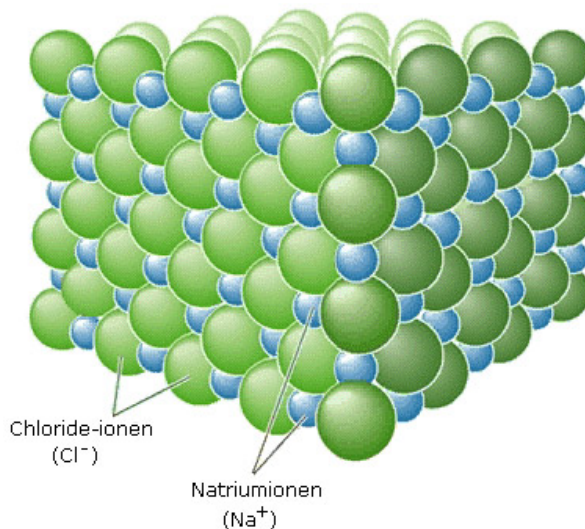
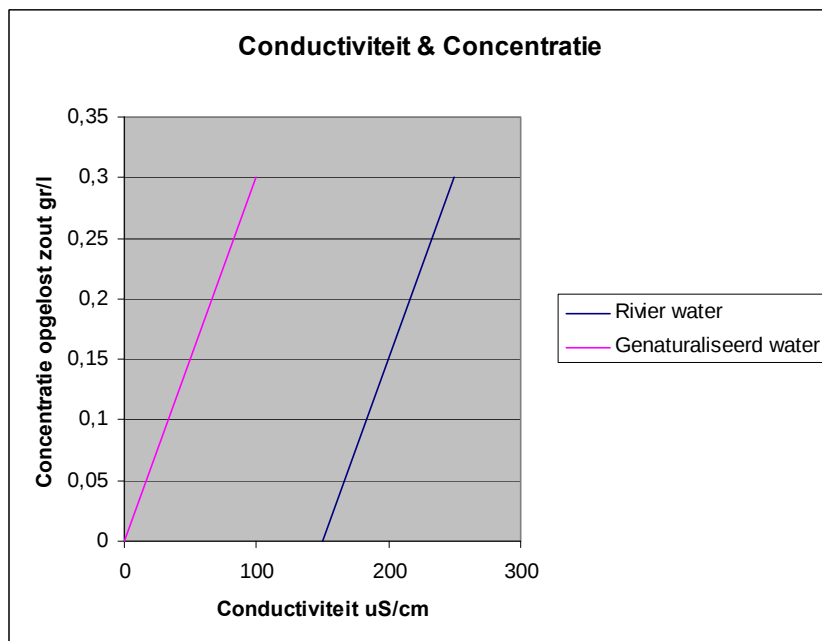


Bijlagen



De Zoutverdunningsmethode



K.P. Hilgersom
BSc Eindwerk
1176285
16/03/2007
Begeleider: ir. W.M.J. Luxemburg

Inhoudsopgave

INHOUDSOPGAVE	1
A. EERSTE SERIE EXPERIMENTEN (14 FEBRUARI).....	A-1
A-1: RESULTATEN	A-1
A-2: BESCHOUWING RESULTATEN.....	A-2
B. TWEEDE SERIE EXPERIMENTEN (16 FEBRUARI)	B-1
B-1: RESULTATEN	B-1
B-2: BESCHOUWING RESULTATEN	B-2
B-3: RICHTINGCOËFFICIËNTEN RANGES MET LAGE CONCENTRATIES EN TOTALE RANGES	B-4
B-4: ACHTERGRONDCONCENTRATIE OP CURVE OF TREND TOTALE RANGE.....	B-5
C. DERDE SERIE EXPERIMENTEN (28 FEBRUARI).....	C-1
C-1: RESULTATEN	C-1
C-2: VERGELIJKING ZOUTEN	C-1
C-3: VERGELIJKING CONDUCTIVITEITSMETERS	C-5
C-4: VERGELIJKING AFPASSINGSMETHODE.....	C-10
C-5: VERGELIJKING HELLING	C-15
C-6: CONCLUSIE DERDE SERIE EXPERIMENTEN.....	C-16
D. VERGELIJKING MET OF ZONDER ACHTERGRONDCONCENTRATIE.....	D-1
E. SPREADSHEETTEST VOOR MEETFOUTEN MAATBEKER.....	E-1
F. TABELLEN VOOR EQUIVALENTE CONDUCTIVITEIT VAN IONEN	F-1
G. VERGELIJKING THEORIE EN PRAKTIJK.....	G-1
G-1: VERGELIJKING VOOR NaCl	G-1
G-2: VERGELIJKING VOOR ZnCl ₂	G-2
H. LINEAIRE BENADERING OF POLYNOOM	H-1
I. PROGRAMMA.....	I-1

Figuren en tabellen

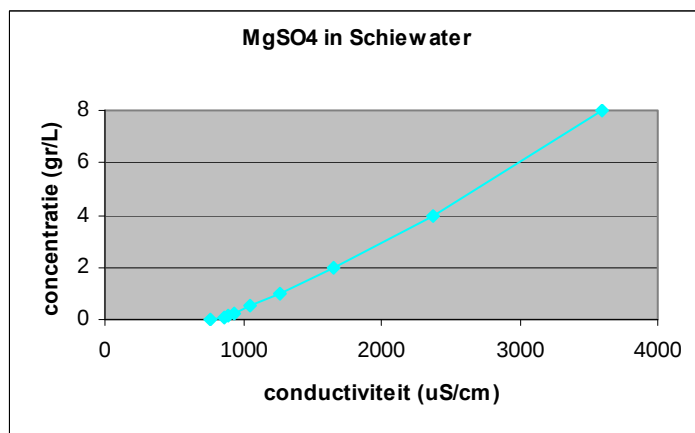
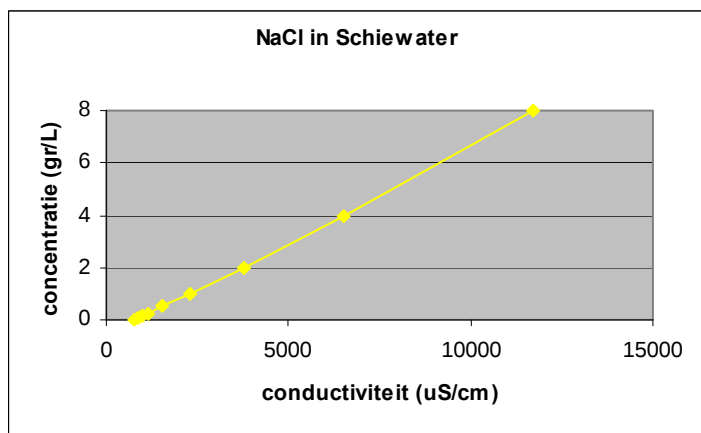
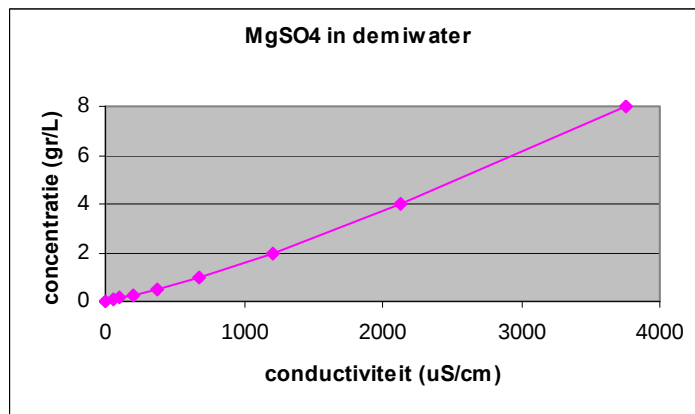
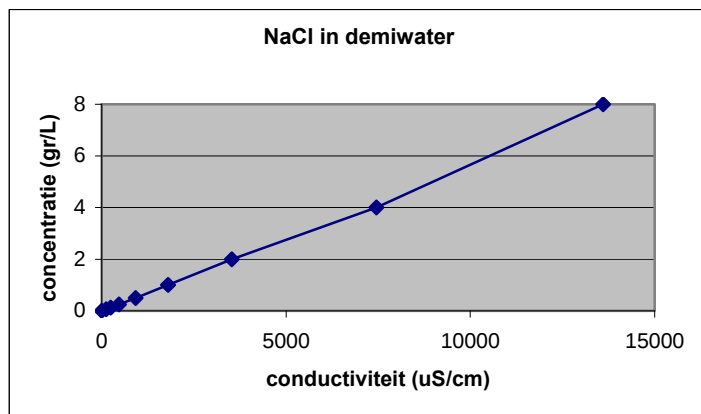
TABEL 1: MAXIMALE EQUIVALENTE CONDUCTIVITEIT VAN IONEN (INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS).....	F-1
TABEL 2: MAXIMALE EQUIVALENTE CONDUCTIVITEIT VAN IONEN (BINAS)	F-1

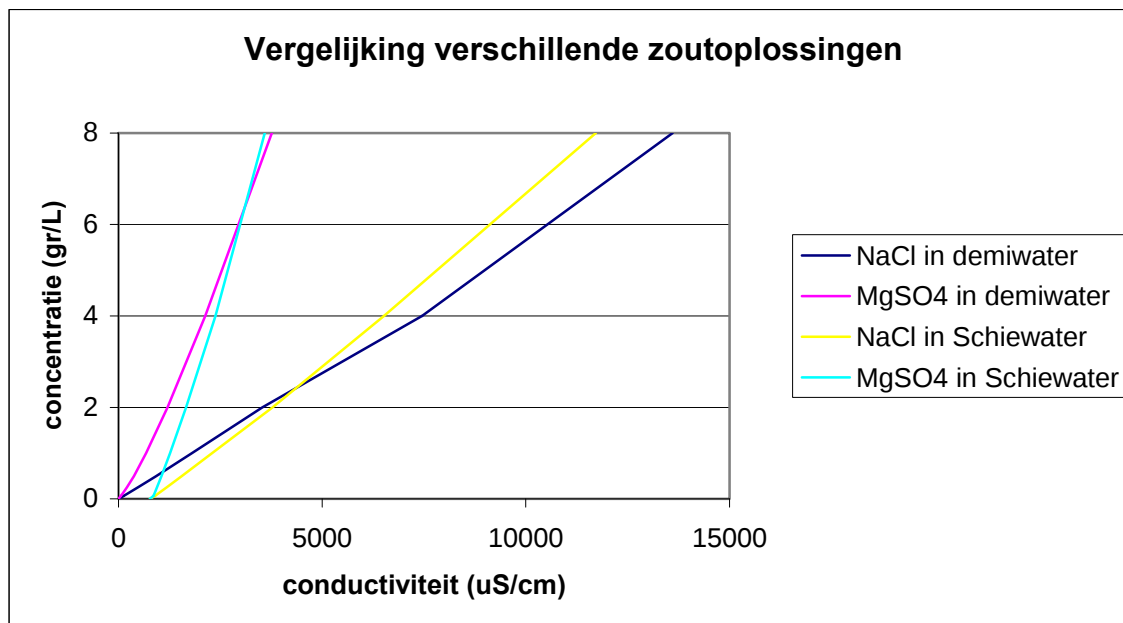
A. Eerste serie experimenten (14 februari)

A-1: Resultaten

Uitgewerkte resultaten van de op 14 februari uitgevoerde experimenten:

concentratie (g/L)	conductiviteit ($\mu\text{S/cm}$)			
	demiwater		Schiewater	
	NaCl	MgSO ₄	NaCl	MgSO ₄
0	1	1	769	769
0,0625	122	56	899	858
0,125	240	106	992	885
0,25	472	203	1176	940
0,5	920	377	1545	1051
1	1800	679	2290	1268
2	3530	1202	3780	1660
4	7450	2130	6520	2380
8	13600	3760	11720	3590





A-2: Beschouwing resultaten

Allereerst valt op in de los van elkaar uitgezette grafieken dat de helling van de grafieken bij toenemende concentratie niet gelijk blijft. Bij grote concentraties neemt de conductiviteit minder hard toe met de concentratietoename. De oorzaak hiervan is uit dit experiment niet duidelijk af te leiden. Gedacht kan worden aan het meer neerslaan van zouten in de oplossing bij hogere concentraties, waardoor deze voor de conductiviteit niet worden meegenomen. Dit kan voorkomen worden door er voor te zorgen dat de oplossing goed gemixt is (dus de vloeistof de oplossing krachtiger en langduriger laten mixen).

Verder valt op dat bij de eerste serie metingen (NaCl in demiwater) vermoedelijk een fout is gemaakt in het afpassen van volumes voor het verdunnen. Er treedt namelijk duidelijk tot twee keer toe een knik op in de grafiek die er op duidt dat op dat moment de meetstaaf wellicht niet de concentratie had die het zou moeten hebben. Bij de volgende serie experimenten wordt voor deze oplossing opnieuw de conductiviteit gemeten, omdat de oplossing van NaCl in demiwater, mits goed uitgevoerd, toch als goed referentiemateriaal kan dienen voor de andere proefnemingen.

In de figuur waarin alle grafieken geplott staan valt het meest op dat voor zowel de NaCl- als de MgSO₄-oplossing in demiwater en Schiewater de grafieken niet parallel lopen. Sterker nog: de oplossingen in Schiewater vertonen een dusdanig steile helling dat ze, ondanks de hoge beginconcentratie, de oplossingen in demiwater kruisen. Voor het grootste deel worden deze extreme hellingen vermoedelijk veroorzaakt door de volgende verschijnselen:

1. De celconstante is slechts aan het begin van alle experimenten gekalibreerd. Wellicht moet dit voor een betrouwbare meting vaker.

De zoutverdunningsmethode

2. De opgeloste zouten kunnen evenwichtsreacties aangaan met zouten in het Schiewater en vervolgens neerslaan, waardoor de conductiviteit in de oplossing zelf daalt (lagere concentratie opgeloste zout in het water). Goed mixen van de oplossing voor elke meting moet dit voorkomen.

Een andere mogelijke oorzaak van fouten is dat in het Schiewater veel (klei-) deeltjes zijn bezonken: hierin kunnen veel zouten opgelost zitten. Bij de experimenten is namelijk eerst het Schiewater in een emmer getapt van waaruit het water voor het verdunnen werd gehaald. Het water in de emmer heeft een korte tijd ($\pm$ een kwartier) kunnen bezinken om voor het water in de toplaag van de emmer een zoveel mogelijk gelijke concentratie te houden. Toch is het mogelijk dat het later gebruikte Schiewater voor verdunning toch een grotere achtergrondconcentratie bevatte dan het eerder gebruikte Schiewater, hetgeen de conductiviteitsmeting negatief beïnvloedt.

Met deze foutenanalyse is de voorbereiding van de volgende serie experimenten (zie bijlage B) als volgt gewijzigd t.o.v. de experimenten van 14 februari:

