

Rechten voorbehouden

Van interne verslagen zijn nadruk of aanhalingen
slechts toegestaan met uitdrukkelijke toestemming
van het NIOZ.

Onderzoek naar de geleidbaarheids-chloriniteits
relatie in het Rijn-estuarium

door

J.V. Lankelma

intern verslag

over

werkzaamheden verricht in het tweede semester 1974
voor doctorale studie aan de Gemeentelijke
Universiteit te Amsterdam

aan

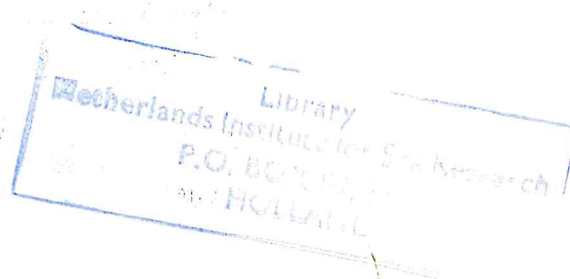
het NIOZ te Texel

voor

Prof. Dr. H. Postma

onder supervisie van

Drs. S.B. Tijssen



NEDERLANDS INSTITUUT VOOR ONDERZOEK DER ZEE

VERSLAGEN

nummer 1976 - 4

Onderzoek naar de geleidbaarheid-chloriniteits
relatie in het Rijn-estuarium

door

J.V. Lankelma

intern verslag

Inhoud:

1. Summary	2
2. Inleiding en samenvatting	3
3. Theoretisch overzicht	5
3.1. saliniteit	5
3.2. chloriniteit	7
3.3. geleidbaarheid	9
3.4. partiële equivalente geleidbaarheid	11
4. Methoden	13
4.1. geleidbaarheid	13
4.2. chloriniteit	13
4.3. calcium magnesium en natrium	15
4.4. sulfaat	16
4.5. pH	16
4.6. slibbepalingen	16
5. Resultaten	17
5.1. geleidbaarheid en chloriniteit	17
5.2. sulfaat	18
5.3. pH	18
5.4. chloriniteit, Ca, Mg, Na	19
6. Bespreking resultaten	19
6.1. berekening chloriniteit uit relatieve geleidbaarheid	19
6.2. correlatierekening	24
6.3. het verband tussen partiële equivalente geleid- baarheid, DCLY en specifieke geleidbaarheid	25
7. Literatuurlijst	29
Aanhangsel I Meetresultaten	
Aanhangsel II Concentraties Hoofd-elementen	
Aanhangsel III Monsternamen	

1. SUMMARY

The inductive salinometer is a commonly accepted tool used to provide the data required for calculating chlorinity and salinity. It must be kept in mind however, that differences may arise between titrated chlorinity (according to KNUDSEN or HERMANN) and chlorinity from conductivity. Furthermore the chlorinity-conductivity relationship is not defined explicitly below chlorinity about 3 ‰. In that area a new polynomial acts as reference for chlorinity from conductivity.

In this paper the difference between the two kinds of chlorinity will be called DCLY. Several authors already established the existence of variable DCLY in waters like the Baltic Sea. Measurements indicated a correlation with calcium- and carbonate contents.

The salinity in the Rhine-estuary near Rotterdam varies between almost zero and 25 ‰. Samples were taken from this natural "salt-gradient" as well as from the most important Dutch rivers. Analyses were made for conductivity, chlorinity (titrated), sulfate, sodium, calcium, magnesium, pH and suspended solid matter. The most important mutual relations are investigated. A correlation of DCLY with excess calcium and sulfate is found. The pH is already known to have a small effect on the difference between the two kinds of chlorinity. With increasing chlorinity the DCLY diminishes. An example: for chlorinity about 2 ‰ the difference in chlorinity may be as large as + 0.060 ‰, provided that DCLY is defined as chlorinity (cond) - chlorinity(titr).

All samples were made double, only one was filtrated. The relative conductance of both samples was always the same. It seems there is no correlation of relative conductance with suspended solid matter under the used conditions. Probably the adsorption of the most important

constituents by the solid matter is not significant, or easily undone by the shaking before the actual measurement.

Of course nothing can be said about minor components. At the end of this paper the results are presented of analyses, conductivity measurements and the estimated DCLY-range for each chlorinity in the Rhine-estuary, based upon the analysed samples.

2. INLEIDING EN SAMENVATTING

Chloriniteit en saliniteit zijn twee karakteriserende grootheden van zeewater. De thans meest gebruikte methode ter bepaling van beide is zonder twijfel de geleidbaarheidsmeting. Enige jaren geleden vond een herdefiniëring plaats van saliniteit in termen van relatieve geleidbaarheid, wat deze snelle en simpele bepaling mogelijk maakte. Saliniteit is sindsdien per definitie met de (geleidbaarheids-) chloriniteit verbonden via de evenredigheidsfactor 1.80655.

Een al veel oudere, minder nauwkeurige methode ter bepaling van de (titratie-)chloriniteit is de Knudsentitratie. Dit is een neerslagtitratie uitgevoerd met zilvernitraat. Een verbeterde versie is die van HERMANN, die door potentiometrische eindpuntsindicatie een nauwkeuriger equivalentiepuntbepaling mogelijk maakt.

Vaststelling van de chloriniteit d.m.v. een titratie en een geleidbaarheidsmeting blijkt bij monsters met een hoog zoutgehalte ongeveer hetzelfde resultaat op te leveren. Indien men echter monsters onderzoekt, die de verdunnende invloed van rivierwater hebben ondergaan, vindt men kleine verschillen. Bij het gebruik van de factor 1.80655 veronderstelt men nl. een constante relatieve samenstelling van zeewater. Hieraan wordt voldaan in een flinke chloriniteitsrange. Bij echt lage chloriniteit, zoals men die in een estuarium vindt gaat de veronderstelling van constante relatieve samenstelling verloren

door vermenging met rivierwater. Chloor en broom zijn in rivierwater minder dominerend, waardoor de factor 1.80655 niet meet op zijn plaats is en eigenlijk vervangen zou moeten worden door een hogere waarde.

Alle bevindingen in dit verslag hebben uitsluitend betrekking op het Rijnestuarium. Het verschil tussen titratiechloriniteit en geleidbaarheidschloriniteit wordt DCLY genoemd. Een sterke correlatie wordt aangetoond tussen DCLY enerzijds en de aanwezige calcium -- en sulfaatoverschotten anderzijds. Beide laatstgenoemden verklaren het geconstateerde chloriniteitsverschil. Het COX, CULKIN & Rileypolynoom (1967) is voor chloriniteiten onder 2 ‰ niet toepasbaar. Aan de hand van standaardzeewater verdund met zeer zuiver gedistilleerd water werd een eigen polynoom geïnterpoleerd. Dit polynoom geeft chloriniteit als functie van relatieve geleidbaarheid. Bij een chloriniteit "nul" vinden we met dit polynoom een restsaliniteit 0.041 ‰ S.

De invloed van de pH op de grootte van DCLY is afhankelijk van de saliniteit. Voor saliniteitwaarden kleiner dan 15 ‰ S is in het betreffende pH-gebied de bijdrage in DCLY maximaal 0.003 ‰ S. Het slibgehalte bleek bij de gebruikte methoden trouwens geen invloed uit te oefenen op de relatieve geleidbaarheid.

De grootte van DCLY is in de eerste plaats afhankelijk van de chloriniteit. Bij lage chloriniteit (rond de 2 ‰) kan de waarde 0.060 ‰ zijn, bij middelmatige chloriniteit (rond 10 ‰) is dit gedaald tot 0.020 ‰, bij nog hogere chloriniteit wordt het verschil snel kleiner.

Tenslotte wordt voor sommige monsters, over de gemeten elementen, een sommatie gegeven van concentraties, vermenigvuldigd met de bijbehorende equivalente specifieke geleidbaarheid. Als men bij de afleiding van de totale absolute geleidbaarheid het polynoom van COX, CULKIN & RILEY gebruikt, wordt een redelijke overeenstemming verkregen met de sommatie over de gemeten elementen. Figuur 14 geeft een overzicht van

de te verwachten DCLY-range voor elke chloriniteit in het Rijnestarium.

3. THEORETISCH OVERZICHT

Achtereenvolgens zullen in dit hoofdstuk de volgende begrippen besproken en verklaard worden saliniteit, chloriniteit, geleidbaarheid en partiële equivalente geleidbaarheid.

3.1. Saliniteit

Zeewater, zoals men dat in alle grote oceanen aantreft buiten de verdunnende invloed van rivieren heeft een verrassend constant relatieve samenstelling van hoofdelementen. De eerste onderzoeker, die de onderlinge constantheid der concentraties opmerkte, was DITTMAR. Hij kon deze ontdekking doen dankzij de grote precisie van zijn werk in het einde der vorige eeuw. Ter vergelijking zijn DITTMAR's waarden en moderne metingen naast elkaar opgenomen (zie Tabel I).

Door de resultaten van DITTMAR's onderzoek kwam men op het idee totaal zoutgehalte te verbinden aan de concentratie van bepaalde elementen. Op praktische gronden werd hiervoor de totale halogenenconcentratie gekozen, omgerekend in chloorequivalenten. DITTMAR stelde een omrekeningsfactor 1.8058 voor, wat zeer dicht in de buurt is van de huidige waarde 1.80655. Sinds het onderzoek van KNUDSEN (1902) heeft men tot voor kort gewerkt met de volgende relatie:

$$\text{Saliniteit} = \text{Chloriniteit} \times 1.805 + 0.030 \frac{\text{g}}{100}$$

De Knudsenrelatie heeft als nadeel, dat de saliniteit een niet conservatieve grootte wordt, door het invoeren van de constante 0.03. De drie relaties (getypeerd door de constanten 1.8058, 1.805 en 1.80655) hebben als gemeenschappelijk nadeel (de Knudsenformule in iets mindere mate) de veronderstelling der constante relatieve samenstelling, die in de praktijk natuurlijk niet altijd en overal opgaat.

Tabel I

Concentraties van hoofdbestanddelen in zee- en rivierwater, eenheid g/kg. Saliniteit is berekend volgens chloriniteit $\times 1.80655$.

	Dittmar(1884)	Culkin(1965)	Rijn gemiddelde 1972
Cl	18.971	19.353	0.204
Br	0.065	0.067	
SO ₄	2.639	2.712	0.108
CO ₃	0.071		
HCO ₃		0.142	0.160
F		0.001	
H ₃ BO ₃		0.004	
Mg	1.278	1.294	0.011
Ca	0.411	0.413	0.089
Sr		0.008	
K	0.379	0.387	0.009
Na	10.497	10.760	0.105
chloride equiv.	19.000	19.383	
chlorinity	18.991	19.374	
salinity	34.309	35.000	

Definitie saliniteit:

De definitie van saliniteit vóór het baanbrekende werk van COX, CULKIN & RILEY in 1967 luidde als volgt:

Saliniteit is de totale hoeveelheid (anorganische) stof in een kilogram zeewater, met dien verstande dat alle jood en broom vervangen zijn door hun equivalenten in chloor, alle carbonaat is omgezet in oxide en alle organische stof is geoxideerd.

COX, CULKIN & RILEY startten in 1967 een onderzoek, waarvoor monsters werden verzameld op alle oceanen. Van alle monsters werd de relatieve geleidbaarheid bepaald bij 15^o C evenals de chloriniteit. De chloriniteitsbepaling vond plaats volgens de precisietitratie van BATHER &

RILEY (1951), die analoog is aan die van F.H. HERMANN (1951). Alle verkregen titratiechloriniteiten werden omgezet in saliniteit door vermenigvuldiging met de factor 1.80655. Uit de aldus verkregen grote hoeveelheid data werd een curve gefit, het resultaat is de volgende formule die saliniteit definieert in termen van R_{15} :

$$S_{\text{‰}} = (C_0 + R_{15} \times (C_1 \times R_{15} \times (C_2 + R_{15} \times (C_3 + R_{15} \times (C_4 + R_{15} \times C_5))))))$$

waarin $C_0 = -0.08996$

$C_1 = 28.29720$

$C_2 = 12.80832$

$C_3 = -10.67869$

$C_4 = 5.98624$

$C_5 = -1.32311$

R_{15} is relatieve geleidbaarheid bij 15° C tov standaard zeewater.

Met deze vergelijking is bij afspraak verbonden de relatie $S_{\text{‰}} = 1.80655 \times \text{Cly}_{\text{‰}}$ zie figuur 1.

Het invoeren van de nieuwe saliniteitsdefinitie heeft tot gevolg dat het begrip "totaal zoutgehalte" een beetje in de lucht komt te hangen, omdat geleidbaarheid ook samenhangt met de zuurgraad (pH). Daar tegenover staat dat geleidbaarheid zeer veel sneller te bepalen is als chloriniteit en saliniteit via titratie.

3.2. Chloriniteit, chloride-equivalent, chlorideionconcentratie

Om elke verwarring bij voorbaat tegen te gaan zal het verschil tussen deze drie grootheden o.a. aan de hand van enige rekenvoorbeelden verduidelijkt worden.

De rond 1900 gangbare definitie voor chloriniteit(titratie) was: Chloriniteit is de in 1 kilogram zeewater aanwezige (in chloorequivalenten uitgedrukte) halogenenmassa in grammen.

De toevoeging "in chloorequivalenten uitgedrukt" impliceert het introduceren van atoomgewichten in de berekening. Aangezien de meeste

atoomgewichten nu tot op drie decimalen bekend zijn, is een verschuiving opgetreden in het verband chloriniteit-chlorideëquivalent. Er is een nieuwe definitie gekozen voor chloriniteit, die onafhankelijk is gemaakt van de atoomgewichten der halogenen met het oog op eventuele verdere veranderingen.

Nieuwe chloriniteitsdefinitie:

Chloriniteit is de massa atomair zilver in grammen die nodig is om de halogenen neer te slaan uit 328.5233 gram zeewater.

De relaties zullen nu aan de hand van enige voorbeelden verduidelijkt worden

M = atoomgewicht:

Stel chloriniteit is 1 .

$$\begin{aligned} \text{Dan is het chlorideëquivalent } (M_{\text{chlor}} \times 1000) / (M_{\text{zilver}} \times 328.5233) = \\ (35.453 \times 1000) / (107.868 \times 328.5233) = \\ 1.00045 \end{aligned}$$

Door de veranderingen in atoomgewicht is dus het chlorideëquivalent een factor 1.00045 groter dan de chloriniteit.

Standaardzeewater met chloriniteit 19.374 ‰ bevat:

Chloride 19.353 ‰

bromide 0.067 ‰

$$\text{chlorideëquivalent: } M_{\text{chlor}} / M_{\text{broom}} \times 0.067 + 19.353 = 19.383 \text{ ‰}$$

$$\text{chloriniteit} : 19.383 / 1.00045 = 19.374 \text{ ‰}$$

$$\text{saliniteit} : 19.374 \times 1.80655 = 35.000 \text{ ‰}$$

Substandaardzeewater heeft bv. een saliniteit 35.088 ‰ we voeren de omgekeerde berekening uit:

$$\text{chloriniteit} : 35.088 / 1.80655 = 19.423 \text{ ‰}$$

$$\text{chlorideëquivalent} : 19.423 \times 1.00045 = 19.431 \text{ ‰}$$

$$\text{chlorideconcentratie} : 19.431 - 0.030 = 19.401 \text{ ‰}$$

3.3. Geleidbaarheid

In het onderstaande relaas kunnen we twee soorten geleidbaarheid onderscheiden: relatieve en absolute, specifieke geleidbaarheid.

De relatieve geleidbaarheid is gedefinieerd als de geleidbaarheidsratio ten opzichte van standaardzeewater ($S = 35.00 \text{ ‰}$). Dit standaardzeewater wordt in ampullen verstrekt door de IAPSO Standard Seawater Service, Charlottenlund, Denemarken die bij leverantie de chloriniteit vermeld tot op drie decimalen nauwkeurig.

De specifieke, absolute geleidbaarheid is gedefinieerd als de som over alle betreffende elementen van partiële geleidbaarheid vermenigvuldigd met concentratie. Voor een nadere precisie zie verderop in dit verhaal.

De eersten, die metingen op het gebied van de absolute geleidbaarheid deden, waren THOMAS, THOMPSON & UTTERBACK (1934). Zij beschouwden de absolute geleidbaarheid als functie van temperatuur en chloriniteit. POLLAK (1954) wees erop dat deze resultaten kleine systematische fouten bevatten, maar kon de juiste grootte ervan niet aangeven. COX (1965) toonde aan, dat op het interval $S = 33\text{--}35 \text{ ‰}$ geen noemenswaardige afwijkingen optreden en dat boven $S = 35 \text{ ‰}$ de waarden te laag zijn. De uitkomsten zijn gegeven voor de volgende temperaturen: $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25^\circ \text{ C}$. Voor gebruik in dit verslag is ook de temperatuur $t = 23^\circ \text{ C}$ nodig. Een simpele omzetting m.b.v. een formule van P.K. WEYL (1964) geeft het verlangde resultaat, zie fig. 8. De hulpvariabele α is als volgt gedefinieerd:

$$\alpha(t) = \frac{\log K(\text{cly}, t) - \log K(\text{cly}, 25)}{(t - 25)}$$

We beschouwen absolute geleidbaarheid K dus als functie van chloriniteit en temperatuur. Vul in $t = 23^\circ \text{ C}$

$$\alpha(23) = \frac{1}{2} \log \frac{K(\text{cly}, 25)}{K(\text{cly}, 23)}$$

M.b.v. deze logaritmische transformatie kan voor iedere temperatuur α

tegen chloriniteit lineair worden uitgezet.

Er geldt nl. ook nog:

$$10^4 \alpha = 88.3 + 0.55\tau + 0.0107\tau^2 - \text{cly}(0.145 - 0.002\tau + 0.0002\tau^2)$$

Cly = chloriniteit

$$\tau = 25 - t$$

$$\text{Vul in } \tau = 25 - 23 = 2$$

$$10^4 \alpha = 89.4 - \text{cly} \times 0.150$$

Nu kan voor elke chloriniteit de bijbehorende absolute geleidbaarheid bij 23° C worden uitgerekend. Zie Tabel II.

Tabel II

K(cly, 23)

Chloriniteit	10000 α	K(cly, 25)	K(cly, 23)
1	89.2	0.003431	0.003293
2	89.1	0.006628	0.006382
3	89.0	0.009658	0.009270
4	88.8	0.012583	0.012079
5	88.6	0.015471	0.014852
6	88.5	0.018324	0.017592
7	88.4	0.021121	0.020278
8	88.2	0.023868	0.022918
9	88.0	0.026573	0.025518
10	87.9	0.029242	0.028082
11	87.8	0.031879	0.030616
12	87.6	0.034489	0.033125
13	87.4	0.037075	0.035612
14	87.3	0.039638	0.038076
15	87.2	0.042180	0.040520
16	87.0	0.044701	0.042945
17	86.8	0.047201	0.045351
18	86.7	0.049677	0.047733
19	89.6	0.052127	0.050089

Uit de chloriniteit- en K(cly, 23) waarden verkrijgt men door curve -- fitting nu een bruikbaar polynoom. Analooq aan THOMAS & UTTERBACK werd

hiervoor een vierde graadspolynoom gekozen. (zie fig. 8).

Bij de uitwerking bleek dat de chloriniteits waarden kleiner dan 5 apart moesten worden genomen, daar de hogere waarden anders een storende invloed op de lagere waarden zouden uitoefenen.

3.4. Partiëel equivalente geleidbaarheid

De specifieke geleidbaarheid van zeewater (K) is door zijn gevarieerde samenstelling op te splitsen in partiële equivalente geleidbaarheden. (PARK, 1967). Het karakteristieke van een partiële grootheid is, dat de parameters p(=druk) , t(=temperatuur) en $m_1^!$ constant zijn. $m_1^!$ is de verzameling van alle concentraties van alle componenten (in mol of equivalenten uitgedrukt), waarbij niet is inbegrepen de stof die men bekijkt.

In formulevorm:

$$1000 K = \sum_{i=1}^n C_i^+ L_i^+ + \sum_{i=1}^m C_i^- L_i^- ; L_i = \left(\frac{\partial L}{\partial c_i} \right)_{p, t, m_1^!}$$

K, L = specifieke geleidbaarheid in l/(Ohm cm)

c_i = concentratie stof in eq/vol.

Deze simpele voorstelling van zaken is echter in 1964 reeds verworpen door P.K. WEYL ten gunste van de volgende formule, die door het ingebouwde "matrixeffect" een veel realistischer voorstelling geeft. Een nadeel is, dat door de complexe vorm vele onbekende variabelen worden ingevoerd:

$$L = L^+ + L^- + \sum_{i=1}^n C_i \left(\frac{\partial L_i}{\partial c^+} + \frac{\partial L_i}{\partial c^-} \right)$$

L is de partiële equivalente geleidbaarheid van één zout

L^+	"	"	van de positief geladen bestanddelen
L^-	"	"	van de negatief geladen bestanddelen

$$\frac{\partial \text{Li}}{\partial c^+} \text{ en } \frac{\partial \text{Li}}{\partial c^-}$$

zijn mengtermen die de voor ieder element verschillende verandering geven in partiële equivalente geleidbaarheid bij toevoegen van positief resp. negatief geladen deeltjes. Dat deze mengtermen fysisch realistisch zijn wordt gedemonstreerd door Tabel III. PARK's data worden hierin vergeleken met de equivalente geleidbaarheden van ionen (gemeten in een oplossing van slechts één zout, dat dan uiteraard het betreffende ion bevat). De mengtermen geven blijkbaar een negatieve bijdrage.

Deze variabelen zijn voorlopig echter niet bekend zodat we ons moeten behelpen met de eerder genoemde formule, waarin de mengtermen zijn verwaarloosd. Dat de benadering nog niet zo slecht is, toonde PARK (1965) aan door voor standaardzeewater ($S = 35.00 \text{ ‰}$) bij 23° C een sommatie te geven met behulp van door hemzelf berekende partiële geleidbaarheden. Zijn totaalwaarde $0.0514 \text{ (Ohm cm)}^{-1}$ ligt slechts 1 % boven uit de gegevens van THOMAS et al. berekende waarde $0.05096 \text{ (Ohm cm)}^{-1}$.

Tabel III

$t = 23^\circ \text{ C}$

Partiële equivalente geleidbaarheid $1/(\text{Ohm cm})$		
Ion in zuiver water		PARK (zeewater)
K	70	57
Na	47	31
$\frac{1}{2}\text{Ca}$	56	19
Cl	70	59
$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	74	21

4. METHODEN

4.1. Geleidbaarheid

Van alle monsters werd de relatieve geleidbaarheid gemeten (t.o.v. standaard zeewater) op een inductieve salinometer Model 601 Mk III, Autolab Industries. Omrekening van de meting bij temperatuur t naar 15°C (R_{15}) vond plaats met behulp van de deltafuncties gegeven door COX, CULKIN & RILEY (1967). De salinometer werd getest op reproduceerbaarheid door het meten van verschillende monsters uit één container:

<u>SALINITEIT</u> (‰)					
CT17:	3.934	CT15:	0.531	CT14:	2.965
CT17:	3.935	CT15:	0.531	CT14:	2.965
CT17:	3.936	CT15:	0.531	CT14:	2.965
CT19:	6.668	CT20:	0.354	CT12:	1.300
CT19:	6.669	CT20:	0.354	CT12:	1.301
CT19:	6.670	CT20:	0.354	CT12:	1.301

Voor R_{15} en chloriniteit uit geleidbaarheid zie: Meetresultaten.

4.2. Chloriniteit

De chloriniteitstitraties werden uitgevoerd volgens de methode van F. HERMANN (1951). Dit houdt in het aan een afgewogen hoeveelheid monster met een weegburet toevoegen van geconcentreerd zilvernitraat en wel 99% van de benodigde hoeveelheid, die met behulp van bv. een geleidbaarheidsmeting berekend is. Toevoegen van meer dan 99% heeft tot gevolg dat het equivalentiepunt zeer traag bereikt wordt en dus systematische fouten ontstaan. (REUSMANN, 1967).

Het equivalentiepunt wordt uiteindelijk bereikt door langzaam verder te titreren met verdund zilvernitraat uit zuigerburet. De indicatie is potentiometrisch. Met de methode van de tweede verschillen (tweede afgeleide = 0 in buigpunt) kan dan het equivalentiepunt bepaald worden.

De geconcentreerde en verdunde zilveroplossingen werden iedere

dag op standaard of substandaard zeewater gesteld. Hiermee werd dan tevens de omrekeningsfactor verdund - geconcentreerd uitgerekend. De concentratie van de sterke zilveroplossing was ongeveer 0.58 M, de andere 0.014M.

Equivalentiepuntsbepaling:

In de omgeving van het equivalentiepunt verandert de potentiaal zeer sterk. Toevoeging van 0.1 ml geeft al een verandering van 10 mV. Omdat we op 1 mV nauwkeurig kunnen aflezen is de minimaal bereikbare absolute fout in de titratie-chloriniteit:

$$0.1/10 = 0.01 \text{ ml} \times 0.014\text{M} = 0.00014\text{mM Ag} \times 108 \times 328 / 25 = 0.0002\text{‰ cly}$$

Hier blijkt het verschil met de traditionele Knudsentitratie.

Het equivalentiepunt ligt volgens HERMANN bij 180 mV. Dit wordt door mij bevestigd. Van een aantal waarnemingen is een histogram samengesteld. De modus valt op 180 mV, het gemiddelde is 181 mV. (zie fig. 11).

Uiteindelijke chloriniteitsberekenings:

$$\text{CLY}_{\text{monster}} = \frac{T_{\text{monster}} \times W_{\text{standaard}}}{T_{\text{standaard}} \times W_{\text{monster}}} \times \text{CLY}_{\text{standaard}}$$

T = totaal benodigde hoeveelheid zilvernitraat =
verdund $\times$ omrekeningsfactor + sterk

W = gewicht watermonster

CLY_{standaard} = chloriniteit standaard zeewater (ijkvloei-stof)

Vlak voordat aan de eigenlijke titraties werd begonnen stelde ik nog einige mengsels samen van bekende chloriniteit waarop proeftitraties werden uitgevoerd:

	berekende chloriniteit ‰	gevonden chloriniteit ‰
Substandaard met gedistilleerd water	7.898	7.898
Baltisch zeewater standaard met gewone standaard	6.289	6.290
Oplossing NaCl	0.255	0.255
Baltisch zeewater standaard	4.415	4.415
		4.416
		4.418 ¹⁾
		4.419 ¹⁾

¹⁾ deze waarden werden 1 dag na opening van de ampul gevonden.

4.3. Calcium magnesium en natrium

Voor de bepaling van deze ionen in oplossing staan vele methoden terbeschikking. De beschikbare tijd was krap, zodat gekozen werd voor een snelle methode, atoomabsorptiespectrofotometrie. Hiermee is niet zo'n grote nauwkeurigheid bereikbaar als bijv. bij titraties. De bij emissiespectrofotometrie optredende interferenties manifesteren zich evenwel in veel mindere mate bij absorptiemethoden. Om eventueel optredende storende effecten tegen te gaan werd de standaard zodanig gekozen, dat de matrix (dwz de verzameling van alle aanwezige ionen en moleculen) die van de monsters zo dicht mogelijk benaderde; een logische keuze was dus verdund standaard zeewater, met bekende Ca, Mg en Na-concentraties. De bereikte resultaten zijn op Na na zonder meer bevredigend. De metingen werden uitgevoerd in samenwerking met met Rob Nolting op een Perkin Elmer 403 Atomic Absorption Spectrophotometer. Uitvoerige meetvoorschriften zijn te vinden in de Perkin Elmer Manual (1973).

Te verwachten storende effecten:

Calcium

Onderdrukking van de absorptielijn door silicaat, fosfaat en sulfaat. Alle monsters werden gemeten tegen standaard zeewater, op vier monsters met hoge SO_4/Cl ratios na. Deze vier monsters zijn als zoet water beschouwd en zijn gemeten tov een standaard vervaardigd uit Lanthaan-oplossing, HCl en 1000 ppm CaCO_3 standaard.

Het lineaire absorptiegebied ligt voor Calcium beneden $7 \mu\text{g/ml}$.

Magnesium

De magnesiumabsorptie wordt verzwakt door hoge silicaatconcentratie. Dezelfde vier monsters als bij Calcium zijn apart gemeten.

Het lineaire gebied bij magnesium is beperkt tot $0.5 \mu\text{g/ml}$.

Natrium

Alle monsters werden gemeten t.o.v. standaardzeewater. Het lineaire gebied voor Natrium strekt zich uit tot $1 \mu\text{g/ml}$.

4.4. Sulfaat

Voor de bepaling van sulfaatgehalten werd gebruik gemaakt van de titratie met barium volgens SIJDERIUS (1954). Dit houdt in het toevoegen van overmaat BaCl_2 , alsmede enig sterk zoutzuur aan een monster. Dit laat men een nacht overstaan. De tweede dag wordt ammoniabuffer en eriochroom-zwart-T toegevoegd, waarna direct met Na_2EDTA wordt teruggetitreerd. Bij het titreren reageert het EDTA uiteraard ook met aanwezig calcium en magnesium. Voor het aldus teveel gebruikte EDTA werd gecorrigeerd.

4.5. pH

Tijdens de eerste tocht werd de pH der verschillende monsters gemeten op een Philips digitale pH-meter PW 9408. Bij de tweede tocht is de pH-meting achterwege gelaten. Uit de gegevens van GRASSHOFF (1968) kunnen we een idee krijgen van de fout in saliniteit bij geleidbaarheidsmeting, die ontstaat door het monster te meten bij een andere pH dan die van de substandaard. (pH substandaard = 7.8).

In het betrokken pH-gebied (7.0, 8.0) is het aldus veroorzaakte verschil voor saliniteit kleiner dan 15‰ maximaal 0.003‰ S. Voor $S = 20 \text{‰}$ kan dit oplopen tot 0.005‰ S. Omdat de maximale saliniteit in dit onderzoek onder 20‰ S ligt, is de maximale fout door pH-verschillen 0.005‰ S.

4.6. Slibbepalingen

Van alle monsters werden gefiltreerde en ongefiltreerde exemplaren

verzameld. Ook de monsters in de grote containers werden gefiltreerd met het Amiconfiltreerapparaat, met 0.45 μ -filters. De voorgewogen filters werden na afloop in de stoof gedroogd en weer gewogen. Deze metingen dienden om een eventuele correlatie tussen slibgehalte en relatieve geleidbaarheid te onderzoeken. De geleidbaarheidmetingen vonden een week na monsternamen plaats, de slibbepalingen direct. De resultaten geven geen aanleiding om aan te nemen dat het slibgehalte onder de gegeven experimentele omstandigheden enige invloed uitoefent op de relatieve geleidbaarheid. Er werd nl. geen enkel verschil gevonden in relatieve geleidbaarheid tussen gefiltreerde en ongefiltreerde monsters.

5. RESULTATEN

5.1. Geleidbaarheid

5.1.1. Geleidbaarheid monsters

De R_{15} - en chloriniteitswaarden zijn getabelleerd in Aanhangsel I Meetresultaten. De chloriniteit (geleidbaarheid) wordt via deling door de factor 1.80655 berekend uit de saliniteit, die op zijn beurt weer wordt berekend uit de R_{15} d.m.v. het polynoom van COX, CULKIN & RILEY (1967) (zie 3.1.). Aan dit polynoom zijn echter enige beperkingen verbonden, die in hoofdstuk 6 nader zullen worden besproken.

5.1.2. Geleidbaarheid Baltisch zeewaterstandaard

Voor deze standaard wordt een aparte plaats ingeruimd. De salinometer bewees bij de metingen met (sub-) standaard goed constant en betrouwbaar te zijn. Omdat veel metingen verricht moesten worden bij lage saliniteit werd naar wegen gezocht om de meter ook hier op zijn betrouwbaarheid te testen. Alle eerst werd het nulpunt getest. Zeer zuiver gedestilleerd water leverde bij herhaalde metingen een $R_t = 0.00004$. De meter geeft dus bij verwaarloosbare concentraties van alle

elementen inderdaad een ratio nul aan. De mogelijkheid ampullen standaard Baltisch zeewater te betrekken van de IAPSO, Charlottenlund verschaft de gelegenheid een derde test in te lassen. Dit water heeft een chloriniteit 4.415, wat met precisietitratie is vast gesteld (ICES Provisional Report C44). Het is aan vele laboratoria toegezonden met het verzoek de geleidbaarheid te meten. Dit leverde een saliniteits-range op van 7.984-8.082 en een gemiddelde van 8.009 (zie figuur 12). De saliniteit die men zou verwachten is $1.80655 \times 4.415 = 7.976 \text{‰}$. Door mij werden de volgende resultaten verkregen op twee verschillende dagen:

	R_{15}	Saliniteit	Chloriniteit(gel)
I	0.26060	7.991	4.424
II	0.26055	7.990	4.423

Deze waarden zijn in figuur 12 gearceerd aangegeven. Het resultaat is goed in vergelijking met het overallemiddelde. Ten opzichte van het Autolab- Industries gemiddelde (= 8.004) zijn ze allebei goed. (zie Report C44).

5.2. Sulfaat

De resultaten van de sulfaatbepalingen staan vermeld in Aanhangsel I.

5.3. pH

Van de eerste tocht worden de pHcijfers gegeven, getabelleerd naar saliniteit (approximatief). Achtereenvolgens wordt de pH vermeld; direct na monsternamen, na één week (gefiltreerd) en na één week (ongefiltreerd). (zie Tabel IV).

Tabel IV

Saliniteit	pH tocht	pH ongf. 1 week	pH gef. 1 week
1	-	7.05	7.63
2	-	7.08	7.63
3	-	7.20	7.42
4	-	7.69	7.46
5	7.75	7.29 -0.46	7.43 -0.32
6	7.90	7.28 -0.62	7.47 -0.43
7	7.85	7.36 -0.49	7.54 -0.31
8	7.90	7.42 -0.46	7.63 -0.27
9	7.51	7.32 -0.19	7.58 +0.07
10	7.59	7.40 -0.19	7.60 +0.01
14	7.64	7.54 -0.10	7.67 +0.03
17	7.74	7.52 -0.22	7.64 -0.10
20	7.81	7.55 -0.26	7.78 -0.03

De daling is bij ongefiltreerde monsters gemiddeld groter dan bij gefiltreerde monsters. Verder zien we dat alle pH-waarden tussen 7.00 en 8.00 liggen.

5.4. Chloriniteitstitraties Calcium, Magnesium, Natrium

De resultaten van deze bepalingen staan vermeld in Aanhangsel I.

6. BESPREKING RESULTATEN

6.1. Berekening chloriniteit uit relatieve geleidbaarheid

berekening DCLY

Voor de berekening van saliniteit en chloriniteit uit relatieve geleidbaarheid kan voor voldoende grote geleidbaarheid (R_{15} groter dan 0.1) het COX, CULKIN & RILEY polynoom gebruikt worden. Onder deze grens is het polynoom niet gedefinieerd. Omdat rivierwater i.h.a. relatief weinig chloride bevat vinden we een R_{rest} corresponderend met een S_{rest} .

voor een titratie-chloriniteit "nul" zie fig. 1. Extrapolatie naar R_{15} is nul levert daarom voor R_{15} waarden kleiner als R_{rest} ($= 0.0032$) negatieve saliniteitwaarden. De S_{rest} die met deze R_{rest} correspondeert is ongeveer 0.1 ‰ S . Dit is 3 maal zoveel als de analoge constante 0.030 uit de Knudsenformule.

In het begin van het onderzoek leek een kleine verbetering te schuilen in een lineaire interpolatie van $R_{15} = 0.1$, $S = 2.846 \text{ ‰}$ naar $R_{15} = 0.0$, $S = 0 \text{ ‰}$. Met andere woorden: de saliniteit berekend uit titratiechloriniteit moet nul zijn voor $R_{15} = 0$. Zoals hierboven reeds vermeld, is het echter voor rivierwater niet reëel bij titratie-chloriniteit "nul" de R_{15} gelijk aan nul te stellen. Daarom is naar een andere methode gezocht.

Een logische veronderstelling is het volgende: voor alle monsters met precies dezelfde relatieve samenstelling als standaardzeewater verwachten we geen verschil tussen chloriniteit (geleidbaarheid) en chloriniteit (titratie). Voor alle andere monsters ontstaat een positieve of negatieve DCLY.

DCLY_{ongecorrigeerd} is aldus gedefinieerd: $\text{Cly}_{\text{geleidb}} - \text{Cly}_{\text{titratie}}$. Dit is experimenteel uitgewerkt. Van substandaard (35.088 ‰ S) werd met zeer zuiver gedistilleerd water ($R_{15} = 0.00004$) een mengreeks vervaardigd. In deze mengreeks is de relatieve samenstelling dus constant. Daardoor geldt voor deze hele mengreeks $S \text{ ‰} = 1.80655 \times \text{Cly} \text{ ‰}$. Uit chloriniteit (getitreerd) en R_{15} kan nu een polynoom gefit worden, dat bovendien door het punt $R_{15} = 0$, $\text{Cly}_{\text{titr}} = 0$ gaat.

Bij een eerste poging hiertoe werden van deze substandaardserie alleen monsters beschouwd met R_{15} in $(0.0, 0.1)$. Deze curve vertoonde vanzelfsprekend bij $R_{15} = 0.1$ een discontinuïteit met het Coxpolynoom. Dit is logisch omdat de natuurlijke monsters, die aan het Coxpolynoom ten grondslag liggen met rivierwater zijn verdund en uiteraard niet met gedistilleerd water.

De complete meetserie leverde wel een goed resultaat. Door de verschillende wijzen van verdunning zijn de functiewaarden overal iets groter dan die van het Coxpolynoom (zie figuur 2A).

Omdat het berekenen van een vijfdegraadspolynoom voor een groot aantal punten geen exacte waarden aflevert, vinden we bij een titratie-chloriniteit "nul" nu geen relatieve restgeleidbaarheid = 0, maar $R_{\text{rest}} = 0.00037$. Dit correspondeert met een restsaliniteit $0.01 \text{ S } \text{‰}$. Dit is $1/3$ van de constante uit de Knudsen formule. S_{rest} wordt lineair afgeschat m.b.v. $S_{\text{rest}} = 35.0 \times R_{\text{rest}}$.

De negatieve saliniteitwaarden zijn vrijwel verdwenen: voor $R_{15} = 0$ vinden we $\text{Cly} = -0.005 \text{ ‰}$ tegen $\text{Cly} = -0.050 \text{ ‰}$ bij het Coxpolynoom.

Toepassing van polynomen:

We beschikken nu dus over twee formules;

1. Het Coxpolynoom, toepasbaar op R_{15} in (0.1 1.0)
gecombineerd met $S \text{ ‰} = 1.80655 \times \text{Cly } \text{‰}$
2. Het substandaardpolynoom, toepasbaar op R_{15} in (0.0 1.0)

Als nu via R_{15} de chloriniteit van een monster berekend moet worden, is het logisch bij voldoende grote R_{15} (groter dan 0.1) het eerste polynoom te gebruiken. De overeenstemming met titratiechloriniteit is voor grotere chloriniteit veel beter als bij kleine chloriniteit. Zo ontstaan bij toepassing van het Coxpolynoom op de substandaardserie voor Cly kleiner dan 10 ‰ al duidelijke verschillen tussen de chloriniteit uit geleidbaarheid en titratie, uiteraard weer door de verschillen in verdunningsmethoden.

In figuur 2B is dit verschil geïllustreerd voor de substandaardserie A1. Goed gelet dient te worden op de betekenis van de beide polynomen: Op R_{15} (0.1 1.0) beschrijft het Coxpolynoom de chloriniteit uit geleidbaarheid, die geacht wordt gelijk te zijn aan de titratie-chloriniteit.

Op R_{15} (0.0 1.0) beschrijft het substandaardpolynoom de chloriniteit uit titratie, weliswaar alleen exact voor monsters met eenzelfde relatieve samenstelling als standaardzeewater.

Uiteindelijk toepassing van polynomen:

Oorspronkelijk was het de bedoeling bij $R_{15} = 0.1$ het Coxpolynoom continu te laten overgaan in het substandaardpolynoom. Dit bleek niet te voldoen. Omdat het Coxpolynoom voornamelijk is gebaseerd op monsters met hoge chloriniteit (boven 10 ‰) kan het niet bezwaarlijk zijn reeds bij $R_{15} = 0.2$ het Coxpolynoom te vervangen door het Substandaardpolynoom. Deze overschakeling zou zonder extra maatregelen een kleine discontinuïteit bij $R_{15} = 0.2$ teweeg brengen. Om dit tegen te gaan schuiven we de functie in het interval (0.0 0.2) 0.0008 R_{15} eenheid omhoog, zodat in $R_{15} = 0.2$ een continue functie verkregen is.

Zie figuur 2A.

Dit kunnen we fysisch als volgt interpreteren:

De natuurlijke verdunning van seewater door rivierwater wordt door het Coxpolynoom tot op zekere hoogte goed beschreven. Om te ontkomen aan de (absoluut) tamelijk grote negatieve saliniteitwaarden van COX is het logisch zich meer te richten op het punt $R_{15} = 0$, $\text{Cly}_{\text{titr}} = 0$. Door het gebruik van het aangepaste Substandaardpolynoom krijgt het R_{15} interval (0.0 , 0.2) het karakter van verdunning met zuiver water van "natuurlijk brak water". Voor Cly_{titr} is "nul" vinden we nu een asafsnede $R_{15} = 0.00080 + 0.00037 = 0.00117$. Dit correspondeert met een restsaliniteit 0.041‰ S, wat vergelijkbaar is met de constante in de formule van Knudsen : 0.030 ‰ S.

Het veel grotere aantal monsters van COX, CULKIN & RILEY leidt via bovenstaande berekening tot een bijdrage van de rivierwater invloed, nauwelijks verschillend van die in de Knudsen relatie.

Voor een rivier (Nieuwe Waterweg - Waalmonsters) is een

restsaliniteit bepaald. (Zie figuur 13). Extrapolatie van de titratie-chloriniteit naar nul levert een restsaliniteit $0.245 \frac{g}{\text{kg}}$ S, ongeveer 6 maal zoveel als bovengenoemde constante.

De bovengenoemde polynomen vormen nu een redelijke basis voor de berekening van de chloriniteit uit geleidbaarheid.

De verplaatsing van de Substandaardcurve op R_{15} (0.0 , 0.2) heeft als consequentie voor de berekeningen:

1. Op het interval (0.0 , 0.2): $R'_{15} = R_{15} - 0.0008$

$$\text{CLY}_{\text{cond}} = (A_0 + R'_{15} \times (A_1 + R'_{15} \times (A_2 + R'_{15} \times (A_3 + R'_{15} \times (A_4 + R'_{15} \times A_5))))$$

waarin de coëfficiënten van het substandaardpolynoom zijn:

$$A_0 = -0.005424 \quad A_1 = 14.756542$$

$$A_2 = 13.859706 \quad A_3 = -24.692897$$

$$A_4 = 24.879625 \quad A_5 = -09.421637$$

2. Op het interval (0.2 , 1.0):

$$\text{CLY}_{\text{cond}} = \text{polynoom Cox}(R_{15}) \quad \text{zie 3.1.}$$

Nu kan dus DCLY (chloriniteit uit geleidbaarheid - titratiechloriniteit) berekend worden. Voor waarden en figuren zie Aanhangsel I en de figuren 3 t/m 7.

Als uitgangspunt was gekozen, dat monsters met eenzelfde relatieve samenstelling als standaardzeewater een $\text{DCLY} = 0$ hebben. Dit gebeurt echter pas bij toepassing van het substandaardpolynoom over het hele interval (0.0 , 1.0) zie figuur 2A en B. Dit polynoom beschrijft voor deze monsters immers exact de titratiechloriniteit, waardoor de DCLY nul wordt.

Voor monsters met niet eenzelfde relatieve samenstelling als standaardzeewater kunnen we analoog een $\text{DCLY}_{\text{gecorrigeerd}}$ definiëren:

$$\text{DCLY}_{\text{gecorrigeerd}} = \text{CLY}_{\text{conductivity}} - \text{CLY}_{\text{titratie}}$$

waarin $\text{CLY}_{\text{conductivity}}$ is berekend met het substandaardpolynoom.

6.2. Correlatierekening

Om de invloed van de Ca, Mg, Na, SO_4 concentraties op de DCLY goed te kunnen beoordelen, werd voor alle geanalyseerde monsters een correlatiematrix berekend. Om de afwijking van de Ca, Mg, Na en SO_4 concentraties t.o.v. standaardzeewater te karakteriseren, zijn de volgende acht variabelen ingevoerd:

$$\text{RCA} = (\text{Ca})/\text{Cly}_{\text{titr}}$$

$$\text{RMG} = (\text{Mg})/\text{Cly}_{\text{titr}} \quad 0.001 \times \text{DCA} = (\text{Ca}) - (\text{Ca})_{\text{stand.}} \times \frac{\text{Cly}_{\text{titr}}}{\text{Cly}_{\text{stand.}}}$$

$$\text{RNA} = (\text{Na})/\text{Cly}_{\text{titr}}$$

DMG, DNA, DSO_4 analoog

$$\text{RSO}_4 = (\text{SO}_4)/\text{Cly}_{\text{titr}}$$

Er bestaat dus de volgende relatie :

$$\frac{0.001 \times \text{DCA}}{\text{Cly}_{\text{titr}}} = \text{RCA} - \text{RCA}_{\text{stand.}}$$

Het resultaat leverde enige interessante correlatiecoëfficiënten op:

	Cly_{tit}	DCLY	R_{15}	DCA	DMG	DSO_4	RCA	RMG	RNA	RSO_4
Cly_{tit}	1									
DCLY	-.34	1								
R_{15}	1.00	-.33	1							
DCA	-.19	.95	x	1						
DMG	-	-	-	x	1					
DSO_4	-	.82	-	.92	x	1				
RCA	x	.69	x	x	-	x	1			
RMG	-	.27	-	x	-	-	.77	1		
RNA	x	-.55	x	x	-	-	x	x	1	
RSO_4	x	.73	x	x	-	x	.98	.70	x	1

- = niet significant

x = kleine coefficient, weggelaten ter vergroting van de overzichtelijkheid.

De hierboven gegeven coëfficiënten spreken voor zichzelf; opvallend zijn de grote correlaties tussen DCLY, DCA en DSO_4 onderling en tussen RCA, RMG en RSO_4 .

Deze interessante correlaties zullen in de volgende paragraaf nader worden uitgewerkt. Bij kleine correlatiecoëfficiënten is het belangrijk te bedenken, dat in geen geval de conclusie mag worden getrokken, dat er geen verband bestaat tussen de twee betrokken variabelen. Het is wel toegestaan te zeggen dat er geen significant verband gevonden is.

Om eventuele verdere, niet voor de hand liggende correlaties te ontdekken in deze set van variabelen is een factoranalyse uitgevoerd. Dit resulteert in een sterke reducering van het aantal dimensies (= variabelen). Door toepassing van deze techniek kan de set van 10 variabelen teruggebracht worden tot 3 "factoren". De geïnteresseerde lezer kan de figuren 10 en 10A raadplegen. In een plot met factor 2 en factor 3 als assen (figuur 10A) komt duidelijk een bepaalde clustering naar voren:

1. R_{15} met $Cl_{y_{titr}}$
2. DCLY met DCA en DSO_4
3. RCA met RSO_4
4. RMG met RNA
5. DMG

Figuur 14 geeft een overzicht van de DCLY (ongecorrigeerd) zoals we die kunnen verwachten in monsters uit het Rijn - Maas estuarium en de Waal en IJssel. Deze verwachtingswaarden zijn gebaseerd op de verrichte metingen, zoals die vermeld staan in Aanhangsel I.

6.3. Het verband tussen partiële equivalente geleidbaarheid, DCLY en absolute geleidbaarheid

Uit de resultaten van de factoranalyse is de sterke onderlinge afhankelijkheid van DCLY, DCA en DSO_4 gebleken. Deze correlatie zal

nu nader worden uitgewerkt.

Voor alle monsters is de absolute geleidbaarheid bij 23° C uitgerekend. Dit geschiedde met het polynoom, verkregen uit de data van THOMAS et al. (zie figuur 8, evenals 3.3).

De volgende berekening vallen in drie delen uiteen:

1. Vergelijking gevonden DCLY met geschatte DCLY uit ionoverschotten.
2. Vergelijking totale absolute geleidbaarheid (uit een sommatie), met geleidbaarheid berekend via THOMAS et al.
3. Vergelijking totale absolute geleidbaarheid (uit een sommatie), met geleidbaarheid berekend via het COX, CULKIN & RILEY polynoom.

1. Vergelijking DCLY met schatting uit ionoverschotten

In figuur 8 we een bij benadering lineair verband tussen chloriniteit en absolute geleidbaarheid. Voor K_1 ongeveer gelijk K_2 geldt dus:

$$\frac{K_1}{\text{Cl}y_1} = \frac{K_2}{\text{Cl}y_2} \quad \text{Cl}y_2 = (K_2/K_1) \times \text{Cl}y_1$$

$$\text{DCLY}_1 = ((K_2/K_1) - 1) \times \text{Cl}y_1 = dK/K_1 \times \text{Cl}y_1$$

Eerst dienen alle bekende concentraties omgerekend te worden naar equivalenten per liter. Omrekening van g/kg naar g/liter vindt plaats door vermenigvuldiging met de dichtheid. Omrekening van g/liter naar eq/liter vindt plaats door deling door het eq.atoomgewicht resp. molecuulgewicht.

Tenslotte vindt vermenigvuldiging plaats met de partiële equivalente geleidbaarheid (zie Tabel III).

Equivalent atoom- resp. molecuulgewicht:

K	39	$\frac{1}{2}\text{Ca}$	20
$\frac{1}{2}\text{Mg}$	12	Cl	35.5
Na	23	$\frac{1}{2}\text{SO}_4$	48

Ter verduidelijking een klein rekenvoorbeeld:

Monster 93		bijdrage in extra geleidbaarheid:
DCA = 78	/20 × 19	74
DMG = 14	/12 × 13	15
DSO ₄ = 141	/48 × 21	<u>62+</u>
		151

Berekende geleidbaarheid via THOMAS et al. polynoom: $11118 \cdot 10^{-6}$
 $(\text{Ohm cm})^{-1}$

Toename dK $151/11118 = 1.4 \%$

DCLY = $0.014 \times \text{CLY} = 0.014 \times 3.642 = 0.049 \%$

gevonden DCLY $= 0.057 \%$

Voor gevonden DCLY wordt hier de "gecorrigeerde" DCLY ingevuld. Dit is noodzakelijk i.v.m. de substandaardmonsters. Deze hebben immers DCA, DSO₄ etc. gelijk nul. Omdat de ongecorrigeerde DCLY niet voor alle monsters van de substandaardserie nul is, maar de gecorrigeerde daarentegen wel, wordt het gebruik van de laatstgenoemde noodzakelijk.

De bovenstaande berekening is ook voor andere monsters uitgevoerd.

De geschatte absolute fout in DCLY: is 0.006% .

Monsters:	Cly _{titr}	dK $\%$	DCLY	DCLY gevonden (gecorrigeerd)
Nieuwe Waterweg				
96	10.415	.27	0.028	0.030
113	4.660	1.0	0.047	0.050
903	5.412	.6	0.034	0.045

Riviermonsters (Waal)

105	0.081	40	0.032	0.109
102	0.153	17	0.026	0.105

De DCLY berekend uit ionoverschotten blijkt voor niet al te kleine chloriniteit redelijk overeen te stemmen met de gevonden gecorrigeerde DCLY, indien de partiële equivalente geleidbaarheidswaarden van PARK worden gebruikt.

Bij echt lage chloriniteit wordt de overeenstemming minder goed, in de eerste plaats door de beperking van het aantal soorten ionen in de

berekening en in de tweede plaats, doordat het gebruik van PARK's data alleen gerechtvaardigd is voor zeewater (rond 35 ‰ S).

Overgang op de partiële equivalente geleidbaarheid uit Tabel III voor oplossingen van één zout levert weer een tamelijk goed resultaat, zoals uit onderstaande getallen blijkt.

Riviermonsters (Waal)

	CLY _{titr}	dK %	DCLY	DCLY gevonden gecorrigeerd
105	0.081	120	0.100	0.109
102	0.153	58	0.089	0.105

Een verdere verfijning kan worden uitgevoerd door in de berekening ook andere ionen op te nemen, zoals fosfor- en stikstofverbindingen (nitraat, nitriet, silicaat). Bij gebrek aan exacte gegevens over concentraties en betrouwbare partiële equivalente geleidbaarheden is dit nog niet gebeurd. De hoogste bijdrage wordt van nitraat verwacht, doch zelfs deze zal waarschijnlijk niet meer dan 5% bijdragen in de totale geleidbaarheid.

2. Vergelijking absolute geleidbaarheid uit sommatie verkregen met geleidbaarheid berekend via het polynoom van THOMAS et al.

Toepassing van PARK's data op de totale concentraties levert bij sommering een bepaalde absolute geleidbaarheid. Ten opzichte van de geleidbaarheid, gerekend met het Thomaspolynoom is deze waarde nogal de lage kant.

Rekenvoorbeeld: Monster 117 (substandaard, S = 35.088 ‰)

Met polynoom berekende abs. geleidbaarheid: 0.051037 (1/Ohm cm)

Sommatie over Na, Ca, Mg, K,

SO₄, Cl, Br levert : 0.05041 (1/Ohm cm)

Evenzo zijn berekend:

Monsternr.	abs, geleidbaarheid	abs, geleidbaarheid	% te laag
	sommatie $\times 10^6$	polynoom $\times 10^6$	
65	3868	4786	19
91	25720	28143	9
888	11370	13286	14

Zoals men ziet geen al te fraaie overeenkomst. Er zit geen verbetering in een soortgelijke benadering, waarin het Thomaspolynoom vervangen is door het polynoom van COX, CULKIN & RILEY. Dit geeft vrijwel dezelfde uitkomsten zodat de nieuwere gegevens wat dit betreft geen verbetering brengen.

7. LITERATUURLIJST

- COX, R.A., 1965. The physical properties of seawater in: Riley J.P. & Skirrow G., Chemical Oceanography, 73-120.
- COX, R.A., F. CULKIN & J.P. RILEY, 1967. Deep Sea Research 1967 203-219.
- CULKIN, F., 1965. The major constituents of seawater in: Riley J.P. & Skirrow G., Chemical Oceanography, 121-162.
- DITTMAR, W., 1884. Report on the scientific results of the voyage of HMS Challenger during the years 1873-1876.
- GRASSHOFF, K., 1968. ICES Information on techniques and methods for seawater analyses, No. 2, 28-31.
- HERMANN, F., 1951. Journal du Conseil 1951, 223-230.
- HERMANN, F. & K. GRASSHOFF, 1974. ICES Salinometer Intercalibration Experiment Provisional Report C44.
- PARK, K. 1964. Deep Sea Research 1964, 729-736.
- PARK, K. & W.V. BURT, 1965. Journal of the Oceanographic Society of Japan 1965, 21 Pt. 1.
- PARK, K. & D.N. CONNORS, 1967. Deep Sea Research 1967, 481-484.
- PERKIN ELMER MANUAL 1973, Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry.
- POLLAK, J.M., 1954. Journal of Marine Research 1954, 228-231.
- REUSMANN, G., 1967. ICES Information on techniques and methods for seawater analyses No. 1, 9-11.
- SIJDERIUS, R., 1954. Analytica Chimica Acta 11, 28-32.

- SPSS manual, 1974.
- THOMAS, B.D., T.G. THOMPSON & C.L. UTTERBACK, 1934. Journal de Conseil 9, 28-35.
- TIJSSSEN, S.B., 1970. Introductie voor de bepaling van het zoutgehalte van zeewater met een inductief gekoppelde salinometer NIOZ publicatie 1970-6.
- UNESCO, 1966. International Oceanographic Tables.
- WALLACE, W.J., 1974. Development of the chlorinity-salinity concept in Oceanogeaphy.
- WEYL, P.K., 1964. Limnology & Oceanography 1964, 75-78.

AANHANGSEL I

Meetresultaten

Monster nummer	R ₁₅	Cly (conductivity)	Cly (Titratie)	DCLY. 10 ³	DCLY. 10 ³ gecorrigeerd
-------------------	-----------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	---------------------------------------

Serie A1

117	1.00236	19.425	19.425	0	0
92	0.70011	13.036	13.038	-2	0
91	0.55178	10.028	10.033	-5	0
120	0.18207	3.003	3.015	-12	0
61	0.06992	1.073	1.087	-14	0
62	0.03686	0.544	0.553	-9	0
63	0.03208	0.469	0.479	-10	0
64	0.01860	0.261	0.271	-10	0
66	0.01067	0.142	0.152	-10	0

Serie A3

888	0.26060	4.424	4.415	9	18
85	0.10423	1.644	1.652	-8	6
86	0.02790	0.404	0.410	-6	5
68	0.02450	0.352	0.360	-8	3
67	0.01992	0.282	0.289	-7	4
69	0.01564	0.216	0.225	-9	2
70	0.01504	0.207	0.216	-9	2
71	0.00695	0.086	0.097	-11	0

Serie A5

84*	0.13498	2.172	2.116	56	68
94	0.06336	0.966	0.945	21	33
95	0.01045	0.138	0.142	-4	7

* = Natuurlijkmonster

overigen zijn verkregen door verdunning met zeer zuiver
gedistilleerdwater van:

A1: substandaard, 35.088 ‰ S.

A3: Baltisch standaard zeewater ‰ S

A5:= monster 84, genomen Nieuwe Waterweg paal 1028 S = 3.9 ‰

Monster nummer	R ₁₅	Cly (conductivity)	Cly (Titratie)	DCLY. 10 ³	DCLY. 10 ³ gecorrigeerd
-------------------	-----------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	---------------------------------------

Serie A4

116	0.01108	0.148	0.153	-5	6
115	0.02405	0.345	0.345	0	11
195	0.06142	0.935	0.929	6	18
194	0.10552	1.666	1.656	10	23
93*	0.22035	3.690	3.642	48	57
113	0.27567	4.701	4.660	41	50
96	0.57240	10.441	10.415	26	30

Serie A7

5*	0.22053	3.693	3.647	46	55
83*	0.13490	2.171	2.114	57	69
80*	0.10353	1.633	1.570	63	76
77*	0.04812	0.721	0.645	76	87
74*	0.02172	0.309	0.228	81	92
82*	0.13485	2.170	2.114	56	67
104*	0.01319	0.179	0.081	98	109
R23*	0.01311	0.178	0.080	98	109
101*	0.01730	0.242	0.153	89	100
7*	0.01806	0.253	0.170	83	94
18*	0.01802	0.253	0.169	84	95
3*	0.01800	0.252	0.169	83	94
99*	0.01772	0.248	0.161	87	98
98*	0.01783	0.250	0.161	89	100
106*	0.01509	0.208	0.118	90	101

* = Natuurlijk monster

A4 is verkregen door menging van natuurlijk monster 93 met
zeer zuiver gedistilleerdwater, resp. met substandaard.
monster 93: Nieuwe Waterweg paal 1032 S = 6.7 ‰

A7 = monster traject Nieuwe Waterweg, Waal IJssel.

Monster nummer	R ₁₅	Cly (conductivity)	Cly (Titratie)	DCLY. 10 ³	DCLY. 10 ³ gecorrigeerd
-------------------	-----------------	-----------------------	-------------------	-----------------------	---------------------------------------

Serie A8

902	1.00224	19.422	19.425	-3	-3
903	0.31583	5.449	5.412	37	45
906	0.21583	3.609	3.558	51	60
44	0.17605	2.895	2.851	44	55
57	0.12966	2.080	2.029	51	63
60	0.10877	1.721	1.666	55	68
980	0.05905	0.896	0.826	70	82
911	0.04724	0.707	0.631	76	87
920	0.03386	0.497	0.412	85	96
144	0.03055	0.445	0.362	83	94
162	0.02566	0.370	0.283	87	98
165*	0.02296	0.328	0.240	88	99

Serie A9

938*	0.02191	0.312	0.227	85	96
934	0.05391	0.814	0.742	72	83
916	0.12027	0.918	1.868	50	61
914	0.18995	3.144	3.094	50	60
975	0.45946	8.203	8.179	24	30
974	0.59521	10.900	10.881	19	23
138	0.75980	14.270	14.251	19	21

* = Natuurlijk monster

902 is substandaard

beide mengreeksen zijn verkregen door menging van
substandaard met rivierwater onsters resp. 938 en 165.

AANHANGSEL II

Concentraties hoofdelementen

Verdunningsreeks substandaard met gedistilleerd water

	Monster nummer	Ca	Mg	Na	SO ₄	Chlorinity getitreerd
A1	117	414	1297	10788	2718	19.425
	92	278	870	7238	1824	13.038
	91	214	670	5566	1404	10.033
	120	64	201	1672	422	3.015
	65	32	100	841	211	1.507
	61	23	73	604	152	1.087
	62	12	37	302	76	0.553
	63	10	32	266	67	0.479
	64	6	18	150	38	0.271
	66	3	10	86	21	0.152

R Ca/Cl	R Mg/Cl	R Na/Cl	R SO ₄ /Cl
.021	.067	.55 ₅	.14

D Ca	D Mg	D Na	D SO ₄
0	0	0	0

$$[x] \Leftrightarrow \text{Mg/Kg} \quad \text{Cly} \Leftrightarrow \text{‰}$$

$$\text{RCA} = \frac{C_a^{++}}{Cl^-}, \text{ Mg, Na, SO}_4 \text{ Analoo}$$

$$\text{DCA}_x = C_a^{++} x - \frac{C_a^{++} \text{ standaard}}{\text{Cly standaard}} \times \text{Cly}_x \quad (\text{Mg, Na, SO}_4 \text{ Analoo})$$

$$\frac{\text{DCA}_x}{\text{Cly}_x} = \frac{C_a^{++} x}{\text{Cly}_x} - \frac{C_a^{++} \text{ standaard}}{\text{Cly standaard}} = : \quad \text{RCA}_x - \text{RCA}_{\text{standaard}} = \Delta(\text{RCA})$$

Monster number	Ca	R Ca	Mg	R Mg	Na	R Na	SO ₄	R SO ₄	Chlorinity titrated
A5 84*	124	0.058	139	0.066	1100	0.52	359	0.17	2.116
94	55	0.058	62	0.066	492	0.52	160	0.17	.945
95	8	0.058	10	0.066	74	0.52	24	0.17	.142
A4 116	6	0.042	11	0.071	84	0.55	27	0.18	.153
115	15	0.042	24	0.071	191	0.55	62	0.18	.345
195	39	0.042	66	0.071	513	0.55	166	0.18	.929
194	70	0.042	117	0.071	915	0.55	296	0.18	1.656
93*	154	0.042	258	0.071	2012	0.55	651	0.18	3.642
113	171	0.037	325	0.070	2578	0.55	784	0.17	4.660
96	266	0.026	704	0.068	5779	0.55	1538	0.15	10.415
A7 81*	115	0.07	103	0.066	811	0.52	271	0.17	1.570
105*	79	1.0	12	0.15	42	0.52	84	11.0	.081
102*	84	0.55	12	0.08	71	0.46	84	0.55	.153
109*	86	0.70	14	0.11	59	0.48	90	0.75	.122

	D Ca	D Mg	D Na	D SO ₄	-
A5 84*	80	0	-71	63	
94	35	0	-32	28	
95	0	0	0	0	
A4 116	0	0	0	0	
115	8	0	0	14	
195	20	0	0	36	
194	35	0	0	64	
93*	78	14	0	141	
113	73	13	0	132	
96	47	0	0	80	
A7 81*	82	0	-60	51	
105*	77	0	0	73	
102	81	0	-14	62	
109*	83	0	0	73	

* = gemeten monster

Baltisch zeewater - standaard
verdund met gedestilleerd water

	Monster nummer	Ca	D Ca	Mg	D Mg	Na	D Na	SO ₄	D SO ₄	Cly titrated
A3	888	116	23	293	0	2475*	0	615	0	4.415
	85*	43	8	110	0	930	0	230	0	1.652
	86	11	0	27	0	230	0	57	0	.410
	68	10	0	24	0	200	0	50	0	.360
	67	8	0	19	0	164	0	40	0	.289
	69	6	0	15	0	126	0	30	0	.225
	70	6	0	14	0	120	0	30	0	.216
	71	3	0	6	0	55	0	14	0	.097

* = gemeten monster

	R Ca	R Mg	R Na*	R SO ₄
A3	0.026	0.066	0.56	0.14

* = aangenomen waarde

MR 12 - Ephyra - tocht

Rivierwater met substandaard gemengd

Monster nummer	Ca	R Ca	Mg	R Mg	Na	R Na	SO ₄	R SO ₄	Cly titrated
A8 165*	96	.40	12	.050	132	.55	146	.61	.240
162	97	.34	15	.053	156	.55	152	.54	.283
144	98	.27	20	.055	200	.55	162	.45	.362
920	99	.24	24	.058	228	.55	169	.41	.412
911	102	.16	38	.060	350	.56	198	.31	.631
980	106	.13	51	.062	458	.56	224	.27	.826
060	120	.07	107	.064	924	.56	337	.20	1.666
57	126	.06	132	.065	1126	.56	386	.19	1.029
44	139	.05	187	.066	1582	.56	496	.17	2.851
906	151	.04	234	.066	1975	.56	591	.17	3.556
903	182	.03	358	.066	3005	.56	839	.16	5.412
902	414	.021	1297	.067	10788	.56	2718	.14	19.425

	D Ca	D Mg	D Na	D SO ₄
165	91	0	0	112
162	91	0	0	112
144	90	0	0	111
920	90	0	0	111
911	89	0	0	110
980	87	0	0	108
60	84	0	0	104
57	83	0	0	102
44	78	0	0	97
906	75	0	0	93
903	67	0	0	82
902	0	0	0	0

AANHANGSEL III

Monsternamen

In totaal werden twee vaartochten gemaakt op de rivieren voor de verzameling van monsters. Volgens plan werd zowel brak water in het Rijn-Maas estuarium als rivierwater gemonsterd.

De eerste tocht met de Ephyra was in de tweede week van september 1974. De Rijn had destijds bij Lobith een afvoer van rond 1400 kub-meter/sec, wat vrij weinig is.

De tweede tocht met de Eider werd in de tweede week van november 1974 onder geheel andere omstandigheden gehouden. Op 12 november bedroeg de afvoer te Lobith 2400 kubmeter/sec, terwijl eind oktober, begin november een piek van 4000 kubmeter/sec was gepasseerd. De chloriniteit, titr. daalde in diezelfde periode dan ook van 0.240 naar 0.170 ‰ (gemiddeld op de Waal). Op beide tochten werd hetzelfde traject gevaren: Noordhollandskanaal, Amsterdam-Rijnkanaal, Lek, Nieuwe Waterweg, Waal en IJssel.

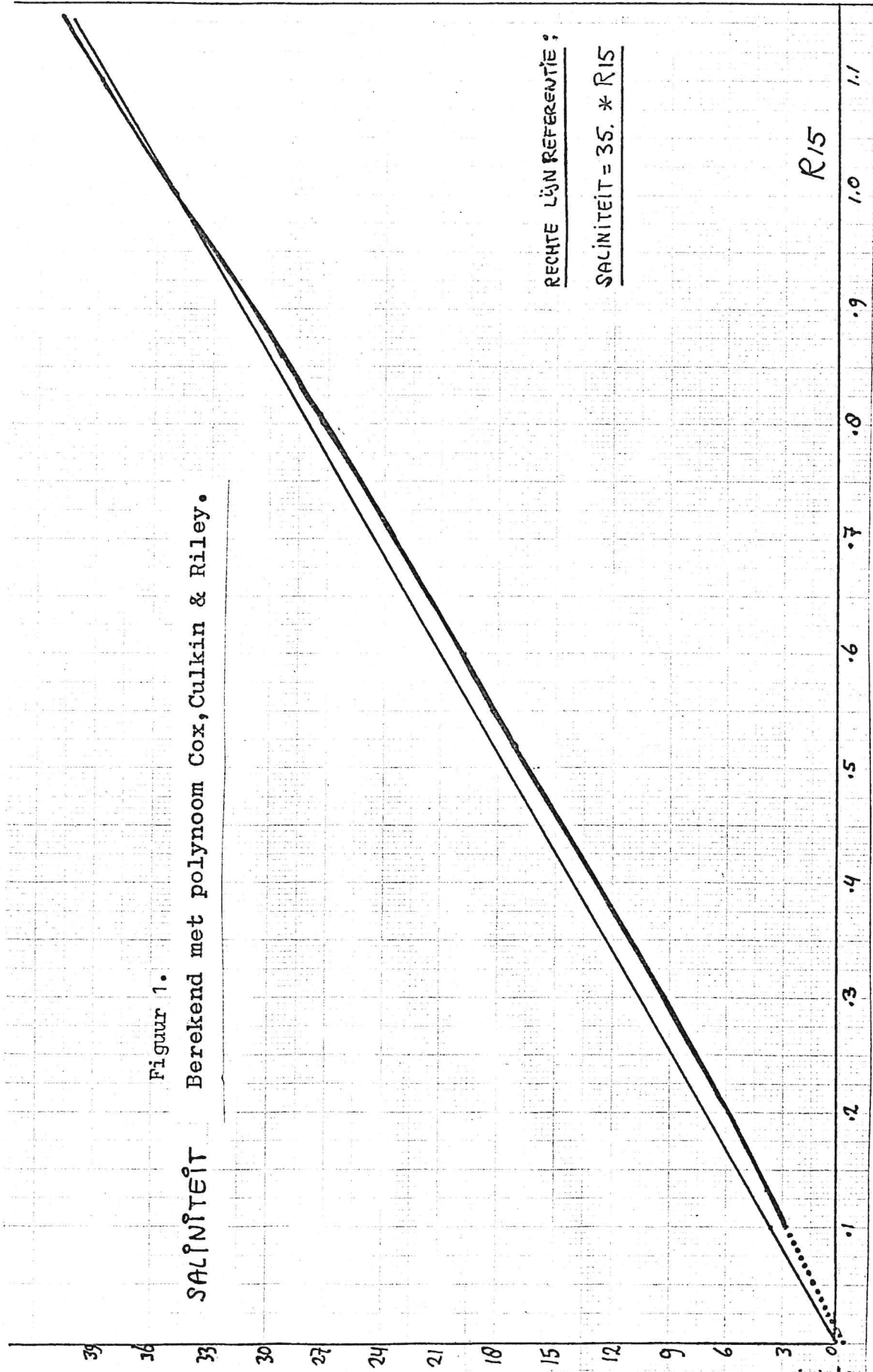
Monsterpunten:

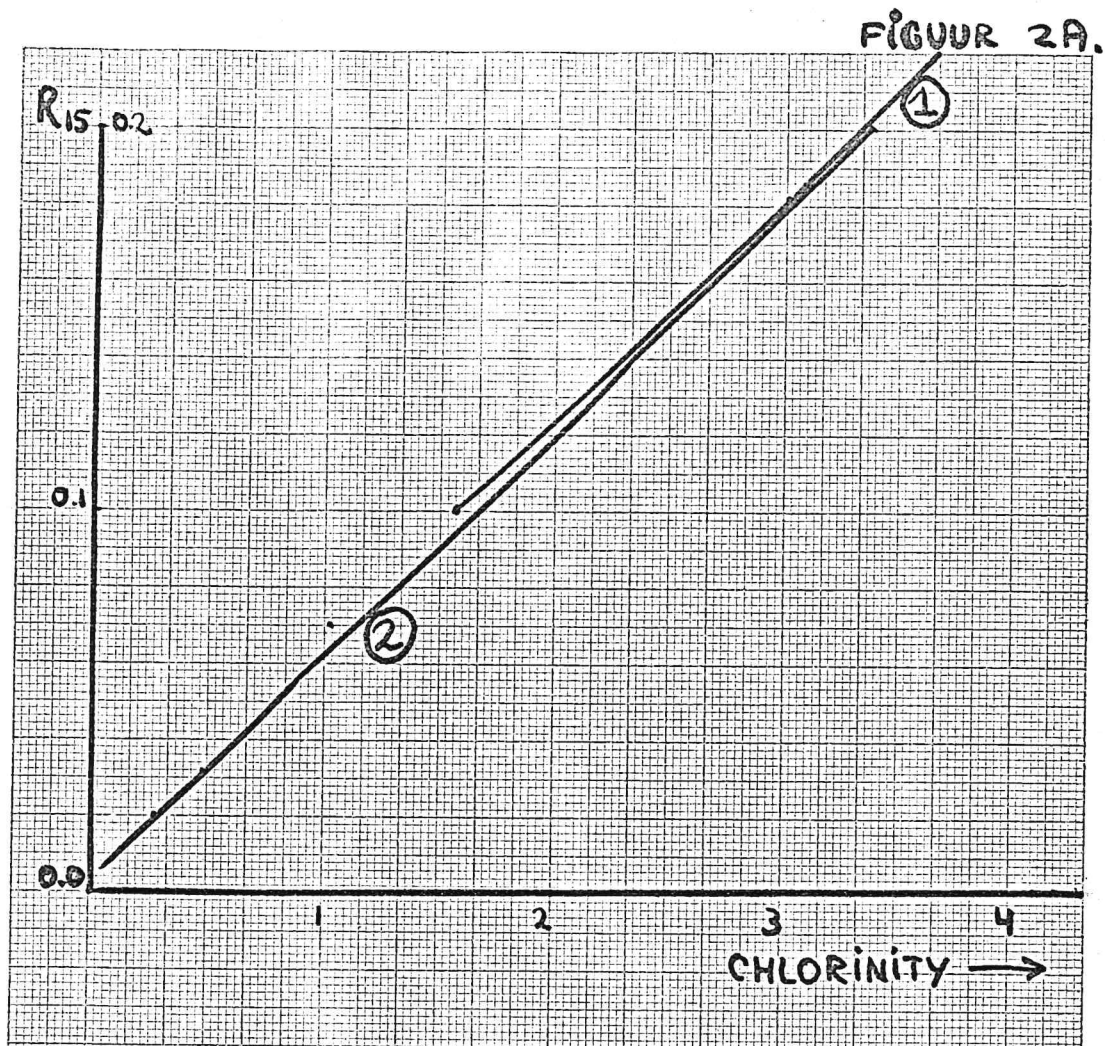
Alleen de monsters waaraan in de tekst wordt gerefereerd zijn hier vermeld.

	nrs flessen	nrs containers
Adam-Rijnkanaal	109	20
Oude Maas	74	15
paal 1020 Nieuwe Waterweg	77	12
1026 "	80 81	14
1028 "	82 83 84	17
1032 "	5 93	19
898 Waal	7	
871 "	3 18	
939 IJssel	98 99	
1001 "	101 102	
Schokkerhaven	R23 104 105	
Ketelmeer Urk	106	
905 Waal	165	
Noord Dordrecht	138	

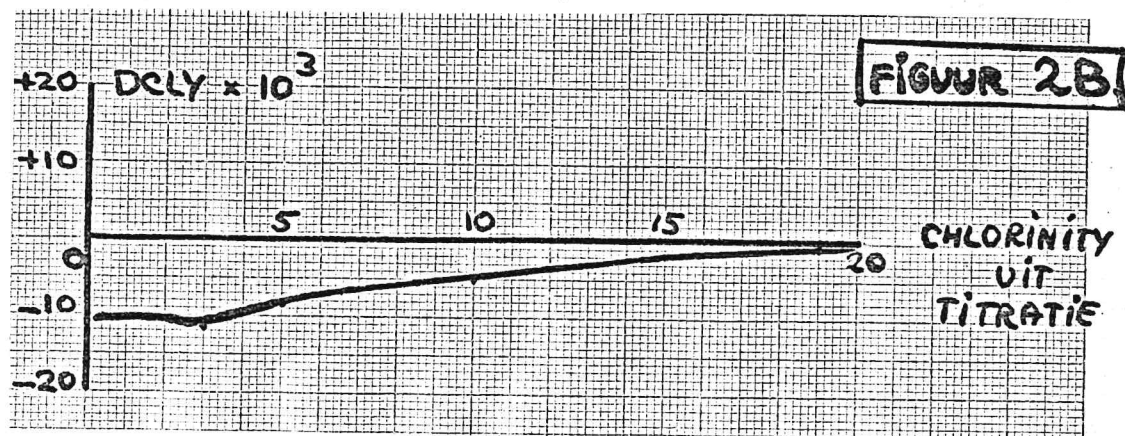
Figuur 1.

SALINITEIT Berekend met polynoom Cox, Culkin & Riley.





Het Coxpolynoom (1) is op R_{15} (0.0 , 0.2) vervangen door het Substandaardpolynoom(2) de continuïteit is verkregen door opschuiving over 0.0008 R_{15} eenheden.



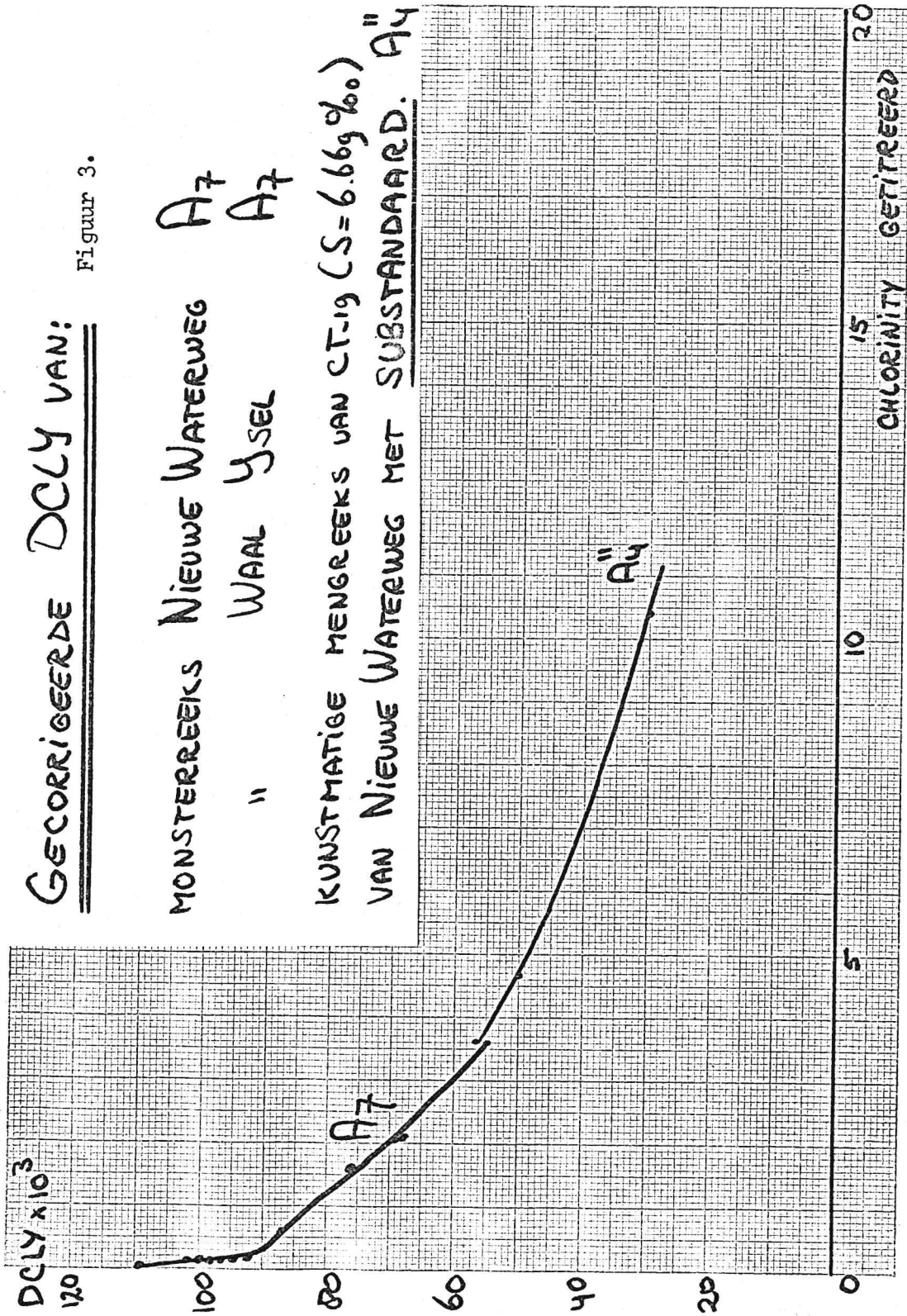
Ongecorrigeerde DCIY van substandaardserie A1
 Berekend met Coxpolynoom op R_{15} (0.2 , 1.0) en
 aangepaste Substandaardpolynoom op R_{15} (0.0, 0.2)

GECORRIGEEDE DCLY VAN:

Figuur 3.

MONSTERREKES NIEUWE WATERWEG A_7
" WAAL YSEL A_7

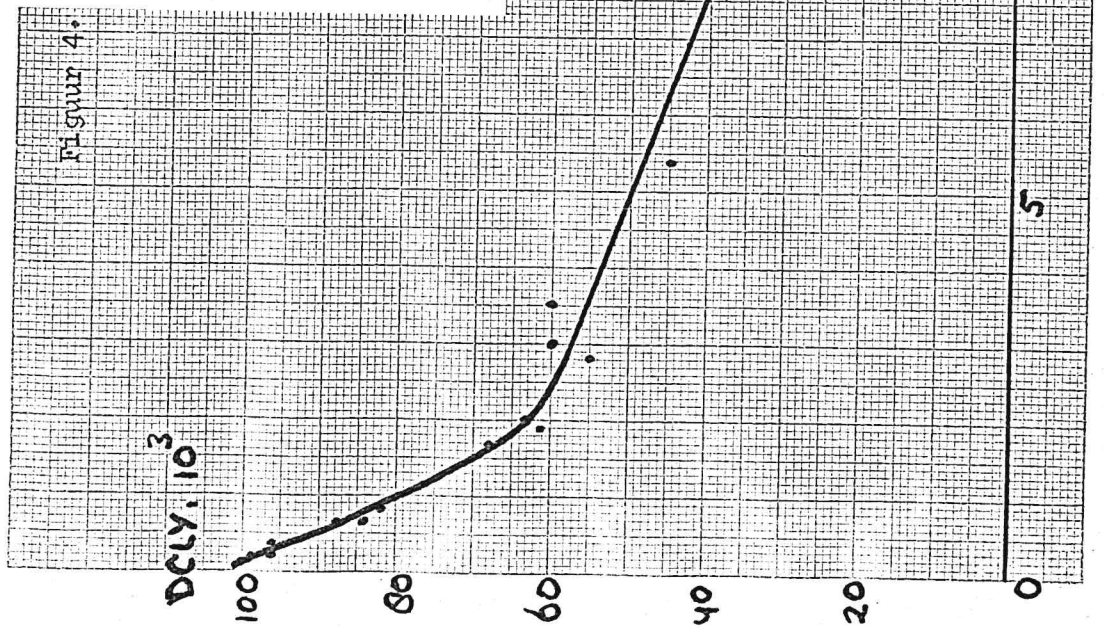
KUNSTMATIGE MENGREEKS VAN CT-19 ($S=6.66g\%$)
VAN NIEUWE WATERWEG MET SUBSTANDAARD. A_4



GECORRIGEERDE DCY VAN:

MENGREEKSEN VAN RIVIERMONSTERS
165 EN 938 MET SUBSTANDAARD.

A8 & A9



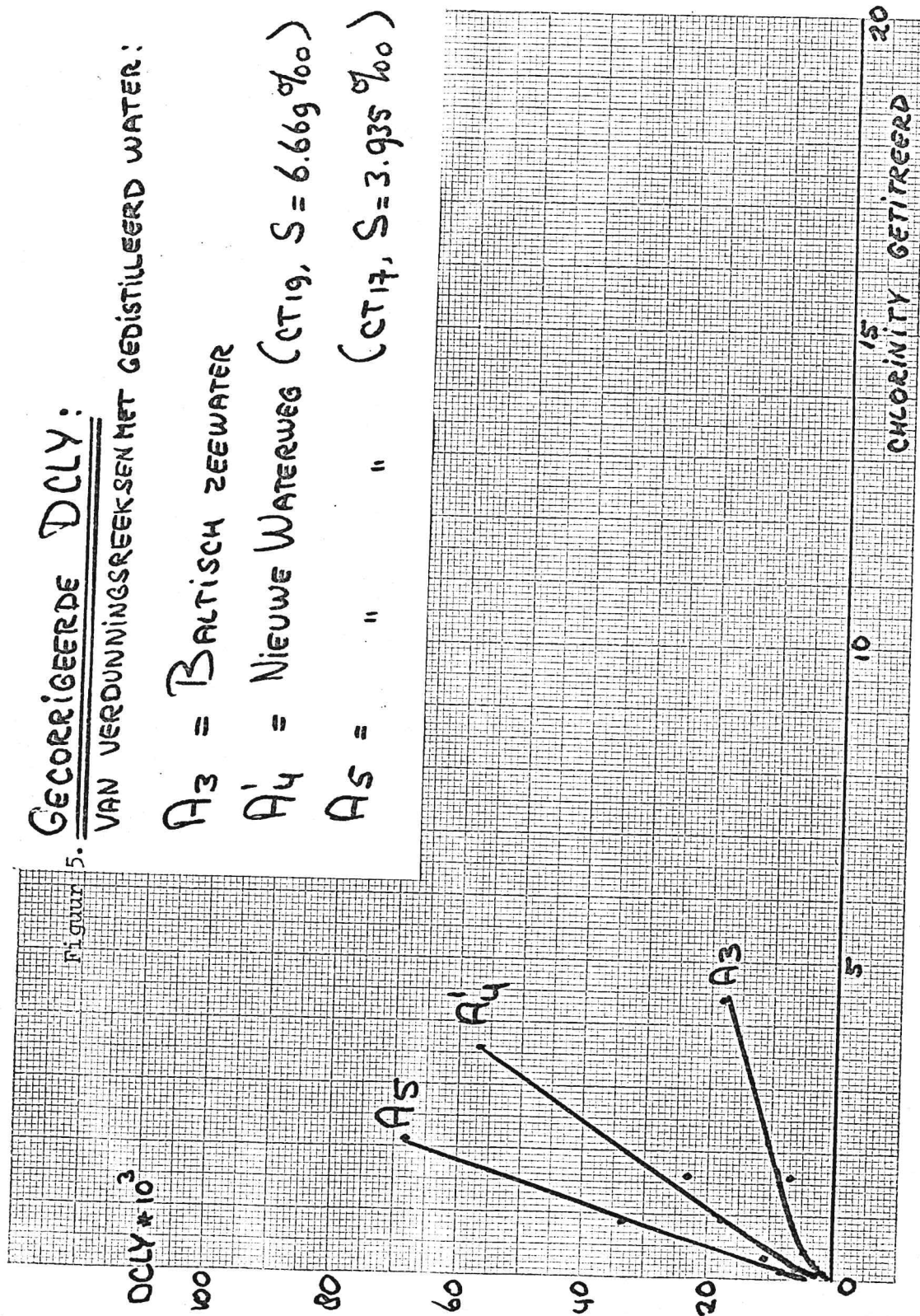
GECORRIGEERDE DCLY:

VAN VERDUNNINGSRREEKSEN MET GEDISTILLEERD WATER:

A_3 = BALTISCH ZEEWATER

A'_4 = NIEUWE WATERWEG (CT19, S = 6.66g ‰)

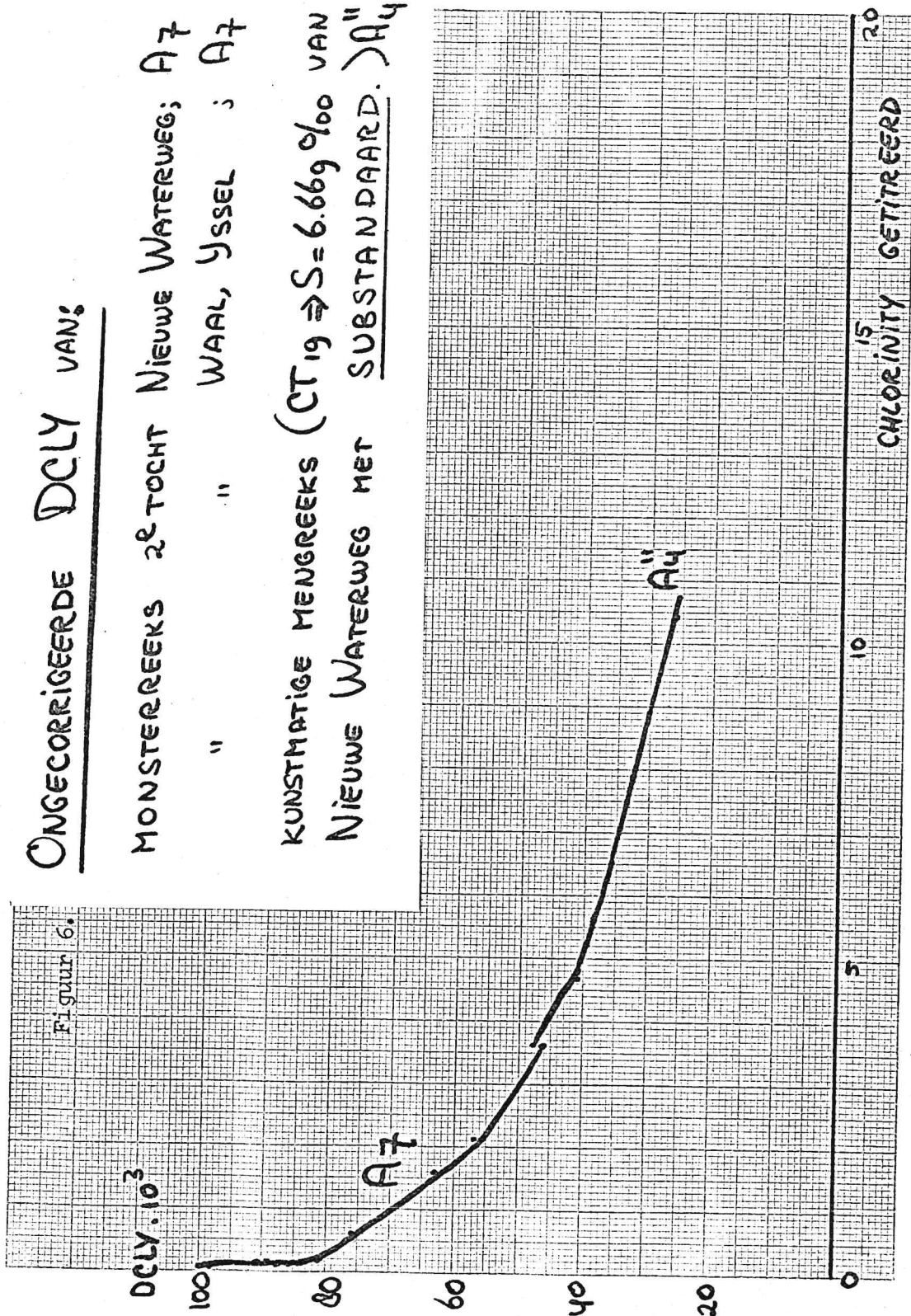
A_5 = " " (CT17, S = 3.935 ‰)



ONGECORRIGEERDE DCY VAN:

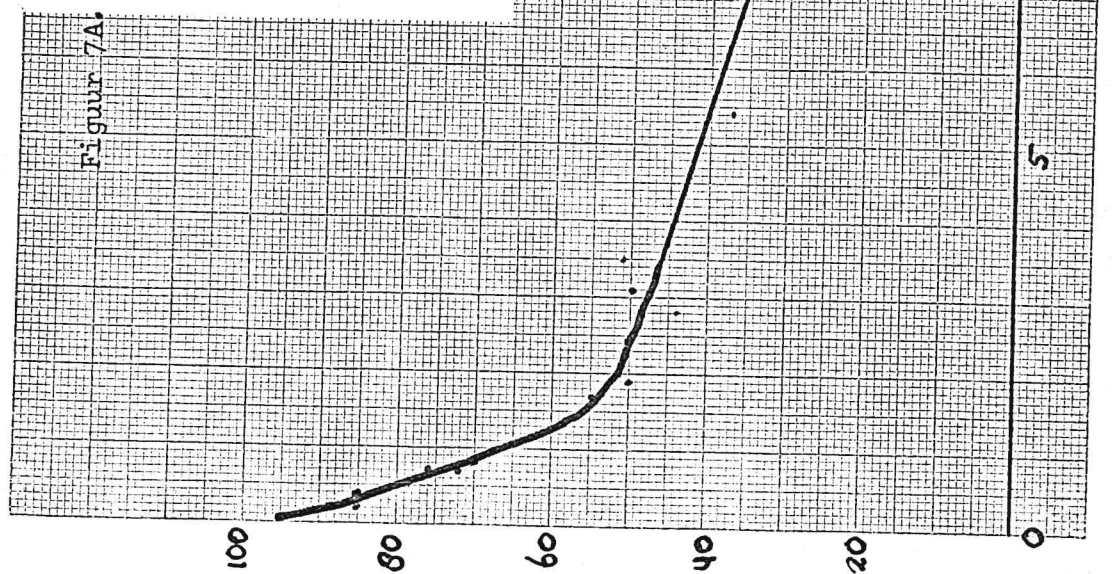
MONSTERREKS 2^E TOCHT Nieuwe Waterweg; A7
 " " WAAL, Yssel ; A7

KUNSTMATIGE MENGREKS (CT₁₉ ⇒ S = 6.66g %₁₀₀ VAN Nieuwe Waterweg met SUBSTANDAARD. A4)



ONGECORRIGEERDE DCLY VAN:

MENGREEKSEN 8 & 12 VAN EPHYRATOCHT;
RIVIERMONSTERS 165 RESP. 930 MET
SUBSTANDAARD.



A8 & A9

CHLORINITY SETITREED

Figuur 7B.

DCLY $\times 10^3$

100

80

60

40

20

0

A5

A4

A3

5

10

15

20

CHLORINITY GETITREED

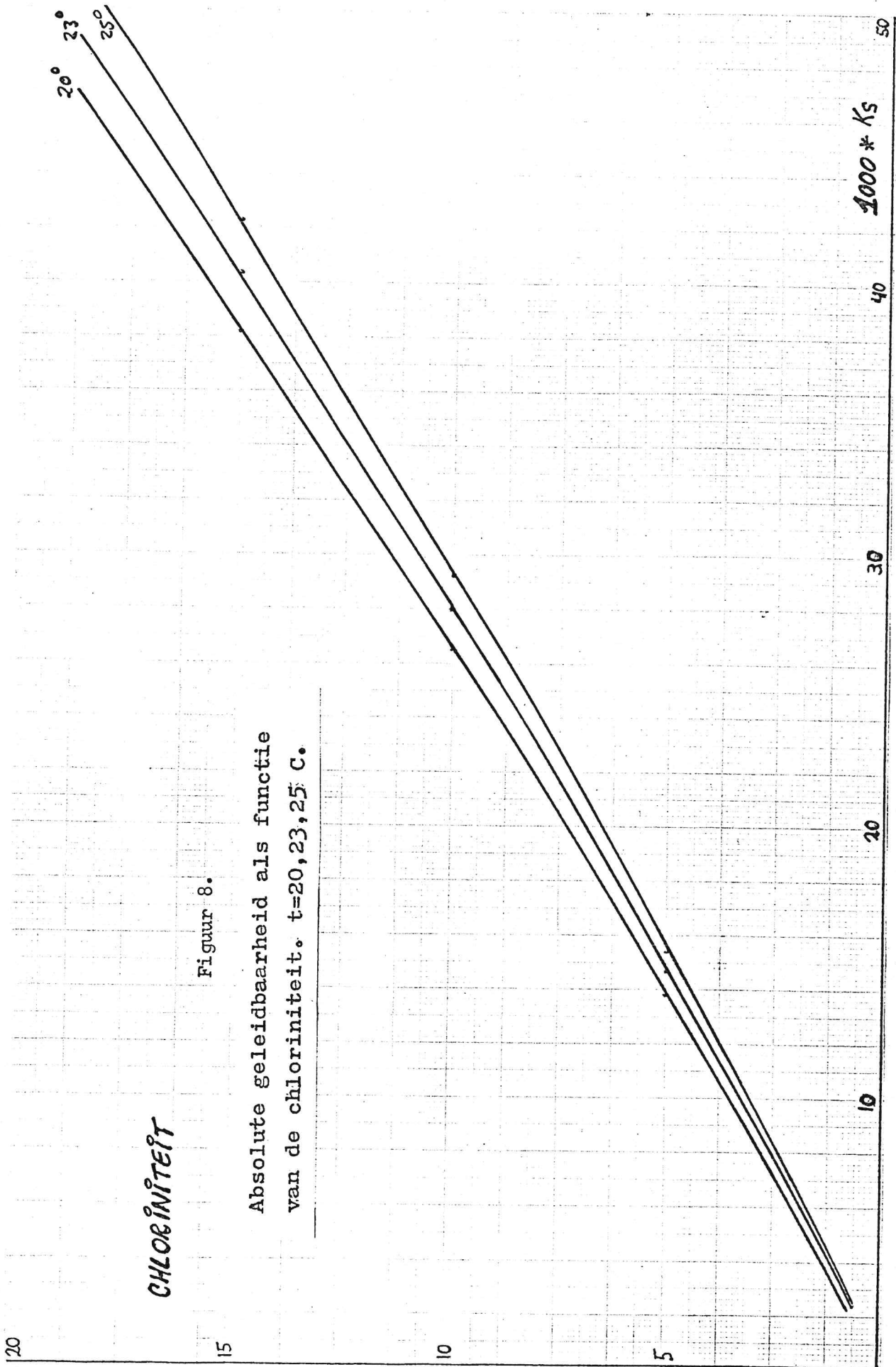
ONGECORRIGEERDE DCLY

VAN VERDUNNINGSRREEKSEN MET GEDISTILLEERD WATER:

A₃ = BALTISCH ZEEWATER

A₄' = NIEUWE WATERWEG (CT19, S = 6.66g / 100 S)

A₅ = " " (CT17, S = 3.935 / 100 S)



Figuur 8.

Absolute geleidbaarheid als functie
van de chloriniteit. $t=20, 23, 25^{\circ} \text{C}$.

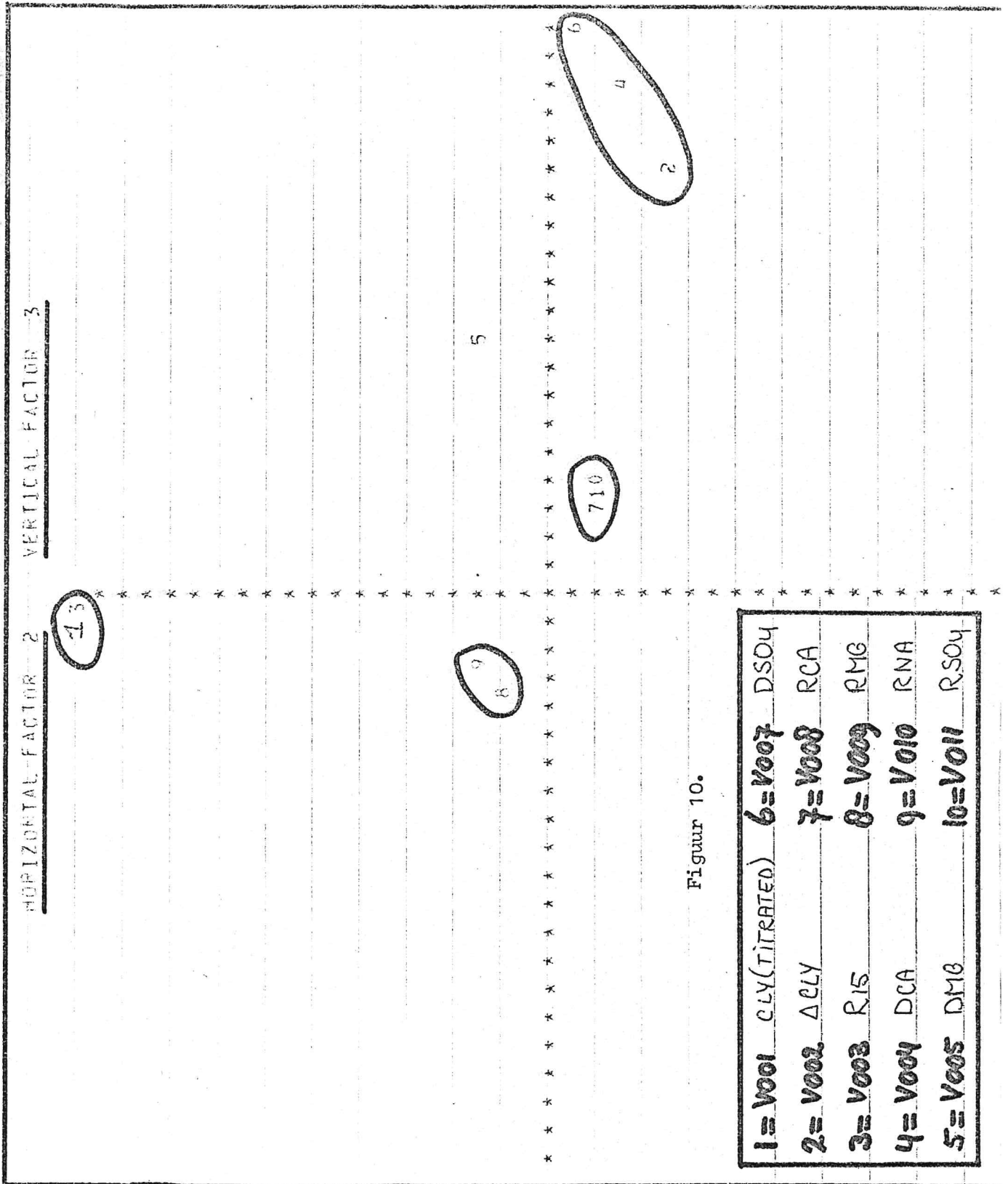


fig. 11

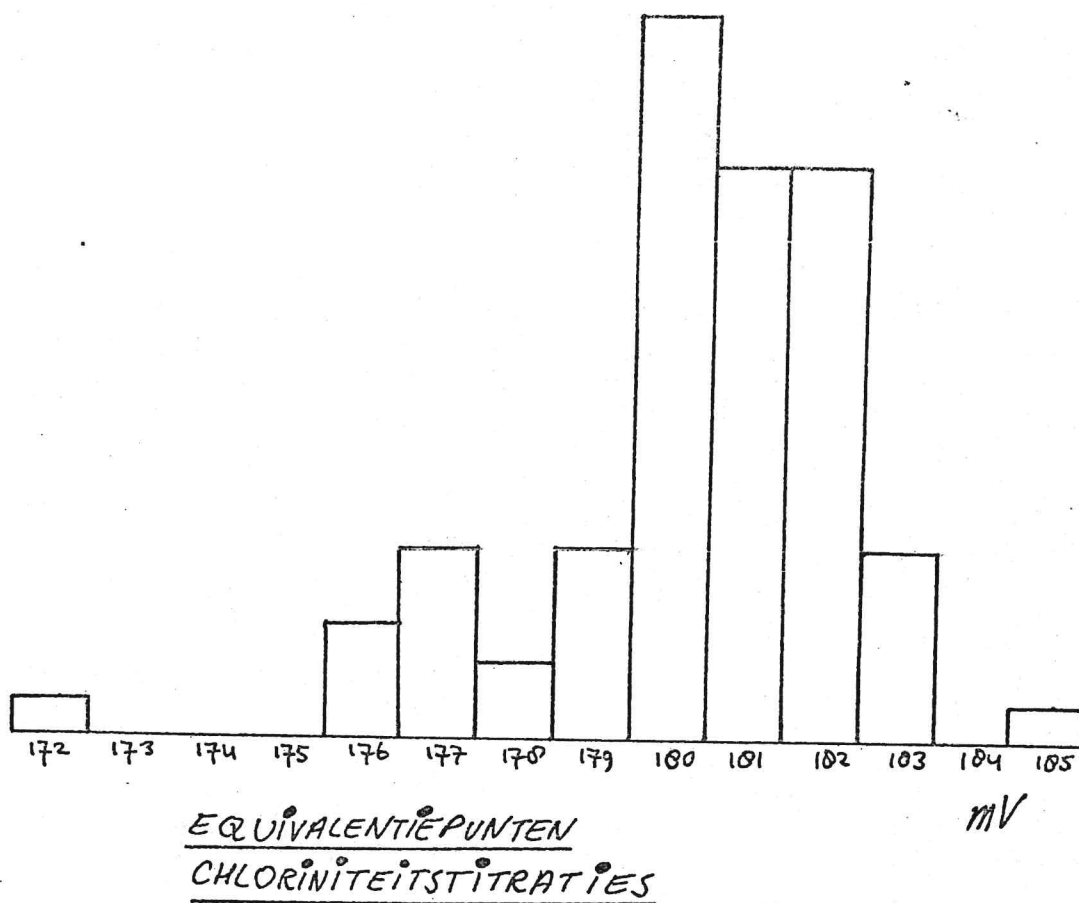
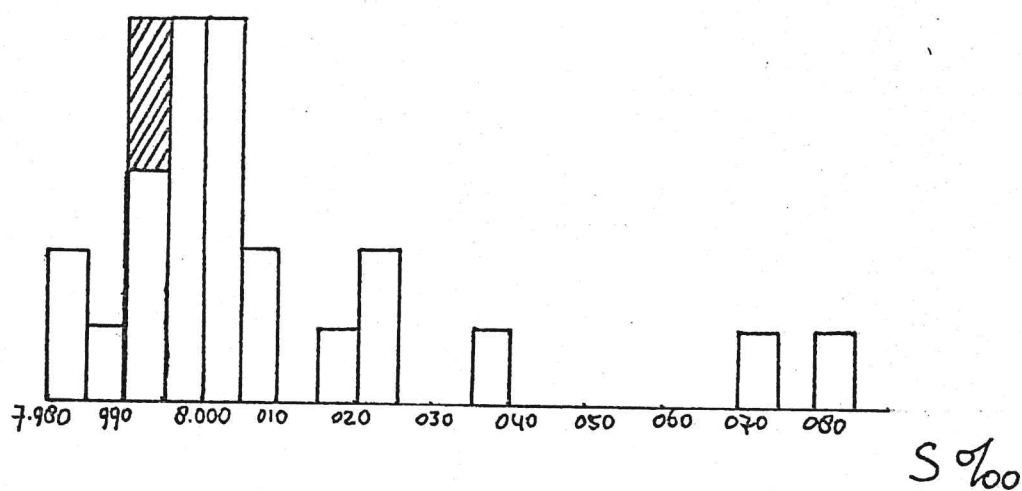


fig. 12



25 SALINOMETERS

UIT:

ICES SALINITY INTERLABORATORY
CALIBRATION EXPERIMENT



EIGEN METINGEN

EXTRAPOLATIE RIVIERMONSTERS CLYTRIE TEGEN R₁₅
ZIE MEETRESULTATEN II SERIE A₇

MONSTERS AFKOMSTIG VAN NIEUWE WATERWEG
WAAR Rijn IJssel

2^{de} WEEK NOVEMBER 1974
ZIE MONSTERNAAM

R₁₅
0.15000

0.10000

0.05000

0

0.5

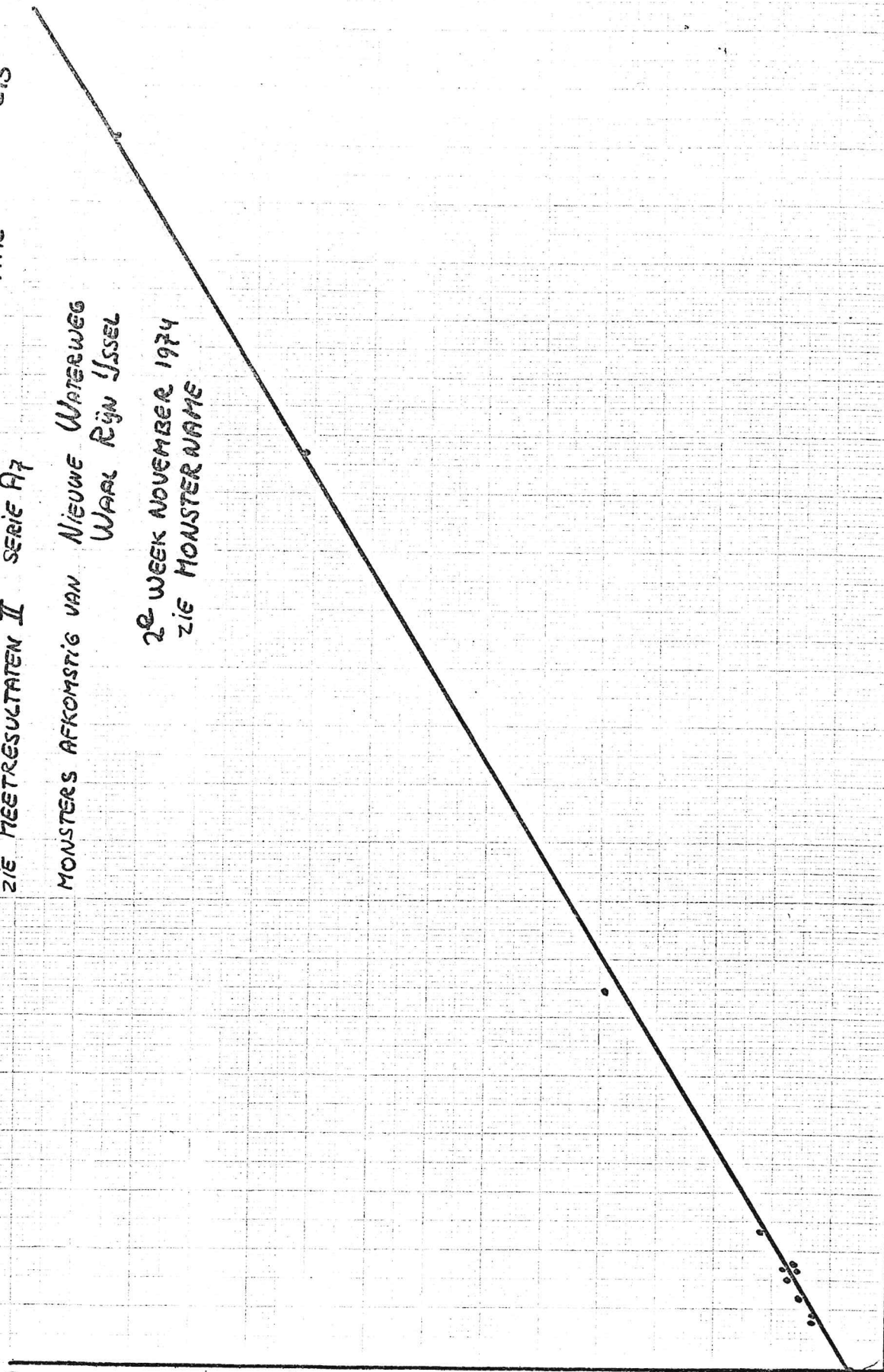
1.0

1.5

2.0

2.5

CHLORINITY - TITRATIE



VERWACHTINGSWAARDEN VAN DCLY ONGECORRIGEERD:
VOOR MONSTERS UIT DE YSSEL, WAAL & NIEUWE WATERWEG.

DEZE WAARDEN WORDEN VERKREGEN DOOR TOEPASSING VAN

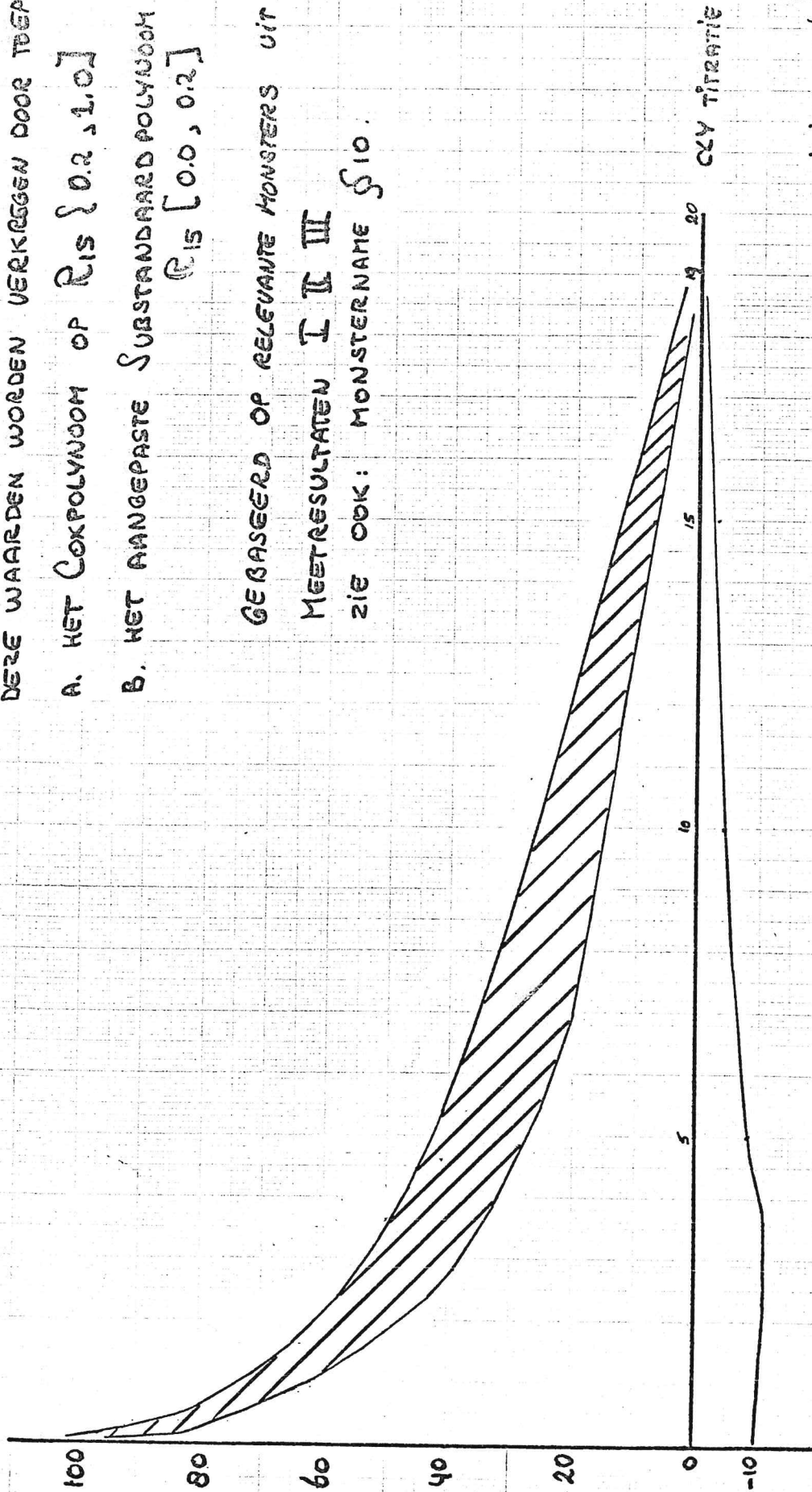
A. HET COXPOLYNOOM OP $R_{15} \{0.2, 1.0\}$

B. HET AANGEPASTE SUBSTANDAARDPOLYNOOM OP
 $C_{15} [0.0, 0.2]$

GEBASEERD OP RELEVANTE MONSTERS UIT
MEETRESULTATEN I II III
ZIE OOK: MONSTERNAME § 10.

FIGUUR 14

DCLY $\cdot 10^3$



$R_{15}=0.2$
SALINITY = 1.00655 DCLY 0.00

TER VERGELIJKING IS OOK DE DCLY VAN DE SUBSTANDAARSERIE
INGETEKEND ; ZIE FIGUUR 2B.