Bedarf von der Pipette entfernen und wechseln, aber niemals “mischen”, d.h., jeweils eine Spitze für dieselbe Chemikalie verwenden! Ersatzspitzen stehen bei Bedarf zur Verfügung. Alles in das 100 ml Becherglas der Reihenfolge nach vorsichtig geben (Abbildung 7): A) 10 ml KJO<sub>3</sub>-Lösung (Kaliumjodat) mit der großen Messpipette. Achten Sie darauf, dass alle Pipetten zweistufig sind! Wenn man Flüssigkeit saugt, sollte man bis zur 1. Stufe drücken und langsam loslassen; wenn man die Flüssigkeit raus

spritzt, bis zur 2. Stufe; B) 35 ml destilliertes Wasser mit dem Messzylinder (Um möglichst genau trotz der Schiffschwankungen zu messen, lassen Sie den Messzylinder auf Augenhöhe von Zeigefinger und Daumen hängen); C) 1 ml Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 50%) mit Messpipette; D) 10 ml Kaliumjodidlösung (KJ; 5%) mit Messpipette. Flaschen mit Chemikalien sofort schließen!

4. Sofort titrieren (dieses Verfahren gilt sowohl für die Bestimmung des Titers als auch für die Bemessung der Sauerstoffproben):
  - ⑩ Wenn noch nicht gemacht, Rührmagnet ins Becherglas geben (Abbildung 6), Rührgeschwindigkeit am Titrator so einstellen, dass eine gute Durchmischung der Probe erfolgt (Stufe 2 bei Titerbestimmung; aber Stufe 2-3 für Probenbearbeitung verwenden).
  - ⑩ Elektroden und Bürettenspitze über Knopf am Stativ (Abbildung 3) absenken und eintauchen, wobei der untere Teil der Elektrode (kleine silberne Metallkugel) und die Bürettenspitze vollständig eintauchen müssen (Abbildung 6). Als Richtwert reichen 3 cm für die Elektrode aus. Elektrode/Bürettenspitze nicht in die Mitte, sondern rechts am Rand des Becherglases vom Magneten abgewandt positionieren (über Magnet entstehen Verwirbelungen die den Titrierwert beeinflussen können).
  - ⑩ Start/Stop-Knopf am Titrator drücken.
  - ⑩ Gerät zeigt selbständig, wie viel Titriermittel der Probe zugegeben wurde (auch die Messmethode wird gezeigt; wie schon erwähnt, sie sollte „mV exact strong“ sein). Dieses Titervolumen (ml) notieren bzw. in die Excel-Tabelle „O2WinklerBerechnung.xls“ sofort eingeben! Für die Bestimmung des Titers (ca. 10 +/- 0.3 ml) in die Tabelle „Faktorbestimmung“ und für Messungen der Sauerstoffproben (ca. 5 oder 6 ml) in die Tabelle „Sauerstoffberechnung“ eintragen.
  - ⑩ Wenn die Titration abgeschlossen wurde, STOP drücken.
  - ⑩ Elektrode und Bürette über Knopf am Stativ heben.
  - ⑩ Elektrode und Bürette mit destilliertem Wasser in dem Becher abspülen.
  - ⑩ Becher vom Titrator abnehmen. Chemikalienreste in dem Abfallkanister entsorgen. Aufpassen, dass der Rührmagnet nicht in den Kanister hineinfällt! (Alternativ, könnte man den Rührmagnet mit einem an einem Kabelbinder oder einem an Draht befestigtem Magneten vom Becher rausholen).
  - ⑩ Becher und Magnet in der Spüle erst mit Leitungswasser und dann mit destilliertem Wasser abspülen. Sie sind sofort wiederverwendbar.
  - ⑩ Schritte 2 bis 4 drei Mal wiederholen, der Mittelwert wird anschließend in der Excel-Tabelle

automatisch berechnet. Dieser Wert muss auch in der Tabelle "Sauerstoffberechnung" (Spalte I) eingegeben werden. Es sollte auch immer im Papierprotokoll (CTD-Messprotokoll) vermerkt werden, dass man eine neue Bestimmung des Titors gemacht hat. Der Wert (Faktor) muss ebenfalls notiert werden.

- ⑩ Pipettenspitzen mit destilliertem Wasser spülen und aufbewahren. Sie können mehrfach genutzt werden!
- ⑩ Dieses ganze Verfahren alle 2 Tage wiederholen.

## 6. Probennahme

Was man braucht:

- ⑩ Dispenserflasche mit Manganchlorid  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ .
- ⑩ Dispenserflasche mit alkalischer Jodidlösung NaOH/NaI.
- ⑩ Kiste mit 100ml-Probenflaschen (kalibrierte Sauerstoffflaschen mit abgeschrägten oder kugeligem Schliffstopfen, die luftblasenfrei verschlossen werden können).
- ⑩ Gummischlauch für den Wasserschöpferhahn.
- ⑩ Mit Meerwasser gefüllte CTD-Niskinflaschen.
- ⑩ CTD-Protokolle.

So geht man vor:

Es werden 9 Proben aus 3 verschiedenen Tiefen bzw. aus 3 Schöpfer durchgeführt (3 Mal Dreifachproben). Es ist sehr wichtig, dass die Flaschen luftblasenfrei bis zum Rand gefüllt werden!

1. Wenn es das erste Mal ist, dass man Sauerstoffproben an einem Tag genommen hat, sollte ein Abfallbecher unter einen Dispenser gestellt und die Dispenserflasche mehrmals betätigt werden bis keine Luftblasen durch den Dispenser rauskommen. Dieses Verfahren mit der anderen Dispenserflasche wiederholen.
2. Nehmen Sie eine Probenflasche und achten Sie darauf, dass Stopfen und Flasche zusammengehören (die Nummern müssen übereinstimmen).
3. Führen Sie den Schlauch an den Wasserhahn des CTD-Schöpfers und öffnen Sie das obere Ventil durch Drehen und den Wasserhahn durch Ziehen.

4. Lassen Sie das Wasser fließen und drücken Sie den Schlauch mit den Fingern von oben nach unten, um Blasen im Schlauch zu beseitigen.
5. Den Schlauch bis zum Flaschenboden einführen und das Volumen durch überlaufen dreimal erneuern (Abbildung 8).
6. Wenn Sie das Wasser einfüllen, müssen Luftblasen unter allen Umständen vermieden werden! Um dies zu erreichen, schwenken Sie die Flasche so, dass die Luftblasen durch die Flaschenöffnung entweichen können. Drücken Sie mit der anderen Hand den Schlauch an der Stelle, wo Sie eine Blase im Schlauchinneren sehen. Bewegen sie den Schlauch in der Flasche hoch und runter, um auch Blasen, die am äußeren Rand des Schlauches sitzen, zu entfernen. Schlagen Sie dann die Flasche sanft gegen die Rosette, um Blasen im Flascheninneren zu beseitigen.
7. Ziehen sie den Schlauch langsam aus der Flasche heraus und drücken Sie ggf. den Schlauch mit den Fingern etwas zu, um den Wasserfluss und somit Turbulenzen und Blasen zu reduzieren.
8. Die so erhaltene Probe muss dann sofort mit 1ml Mangan-Reagenz und 1ml alkalischer Jodidlösung versetzt werden (die benötigten Reagenzien befinden sich in den Flaschen mit Dispenser; Abbildung 9): Dispenserspitze in die Winkler-Flasche eintauchen. Achten Sie darauf, die Dispenserspitze nicht zu tief eintauchen zu lassen. Anschließend müssen die Reagenzien der Reihenfolge nach langsam und vorsichtig herausgespritzt werden. Die Flüssigkeit kann hierbei überlaufen. Die Reihenfolge, nach welcher die Reagenzien der Probe zugegeben werden, ist zwingend einzuhalten!
9. Bevor Sie die Flasche verschließen, überprüfen Sie diese noch einmal auf Blasen!
10. Verschließen Sie die Flasche sorgfältig luftblasenfrei (Abbildung 10), indem Sie den Stopfen vorab vorsichtig in die Flasche „hinein fallen“ lassen und danach festdrücken.