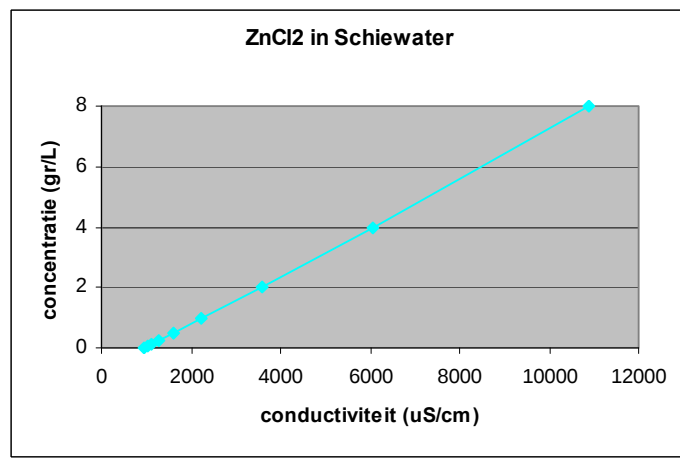
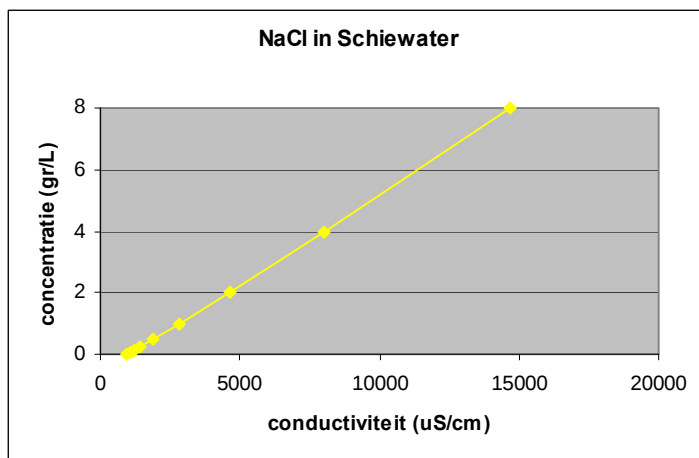
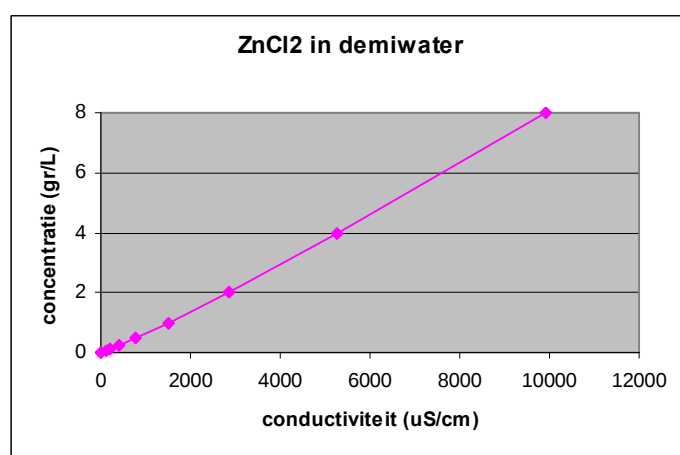
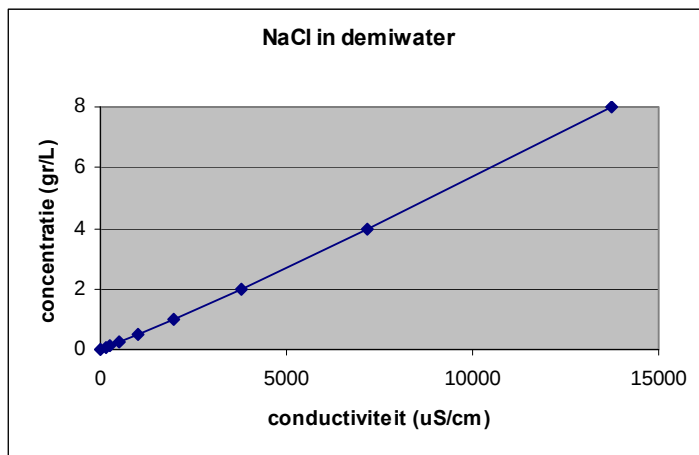
- Er wordt voor elke voor een goed gemixte oplossing gezorgd.
- Ter vergelijking worden ook proeven uitgevoerd op water dat uit de vijver onder de flats aan de Balthasar v.d. Polweg vandaan komt; dit ter vergelijking van de resultaten voor verschillende samenstellingen van de zouten in de achtergrondconcentratie van het water.
- Om verschillen in achtergrondconcentratie in het Schiewater en BalPol-water over de serie proefnemingen te voorkomen, wordt vóór toevoeging het toe te voegen water steeds erg goed geschud, zodat het overgrote deel van de neergeslagen deeltjes in de oplossing opgaan (hiervoor wordt de tot nu toe gebruikte emmer vervangen door een jerrycan).
- Er wordt een andere tracer gebruikt dan MgSO_4 , dat een weinig consistent verband vertoonde tussen concentratie en conductiviteit.
- De experimenten met NaCl worden herhaald, maar nu wordt een grotere zorgvuldigheid betracht bij het afassen van volumes.
- Indien er na uitvoering van de proefnemingen met de genoemde wijzigingen nog geen volledig lineair verband wordt gevonden, zal door vergelijking de hellingen van de lineaire trendlijnen over de range $\{0 ; 0,25\}$ en de hellingen over de range $\{0 ; 8\}$ worden gekeken in hoeverre de relatie een curve vertoont.

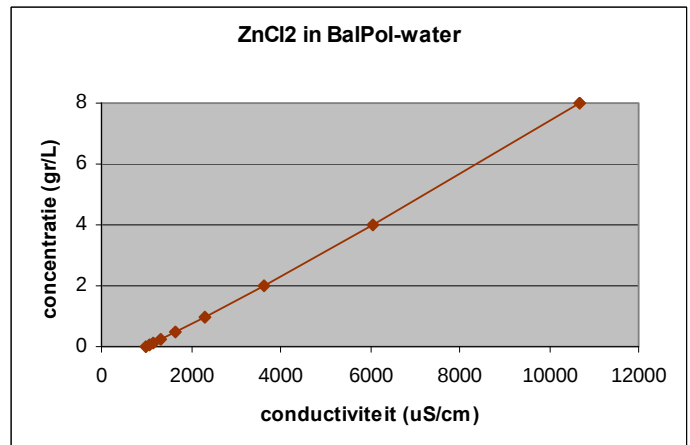
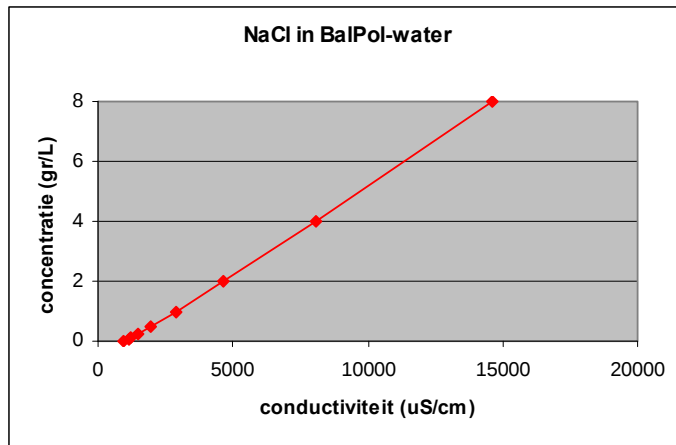
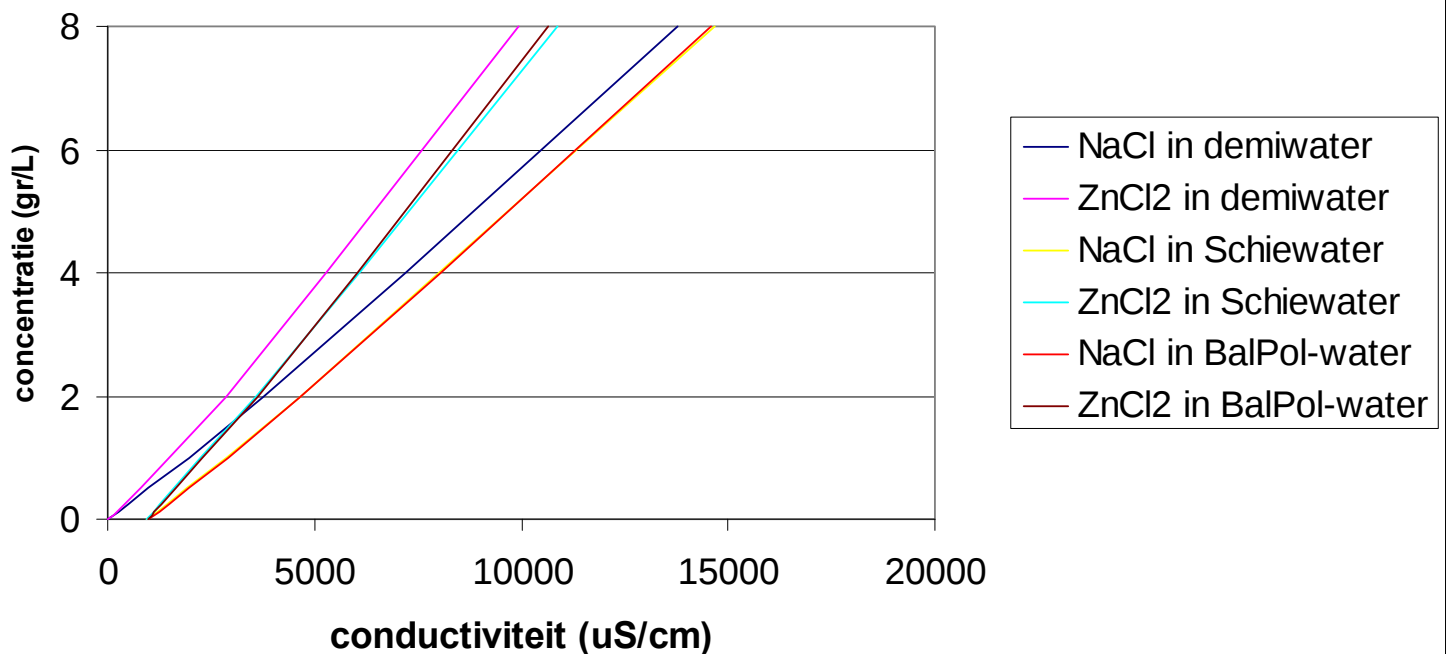
B. Tweede serie experimenten (16 februari)

B-1: Resultaten

Uitgewerkte resultaten van de vanaf 16 februari uitgevoerde experimenten:

concentratie (g/L)	conductiviteit ($\mu\text{S/cm}$)					
	demiwater		Schiewater		BalPol-water	
	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂
0	1,1	1,6	949	950	972	978
0,0625	135	117	1085	1025	1114	1055
0,125	262	222	1206	1103	1238	1139
0,25	510	420	1447	1261	1488	1308
0,5	995	788	1918	1590	1962	1640
1	1951	1493	2850	2230	2890	2300
2	3770	2860	4660	3570	4650	3610
4	7190	5270	8000	6070	8060	6050
8	13760	9920	14670	10880	14590	10660



De zoutverdunningsmethode**Vergelijking verschillende zoutoplossingen****B-2: Beschouwing resultaten**

Nog steeds valt in de grafieken op dat de helling van deze grafieken bij toenemende concentratie niet gelijk blijft. Bij grote concentraties is er een terugloop in conductiviteitstoename per concentratietoename. Dit is iets dat altijd in dergelijke proeven terug schijnt te komen, ook al verwacht men een lineair verlopend verband tussen conductiviteit en concentratie. Een oorzaak is wellicht te vinden in het bij die concentraties optredende evenwicht van de opgeloste ionen.

De zoutverdunningsmethode

Verder heeft goed mixen en het scherper afpassen van water er toe geleid dat er dit keer geen vreemde knikken optraden in de grafieken. De grafieken verlopen allen op een mooi geleidelijke manier. Opmerkelijk was een zeer lichte kleurverandering bij de oplossing van ZnCl_2 in Schiewater, dat daardoor een net iets wittere teint kreeg. Dit duidt op een mogelijke reactie. Doordat het water goed gemixt werd gehouden, mag er vanuit worden gegaan dat dit niet tot nauwelijks effect had op het verloop van conductiviteit: er sloeg niets zichtbaars neer en de beschikbare ionen voor conductiviteitsmeting zullen zodoende vrijwel gelijk zijn gebleven.

In de figuur waarin alle grafieken geplot staan valt na deze serie experimenten op dat de grafieken wel vrijwel parallel lopen (alleen de bruine grafiek van ZnCl_2 in BalPol-water wijkt enigszins af, maar dat kan onder de noemer meetonnauwkeurigheid vallen). De twee in bijlage A genoemde oorzaken van fouten in beschouwing nemend:

1. *De celconstante is slechts aan het begin van alle experimenten gekalibreerd.*

Wellicht moet dit voor een betrouwbare meting vaker.

Na elke serie metingen moest inderdaad de celconstante iets aangepast worden. De maximale fout lag bij herkalibratie bij de experimenten van 16 februari in de orde van grootte van $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ op $1413 \mu\text{S}/\text{cm}$, dus de fout zal maximaal ongeveer anderhalf procent zijn. Dit zal in de eerste serie experimenten een geringe invloed hebben gehad op de resultaten.

2. *De opgeloste zouten kunnen evenwichtsreacties aangaan met zouten in het Schiewater en vervolgens neerslaan, waardoor de conductiviteit in de oplossing zelf daalt (lagere concentratie opgeloste zout in het water). Goed mixen van de oplossing voor elke meting moet dit voorkomen.*

Goed gemixt houden van het water met achtergrondconcentratie heeft waarschijnlijk vooral een positieve invloed gehad op het nu vrijwel parallel lopen van de grafieken voor Schiewater aan die van demiwater. Deze kwalificatie wordt echter vooral gedaan op basis van visuele waarnemingen: waar bij de serie experimenten van 14 februari zichtbaar veel deeltjes neersloegen (bewust, om te voorkomen dat ze constant buiten de oplossing bleven, hetgeen echter niet lukte), is nu voorkomen dat deze deeltjes neersloegen en de concentratie beïnvloedden door goed te schudden voor elke keer dat de oplossing bij verdunning werd aangevuld. Verder is nu ook geen kleurverandering van de oplossing geconstateerd gedurende het steeds verdunnen.

Tot slot valt in de figuur met alle grafieken op hoe dicht BalPol-water en Schiewater bij elkaar liggen wat betreft achtergrondconcentratie. Dit hoeft echter niet te betekenen dat de samenstelling van zouten in beide typen water, welke ook duidelijk onderscheid in kleur vertoonden, hetzelfde is.

Andere mogelijke oorzaken van de geringe fouten zijn:

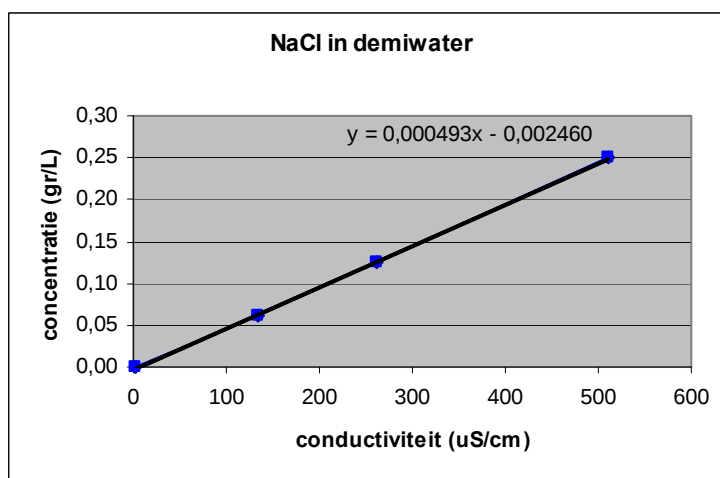
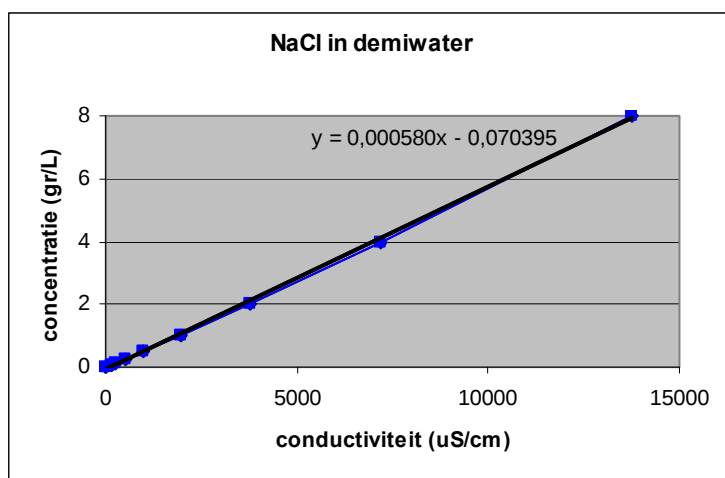
- In de meetcel zit een dunne barst, hoewel niet door de sensoren; de barst heeft vermoedelijk geen effect op de gemeten waarden, maar is toch iets waarbij in de foutenanalyse rekening moet worden gehouden.

De zoutverdunningsmethode

- Er werd gebruik gemaakt van een verouderde en bovendien vervuilde kalibratievloeistof (0,1 mol/L KCl-oplossing). Controle leerde dat deze fout ongeveer 1% berdaagt.
- Het gebruikte zout ZnCl_2 was enigszins vochtig geworden en daardoor vervuild.

B-3: Richtingcoëfficiënten ranges met lage concentraties en totale ranges

Voor het vergelijken van de hellingen van de trendlijnen voor de ranges $\{0 ; 0,25\}$ g/L, waarin over het algemeen wordt gemeten bij de zoutverdunningsmethode, en $\{0 ; 8\}$ g/L is met Excel de vergelijking van de trendlijn opgesteld voor beide ranges. Voor bijvoorbeeld NaCl in demiwater ziet dat er als volgt uit:



Onderstaand zijn in de tabel de richtingcoëfficiënten (y / x) uitgezet die de helling representeren. In **rood** zijn de coëfficiënten weergegeven van de trendlijnen over de volledige range van metingen, dus $\{0 ; 8\}$ g/L, en in **blauw** zijn het de hellingen van de voor de zoutverdunningsmethode van belang zijnde range $\{0 ; 0,25\}$ g/L.

	NaCl	ZnCl_2
Demiwater	0,000580	0,000805
	0,000493	0,000600
Schiewater	0,000583	0,000802
	0,000505	0,000802
BalPol-water	0,000587	0,000822
	0,000487	0,000754

Duidelijk is dat de trendlijnen over de volledige range consequenter zijn: voor een bepaald zout zijn de hellingen dan ongeveer gelijk (een lichte meeton nauwkeurigheid voor ZnCl_2 in BalPol-water daargelaten). Echter: de hellingen in de range met lage concentraties vertonen die consequente richtingscoëfficiënt niet. Dit terwijl in deze range normaalgesproken wordt gemeten in de rivier bij debietbepaling. Het lijkt dat de hellingen aldaar puur op meeton nauwkeurigheid verschillen en normaalgesproken gelijk moeten zijn aan die van de complete range. Men kan zich namelijk afvragen hoe

De zoutverdunningsmethode

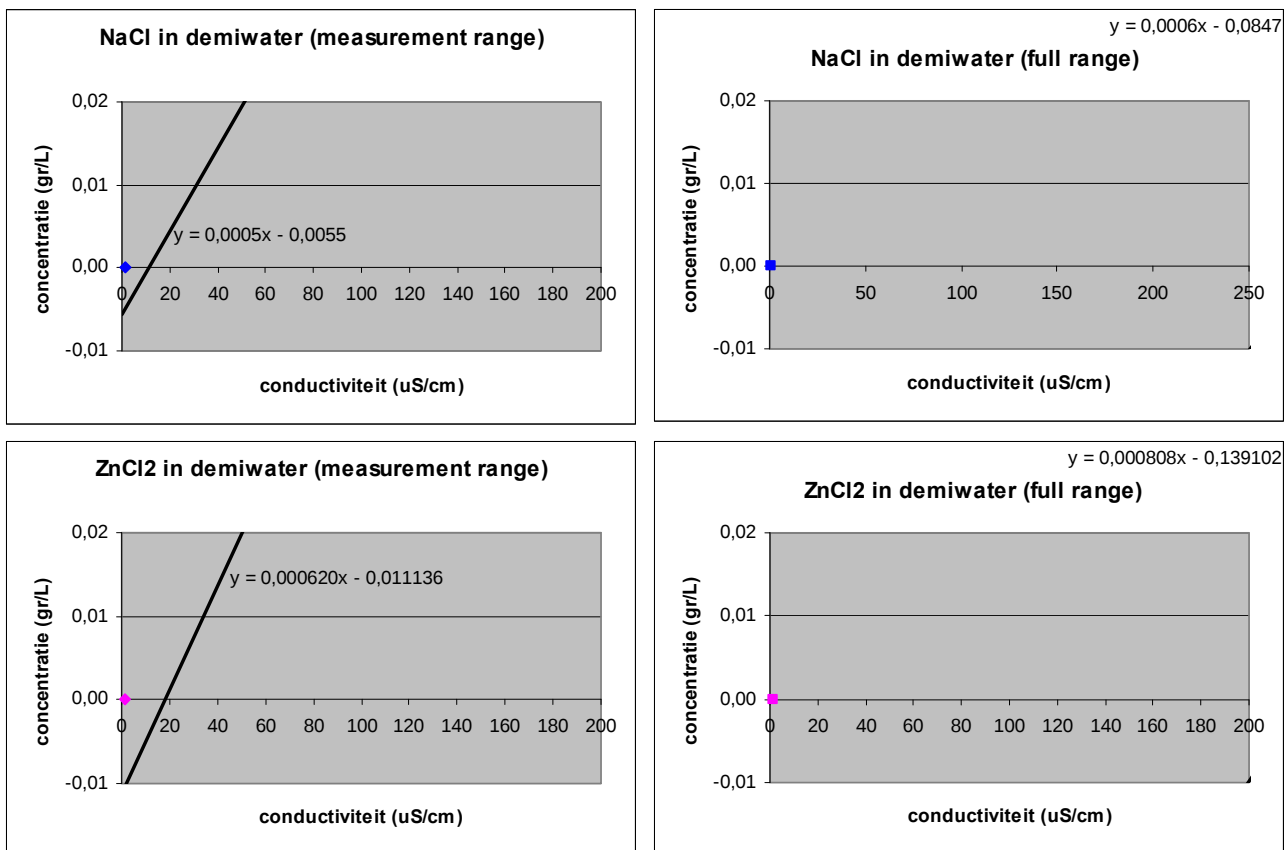
nauwkeurig een concentratie nog is na acht keer verdunnen. ZnCl_2 in Schiewater vertoont toevallig wel die consequente richtingscoëfficiënt.

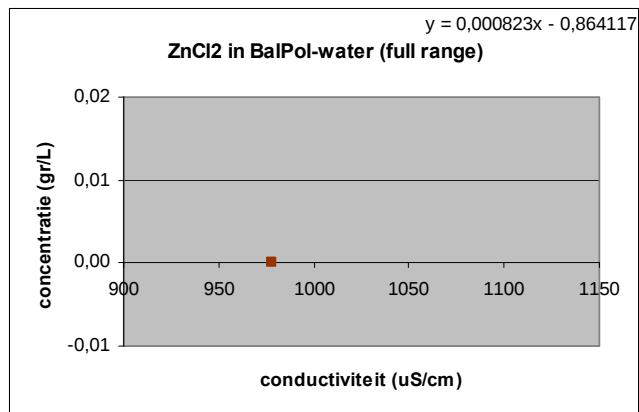
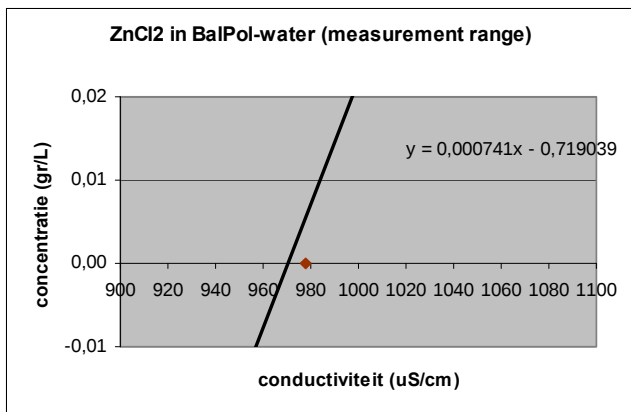
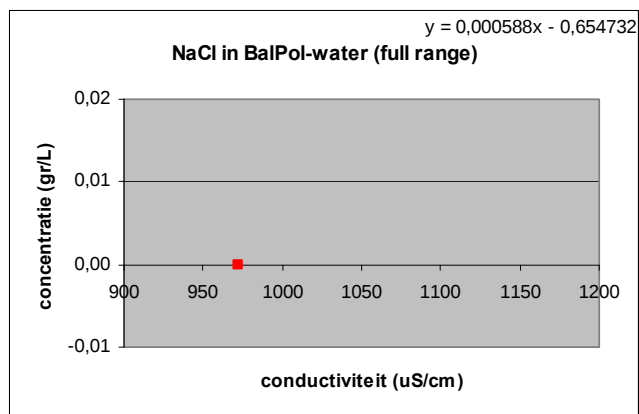
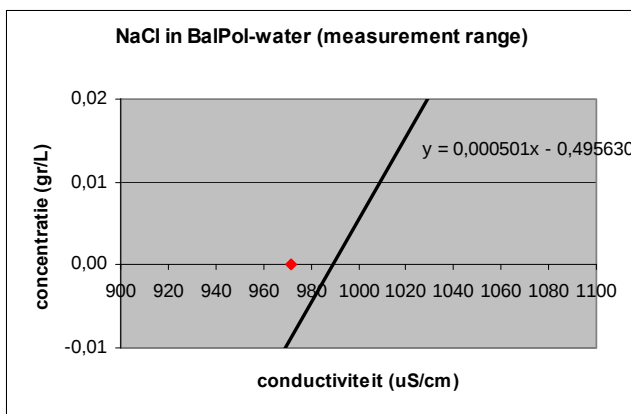
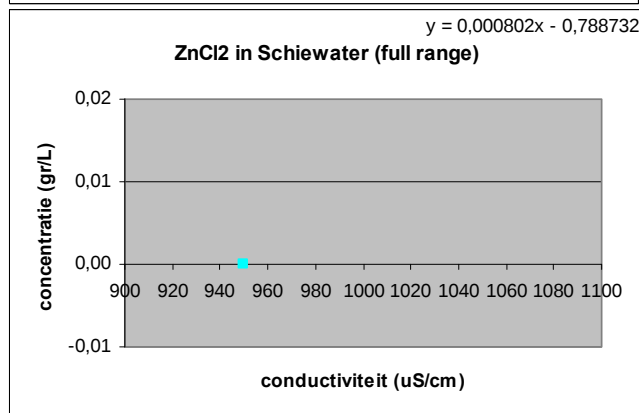
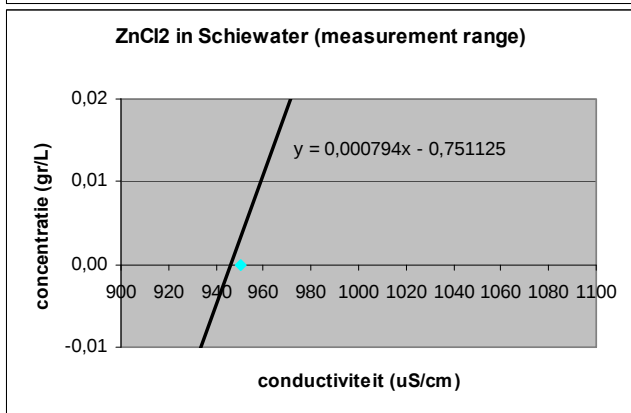
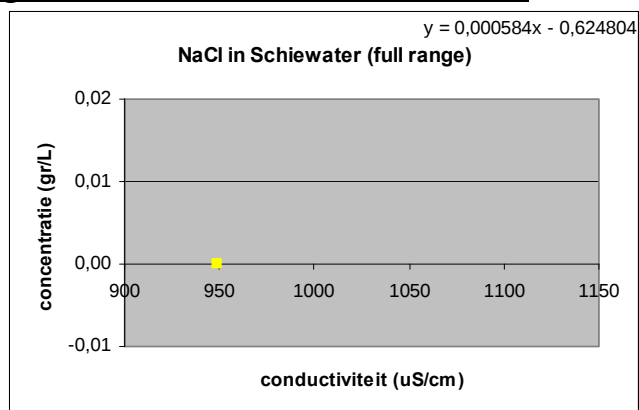
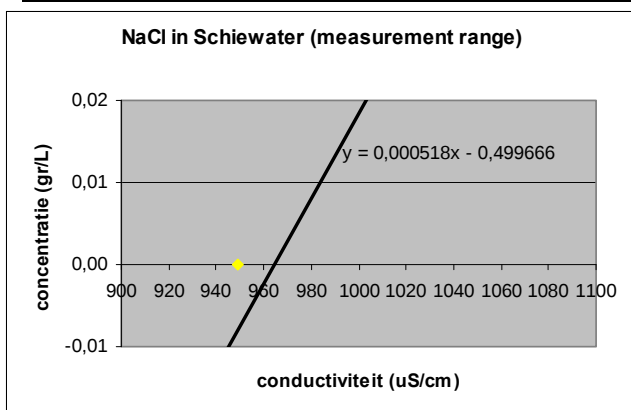
Het feit dat er dus geen lineaire grafiek uit de metingen komt, zou volgens die redenering voortkomen uit het feit dat men volgens de 'halveringsmethode' op een andere concentratie uitkomt dan de concentratie die men verwacht. In dat geval is het van belang te onderzoeken of het meetpunt bij 0 gram per liter (dat is de achtergrondconcentratie) op de gebogen grafiek ligt of juist op een lineaire trend vanuit hogere concentraties. De achtergrondconcentratie is namelijk los van het verdunnen bepaald. Dit onderzoek vindt plaats in bijlage B-4.

B-4: Achtergrondconcentratie op curve of trend totale range

Onderstaand zijn nogmaals de trendlijnen bepaald maar dan zonder de achtergrondconcentratie erin te betrekken. Gekeken wordt of de trend van de lage concentraties naar de achtergrondconcentratie (het enkele stipje in de grafiek) neigt. Of is het juist de trend van de volledige range aan gemeten waarden, die daar meer naar neigt. In het laatste geval zou men kunnen concluderen dat de grafiek bij lage concentraties niet krom zou moeten lopen en dat deze waarden dus zijn voortgekomen uit meetfouten.

Uit onderstaande grafieken blijkt duidelijk dat de achtergrondconcentratie ongeveer op de curve moet liggen. Het lijkt het er dus op dat deze curve in de grafiek een natuurlijk verloop is en niet berust op meetfouten bij deze lage concentraties. Wel moet de kanttekening worden gemaakt dat in deze lage zone nog wel altijd significante meetfouten worden gemaakt.





C. Derde serie experimenten (28 februari)

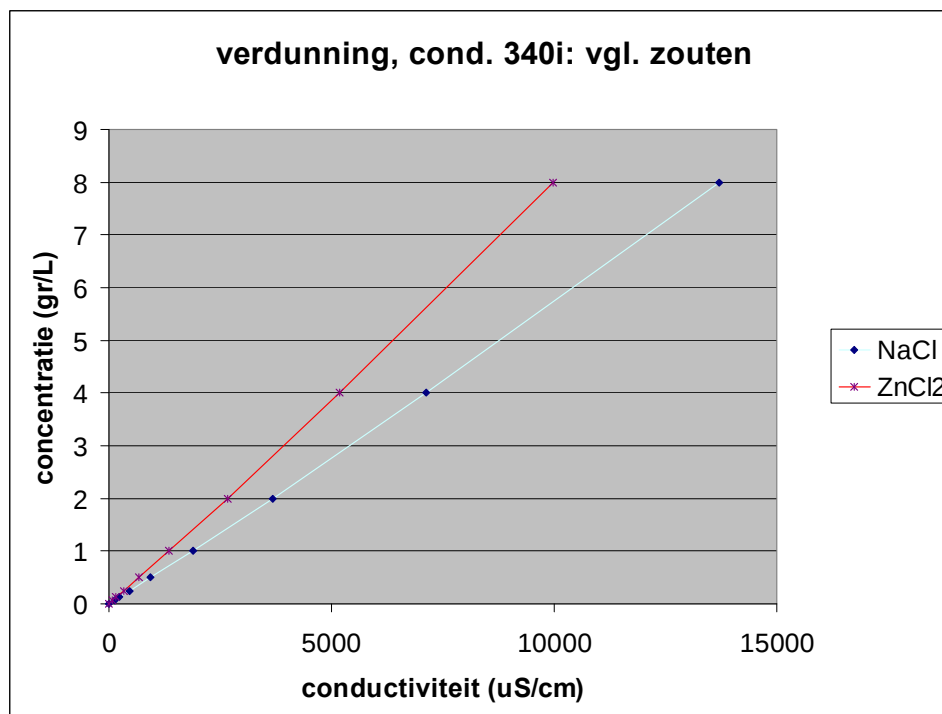
C-1: Resultaten

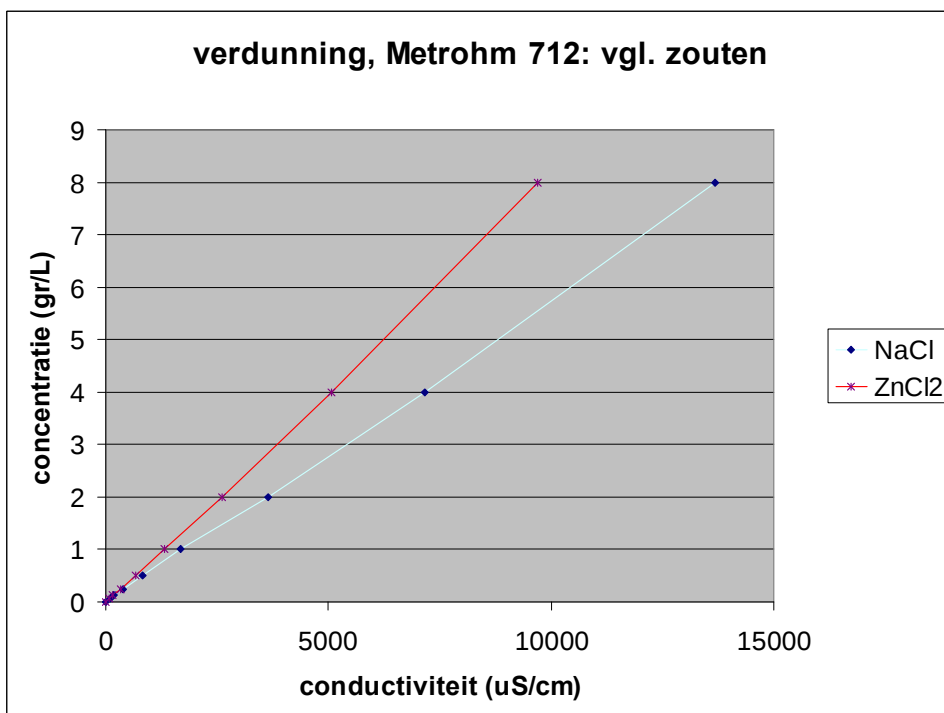
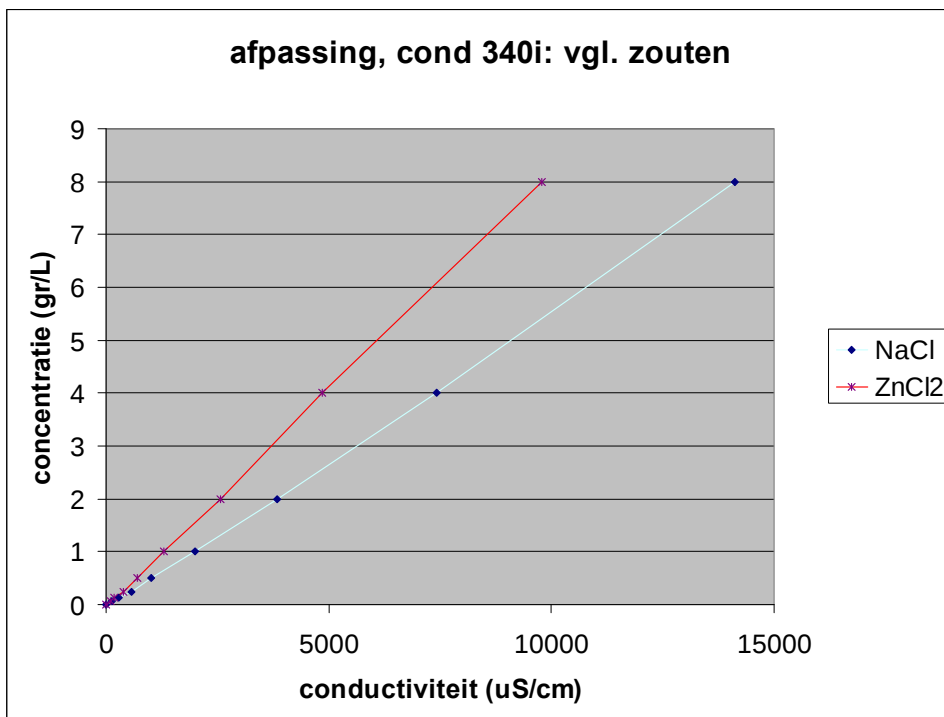
Uitgewerkte resultaten van de vanaf 28 februari uitgevoerde experimenten:

