



Titel: Ilt i vandsøjlen			
Dokumenttype: Teknisk anvisning	TA. nr.: M04	Version: 1	Oprettet: 14.06.2013
Forfattere: Torben Vang og Jens W. Hansen	Gyldig fra: 14.06.2013		
	Sider: 12		
	Sidst ændret:		
TA henvisninger	M03		

0 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	2
2.3 Procedure.....	3
2.3.1 Prøvetagning	3
2.3.2 Winkler-måling	4
2.3.3 Iltmåling med iltsensor	4
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 Iltsensor	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 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 længerevarende 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).

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 iltsensor

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

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

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

2.3 Procedure

2.3.1 Prøvetagning

For hver profilmåling udtages der prøver til winklertitrering 1 meter under overfladen. Såfremt iltkoncentrationen ved bunden er lavere end 6 mg/l, udtages også en bundnær Winkler-prøve. Prøven ved bunden skal så vidt muligt udtages i et ift. iltkoncentrationen, homogent lag, alternativt udtages den så tæt på bunden som muligt.

Anvendes en vandhenter, er det vigtigt, at vandprøver til winklertitrering udtages først, så vandet ikke iltes 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. Ved anvendelse af slange/pumpesystemet er det vigtigt, at slangen er gennemstrømmet mindste tre gange, og at systemet er tæt.

Ved udtagning af bundprøve lukkes vandhenteren først, når iltsensoren og øvrige sensorer viser konstant udslag.

Hvis vandhenteren ikke er sammenkoblet med iltsensoren, kan man sikre vandhenterens dybde ved udtagning af bundprøven ved at hænge bundloddet 1 m fra vandhenterens midtpunkt og derefter forsigtig køre ned, indtil bundloddet lige kommer i kontakt med bunden. Der ventes mindst 10 sekunder før lukning af vandhenteren. Prøvetagningsdybden noteres.

Vand til bestemmelse af iltindhold tappes fra vandhenteren straks efter prøvetagningen direkte i prøvebeholderne. Vand overføres langsomt fra vandhenteren til prøvebeholderen med en gennemsigtig slange fri for luftbobler, 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 iltensor

Iltensoren skal kalibreres efter producentens forskrifter.

Iltensoren 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 samme temperatur og signalet stabiliseres, hvilket typisk tager 3-5 minutter.

Iltensorens 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 – max. nedsænkingshastighed på $0,1-0,2 \text{ m s}^{-1}$. Dette er især kritisk ved kraftige gradienter i iltkoncentration eller temperatur.

Iltensoren stoppes så tæt ved bunden, som forholdene tillader. Når iltensornsignalet 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 rystes ved kraftig vending i 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 indstilles 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 iltkoncentrationen 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)

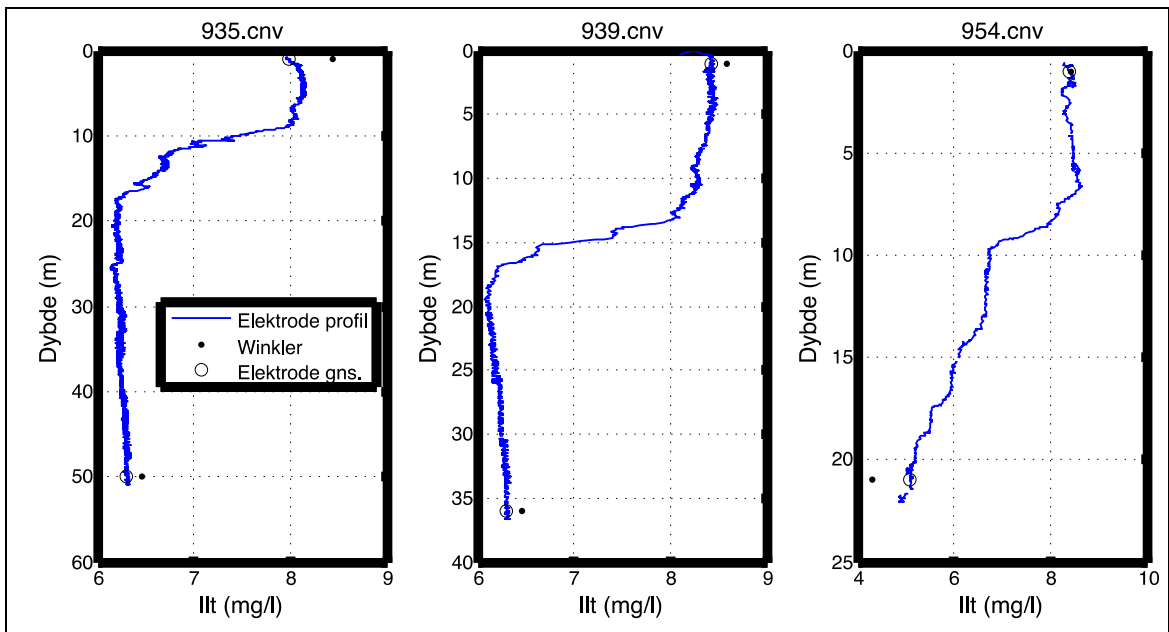
O_2 molvægt = 32 g/mol

3.1. 2 Iltsensor

Via CTD-systemets software kan iltmålinger konverteres fra volt til partialtryk af ilt og derefter til iltkoncentration eller mætningsgrad med brug af tilhørende målinger af temperatur og salinitet. Når sensoren er kalibreret korrekt, bør disse værdier være korrekte, men de skal sammenlignes med Winkler-målinger inden endelig godkendelse. Iltkoncentrationen fra Winkler-målinger fra et togt sammenlignes med den gennemsnitlige iltkoncentration fra profilen 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 kalibrering.