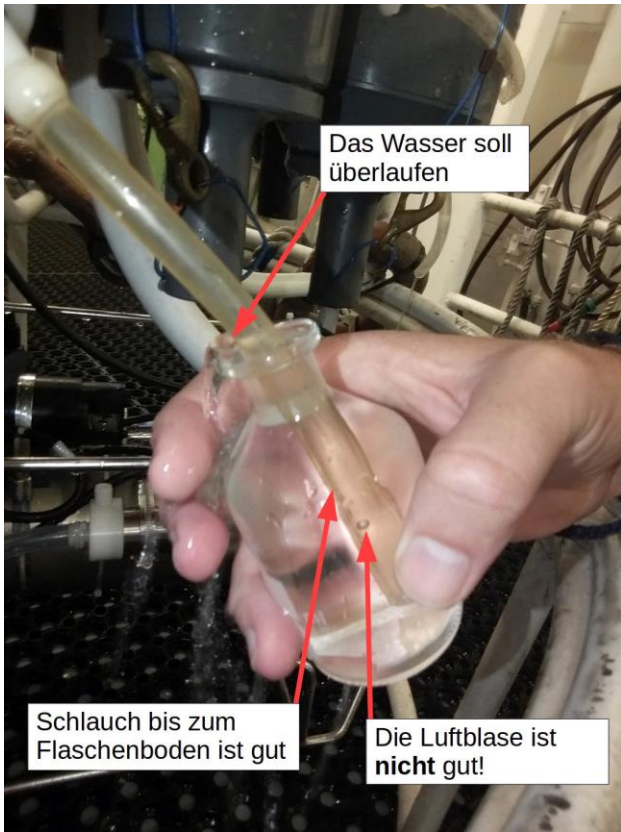


Abbildung 8: Sauerstoffprobennahme.





*Abbildung 9: Versetzung von Mangan-Reagenz und alkalischer Jodidlösung*



*Abbildung 10: Fertig genommene Sauerstoffprobe*

11. Schütteln Sie die Flasche mit weichen Bewegungen! Wenn Sie erst jetzt Blasen innerhalb der Flasche entdecken, müssen Sie leider von vorne anfangen. Achten Sie aber immer darauf, dass sich noch genügend Wasser im Schöpfer befindet! Andernfalls bewahren Sie die Flasche in einer Kiste auf und beginnen mit der nächsten Flasche.
12. Anschließend muss die Winkler-Flaschennummern zur Schöpfernummer und Tiefe ins CTD-Protokoll eingetragen werden. Die Eintragungen müssen sorgfältig und korrekt vorgenommen werden!
13. Die Flaschen müssen mindestens 1 Stunde und nicht länger als 12 Stunden im Dunkeln lagern, bis sich der ausgefällte Niederschlag am Flaschenboden abgesetzt hat.

**Bemerkung:**

- 1) Falls durch die Nutzung der Dispenser häufig Luftblasen auftreten, könnte dies durch Kristallablagerungen im Dispenser verursacht werden. Daher empfehlen wir, den Dispenser

abzumontieren und mit einer sehr weichen Säurelösung zu reinigen.

## 7. Messung der Sauerstoffproben

Beachten Sie unbedingt den Warnhinweis über Schwefelsäure, der bereits unter Punkt 5 „Bestimmung des Titers“ aufgeführt worden ist!