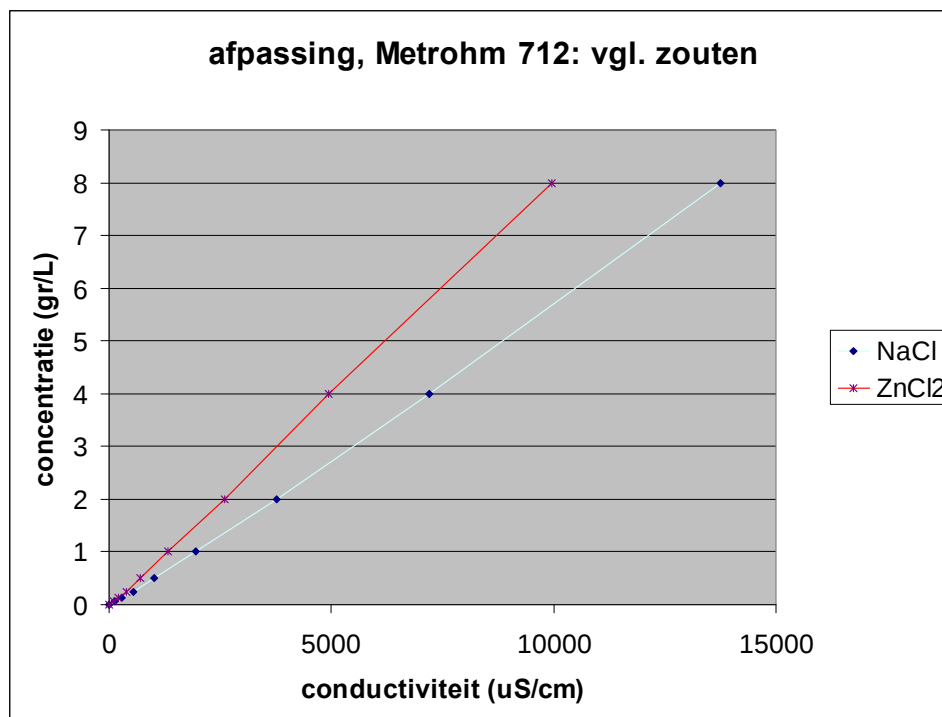
concentratie (gr/L)	conductiviteit ($\mu\text{S/cm}$)							
	cond 340i				Metrohm 712			
	verdunning		afpassing		verdunning		afpassing	
	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂
0	1,2	0,8	1,8	2,7	1,212	0,825	1,66	2,728
0,0625	119,4	79,4	133,3	109	124	80,5	132,1	112,2
0,125	246	162,3	278	192,6	252,5	162,7	273,3	197,2
0,25	469	331	558	393	480	327,4	546,1	401,3
0,5	932	669	1023	690	952,5	661,5	1012	707,2
1	1880	1345	1994	1304	1910	1322	1957	1335
2	3690	2660	3830	2560	3740	2600	3760	2599
4	7130	5170	7420	4840	7230	5060	7190	4946
8	13700	9970	14120	9780	13820	9710	13750	9960

C-2: Vergelijking zouten

In de volgende grafieken wordt per combinatie van afpasmethode en conductiviteitsmeter een vergelijking gegeven tussen de twee zouten. De resultaten zijn in principe zoals gevonden in eerdere proeven: twee licht curvende grafieken, waarvan die van NaCl wat minder stijl loopt.







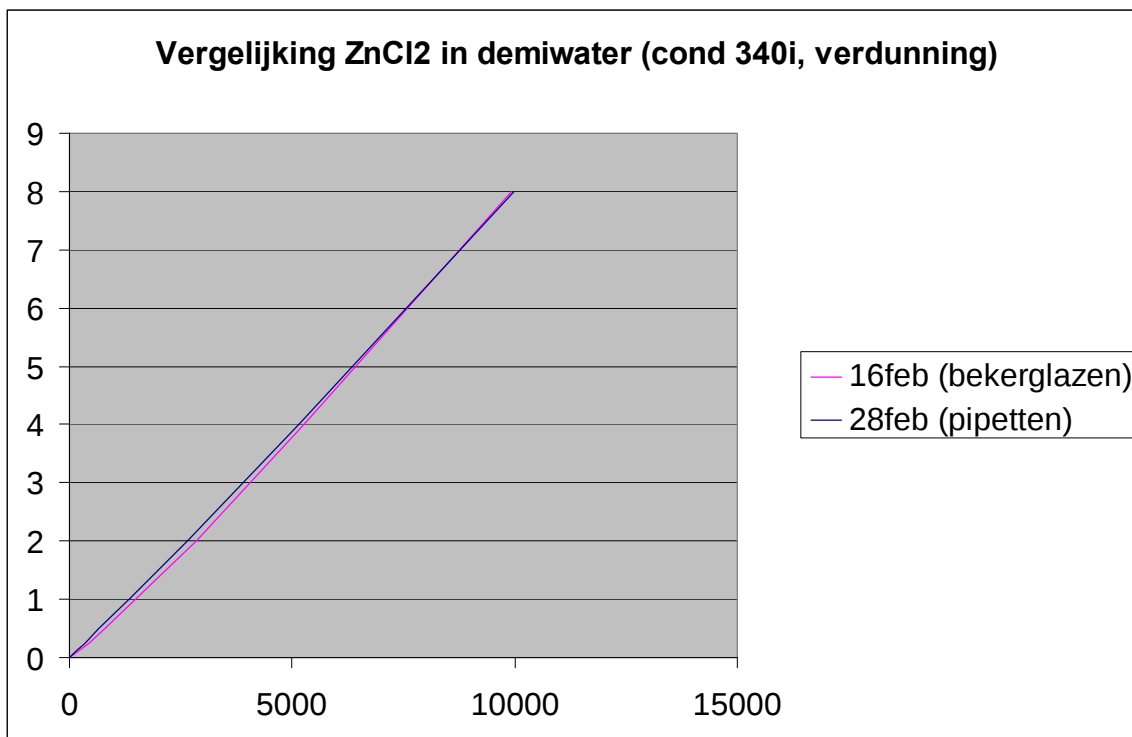
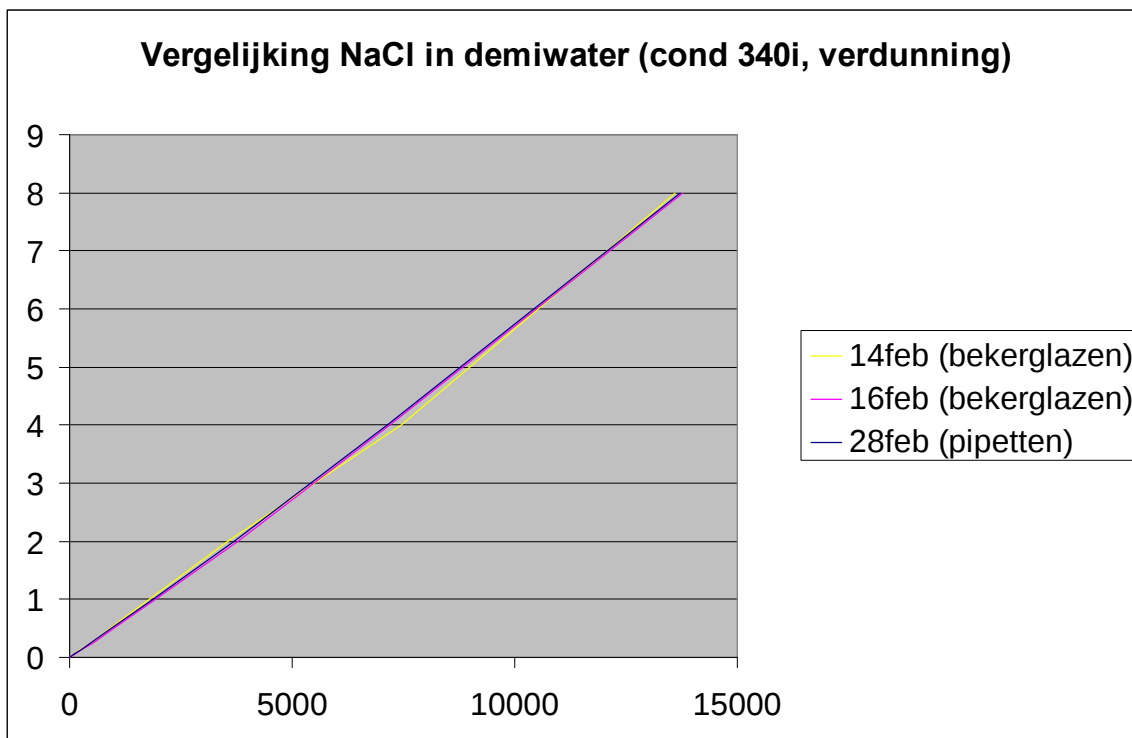
Op de curve van de grafiek wordt nog wel ingegaan. Het gebruik van pipetten lijkt weldegelijk van invloed te zijn geweest op de curving van de grafiek. Kennelijk veroorzaakte het gebruik van maatbekers constant een dusdanige fout in één richting (steeds te weinig afpassen bij verdunning) dat dit een grote curving in de grafiek veroorzaakt. Eerdere bevindingen door middel van gebruik van maatbekers worden in de figuren op de volgende pagina vergeleken met bevindingen als gevolg van het gebruik van pipetten.

Beide figuren tonen ‘bollere’ grafieken voor het afpassen met maatbekers, al is voor het afpassen van NaCl op 16 februari nog een redelijke nauwkeurigheid betracht met de maatbekers. Wel buigt die grafiek licht t.o.v. de grafiek opgesteld met een pipet.

Geconcludeerd mag worden dat het gebruik van maatbekers een significante onnauwkeurigheid in de grafiek brengt en dat constant te weinig water verwijderen bij verdunning leidt tot een bollere grafiek. Dit bleek eveneens uit de spreadsheet test van de vorige serie experimenten (bijlage E), waar men bij verdiscontering van een constante afpasfout de grafieken nagenoeg recht kon krijgen.

Bij het vergelijken van de hellingen voor hoge en lage concentraties wordt hier nog op teruggekomen, wanneer de hellingen worden vergeleken met eerdere resultaten.

Wel moet worden opgemerkt dat de grafiek nog steeds een curve bevat. Dit is wellicht toe te schrijven aan de onderlinge afhankelijkheid van ionen bij kleinere concentraties. Een andere mogelijkheid is de significantie van de conductivity meters. Hieraan wordt in de volgende paragraaf aandacht besteed.



C-3: Vergelijking conductiviteitsmeters

Omdat er vraagtekens werden gezet bij de meetgevoeligheid van de draagbare conductivity meter (cond 340i) bij kleine concentraties, is voor iedere meetstaal bij deze serie experimenten ook een meting verricht met een laboratoriumconductiviteitsmeter (Metrohm 712). De resultaten voor beide meters staan tegen elkaar uitgezet in de figuren op de volgende pagina's. In onderstaande wordt naar deze figuren verwezen.

Allereerst valt op dat de grafieken niet op elkaar vallen. Dit geldt voor alle concentraties. Dit komt doordat de temperatuursensoren van beide meetcellen dusdanig slecht zijn dat ze een onderling temperatuurverschil meten van $0,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Als vuistregel kan worden genomen dat een toename van de temperatuur met $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ een toename van de conductiviteit met 2% tot gevolg heeft. Als men rekening houdt met dit verschil, dan kan men de grafieken wel ongeveer over elkaar krijgen (door de ruim 1,5% bij de grafiek op te tellen van de meter die de koudste temperatuur meet).

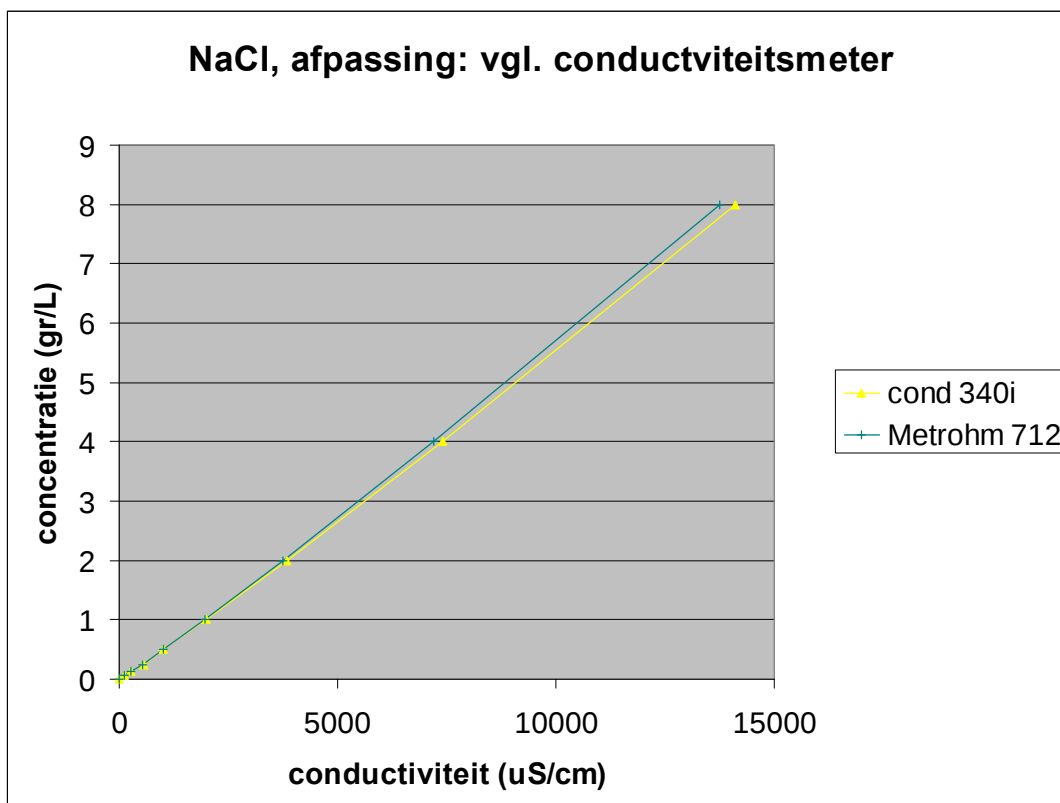
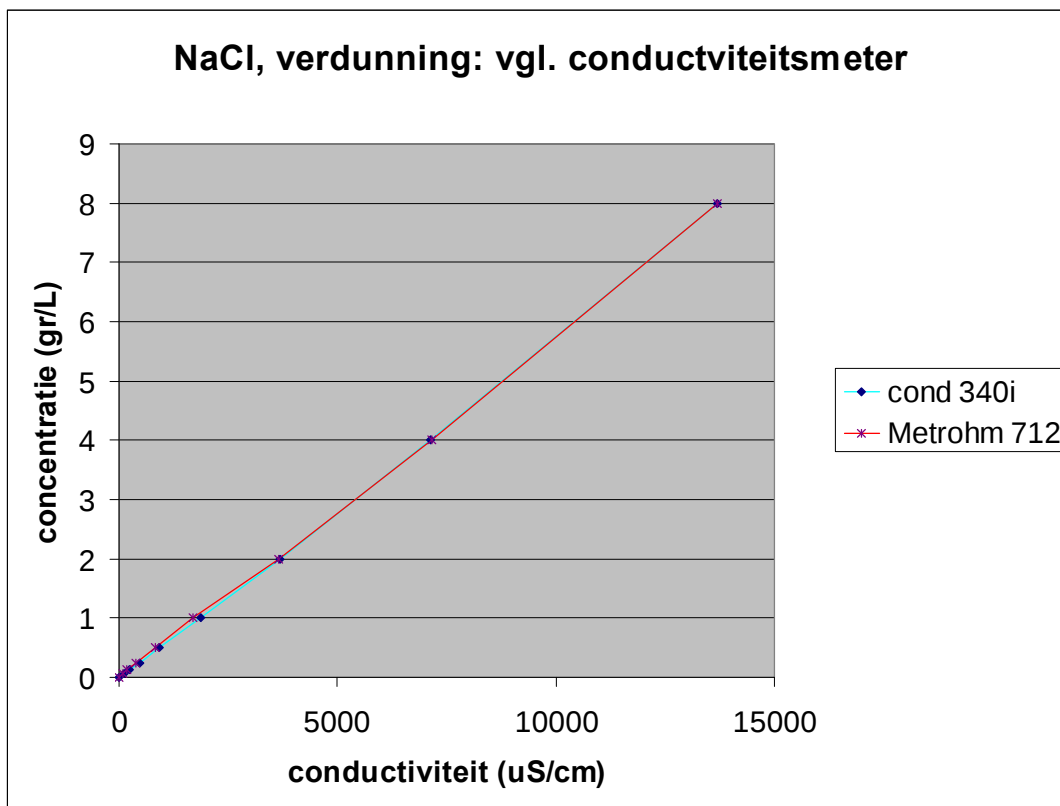
Beide temperatuursensoren meten overigens niet de waarde die een gewone thermometer meet. Dit betekent dat er een lichte fout (hoogstens 2%) wordt geïntroduceerd door beide meetcellen. Hier zou men eigenlijk rekening moeten houden, bijvoorbeeld door de (constante) fout van de sensor te meten door een ijking vooraf. De meetwaarden zijn dan gemakkelijk om te rekenen met de regel voor 2% per graad Celcius.

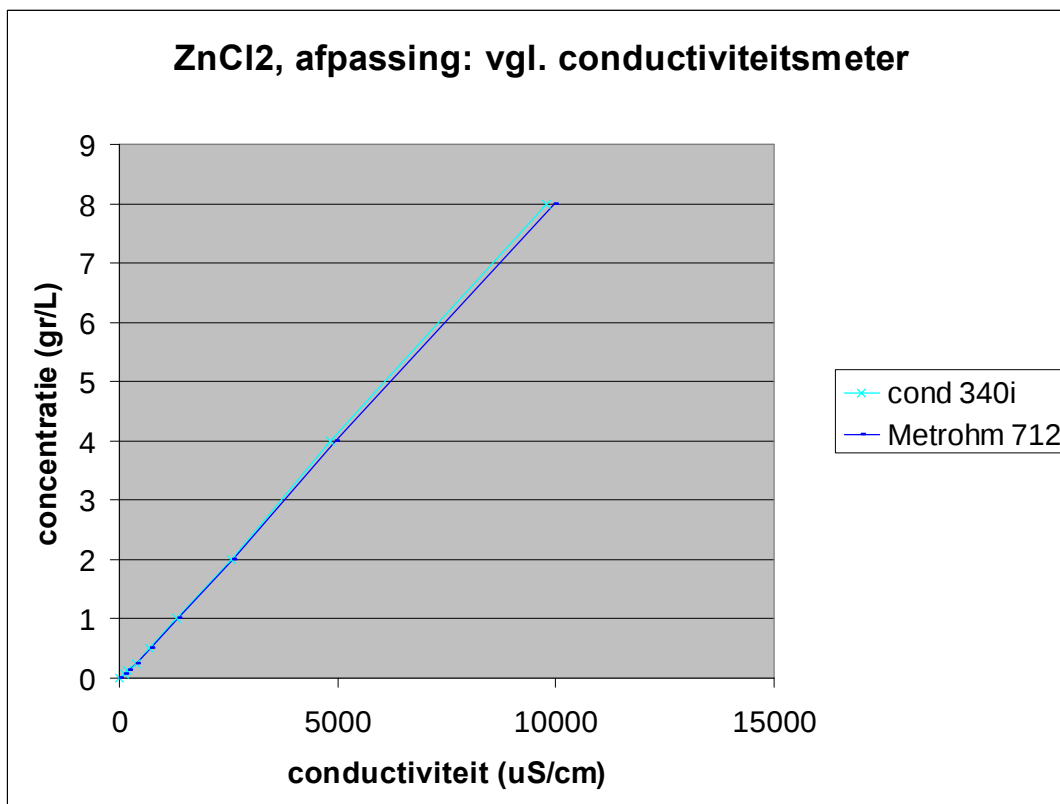
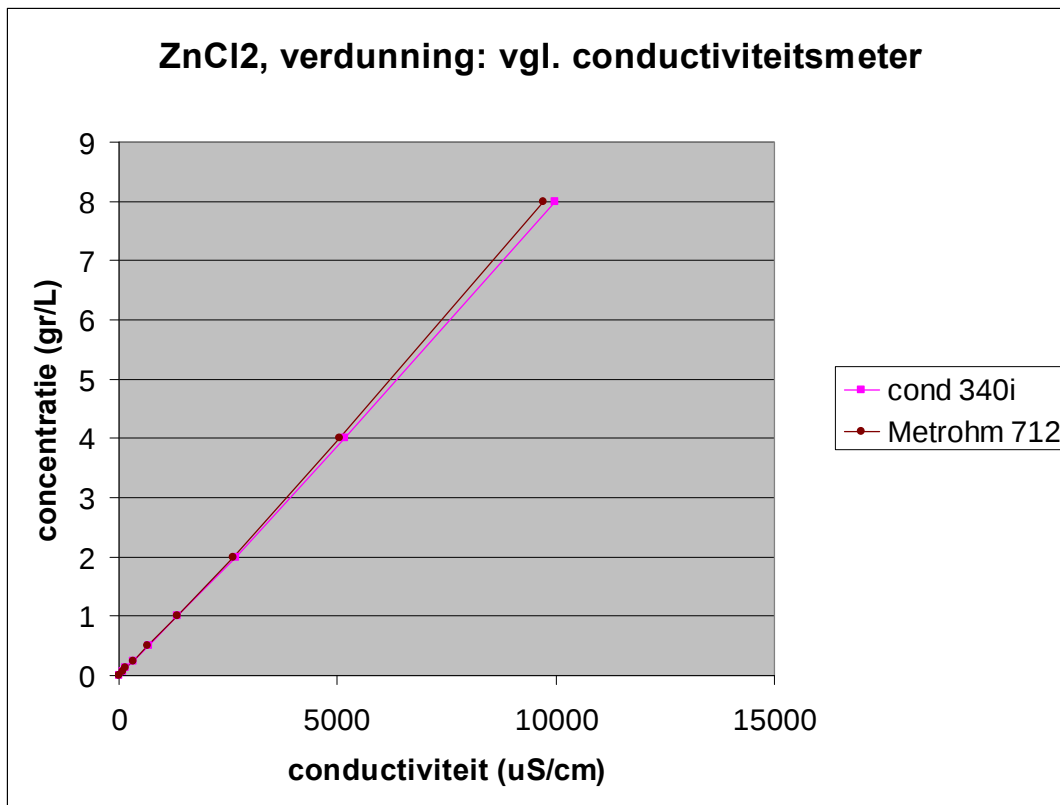
Het feit dat niet alle grafieken precies met hetzelfde percentage uit elkaar lopen is het gevolg van het feit dat er tijdens de experimenten noodgedwongen is overgestapt op een andere meetelektrode, die weer een andere temperatuur meet. Omdat niet meer bekend is welke meetcel welke meetfout veroorzaakt, kan hier dus niet worden aangetoond dat men met de 2%-regel de grafieken precies over elkaar kan laten vallen.

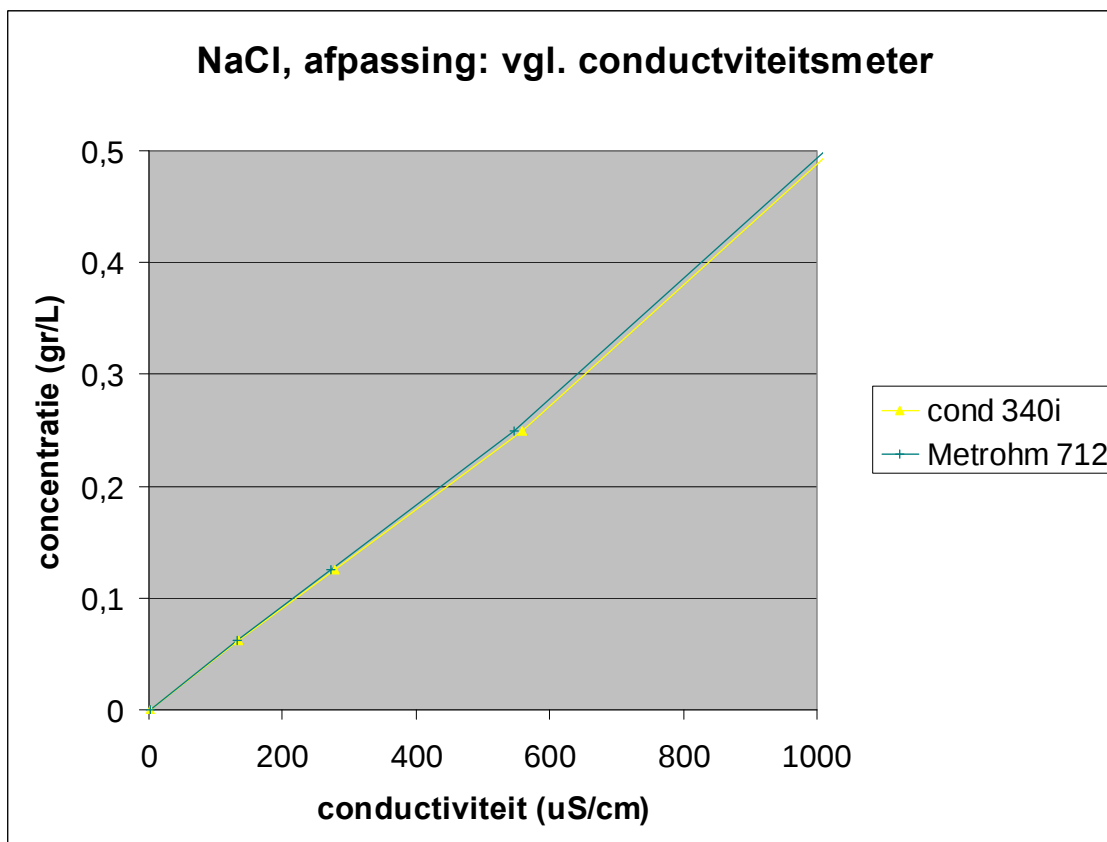
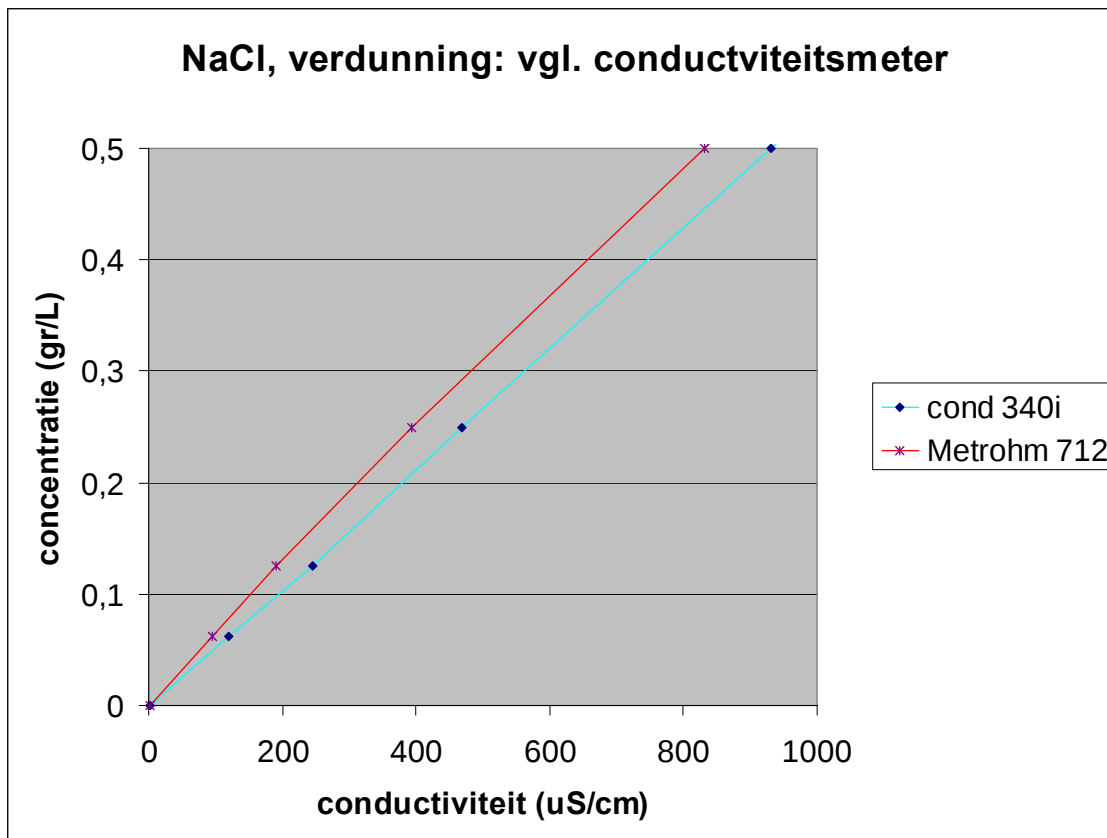
De figuren op de pagina's C-8 en C-9 tonen het verloop van de door beide meters gemeten waarden bij lage concentraties. Hieruit blijkt dat ook daar over het algemeen de grafieken geleidelijk naar elkaar toe lopen bij afnemende concentratie. De knikken in beide grafieken zijn het gevolg van afpasfouten bij lage concentraties en beide meters reageren daar gelijk op. Geconcludeerd kan worden dat de meetelektroden een veel kleinere fout introduceert dan het gebruik van een verkeerde afpasmethode.

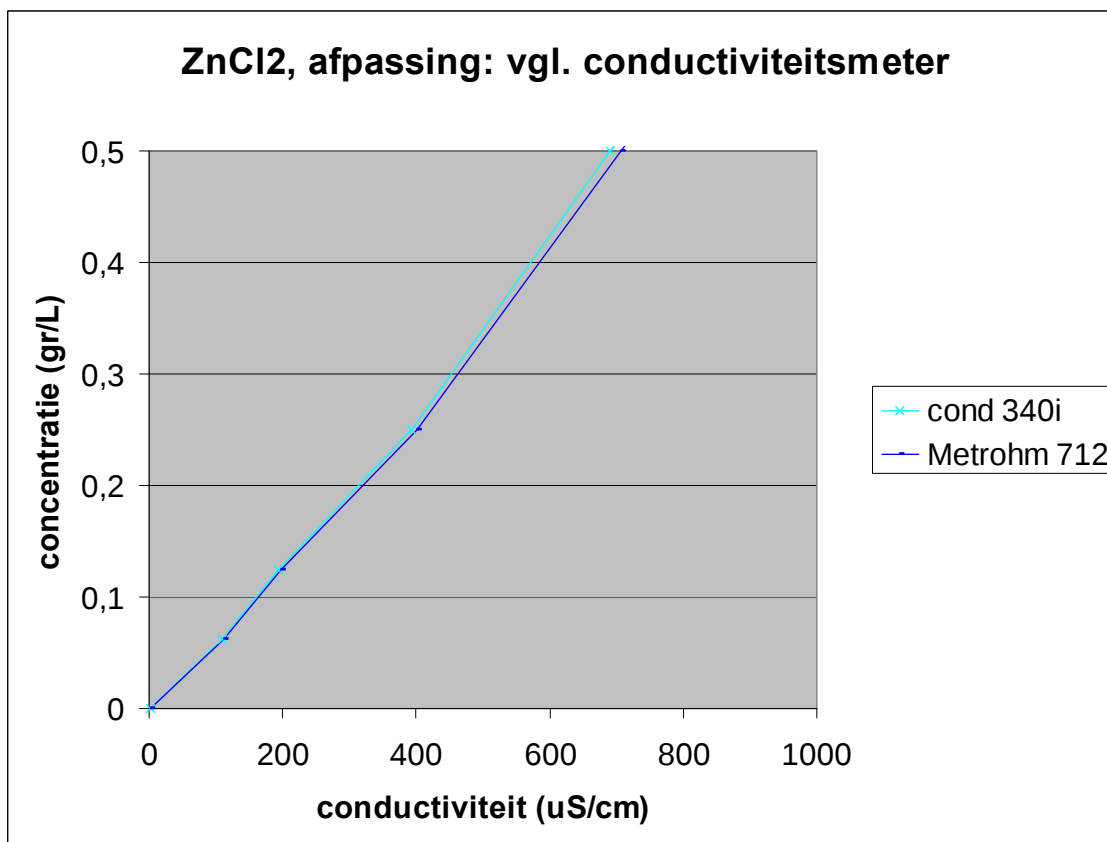
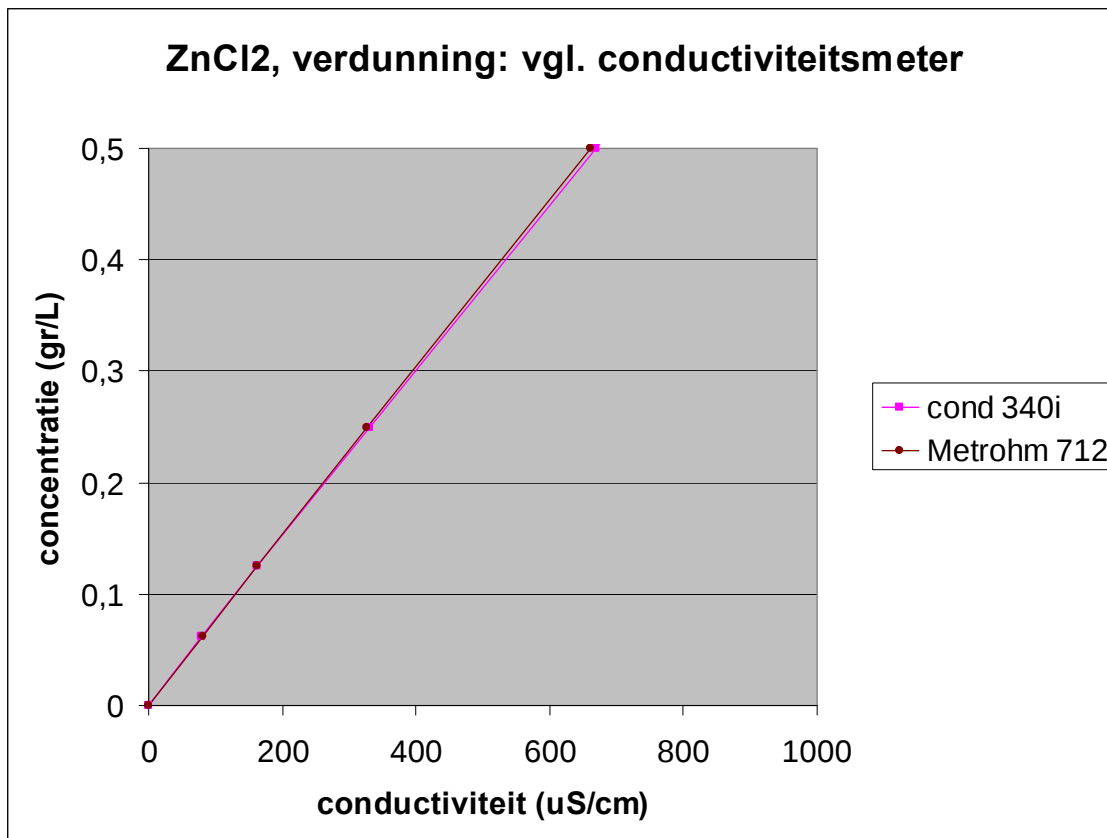
Neemt men de grafiek van NaCl en verdunning, dan ziet men juist de Metrohm 712 afwijking vertonen richting de oorsprong van de grafiek. Daarbij kan opgemerkt worden dat de celconstante van de cond 340i veel geringer en zodoende specifiek is dan die van de Metrohm 712 ($0,46\text{ cm}^{-1}$ t.o.v. $0,82\text{ cm}^{-1}$). De elektrode blijkt dus wellicht nog nauwkeuriger dan die van de laboratoriumconductiviteitsmeter.

In het algemeen kan uit deze vergelijking worden geconcludeerd dat men wel rekening moet houden met onnauwkeurigheid van de temperatuursensor, maar dat onnauwkeurigheid van de handmeter verwaarloosbaar is ten opzichte van andere fouten.









C-4: Vergelijking afpassingsmethode

In deze paragraaf wordt de precisie van de verdunningsmethode vergeleken met de methode van ‘afpassing’. De verdunningsmethode houdt hier in dat de meetstalen worden verkregen door een vorige meetstaal met de helft te verdunnen. Dit is de methode waarmee tot nu toe is gewerkt bij de experimenten en die ook wordt gebruikt bij het opstellen van ijkgrafieken in het veld. Bij de methode van ‘afpassing’ worden steeds losse meetstalen gecreëerd. Het volume van het water en de massa van het zout worden hier dus steeds opnieuw afgestemd. Er blijkt bij deze vergelijking verschil te zitten in het verloop van de grafieken bij hoge concentraties en bij lage concentraties. Vandaar dat de resultaten voor deze twee verschillende concentratieranges los worden vergeleken. Op de volgende pagina’s zijn de grafieken van de verdunningsmethode geplott tegenover de bijbehorende grafieken van de afpassingsmethode.

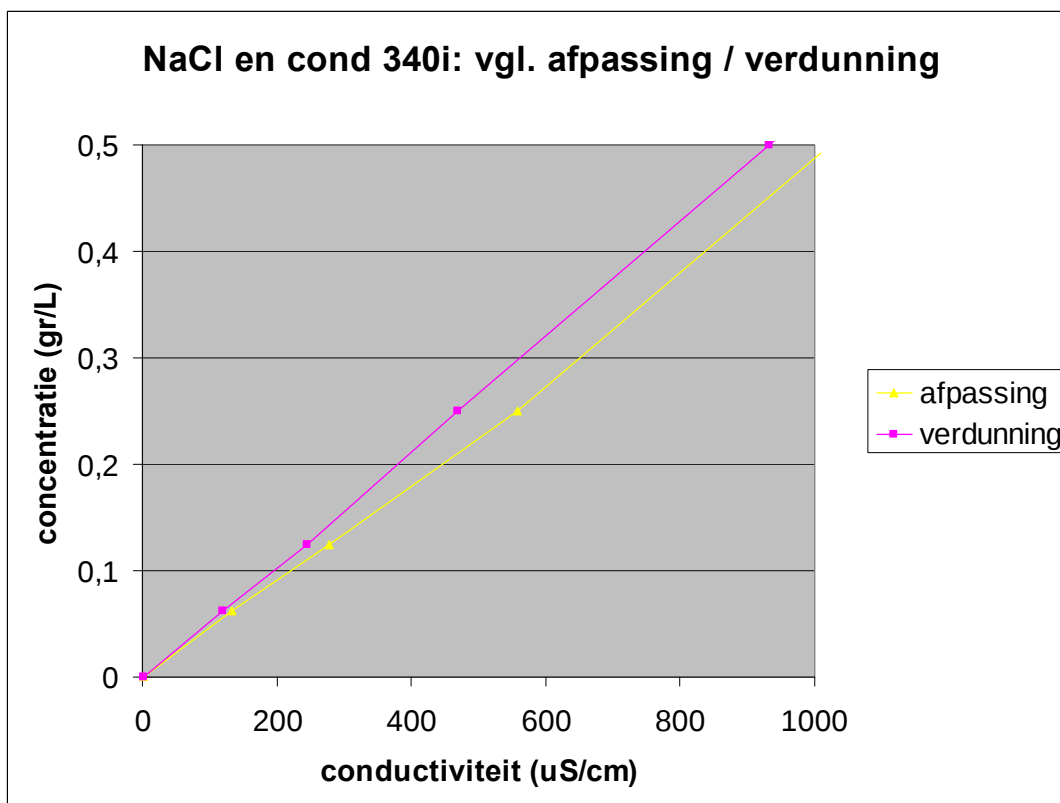
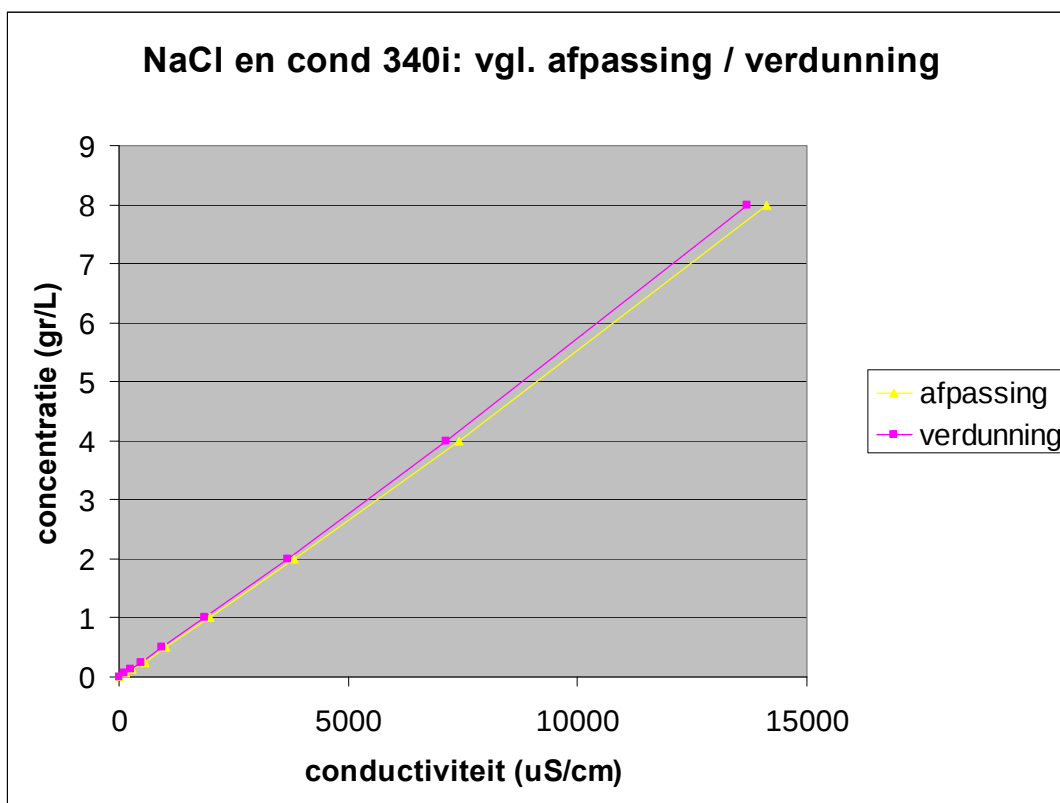
Bij hoge concentraties volgt de verdunningsmethode de bekende curve, al is die in het geval van de combinatie NaCl – Metrohm 712 maar heel licht. Afpassing leidt hier tot een vrijwel rechte grafiek en bij de combinatie van ZnCl_2 en de handmeter (cond 340i) lijkt de grafiek zelfs te neigen naar een bolling in de andere richting.

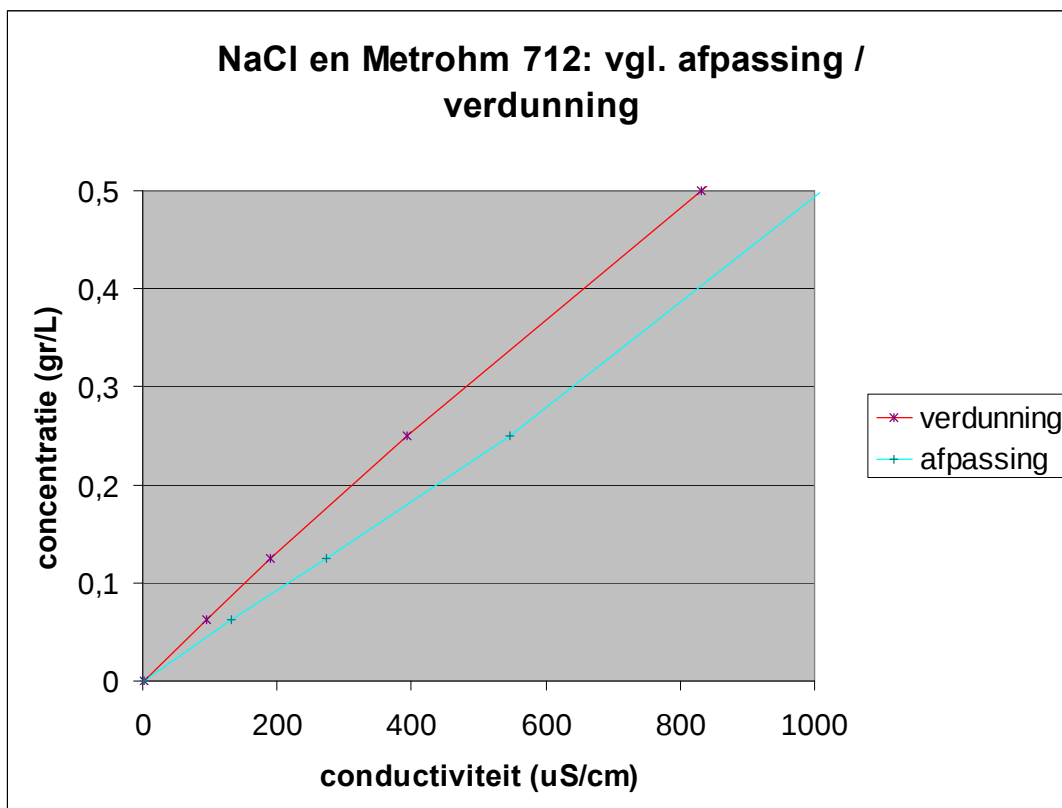
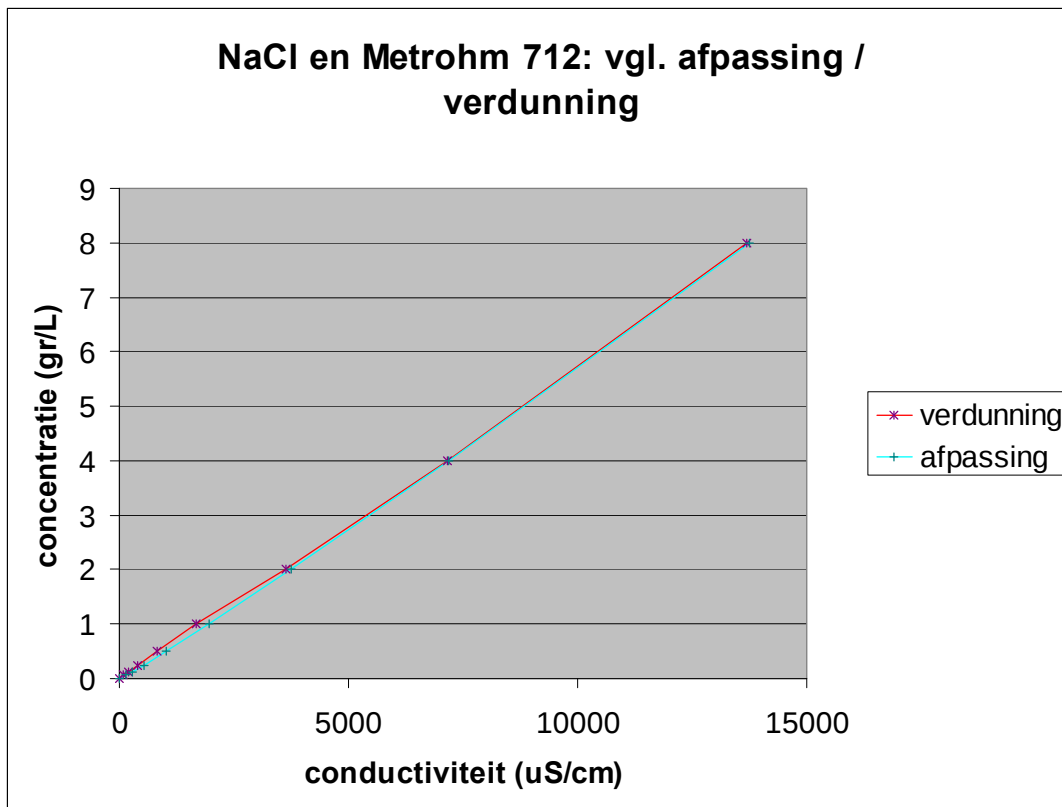
Bij lage concentraties vertoont de afpassingsmethode juist een curve, maar tonen de waarden zich ook erg onzeker. Een net verkeerde massa zout afwegen kan bijvoorbeeld aan dit laatste ten grondslag liggen, want dit speelt erg door bij lage concentraties. De verdunningsmethode vertoont juist erg rechte grafieken voor lage concentraties.

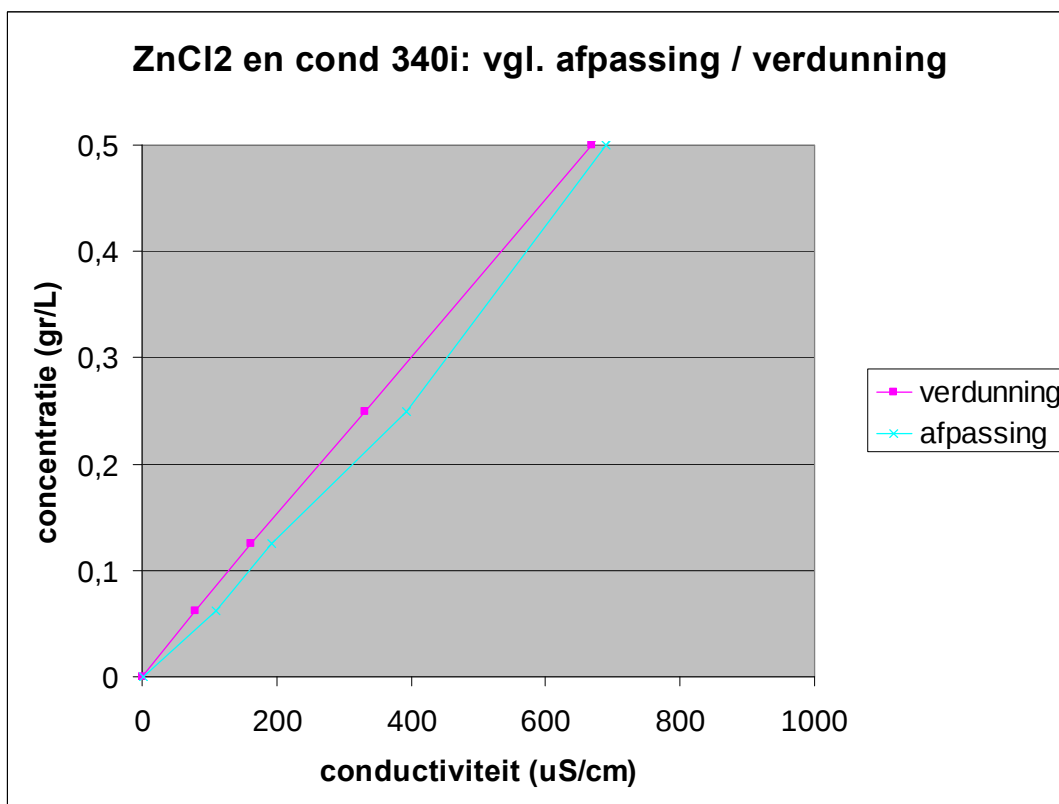
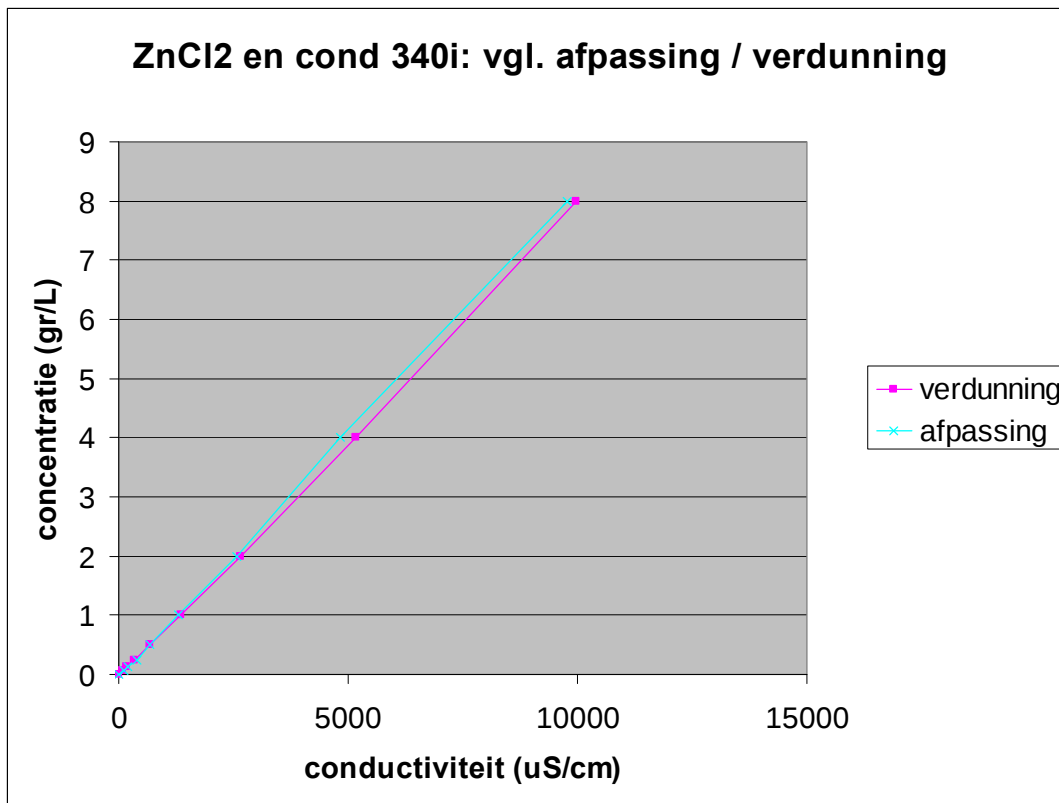
Geconcludeerd kan worden dat hier duidelijk significante verschillen optreden. Afpassing is voor kleine concentraties erg onzeker. Dit is onder andere een gevolg van het feit dat voor kleine concentraties slechts een kleine massa zout is afgewogen. Men kan namelijk met een pipet niet extreme volumes water afpassen voor het creëren van een oplossing met lage concentratie.

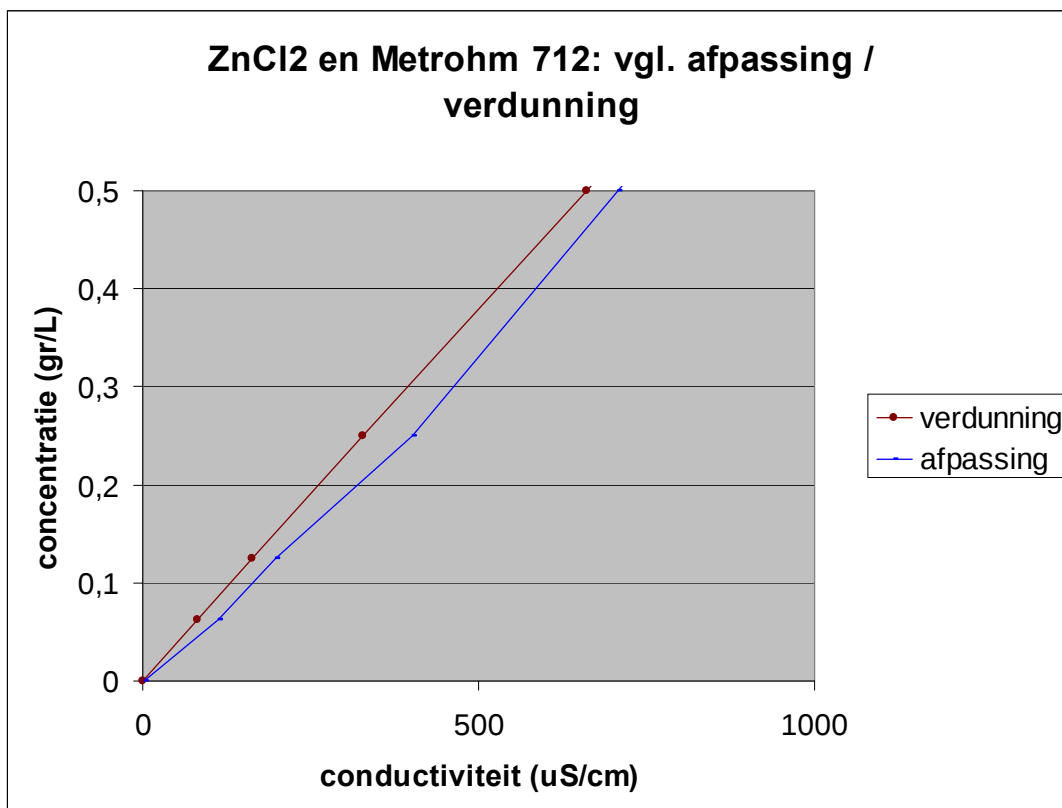
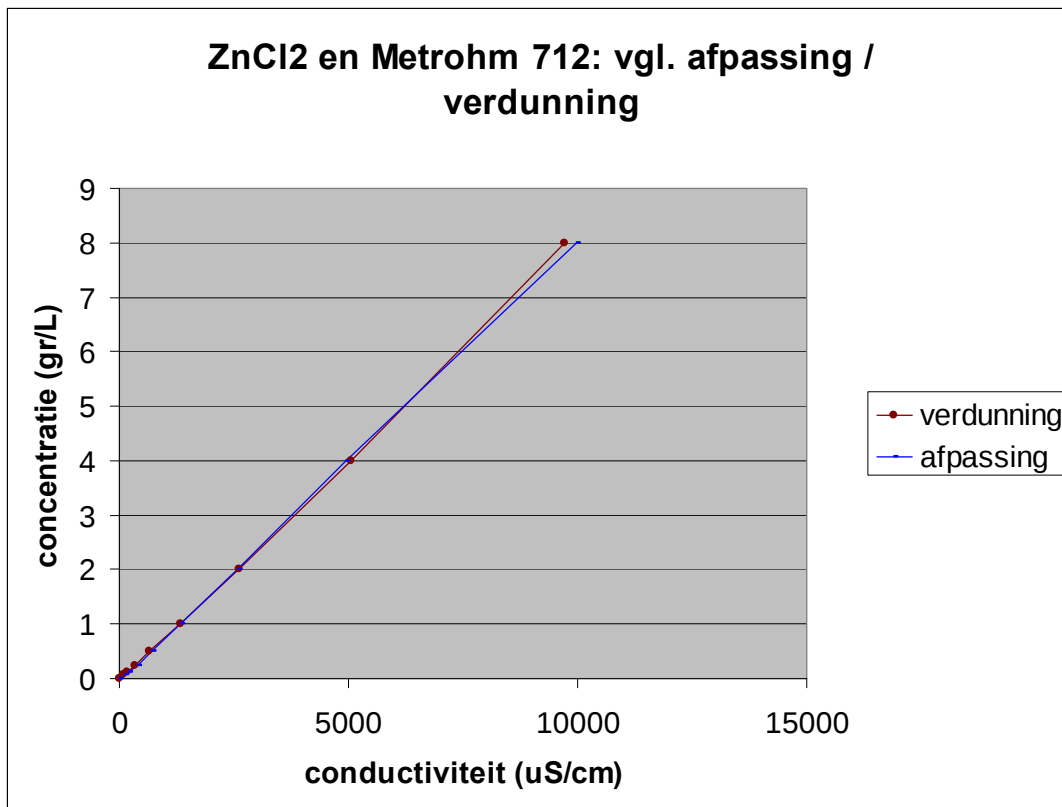
Wel wordt duidelijk dat er bij kleine concentraties een curve optreedt die wellicht is toe te schrijven aan de afhankelijkheid van ionen. Deze curve treedt voor verdunning al bij grotere concentraties op, resulterend in een vrijwel rechte lijn voor lage concentraties. Overall is het bestaan van die curven niet te ontkennen. Echter, het is vreemd dat de locatie van de curve afhankelijk is van de precisie van de afpassingsmethode voor verschillende concentraties.

Van de andere kant zou men de rechte gedeeltes van de grafieken ook als ‘waarheid’ kunnen beschouwen en die combineren voor het onderbouwen van de stelling dat de grafieken lineair horen te verlopen. Hiervoor zouden die rechten wel een constante helling moeten vertonen. In de volgende paragraaf worden de hellingen voor hoge en lage concentraties met elkaar vergeleken.









C-5: Vergelijking helling

In onderstaande tabel zijn de hellingen weergegeven voor NaCl en ZnCl₂, die zijn gevonden bij de verschillende experimenten. De getallen met de kleur **roze** geven de hellingen weer bij lage concentraties (0 t/m 0,5 gr/L), de **blauwe** getallen staan voor de gevonden hellingen bij hoge concentraties (0,5 t/m 8 gr/L).

		28 feb (pipet)		16 feb (maatbeker)		14 feb (m.b.)
		NaCl	ZnCl ₂	NaCl	ZnCl ₂	NaCl
verduunning	Cond. 340i	0,000539	0,000746	0,000505	0,000640	0,000545
		0,000589	0,000808	0,000590	0,000825	0,000586
	Metrohm 712	0,000528	0,000756			
		0,000584	0,000830			
afpassing	Cond. 340i	0,000487	0,000726			
		0,000574	0,000828			
	Metrohm 712	0,000493	0,000709			
		0,000591	0,000813			

Duidelijk is dat de hellingen bij grote concentraties een grotere consistentie vertonen, wanneer men de experimenten met de pipet vergelijkt met de experimenten met maatbekers. Wellicht is dit het gevolg van het feit dat de lineaire trend van de curve die de resultaten van de verduunningsmethode vertonen bij deze range ongeveer dezelfde helling bevat als de rechte lijn die optreedt voor de afpassmethode. In dat geval is het puur afhankelijk van de gekozen range en toeval.

Voor NaCl wordt een gemiddelde helling van ongeveer 0,000586 gevonden bij hoge concentraties en voor ZnCl₂ een helling van ongeveer 0,000821. Deze waarden hebben dus geringe outliers tot ongeveer 2%. Opgemerkt dient te worden dat de afwijkingen in de hellingen door verkeerde temperatuurcompensatie van de meetcellen hier niet in zijn verdisconteerd. Deze afwijkingen lopen ook op tot 2%.

Bij lage concentraties is de variabiliteit groter. Vooral bij de afpassingsmethode wijken de waarden van de hellingen veel af van die van de hoge concentraties. Dit hoeft niet per definitie fout te zijn, maar eerder was aangetoond dat deze waarden erg onzeker waren. De waarden van de verduunningsmethode liggen dicht bij die van de hoge concentraties, maar vertonen nog wel een grotere onderlinge variabiliteit.

Gebaseerd op het voorgaande is hier slechts het gemiddelde berekend voor de verduunningsmethode. Voor NaCl werd een gemiddelde helling bij lage concentraties gevonden van 0,000530 met outliers tot op 3%. Voor ZnCl₂ is de gemiddelde helling 0,000714 met een afwijking die zelfs ruim 10% bedraagt.

Door deze veel grotere afwijkingen wordt het van belang te kijken of dit dan niet ligt aan de waarden gevonden door gebruik van maatbekers. In het algemeen blijkt dit te kloppen en vertonen de waarden gevonden d.m.v. maatbekers grotere outliers. De hellingen gevonden bij de experimenten van 14 februari zijn de enige die de hellingen gevonden met pipetten benaderen, maar dat zou op puur toeval kunnen berusten. Het is dus gerechtvaardigd om voor de conclusie gemiddelden te berekenen voor de hellingen

De zoutverdunningsmethode

gevonden met de verdunningmethode bij gebruik van pipetten. Dat zijn de waarden in onderstaande tabel. De fouten blijven nu maximaal beperkt tot 1,5 %. Hierbij wordt de aantekening gemaakt dat de fouten van de temperatuursensoren niet zijn verdisconteerd. Dat de waarden van de beide meters dan toch zijn gemiddeld maakt echter niet veel uit: beide temperatuursensoren vertoonden een ongeveer gelijke fout in andere richting.

	NaCl	ZnCl ₂
Laag (0 gr/L - 0,5 gr/L)	0,000534	0,000751
Hoog (0,5 gr/L - 8 gr/L)	0,000587	0,000819

C-6: Conclusie derde serie experimenten

Ook bij gebruik van pipetten treedt een curve op in de grafieken, maar deze is minder bol. De overige bolling wordt veroorzaakt doordat er alsnog meetfouten worden gemaakt of doordat de geleiding in een oplossing bij lage concentraties afwijkt. In de literatuur wordt namelijk gerept over de onderlinge afhankelijkheid van ionen in een oplossing die geen oneindige concentratie heeft. Er wordt een fout van ongeveer 1% veroorzaakt door temperatuursensoren, maar de precisie van de elektrode van de handmeter bij lage concentraties hoeft niet ter discussie te staan.

D. Vergelijking met of zonder achtergrondconcentratie

In hoeverre conclusies voor het verloop van de relatie tussen conductiviteit en concentratie in demiwater van toegepast kunnen worden op Schiewater wordt in deze bijlage uiteengezet.

Van belang is dat bij deze vergelijking apart wordt gekeken naar het verloop bij hoge en lage concentraties. Waar de metingen zich spreiden van 8 g/L tot 0 g/L is voor toepassing in de zoutverdunningsmethode slechts van belang of de relatie zich gelijk gedraagt bij kleinere concentraties tot maximaal een halve gram per liter. Toch is het voor een goede conclusie over het verschil tussen de grafiek voor water met en water zonder achtergrondconcentratie van belang om ook de hogere concentratie te beschouwen. Vandaar dat in deze bijlage beide niveaus worden vergeleken.

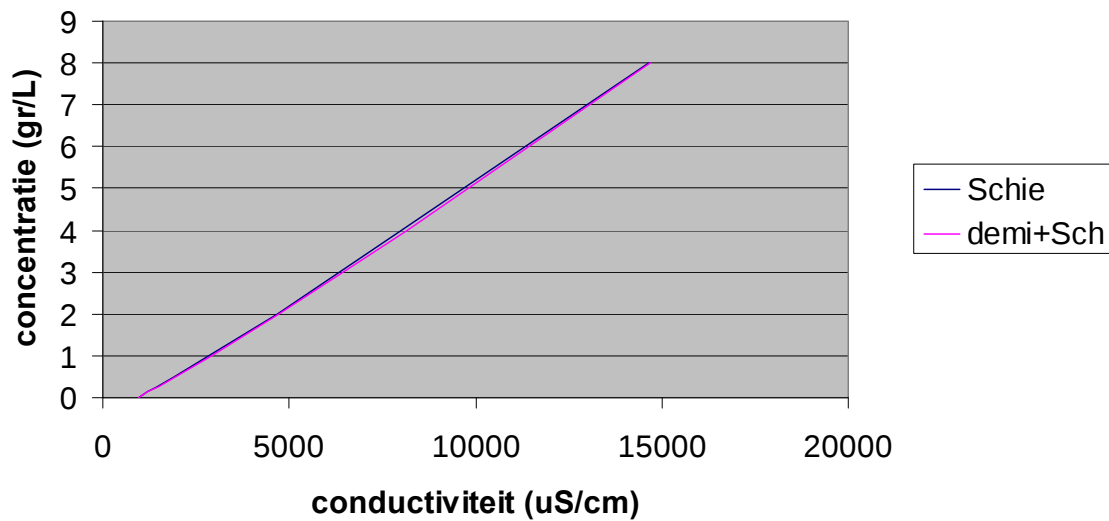
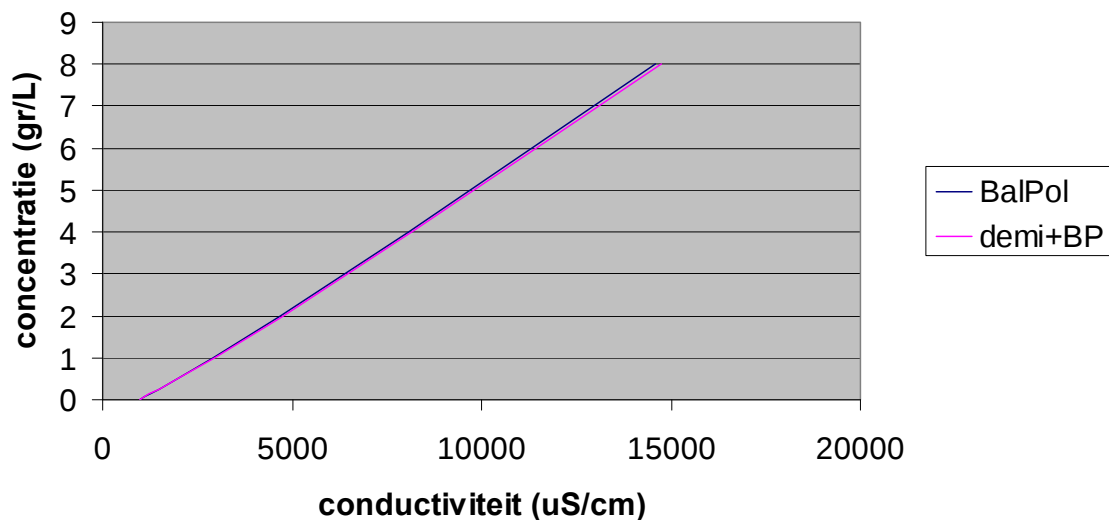
Op de komende pagina's treft men de figuren waarin de verschillende grafieken tegenover elkaar zijn weergegeven. Dit is gedaan voor zowel kanaalwater uit de Schie als water uit de vijver onder de flats bij de Balthasar van der Polweg.

