



Titel: Ilt i vandsøjlen			
Dokumenttype: Teknisk anvisning	TA nr.: M04	Version: 3	Oprettet: 14.06.2013
Forfattere: Torben Vang og Jens W. Hansen	Gyldig fra: 01.01.2015		
	Sider: 13		
	Sidst ændret: 26.06.2017		
TA henvisninger	M02 – M03		

Indhold

1 Indledning	1
2 Metode	2
2.1 Tid, sted og periode.....	2
2.2 Udstyr	2
2.2.1 Udstyr til Winkler-måling.....	3
2.2.2 Udstyr til måling med iltensor	3
2.3 Procedure.....	3
2.3.1 Prøvetagning	3
2.3.2 Winkler-måling	4
2.3.3 Iltmåling med iltensor	5
2.4 Vedligehold af instrumenter.....	5
2.5 Særlige forholdsregler – faldgruber	5
3 Databehandling	6
3.1 Beregninger.....	6
3.1.1 Winkler-metoden	6
3.1.2 Iltensor	6
3.2 Data og koder.....	9
4 Kvalitetssikring	10
4.1 Kvalitetssikring af data og dataaflevering	10
5 Referencer	11
6 Oversigt over versionsændringer	12

1 Indledning

Denne anvisning beskriver målinger af opløst ilt i havvand ved hjælp af kemisk analyse (Winkler-metoden) og iltsensor (elektrode eller optode), der anvendes sammen med en CTD-sonde.

2 Metode

Med en iltensor, der typisk er monteret på en CTD (TA M03), foretages der målinger fra mange dybder, typisk hver 0,2 meter i vandsøjlen. Disse målinger verificeres med referencemålinger, udført som winklertitreringer. En iltensor måler enten elektrokemisk, som fx en Clark-elektrode eller optisk, som en optode. Det er vigtigt at følge fabrikantens anvisninger mht. drift og vedligeholdelse.

2.1 Tid, sted og periode

Iltsvind i danske farvande er mest almindelig om sommeren og i efteråret, men kan også forekomme om vinteren og tidlig forår fx i tilknytning til læn-gerevarende isdække. Iltmålinger skal derfor foretages gennem hele året for at kunne følge udviklingen i iltkoncentrationen (både ilttilførsel og iltsvind). Iltkoncentrationen i havvand måles på alle vandkemistationer suppleret med en række såkaldte iltsvindsstationer, hvor der måles ilt i den typiske iltsvindsperiode fra juli til november (Limfjorden dog juni-november).

I tilknytning til iltsvindsovervågningen skal der tages prøver til bestemmelse af bundvandets indhold af svovlbrinte, når bundvandet er iltfrit, og der er mistanke om frigivelse af svovlbrinte, hvilket erkendes ved, at vandet har en svag lugt af rådne æg (se M02 Vandkemi).

2.2 Udstyr

Indsamling af vandprøver skal ske ved en af nedenstående metoder:

- Vandhenter med line inddelt i meter udmålt fra midten af vandhenteren
- Vandhenter (rosette-system) tilkoblet CTD-sonde
- Slange/pumpesystem

2.2.1 Udstyr til Winkler-måling

Tabel 2.2.1 Eksempel på kemikalier og reagenser.

Mangan(II)-sulfat-monohydrat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (fx Merck 105963)
Natriumhydroxid, NaOH (fx Merck 106498)
Kaliumjodid, KI (fx Merck 105043)
Svovlsyre, H_2SO_4 , 96 % (fx Merck 100731)
Kaliumhydrogendijodat, $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ (fx Merck 104867)
Stivelsesopløsning (fx varenr. LAB 00460, Bie & Berntsen)
Stivelse (fx Merck 1252)
Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (fx Merck 106516)
Isobutanol, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ (fx Merck 100984)
Standard detergent, RBS 35 (fx Bie & Berntsen)

Med hensyn til fremstilling af reagenser henvises til Dansk Standard (Dansk Standard 2003) og andre officielle beskrivelser af Winkler-metoden.

2.2.2 Udstyr til måling med iltensor

Iltensor til måling af iltkoncentration (fx Oxygard, Aanderaa, Seabird eller Aquamatic).

CTD-sonde (måling af ledningsevne, temperatur og dybde).

Da iltensorerne hver især har deres egne specifikationer, henvises der til fabrikanternes anbefalinger for opsætning.

2.3 Procedure

2.3.1 Prøvetagning

For hver profilmåling indsamles en vandprøve 1 meter under overfladen, hvorfra der udtages to Winkler-prøver (dobbeltprøve). Såfremt iltkoncentrationen ved bunden er lavere end 6 mg/l, indsamles også en bundnær vandprøve, hvorfra der ligeledes udtages to Winkler-prøver. Vandprøven ved bunden skal så vidt muligt udtages i et ift. iltkoncentrationen, homogent lag, alternativt indsamles den så tæt på bunden som muligt. Hvis bundprøven er indsamlet i et gradientlag, kan den ikke bruges til evt. korrektion af sensormålingen. Prøven har dog forsat funktion som et selvstændigt mål for iltkoncentrationen nær bunden målt med referencemetoden og kan indikere, om niveauet af sensormålingen er rimeligt.

Anvendes en vandhenter, er det vigtigt, at vandprøver til winklertitrering udtages først, så vandet ikke iltet i vandhenteren. Før anvendelse skal det sikres, at vandhenteren er tæt efter lukning. Det er vigtigt at sænke eller hæve vandhenteren langsomt (0,1-0,5 m/s) til prøvetagningsdybden før lukning. Der ventes mindst 10 sekunder på prøvetagningsdybden, før vandhenteren lukkes. Ved anvendelse af slange/pumpesystemet er det vigtigt, at slangen er gennemstrømmet mindste tre gange, og at systemet er tæt.

Vand til bestemmelse af iltindhold ved Winkler-metoden tappes direkte i Winkler-flasker straks efter prøvetagningen. Vand overføres langsomt og uden luftbobler fra vandprøve til Winkler-flaske med en gennemsigtig slange, som rækker ned i bunden af flasken. Et vandvolumen på mindst to gange flaskevolumen skal flyde over. Undgå så vidt muligt turbulens i iltflasken under fyldningen ved at bruge et lavt flow (maksimum 200 ml/min.). Der må ikke være luftbobler i flasken, hvilket kan ske, hvis flowet er for hurtigt. Iltreagenser (I: manganopløsning og II: alkalisk jodidopløsning) tilsættes straks under overfladen på vandprøven, og iltflasken lukkes derefter uden at fange luftbobler. Flasken rystes ved kraftig vending i minimum et minut, hvorefter bundfaldet får lov at synke til bunds. Mængden af reagenser, der skal tilsættes, afhænger af prøvevolumen, så det er vigtigt at følge de officielle analyseforskrifter for metoden (fx Dansk Standard 2003).

Iltprøver kan gemmes i op til to timer efter tilsætning af reagens I og II, hvis de står i mørke og ved stabil temperatur og op til en måned, hvis de opbevares under vand og i mørke ved stabil temperatur (Hansen 1999, Zhang m.fl. 2002). Prøverne skal opbevares ved stabil temperatur, da store temperaturudsving kan medføre, at der suges vand ind i flaskerne. Prøverne skal analyseres umiddelbart efter tilsætning af syre - dog kan de opbevares under låg i mørke i op til en time efter syretilsætningen.

2.3.2 Winkler-måling

Titration af prøverne foretages manuelt, eller ved brug af automatisk titrator, og udføres efter Hansen (1999) og Dansk Standard (2003), der specielt omhandler iltmålinger i saltvand ved winklertitrering, og som i Østersøkonventionen (HELCOM) betragtes som referencemetoden.