Såfremt der er overensstemmelse mellem iltindholdet målt med sensor- og Winkler-metoden (bestemt på dobbeltprøver – se omtale under '4. Kvalitetssikring') for dagens to første og to sidste Winkler-prøver, er det tilstrækkelig kalibrering. Hvis der er taget Winkler-prøver ved bunden (< 6 mg/l) skal minimum en af disse indgå (også som dobbeltprøve) i kalibreringen, såfremt de er taget i et homogent lag.

Figur 3.1.2 viser et eksempel på en sammenligning. Winkler-måling fra overfladen ved profil #935 og fra bunden ved profil #954 kan ikke bruges til kalibrering.



Figur 3.1.2 Tre iltprofiler målt ved tre stationer (på tre forskellige dage) plottet sammen med Winkler-målinger fra overflade (1 m) og 1 meter over bund, og gennemsnitskoncentration fra profilen beregnet i intervallet prøvedybde +/- 0,5 m.

Hvis afvigelsen mellem sensor- og Winkler-målingen er større end $0,3 \text{ mg O}_2 \text{ l}^{-1}$, og vandprøven stammer fra et homogent vandlag, skal den pågældende iltprofil korrigeres til overensstemmelse med Winkler-målingen. Det gøres ved at multiplicere alle sensorværdier i profilen med forholdet mellem Winkler-måling og den gennemsnitlige sensormåling ved samme dybde (faktor: $\text{O}_2\text{-Winkler}/\text{O}_2\text{-sensor}$). Profilen for mætningsprocenter skal også korrigeres.

Tabel 3.1.2 Eksempel på korrektionsfaktorer til korrektion af sensormålinger.

Profil	Dybde (m)	Faktor	Forklaring
935	1	x	Ikke homogen
	50	1.027	Anvendes på hele profilen
939	1	1.020	Brug gennemsnit af faktor fra 1 og 36 m
	36	1.027	
954	1	1.004	Anvendes på hele profilen
	21	X	Ikke homogen

Hvis begge Winkler-prøver er taget i en iltgradient og dermed ikke kan anvendes, er sammenligning mellem Winkler- og sensormåling problematisk. Korrektion af iltprofilen i dette tilfælde foretages med en faktor svarende til middelværdien af korrektionsfaktorer fra andre profiler målt med iltsensoren samme dag, hvor vandets iltkoncentrationer var homogene ved prøvetagingsdybden.

Hvis begge Winkler-prøver er taget i en iltgradient og dermed ikke kan anvendes, er sammenligning mellem Winkler- og sensormåling problematisk. Korrektion af iltprofilen i dette tilfælde foretages med en faktor svarende til middelværdien af korrektionsfaktorer fra andre profiler målt med iltsensoren samme dag, hvor vandets iltkoncentrationer var homogene ved prøvetagningsdybden.

I få tilfælde vil en simpel korrektion med anvendelse af et enkelt forholdstal medføre en ringere overensstemmelse mellem sensormålingen og winklertitreringen i den dybde, 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 winklerdata, herunder prøvetagning og homogenitetsforhold, er i orden.

En lineær opretning afspejler, at både gain og offset ved kalibreringen af ilt-sensoren er fejlbestemt. En lineær opretning gennemføres ved at korrektionsfaktoren bestemmes som funktion af iltindholdet ved at anvende begge winklertitreringer og tilhørende sensormålinger. Hvis winklerdata i figur 3.1.2, station 939, viste 9 mg ilt i overfladen i stedet for iltsensorens 8,2 og 2,5 ved bunden i stedet for sensorens 3,0, ville den simple opretning ikke give mening. En lineær opretning foretages med nedenstående formel:

$$S_k = aS_m + b$$

S_k er den korrigerede sondemåling, 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 winklerværdien i overfladen, W_b er winklerværdien 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 winklerdata.

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://www.dmu.dk/myndighedsbetjening/overvaagning/standat/>

4 Kvalitetssikring

Analysekvaliteten kontrolleres ved, at der udtages dobbeltprøver for dagens to første og to sidste Winkler-prøver samt for evt. bundprøve (se også 3.1.2 Iltsensor). Dobbeltprøverne bestemmes og vurderes som de første i prøveserien. Forskellen mellem dobbeltprøverne må ikke overstige 0,14 mg O₂/l (0,10 ml/l), i så fald skal årsagen til afvigelsen findes inden videre analyse.

4.1 Kvalitetssikring af data og dataaflevering

Selv om iltensoren er kalibreret efter fabrikantens vejledning og genererer tal med O₂-enheder, skal sensorens målinger stadigvæk behandles som rådata. Før iltdata fra profilen 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 plotte udviklingen i faktorernes 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. p. 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: