



NOVANA

# Teknisk anvisning for marin overvågning

## 1.4 Ilt

Gunni Ærtebjerg  
*Afd. for Marin Økologi*

Verner Dam  
*Århus Universitet*

**Miljøministeriet**  
**Danmarks Miljøundersøgelser**

## Indhold

<b>1.4</b>	<b>Måling af ilt</b>	<b>1.4-3</b>
1.4.1	Formål	1.4-3
1.4.2	Kriterier	1.4-3
1.4.3	Iodometrisk metode (Winkler titrering)	1.4-4
1.4.3.1	Principper	1.4-4
1.4.3.2	Prøvetagning	1.4-4
1.4.3.3	Analysemetode	1.4-4
1.4.3.4	Kvalitetssikring	1.4-5
1.4.3.5	Dataindberetning	1.4-6
1.4.4	Elektrokemisk metode (iltelektrode)	1.4-6
1.4.4.1	Principper	1.4-6
1.4.4.2	Analysemetode	1.4-6
1.4.4.3	Beregning	1.4-7
1.4.4.4	Kvalitetssikring	1.4-7
1.4.4.5	Dataindberetning	1.4-8
1.4.5	Referencer	1.4-8

## 1.4 Måling af ilt

### 1.4.1 Formål

Iltkoncentrationen i havvand er resultatet af mange fysiske, kemiske og biologiske processer:

- udveksling med atmosfæren ved vandoverfladen (tab eller tilførsel)
- fotosyntese (tilførsel)
- diffusion og blanding i vandmassen
- fotooxidation (tab)
- kemisk oxidation (tab)
- respiration af akvatiske organismer (tab)
- nitrifikation (tab)

Lave iltkoncentrationer, der er kritiske for fisk og bunddyr, er oftest forårsaget af nedbrydning af organisk stof i sediment og overliggende vandmasser med reduceret ilttilførsel. Stigende eutrofiering på grund af øget tilførsel af næringssalte medfører stigende produktion af organisk stof og dermed et større iltforbrug. Formålet med iltmålingerne er at bestemme effekten af ændret eutrofiering på iltforholdene og dermed på livsbetingelserne for bunddyr og fisk i vore farvande.

### 1.4.2 Kriterier

Ilt i vandsøjlen skal måles ved alle prøvetagninger og målinger på pelagiale stationer. Winkler-prøver tages på alle stationer i 1 m dybde og så tæt ved bunden, som forholdene tillader. På alle stationer udføres en iltprofilmåling med iltelektrode med aflæsning mindst for hver meter fra overflade til så tæt ved bunden som muligt. Winklermålingen i 1 m dybde benyttes til kalibrering af iltprofilen målt med elektrode. På havstationer kan elektrodemålingerne erstattes af Winkler-prøver fra standarddybderne fra 1 m dybde til bunden.

## 1.4.3 Iodometrisk metode (Winkler titrering)

### 1.4.3.1 Principper

Opløst ilt i en vandprøve fældes ved oxidation af manganoioner i basisk væske. Jodid tilsættes, og ved syring af prøven oxiderer brunsten jodid til jod. Den frigjorte jod titreres med thiosulfat.

### 1.4.3.2 Prøvetagning

Vandprøver til iltanalyse udtages fra dybderne beskrevet i kapitlet om prøvetagning af pelagiske variable (*Kapitel 2.1*) med en vandhenter, der efter udløsning lukker tæt. På den enkelte station skal Winkler-prøven ved bunden så vidt muligt altid tages i samme afstand fra bunden. Det er vigtigt at sænke eller hæve vandhenteren langsomt (0,1-0,5 m/s) til prøvetagningsdybden før udløsning. Ved udtagning af vandprøven tæt ved bunden udløses vandhenteren først, når iltelektroden og øvrige sensorer viser konstant udslag. Hvis vandhenteren ikke er sammenkoblet med sensorer, køres bundlodet ned til kontakt med bunden, hvorpå det hæves til lige over bunden. Der ventes mindst 10 sekunder før udløsning af vandhenteren. Prøvetagningsdybden noteres.

Iltprøven tappes fra vandhenteren straks efter prøvetagningen. Der anvendes iltflasker af glas med et volumen på mellem 50 og 200 ml. Volumet skal være bestemt nøjagtigt (ml med 2 decimaler) ved udvejning af flaskerne med isat tilhørende glasprop uden og fyldt med demineraliseret vand. Med en gennemsigtig slange uden luftbobler overføres vandprøven fra vandhenteren til iltflasken, idet slangen føres ned i bunden af iltflasken, og et vandvolumen på mindst 2 gange flaskevolumet får lov at 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 efter fyldning. Iltreagenser (A: mangan(II)sulfatopløsning og B: alkalisk jodidopløsning) tilsættes straks, og iltflasken lukkes først derefter med tilhørende glasprop med slib. Flasken rystes ved kraftig vending i ca. 1 minut, hvorefter bundfaldet får lov at synke til bunds.

### 1.4.3.3 Analysemetode

Iltanalysen udføres efter Grasshoff et al. 1983, der specielt omhandler iltmålinger i saltvand ved Winkler-titrering, og som i Østersøkonventionen (HELCOM) betragtes som referencemetoden. Iltprøver kan gemmes i op til 24 timer efter tilsætning af reagens. Flaskerne skal stå i mørke, og temperaturændringer under opbevaringen skal undgås. Flaskerne kan efter tilsætning af reagens og omrystning gemmes under vand ved konstant temperatur i op til en måned. Titrering af prøverne foretages manuelt på traditionel vis, eller ved brug af automatisk ilttitrator, idet titratorens manual nøje følges.

## Fejlkilder

Fejlmålinger skyldes ofte for ringe omrystning efter tilsætning af iltreagenser (ICES 1997).

Ved manuel titrering er der 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 indstilling af thiosulfat, at de involverede personer ser omslagspunktet ens.

Iltkoncentrationen i mg O<sub>2</sub>/l beregnes efter følgende formel:

$$\frac{32 \cdot V_2 \cdot c \cdot f_1}{4 \cdot V_1}$$

hvor

V<sub>1</sub> er volumet i ml af den titrerede del af iltprøven. Hvis hele flaskens volumen er titreret, er V<sub>1</sub> = V<sub>0</sub> = iltflaskens volumen i ml. Titrering af delprøver skal så vidt muligt undgås.

V<sub>2</sub> er volumet i ml af thiosulfatopløsning brugt ved titreringen

c er koncentrationen af thiosulfatopløsningen i mmol/l

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'}$$

hvor

V<sub>0</sub> er volumet af iltflasken i ml

V' er summen af volumenerne af tilsat iltreagens A (mangan(II) sulfatopløsning) og iltreagent B (alkalisk jodidopløsning).

Hvis iltkoncentrationen ønskes i andre enheder end mg O<sub>2</sub>/l, skal følgende omregningsfaktorer anvendes:

mg O<sub>2</sub>/l til ml O<sub>2</sub>/l: 0,700

mg O<sub>2</sub>/l til μmol O/l: 62,51

### 1.4.3.4 Kvalitetssikring

Analysekvaliteten kontrolleres ved fra én station pr. dag at udtage dobbeltprøver til iltanalyse fra vandhenterne med vand fra henholdsvis 1 m dybde og ved bunden. Forskellen mellem dobbeltprøverne må ikke overstige 0,14 mg O<sub>2</sub>/l (0,10 ml/l).

Amterne og de laboratorier, der deltager i overvågningsprogrammet med iltmålinger, skal deltage, hvis der indenfor det nationale marine overvågningsprogram arrangeres præstationsprøvning (interkalibrering) af iltmålinger, f.eks. i forbindelse med miljøskibstræf.

### 1.4.3.5 Dataindberetning

Følgende data skal rapporteres i STANDAT-format:

Winkler målinger rapporteres som vandanalyse resultater med metodeangivelse ligesom fx. næringssalte og gerne sammen med disse. Resultaterne rapporteres som iltkoncentration i mg O<sub>2</sub>/l (2 decimaler) og % iltmætning (1 decimal) beregnet ud fra temperatur og salinitet i prøvetagningsdybden. Desuden skal station, dato, tidspunkt i UTC og prøvetagningsdybde fremgå af filen.

Dobbeltbestemmelserne til kvalitetssikring skal indberettet i analysekontrolresultater som replikater.

## 1.4.4 Elektrokemisk metode (iltelektrode)

### 1.4.4.1 Principper

En iltelektrode består af en katode og en anode i en elektrolyt adskilt fra vandet, hvor iltindholdet skal måles, af en ilt-permeabel membran. Elektroden udnytter reduktionen af ilt ved katoden, og den resulterende strøm registreres.

Strømmen er direkte proportional med hastigheden af iltransporten gennem membran og elektrolyt, og dermed til partialtrykket af ilt i vandet ved den givne temperatur og salinitet.

Membranens permeabilitet varierer stærkt med temperaturen, og temperatur kompensation er nødvendig. De fleste moderne instrumenter kompenserer automatisk for temperaturvariationer.

### 1.4.4.2 Analysemetode

Brug af iltelektrode gør det muligt at få en egentlig iltprofil ned gennem vandsøjlen. Iltmåling med elektrode udføres i princippet som beskrevet i Dansk Standard DS/EN 25814.

Hver dag før anvendelse af iltelektroden og efter hvert membranskift indstilles elektroden til 100% iltmætning ved hjælp af en vandprøve 100% mættet med atmosfærisk luft ved omrøring. Indstilling til vanddampmættet luft kan anvendes i stedet (Schuler & Herrnsdorf, 1982). Det er vigtigt, at temperaturen under indstillingen måles nøjagtigt af den sensor, der indgår ved beregning af mætningsprocenten. Nulpunktstrømmen er i moderne velfungerende iltelektroder minimal, hvorfor nulpunktet ikke behøver kontrolleres dagligt, men efter hvert membranskift. Nulpunktet kontrolleres med iltfrit vand, der enten er gennemboblet med kvælstof eller tilsat natriumsulfit og cobolt(II) salt, som beskrevet i DS/EN 25814, eller ved måling i vanddampmættet ren kvælstof.

Itelektroder kan forgiftes af svovlbrinte. Hvis en elektrode har været udsat for svovlbrinteholdigt vand (lugt til vandprøve fra nær bund), skal den indstilles på ny.

Der måles i mindst en dybde (1 m dybden) over et eventuelt springlag. Fra og med et eventuelt springlag til tæt ved bunden måles mindst for hver meter. Hvis der ikke er springlag, måles mindst for hver meter fra overflade til så tæt ved bund, som forholdene tillader, samt i dybden for den nederste Winkler-prøve. Det er hensigtsmæssigt at gemme iltdata med samme dybdeintervaller (0,2 m) og i samme dybder, som temperatur og salinitet.

Ilelektrodens responstid er relativt lang i forhold til temperatur- og konduktivitetssfølere. Det er derfor vigtigt, at sonden nedsænkes så langsomt gennem vandsøjlen, at ilelektroden kan nå at indstille sig. Dette er især kritisk ved kraftige gradienter i iltkoncentration eller temperatur. Ved en nedsænkningshastighed på 0,1-0,2 m/s kan ilelektrodemålinger foretages samtidigt med måling af CTD-profilen. For at få så hurtig responstid og stor nøjagtighed som muligt er det ofte nødvendigt med en elektrisk omrører på elektroden. Måleproceduren skal med andre ord tilpasses karakteristika af den anvendte elektrode og dens tilstand. Sondens stoppes så tæt ved bunden, som forholdene tillader. Når elektrodesignalet er konstant, aflæses dybde og iltkoncentration.

#### 1.4.4.3 Beregning

Ilelektroden skal være tilsluttet et CTD-system med tilhørende PC-program, som ud fra det målte partialtryk af ilt med tilhørende temperatur og salinitet beregner iltkoncentrationen i % mætning og i mg O<sub>2</sub>/l.

#### 1.4.4.4 Kvalitetssikring

På hver station udtages en iltprøve til Winkler titrering fra 1 m dybde og tæt over bunden, jvf. kapitlet om prøvetagning af pelagiske variable (*Kapitel 2.1*). Den øverste Winkler-måling anvendes til kalibrering af iltprofilen målt med ilelektrode. Den nederste Winkler-måling anvendes ikke til kalibrering (ofte kraftig gradient i iltkoncentration tæt ved bunden), men er et selvstændigt udtryk for iltkoncentrationen ved bunden målt med referencemetoden for iltmålinger. Den nederste Winkler-måling anvendes desuden i tilfælde af næsten homogen iltkoncentration omkring prøvetagningsdybden til kontrol af, om ilelektroden har nået at indstille sig.

Hvis afvigelsen mellem elektrode- og Winkler-målingen i 1 m dybde er større end 0,3 mg O<sub>2</sub>/l, skal den pågældende iltprofil målt med elektroden korrigeres til overensstemmelse med Winkler-målingen ved at gange alle elektrodeværdier i profilet med forholdet mellem Winkler-måling og elektrodemåling i 1 m dybde (Faktor: O<sub>2</sub>-Winkler/O<sub>2</sub>-elektrode). Profilen for mætningsprocenter korrigeres med den samme faktor. Hvis Winkler-prøven er taget i en iltgradient (i lavvandede områder forekommer undertiden gradient gennem hele vandsøjlen), er sammenligning mellem Winkler- og elektrodemåling problematisk, og det kan være nødvendigt at kassere sammenligningen på dette grundlag. Korrektion af iltprofilen foretages da med en faktor svarende til middel af korrektionsfaktorer fra andre

profiler målt med elektroden samme dag på andre stationer med mere homogen iltkoncentration ved overfladen.

#### **1.4.4.5 Dataindberetning**

Følgende data skal rapporteres:

Ilelektrodemålinger rapporteres som profilmålinger sammen med CTD-data. Mindst for hver meter og gerne for hver CTD-data dybde rapporteres korrigeret iltkoncentration i mg O<sub>2</sub>/l (2 decimaler) og % mætning (1 decimal). Af CTD-data fremgår station, dato, tidspunkt i UTC, dybde, temperatur og salinitet.

### **1.4.5 Referencer**

Dansk Standard DS/EN 25814 (1993): Vandundersøgelse. Bestemmelse af opløst oxygen. Elektrokemisk metode.

Grasshoff, K., Ehrhardt, M. & Kremling, K. (eds.) (1983): Methods of seawater analysis. Second, revised and extended edition. Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim. ISBN 0-89573-070-7.

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

Schuler, P. & HERNSDORF, J. (1982): Laborpraxis 6, side 594-597.