Ved titration af hele prøvevolumenet skal volumenet bestemmes nøjagtigt (i ml med to decimaler) for at kunne beregne iltkoncentrationen.

2.3.3 Iltmåling med iltsensor

Iltsensoren skal kalibreres efter producentens forskrifter.

Iltsensoren er ofte monteret på en CTD-sonde og anvendes sammen med denne til at lave profilmålinger af iltkoncentrationen og samtidig registrering af temperatur og salinitet. Udstyret skal sættes forsigtigt i vandet og holdes ved overfladen, så sensoren kan opnå sammen temperatur og signalet stabiliseres, hvilket typisk tager 3-5 minutter.

Iltsensorens responstid er relativt langsom i forhold til temperatur- og konduktivitetsfølere. Det er derfor vigtigt, at sonden nedsænkes så langsomt gennem vandsøjlen, at sensoren kan nå at indstille sig – maks. nedsænkningshastighed på 0,1–0,2 m s⁻¹. Dette er især kritisk ved kraftige gradienter i iltkoncentration eller temperatur.

Iltsensoren stoppes så tæt ved bunden, som forholdene tillader. Når iltensensorsignalet er konstant, aflæses dybde og iltkoncentration. Iltmålinger gemmes med samme dybdeintervaller (0,2 m) og i samme dybder, som temperatur og salinitet målt med CTD'en.

2.4 Vedligehold af instrumenter

Laboratorieudstyr, der bruges til Winkler-metoden (titrator, pipetter, dispenser), skal testes en gang om året for deres nøjagtighed.

Man skal følge sensorfabrikantens anbefalinger for vedligeholdelse af iltsensoren. For elektrokemiske elektroder skal membranen holdes ren og fugtig under opbevaring.

2.5 Særlige forholdsregler – faldgruber

Fejlmålinger ved Winkler-metoden skyldes ofte for ringe omrystning efter tilsætning af iltreagenser (ICES 1997), derfor er det vigtigt, at flasken omrystes minimum et minut.

Ved manuel titrering er der også risiko for personrelaterede fejl, især ved bestemmelse af omslagspunktet. Hvis indstilling af thiosulfat og titrering af prøver ikke foretages af samme person, bør det kontrolleres ved interkalibrering af indstillingen af thiosulfat, at de involverede personer ser omslagspunktet ens.

Elektrokemiske iltelektroder kan ødelægges af svovlbrinte. Hvis en elektrode har været udsat for svovlbrinteholdigt vand (lugt til vandprøve fra nær bund), skal den kalibreres på ny.

3 Databehandling

3.1 Beregninger

3.1.1 Winkler-metoden

Fire mol thiosulfat ($S_2O_3^{2-}$) svarer til 1 mol O_2 i prøven. For at beregne ilt-koncentrationen skal man bruge følgende ligning og parametre:

$$O_2(mg\ l^{-1}) = \frac{C^{thiosulfat} \times V^{thiosulfat} \times 10^6 \times 32}{4 \times (V^{flaske} - V^{reagents})}$$

$C^{thiosulfat}$ = koncentrationen af thiosulfat ($mol\ l^{-1}$)

$V^{thiosulfat}$ = volumen af thiosulfat brugt i titreringen af prøven (ml)

V^{flaske} = volumen af prøveflasken (ml)

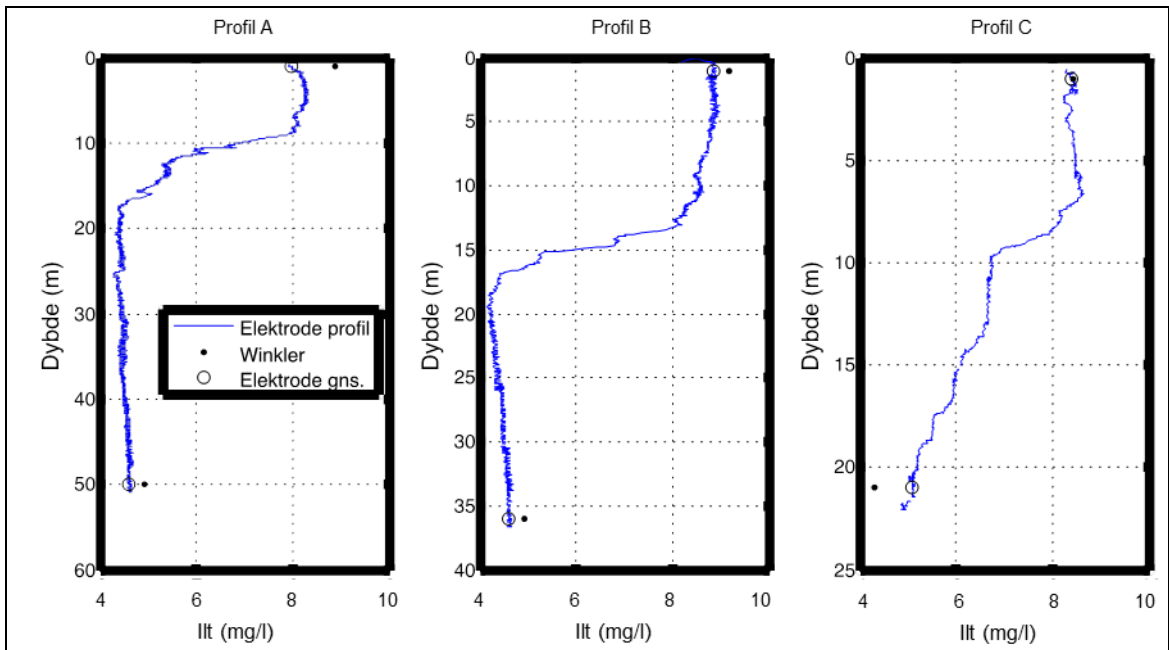
$V^{reagents}$ = volumen af tilsat reagens (ml)

O_2 molvægt = 32 g/mol

3.1.2 Iltsensor

Via CTD-systemets software konverteres iltmålinger fra volt til partialtryk af ilt og derefter til iltkoncentration eller mætningsgrad med brug af tilhørende målinger af temperatur og salinitet. Disse iltværdier skal sammenlignes med Winkler-målinger inden endelig godkendelse. Iltkoncentrationen fra Winkler-målinger fra et togt sammenlignes med den gennemsnitlige iltkoncentration fra profilet beregnet i et interval på +/- 0,5 m fra prøvetagningsdybden. Før sammenligningen kontrolleres det, at prøverne kommer fra et homogent vandlag uden store gradienter i iltkoncentration, som typisk vil opstå ved bunden. Data fra vandlag med stor gradient kan ikke bruges til korrektion af sensormåling.

Figur 3.1.2 viser eksempler på sammenligning mellem sensor- og Winkler-målinger. Winkler-måling fra overfladen ved profil A og fra bunden ved profil C kan ikke bruges til korrektion, da prøverne stammer fra vandlag med iltgradient.



Figur 3.1.2 Tre iltprofiler målt med iltsensor plottet sammen med Winklermålinger fra overfladen (1 m under) og bunden (1 meter over), og gennemsnitskoncentration fra profilet beregnet i intervallet Winkler-prøvedybde $\pm 0,5$ m. Bemærk at x-akserne starter ved 4 mg/l.

Hvis afvigelsen mellem Winkler- og sensormåling er større end $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, og vandprøven stammer fra et homogent vandlag, skal iltprofilen korrigeres til overensstemmelse med Winkler-målingen. Det gøres ved at multiplicere alle sensorværdier i profilet med forholdet mellem Winkler-måling og den gennemsnitlige sensormåling ved samme dybde (faktor: $\text{O}_2\text{-Winkler}/\text{O}_2\text{-sensor}$). Profilet for mætningsprocenter skal korrigeres tilsvarende. Der må godt foretages korrektion, selv om differensen mellem Winkler- og sensormåling er mindre end $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, det er blot ikke noget krav.

Tabel 3.1.2 Eksempel på faktorer til korrektion af sensormålinger.

Profil	Dybde (m)	Diff. (mg/l)	Faktor	Forklaring
A	1	0,88	(1,110)	Gradient i iltprofil
	50	0,31	1.067	Anvendes på hele profilet
B	1	0,31	1.035	Brug gennemsnit af faktor fra 1 og 36 m, da forskel ikke er særlig stor.
	36	0,31	1.067	
C	1	0,04	1.005	Korrektion ikke nødvendig (diff. < $0,3 \text{ mg/l}$)
	21	-0,80	(0,842)	Gradient i iltprofil

* Diff. angiver difference mellem iltkoncentration bestemt ved Winkler-måling (dobbelprøve) og sensormåling (snit for samme dybde som Winkler-prøve $\pm 0,5$ m).

Hvis de til profilet knyttede Winkler-prøver er taget i en iltgradient og dermed ikke kan anvendes, er sammenligning mellem Winkler- og sensormåling problematisk. I dette tilfælde foretages en evt. korrektion af iltprofilen med en faktor svarende til middelværdien af anvendelige korrektionsfaktorer fra andre profiler målt samme dag.

I få tilfælde vil en simpel korrektion med anvendelse af et enkelt forholdstal (svarende til en parallelforskydning af profilet) medføre en ringere overensstemmelse mellem sensor- og Winkler-måling i den dybde i profilet, der ikke anvendes til bestemmelse af forholdstallet. Hvis denne simple forholdsopretning således ikke viser sig at forbedre profilet, kan man anvende en lineær opretning, hvis Winkler-data, herunder prøvetagning og homogenitetsforhold, er i orden.

En lineær opretning afspejler, at både hældning (gain) og nulpunktsforskydning (offset) ved kalibreringen af iltensoren er fejlbestemt. En simpel opretning af et profil (parallelforskydning) giver ikke mening, hvis der er stor forskel i korrektionsfaktoren for overflade- og bundmålingerne, selv om begge sæt målinger er foretaget i vandlag med homogen iltkoncentration. En lineær opretning gennemføres ved, at korrektionsfaktoren bestemmes som funktion af iltindholdet ved at anvende begge Winkler-målinger og tilhørende sensormålinger. En lineær opretning laves ved anvendelse af nedenstående formel:

$$S_k = aS_m + b$$

S_k er den korrigerede sensormåling, S_m er den oprindelige, a og b bestemmes således:

$$a = \frac{W_o - W_b}{S_o - S_b}$$

$$b = W_b - aS_b$$

W_o er Winkler-værdien i overfladen, W_b er Winkler-værdien ved bunden, S_o er sondemålingen ved overfladen, og S_b er sondemålingen ved bunden.

En lineær opretning medfører, at de korrigerede sondedata stemmer overens med Winkler-data.

3.2 Data og koder

Data skal indberettes i forhold til den gældende paradigme og skal indlæses i STOQ-systemet med gyldige STANDAT-koder.

STANDAT-kode		
STD019	STD0016	Betydning
251		Oxygen indhold
	1	mg O ₂ / l
	12	ml O ₂ / l
252		Oxygen mætning
	4	%

De korrigerede data rapporteres sammen med den anvendte korrektionsfaktor.

Yderlig information og opdateringer kan findes på hjemmesiden:

<http://dce.au.dk/overvaagning/standat/>

4 Kvalitetssikring

Prøveudtagning og -håndtering kontrolleres ved analyse af de dobbelte Winkler-prøver udtaget fra overfladen samt fra evt. bundprøver (se også 3.1.2). Dobbeltprøverne udtages umiddelbart efter hinanden fra samme vandprøve, men behandles efterfølgende separat. Dobbeltprøverne udgør en evaluering af udtagning og håndtering af Winkler-prøver, men er ikke en kontrol af selve Winkler-titreringen. Dobbeltprøverne indikerer, om der er sket en iltning af vandprøven under prøvetagning, ved overførslen til Winkler-flaske eller ved tilsætning af reagenser - ligesom en utilstrækkelig omrystning af Winkler-prøver efter tilsætning af reagenser også kan påvirke resultatet. Gennemsnitsværdien af de to prøver i dobbeltprøven bruges til evt. korrektion af værdierne målt med ilt sensoren. Forskellen mellem de to prøver i dobbeltprøverne må ikke overstige 0,14 mg O₂/l (0,10 ml/l). Såfremt det er tilfældet, anvendes den laveste værdi i stedet for gennemsnittet af de to prøver.

4.1 Kvalitetssikring af data og dataaflevering

Selv om ilt sensoren er kalibreret efter fabrikantens vejledning og genererer tal med O₂-enheder, skal sensorens målinger stadigvæk behandles som rådata. Før ilt data fra profilet kan bruges og indrapporteres, skal sensormålingerne først kvalitetssikres med Winkler-målinger, som beskrevet ovenfor. Der kan opstå mindre forskydninger i kalibreringen afhængig af længden af perioden siden sidste sensorkalibrering, forhold under opbevaring, og hvor gammel sensoren er.

De korrektionsfaktorer, der anvendes til at kalibrere sensorprofilen med Winkler-målinger, skal overvåges. Man kan med fordel plote udviklingen i faktorens værdi og derved få information om, hvornår en kalibrering af sensoren efter fabrikantens anbefalinger er tiltrængt.

5 Referencer

Dansk Standard nr. 25813 2003. Vandundersøgelse – Bestemmelse af opløst oxygen - Iodometrisk metode, 2. udgave.

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.

ICES 1997: Report of the ICES Advisory Committee on the Marine Environment, 1997. Annex 3: Dissolved oxygen in seawater: Determination and quality assurance. ICES Cooperative Research Report No. 222.

Zhang, J.-Z., Berberian, G. & Wanninkhof, R. 2002. Long-term storage of natural water samples for dissolved oxygen determination. *Water Research* 36: 4165-4168.

6 Oversigt over versionsændringer

Version	Dato	Emne:	Ændring:
2	01.01.2015	2.3.1	En række præciseringer og opstramninger af teksten herunder: 1. Alle Winkler-prøver tages som dobbeltprøver. 2. Vandhenter skal vente mindst 10 s. før lukning i alle vandprøvedybder. 3. Sætning om evt. brug af bundlod ved udtagning af bundprøve er udeladt.
2	01.01.2015	2.5	Det er præciseret, at efter kontakt med sulfidholdigt vand, skal elektroden kalibreres (før var anvendt ordet 'indstilles').
2	01.01.2015	3.1.2	Ud over præcisering/opstramning af teksten er følgende ændret: 1. Profiler i fig. 3.1.2 er ændret fra at være faktuelle til at være teoretiske, så de bedre kan eksemplificere brug af korrektion. 2. Det er nævnt, at der godt må foretages korrektion, selv om differencen mellem Winkler- og sensormåling er < 0,3 mg/l. 3. I tabel 3.1.2 er der tilføjet en kolonne (diff. mel. Winkler- og sensormåling), og korrektionsfaktor og tekst er justeret i overensstemmelse med de teoretiske profiler. 4. Det ene af to identiske afsnit er fjernet.
2	01.01.2015	3.2	Link til STANDAT-sekretariatet (DCE) rettet.
2	01.01.2015	4	Teksten er justeret, så det nu forhåbentlig tydeligt fremgår, hvad der menes med 'dobbeltprøve', og hvordan en dobbeltprøve udtages og anvendes.

Version	Dato	Emne:	Ændring:
3	26.06.2017	TA henvisninger	TA M02 tilføjet.
3	26.06.2017	2.1	Præcision af at svovlbriente skal måles, når bundvandet er iltfrit.