Was man braucht:

- ⑩ Titrationsstand mit Titrator und Vorratsflasche mit “Natriumthiosulphat 0.02 N”
- ⑩ Schutzbrille
- ⑩ Arbeitsschutzhandschuhe
- ⑩ Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 50%)
- ⑩ Pipette für Schwefelsäure
- ⑩ Laptop mit Excel-Tabelle
- ⑩ Magnetrührer
- ⑩ Papiertücher
- ⑩ Kugelschreiber
- ⑩ Protokolle

So geht man vor:

1. Falls noch nicht geschehen, sollten Handschuhe angezogen und die Schutzbrille aufgesetzt werden.
2. Probenflaschen vorsichtig öffnen und 1,0 ml Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 50%) zugeben (Abbildung 11). Flasche mit der Schwefelsäure im Anschluss sofort verschließen!
3. Probenflasche wieder luftblasenfrei verschließen, indem man den Flaschenstopfen mit einem etwas kräftigen Stoß schließt. Danach den Stopfen noch etwas fester in die Flasche drücken.
4. Die Flasche mit dem Papierhandtuch gut abdecken, damit keine Flüssigkeit beim Schütteln austreten kann!
5. Flockigen Niederschlag 1 Minute lang durch kräftiges Schütteln vollkommen auflösen. Achten Sie darauf, den Flaschenstopfen während des Schüttelns mit dem Daumen festzuhalten! (Abb 12)
6. Rührmagnet in ein 150 ml Becherglas legen.

7. Vorsichtig die gesamte Lösung aus der Winkler-Flasche in das Becherglas überführen.
8. Stopfen und Winkler-Flasche über Becherglas mit destilliertem Wasser ausspülen (Abbildung 13). Spülflüssigkeit ins Becherglas geben aber nicht übermäßig viel Wasser verwenden.

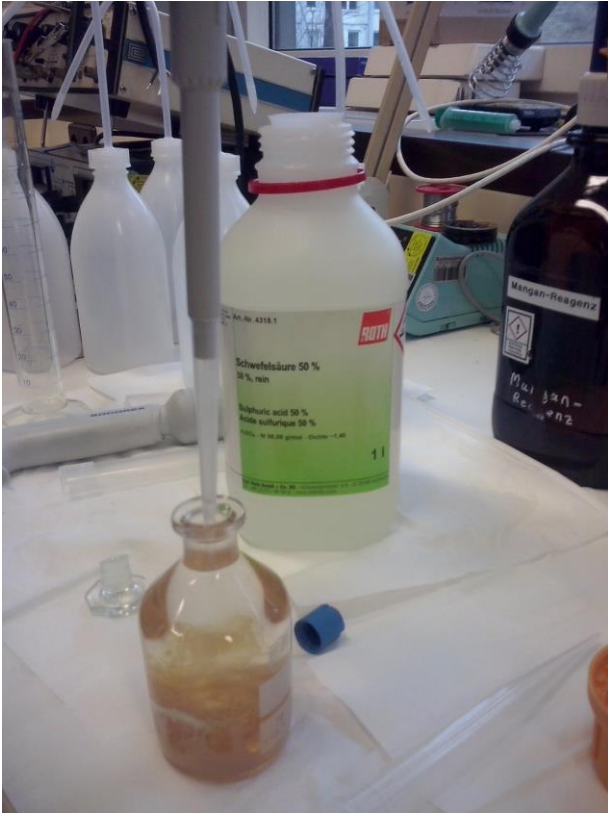


Abbildung 11: Pipettieren von Schwefelsäure in eine Sauerstoffflasche.

9. Die leere Probenflasche jetzt mit ihrem dazugehörigen Stopfen verschließen. Es ist irrelevant, dass in der Probenflasche noch Tropfen destilliertes Wasser sind, weil die Flasche bei der nächsten Probennahme reichlich mit Meereswasser gespült werden soll.
10. Titration für alle Proben, so wie es in Nr. 5 der Sektion 5 „Bestimmung des Titers“ beschrieben wird, starten. Der Thiosulfatverbrauch muss protokolliert werden. Typische Volumina des Titers liegen bei 5 bis 6 ml für eine Winkler-Flasche mit ca. 110 ml Inhalt und typische Sauerstoffwerte rangieren zwischen 5 und 6 ml/l.



*Abbildung 12: Links: Schütteln der Sauerstoffflasche, um flockigen Niederschlag vollkommen zu lösen. Rechts: Korrekte Trübe der Messlösung.*



Abbildung 13: Spülung von Stopfen und Sauerstoffflasche über Becherglas mit destilliertem Wasser.

Bemerkungen:

1. Man sollte, wenn möglich während jeder Reise mindestens einmal am Tag  $O_2$  messen.
2. Kontrollieren Sie regelmäßig den Titerflaschenstand. Wechseln Sie die Flasche (Sektion 3) kurz bevor sie leer ist und denken Sie dran, sofort danach den Titer zu bestimmen (Sektion 5).

## 8. Nach dem Messen aller Proben

1. Titrator ausschalten.
2. Pipettenspitzen mit destilliertem Wasser spülen.
3. Chemikalienreste in dem Abfallkanister entsorgen.
4. Schutzkappen der Elektroden und Bürette wieder aufstecken. Bei der Elektrodenspitze Kaliumchloridlösung (KCl; 3 Mol/l) nicht vergessen! Wenn nötig Kaliumchloridlösung auch in das Elektrodenglass mit einer Spritze oder einer Spezialflasche (wie die für destilliertes Wasser)

nachfühlen. Gummilüftungsstopfen oben an Glaselektrode wieder stecken.

5. Excel-Tabelle auf USB-stick oder einem anderem Medium sichern.
6. Tragen Sie die Sauerstoffwerte, die mit dem Sauerstoffsensor der CTD gemessen worden sind, in die Excel-Tabelle (siehe nächsten Punkt). Diese Werte dienen auch als Selbstkontrolle der Qualität der Probennahme und Probenmessung.

## **9. Vergleich mit den Sauerstoffwerte aus der CTD**

1. „SB-Data processing“ im Desktop auf dem CTD-Rechner öffnen.
2. „Run → Data Conversion“ auswählen.
3. „Input file“: Wählen Sie die Dateien der Stationen, wo man Sauerstoffproben genommen hat. Man kann mehrere Dateien auswählen.
4. „Start process“.
5. „Exit“.
6. Jetzt „Run -> Bottom summary“ auswählen.
7. Die gleiche(n) Station(en) wie in Nr. 3, auswählen.
8. „Start process“.
9. Die „Output-Datei“ (sie befindet sich in dem Ordner "konvertiert") mit einem Text-Editor öffnen.
10. Am Dateiende befindet sich eine Zusammenfassung der CTD-Werte, die aufgezeichnet wurden, als die Schöpfer geschlossen wurden. Suchen Sie diejenige Schöpfernummer („bottle position“) heraus, die Ihrer Sauerstoff-Probe entspricht. Bei jedem Schöpfer entspricht der erste Wert der Spalte „SbeoxOML/L“ dem gemessenen Sauerstoffmittelwert, als der Schöpfer geschlossen wurde. Diese Werte können jetzt in die Excel-Tabelle kopiert werden, um die Titrationswerte zu vergleichen!

## **10. Am Ende der Reise**

1. Chemikalienreste in dem Abfallkanister entsorgen und alle Utensilien wie oben beschrieben spülen.
2. Titrationsstand, Chemiefaschen, Messzylinder usw. in die ursprünglichen Alukisten packen.
3. Die Excel-Datei „O2WinklerBerechnung.xls“ zusammen mit den Protokollen, Daten und Flaschenkisten an die “AG Mess- und Beobachtungssysteme” (Andriy Martynenko) schicken.

## Anlage 1: Inhalt der Alukisten für O<sub>2</sub>-Messungen

### Kiste 1

1. Natriumthiosulfatlösung (0.1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 1 Kanister ca. 4l
2. Alkalische Jodidlösung (NaOH-Lsg. + KJ-Lsg.) – 1 Plastikflasche 1l
3. Mangan-Reagenz (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O-Lsg.) – 1 Glasflasche 1l
4. Kaliumjodatlösung (0.02N KJO<sub>3</sub>) – 1 Glasflasche 1l
5. Kaliumjodidlösung (5% KJ) – 1 Glasflasche 1l
6. Schwefelsäure (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 1 Plastikflasche 1l
7. KCl 3mol/l Elektrolytlösung – 1 Plastikflasche 0,15l
8. Leere Flasche für Natriumthiosulfatlösung – 1St
9. Pipettenspitze 10ml – 30St
10. Pipettenspitze 1ml – 50St
11. Dispenser 1-5ml – 3St
12. Macropipette – 2St
13. Micropipette – 2St
14. Messzylinder 100ml – 2St
15. Schutzbrille – 1St
16. Magnetrührstäbchen – 10St
17. Plastikbecher 100ml – 5St
18. Plastikbecher 150ml – 5St
19. Papiertücher Box 150St – 5St
20. Nitrilhandschuhe
21. Befestigungsmaterial

### Kiste 2

22. Titration Stand – 1St
23. Winkler Flasche – 17St
24. Elektrode für Titration Gerät – 1St
25. Spritzflasche 500ml – 5St



## 26. Titration Manual

Behälter mit Aqua Dest 25l

Behälter für Abfall 30l

## Anlage 2: Chemikalienliste für Sauerstofftitration

Chemikalie	Mengen	Gefahrenhinweise
Mangan-Reagenz	400g Manganchlorid (MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O) werden mit destilliertem Wasser zu 1000 cm <sup>3</sup> gelöst <b>1) ca. 1l.</b>	<b>Manganchlorid (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O):</b> · <b>Signalwort</b> Achtung · <b>Gefahrenhinweise</b> H302 Gesundheitsschädlich bei Verschlucken. H411 Giftig für Wasserorganismen, mit langfristiger Wirkung. · <b>Sicherheitshinweise</b> P273 Freisetzung in die Umwelt vermeiden.
Alkalische Jodidlösung (NaOH-Lsg. + KJ-Lsg.)	500g Natriumhydroxid (NaOH) 300g Kaliumjodid (KJ) werden getrennt in destilliertem Wasser zu je 500 cm <sup>3</sup> gelöst und anschließend vermischt <b>2) ca. 1l.</b>	<b>Natriumhydroxid (NaOH):</b> · <b>Gefahrenbezeichnung:</b> C Ätzend · <b>Besondere Gefahrenhinweise für Mensch und Umwelt:</b> R 35 Verursacht schwere Verätzungen. · <b>GHS-Kennzeichnungselemente</b> <b>Gefahr</b> 3.2/1A - Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.  <b>Kaliumjodid (KJ):</b>  <b>Gefahrenpiktogramme</b> entfällt · <b>Signalwort</b> entfällt · <b>Gefahrenhinweise</b> entfällt
Schwefelsäure (50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Schwefelsäure (50% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) ca. <b>3) ca. 1l.</b>	<b>Schwefelsäure (50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):</b> · <b>Signalwort</b> Gefahr · <b>Gefahrbestimmende Komponenten zur Etikettierung:</b> Schwefelsäure · <b>Gefahrenhinweise</b> H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein. H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden.
Natriumthiosulfatlösung (0.1N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Natriumthiosulfatlösung (0.1N Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <b>4) ca. 4l</b>	<b>Natriumthiosulfatlösung (0.02N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):</b> · <b>Gefahrenpiktogramme</b> entfällt · <b>Signalwort</b> entfällt · <b>Gefahrenhinweise</b> entfällt

Kaliumjodatlösung (0.02N KJO <sub>3</sub> )	0.7134g Kaliumjodat (KJO <sub>3</sub> ) werden zu 1000cm <sup>3</sup> mit destilliertem Wasser gelöst  5) <b>ca. 1l.</b>	<b>Kaliumjodat (KJO<sub>3</sub>):</b> · <b>Signalwort</b> Gefahr · <b>Gefahrenhinweise</b> H272 Kann Brand verstärken; Oxidationsmittel. H318 Verursacht schwere Augenschäden.
Kaliumjodidlösung (5% KJ)	50g Kaliumjodid (KJ) werden mit destilliertem Wasser zu 1000 cm <sup>3</sup> aufgefüllt 6) <b>ca. 1l.</b>	<b>Kaliumjodid (KJ):</b> · <b>Gefahrenpiktogramme</b> entfällt · <b>Signalwort</b> entfällt · <b>Gefahrenhinweise</b> entfällt

### Anlage 3: Vorbereitung der Chemikalien

1. Natriumthiosulfatlösung Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.02N: Ein Teil Natriumthiosulfatlösung 0,1N soll in 4 Teilen destilliertes Wasser verdünnt werden, so dass die Konzentration 1:5 ist: z.B., 200 ml Natriumthiosulfatlösung 0,1N plus 800 ml destilliertes Wasser ergeben 1000 ml Titrierlösung 0,02N.
2. Mangan-Reagenz MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 460 gr Mangansulfat (MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) oder 365 gr (MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O) bzw. 400 Manganchlorid (MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) werden mit destilliertem Wasser zu 1000 cm<sup>3</sup> gelöst. Das Reagenz ist nahezu unbegrenzt haltbar, sollte jedoch lichtgeschützt aufbewahrt werden.
3. Alkalische Jodidlösung NaOH/NaI: 500 gr Natriumhydroxid (NaOH) und 300 gr Kaliumjodid (KJ) werden getrennt in destilliertem Wasser zu je 500 cm<sup>3</sup> gelöst und anschließen vermischt. Sollte sich dabei oder einige Zeit später ein Niederschlag bilden, so wird die überstehende Lösung abdekantiert. Die Aufbewahrung erfolgt in Polyäthylenflaschen.
4. Schwefelsäure 50%: Schwefelsäure wird in der Regel schon in der Konzentration 50% vom Hersteller zur Verfügung gestellt. Sollte dies ein mal nicht der Fall sein, müssen Sie die Säure selber verdünnen. **ACHTUNG! : Lesen Sie zuerst (ggf. nochmals!) unbedingt die „Warnung über Schwefelsäure“ unter Punkt 5 “Bestimmung des Titers” (Seite 8).** Um die Säure zu verdünnen, gleiche Volumina konzentrierter Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und destilliertem Wasser werden miteinander vermischt, indem die Säure unter Rühren vorsichtig in das Wasser gegeben wird.
5. Kaliumjodatlösung KJO<sub>3</sub>, 0.02N: 0.7134 gr (KJO<sub>3</sub>), das zuvor 1 Stunde lang bei 130 bis 150°C getrocknet wurde, werden zu 1000 cm<sup>3</sup> mit destilliertem Wasser gelöst.
6. Kaliumjodidlösung KJ, 5%: 5 gr Kaliumjodid (KJ) werden mit destilliertem Wasser zu 1000

cm<sup>3</sup> aufgefüllt.

#### **Anlage 4: Literatur**

Grasshoff, K., Ehrhardt, M and Kremling, 1983. Methods of Seawater Analysis. Chapter 4: Determination of oxygen. Verlag Chemi Weinheim, 61-72.

Winkler, L W, 1888. Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 21, 2843-2855.

WOCE 1990. WOCE Hydrographic Operations and Methods. Dissolved Oxygen. WHPO – 90 – 2, 1-13.

**Danksagung:** Wir danken Dr. Boris Cisewski für seine Korrekturen und Kommentaren nach inhaltlicher Richtigkeit.