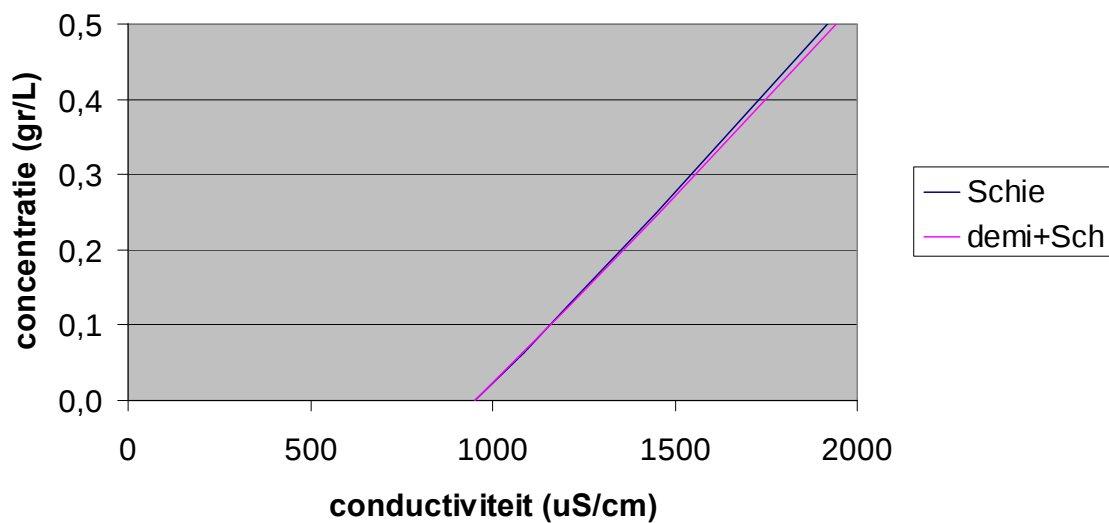
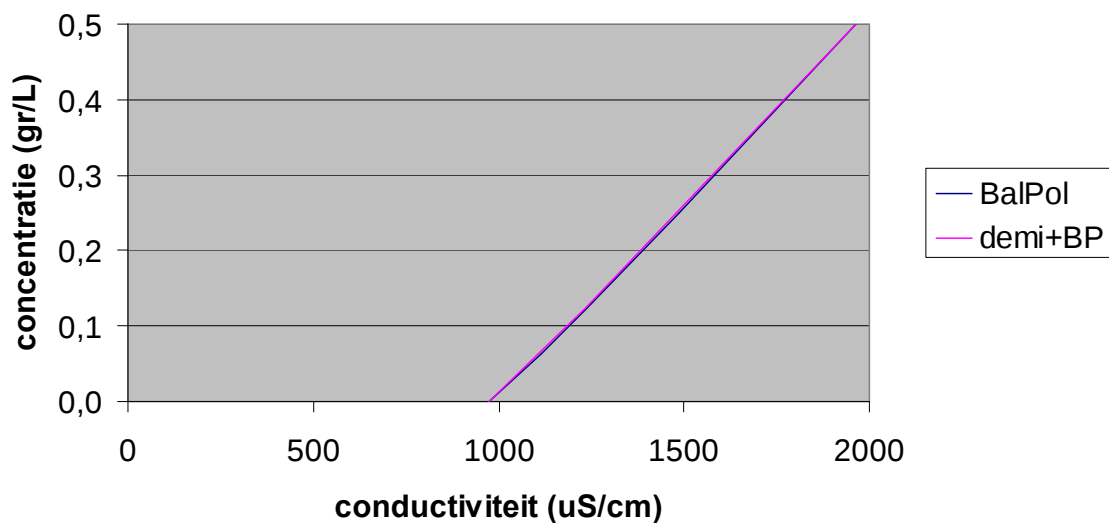
Hierbij dient te worden opgemerkt dat de gegevens van deze grafiek gebaseerd zijn op proefnemingen uitgevoerd met maatbekers. Er zijn namelijk geen exactere metingen gedaan voor water met achtergrondconcentratie. Alleen voor demiwater zijn er experimenten gedaan met pipetten. De korte tijd waarin dit onderzoek gedaan moest worden ligt hieraan ten grondslag.

Het heeft geen zin om de grafiek voor demiwater bij deze vergelijking wel op te stellen op basis van gegevens die gevonden zijn met pipetten. Tussen de grafieken op basis van maatbekers en op basis van pipetten zit namelijk weldegelijk een verschil. Beide grafieken zullen zodoende gebaseerd zijn op de bij de tweede serie experimenten met maatbekers gevonden waarden.

In de figuren is de grafiek die in de naam '+Sch' of '+BP' heeft de grafiek van demiwater die verschoven is over de achtergrondconcentratie van respectievelijk Schiewater en BalPol-water.

Allereerst zal op de komende pagina's worden gekeken naar de grafieken over de volledige range aan concentraties die gemeten is. Die figuren staan op de volgende pagina. Daarna volgen de figuren voor de kleine range, waarin in de rivier eigenlijk alleen gemeten wordt. Een beschrijving van beide vergelijkingen volgt daarna.

**Vgl. verloop met/zonder
achtergrondconcentratie (NaCl - Schie)****Vgl. verloop met/zonder
achtergrondconcentratie (NaCl - BalPol)**

**Vgl. verloop met/zonder
achtergrondconcentratie (NaCl - Schie)****Vgl. verloop met/zonder
achtergrondconcentratie (NaCl - BalPol)**

De zoutverdunningsmethode

Wat voor de grafieken over de volle range opvalt is dat de grafieken voor demiwater (waarbij het verschil in beginconcentratie met die van Schie-/BalPol-water is opgeteld) consequent net iets boller verlopen, maar wel steeds naar dezelfde waarde toebuigen voor hogere concentraties. Dit omdat dit de waarde is die is afgepast en waarvandaan wordt verdund. Dit bollere verloop kan komen door de conductiviteitsrange waarin het demiwater eigenlijk is gemeten. Deze verklaring volgt uit de conclusie elders in dit rapport dat bij kleinere concentraties een bolling ontstaat door of een grote onderlinge afhankelijkheid van ionen bij dergelijke concentraties, of een grotere meetfout van de elektrode bij dergelijke concentraties. Bij normale toepassing zou men hier uit moeten gaan van de rechte grafiek. Dit omdat daar wel altijd een achtergrondconcentratie aanwezig is. Over de fout in die bolling kan worden gesteld dat de maximale afwijking zeker significant is ($\pm 2\%$), maar niet de grootte van andere mogelijke meetfouten overschrijdt.

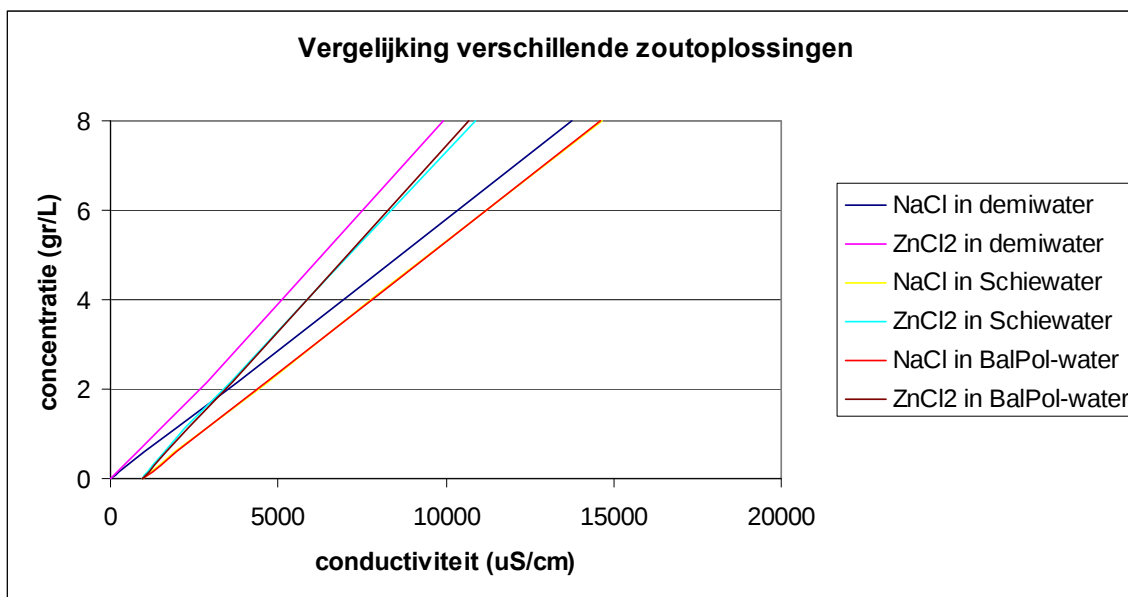
Verder treedt de genoemde maximum fout op bij 2 gr/L. Voor het onderzoek is juist interessant wat de afwijking is bij een range tot 0,25 gr/L. Vandaar dat op de vorige pagina de twee grafieken zijn ingezoomd voor een beschouwing van het verloop bij kleine concentraties. Duidelijk is dat hier de fout zeer gering is. Tot een concentratie van 2,5 gr/L wordt de afwijking in deze metingen niet groter dan 0,75%. Geconcludeerd kan worden dat bij kleine concentraties zout opgelost in water met een achtergrondconcentratie gewoon de vergelijking kan worden toegepast die voor demiwater is gevonden. Om een exacte vergelijking te verkrijgen kan het van belang zijn nog eens de helling van de grafiek te onderzoeken voor water met een gebruikelijke achtergrondconcentratie door middel van pipetten. Helaas was hiervoor in de tijdspanne van dit onderzoek dus geen tijd beschikbaar.

E. Spreadsheettest voor meetfouten maatbeker

Omdat bij de experimenten steeds een curvende grafiek werd gevonden, is de vraag gerezen of een afpasfout door het gebruik van maatbekers hier (gedeeltelijk) debet aan is. Of de hypothese dat er een dergelijke constante afpasfout plaatsvindt een mogelijk correcte is, kan men controleren door het uitvoeren van een spreadsheettest.

In dit geval worden de waarden van de concentraties aangepast aan wat ze zouden zijn geweest wanneer bij verdunning een bepaald volume water te weinig wordt verwijderd. In Excel zijn deze waarden gemakkelijk aan te passen door een formule op de concentraties los te laten die het te weinig verwijderen van 'x' mL in rekening brengt.

Onderstaande figuur wordt gevonden wanneer er bij verdunning steeds 10 mL te weinig wordt verwijderd. De grafieken verlopen nagenoeg lineair. De gebruikte gegevens zijn overigens de gegevens gevonden in de tweede serie metingen ('16 februari').



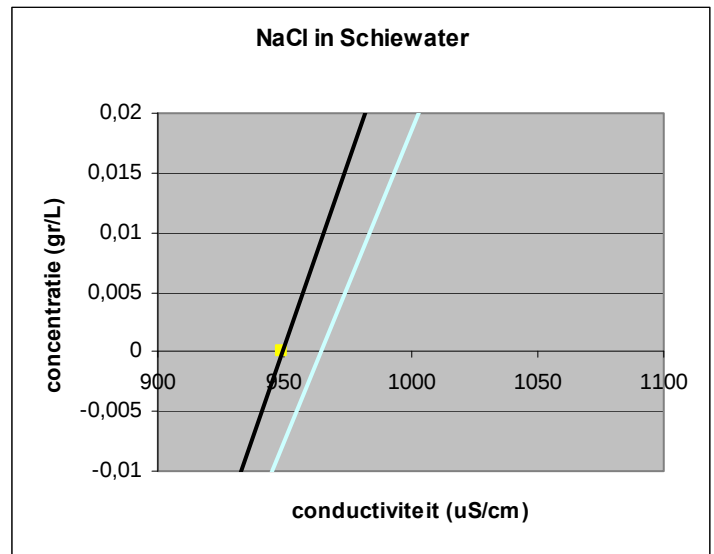
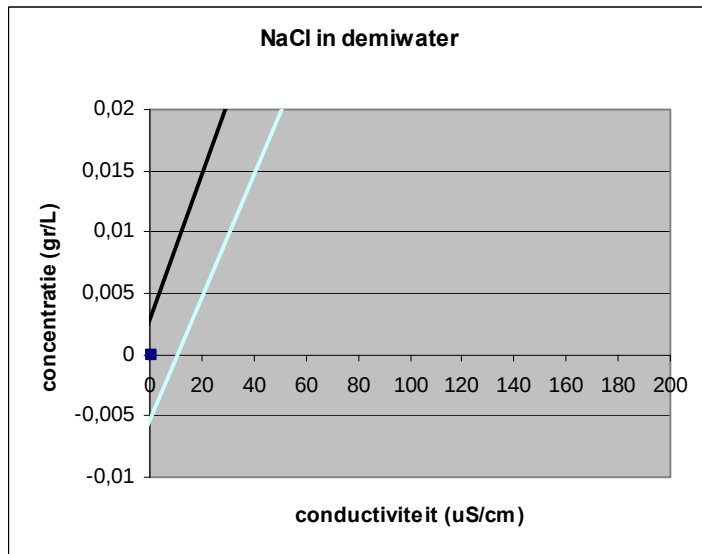
Daarnaast is het interessant om te zien wat er gebeurt met de trendlijn voor de lage concentraties als deze spreadsheettest wordt uitgevoerd: benadert deze nu meer de achtergrondconcentratie?

Op de volgende pagina is grafisch weergegeven voor NaCl in zowel demiwater als Schiewater in hoeverre de trendlijn dichterbij deze achtergrondconcentratie komt bij toepassing van de spreadsheettest in vergelijking met de trendlijn van de waarden die niet zijn aangepast. Voor de duidelijkheid: de achtergrondconcentratie is los gemeten van de andere meetstalen die door verdunning tot stand zijn gekomen. Theoretisch moet de achtergrondconcentratie gewoon op de grafiek door de andere punten liggen wanneer deze wordt doorgetrokken.

De zoutverdunningsmethode

De uiteindelijke conclusie is overigens gebaseerd op een veel groter aantal grafieken voor verschillende combinaties van zouten en watertypen.

Het blijkt dat de spreadsheettest over het algemeen weldegelijk de trend naar de achtergrondconcentratie toe brengt en dat de aanpassingen het verloop van de grafiek als het ware gunstig beïnvloeden.



Op basis van deze conclusie kan echter niet worden gesteld dat het gebruik van maatbekers daadwerkelijk de grafieken meer doet curven. Er is slechts aangetoond dat, wanneer er steeds 10 milliliter te weinig zou zijn afgemeten bij verdunning, de grafiek veel rechter zou moeten lopen.

Een echte proef op de som kan slechts worden genomen door exacter glaswerk te gebruiken. Dit is gedaan in de derde serie metingen ('28 februari'), waarvan de resultaten zijn terug te vinden in bijlage C.

F. Tabellen voor equivalente conductiviteit van ionen

In deze bijlage zijn twee tabellen opgenomen met betrekking op de maximale equivalente conductiviteit van ionen in waterige oplossingen.

TABLE 26-1 Limiting Equivalent Ionic Conductances in Aqueous Solution at 25°C

Cations	λ_+	Anions	λ_-
H ⁺	350	OH ⁻	198
Li ⁺	39	F ⁻	54
Na ⁺	50	Cl ⁻	76
K ⁺	74	Br ⁻	78
NH ₄ ⁺	73	I ⁻	77
Ag ⁺	62	NO ₃ ⁻	71
Mg ²⁺	53	IO ₄ ⁻	55
Ca ²⁺	60	HCO ₃ ⁻	45
Sr ²⁺	59	Formate	55
Ba ²⁺	64	Acetate	41
Zn ²⁺	53	Propionate	36
Hg ²⁺	53	Butyrate	33
Cu ²⁺	55	Benzoate	32
Pb ²⁺	71	Picrate	30
Co ²⁺	53	SCN ⁻	66
Fe ²⁺	54	SO ₃ ²⁻	80
Fe ³⁺	68	CO ₃ ²⁻	72
La ³⁺	70	C ₂ O ₄ ²⁻	74
Ce ³⁺	70	CrO ₄ ²⁻	85
CH ₃ NH ₃ ⁺	58	PO ₄ ³⁻	69
N(Et) ₄ ⁺	33	Fe(CN) ₆ ³⁻	101
N(Bu) ₄ ⁺	19	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111

SOURCE: J. A. Dean, Ed., *Lange's Handbook of Chemistry*, 12th ed., Table 6-7, p. 6-34, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.

NOTE: All values rounded to nearest unit.

Tabel 1: Maximale equivalente conductiviteit van ionen (Instrumental Methods of Analysis)¹

Molaire iongeleidbaarheden 66

in $10^{-3} \Omega^{-1} \text{m}^2 \text{mol}^{-1}$ bij $T = 298 \text{ K}$; in waterige oplossing

H ⁺	34,982	OH ⁻	19,80
Li ⁺	3,869	F ⁻	5,54
Na ⁺	5,011	Cl ⁻	7,634
K ⁺	7,352	Br ⁻	7,84
NH ₄ ⁺	7,34	I ⁻	7,68
Ag ⁺	6,192	NO ₃ ⁻	7,144
$\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}$	5,306	CH ₃ COO ⁻	4,09
$\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$	5,950	ClO ₄ ⁻	6,80
$\frac{1}{2} \text{Sr}^{2+}$	5,946	SO ₄ ²⁻	7,98
$\frac{1}{2} \text{Ba}^{2+}$	6,364		
$\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$	7,3		

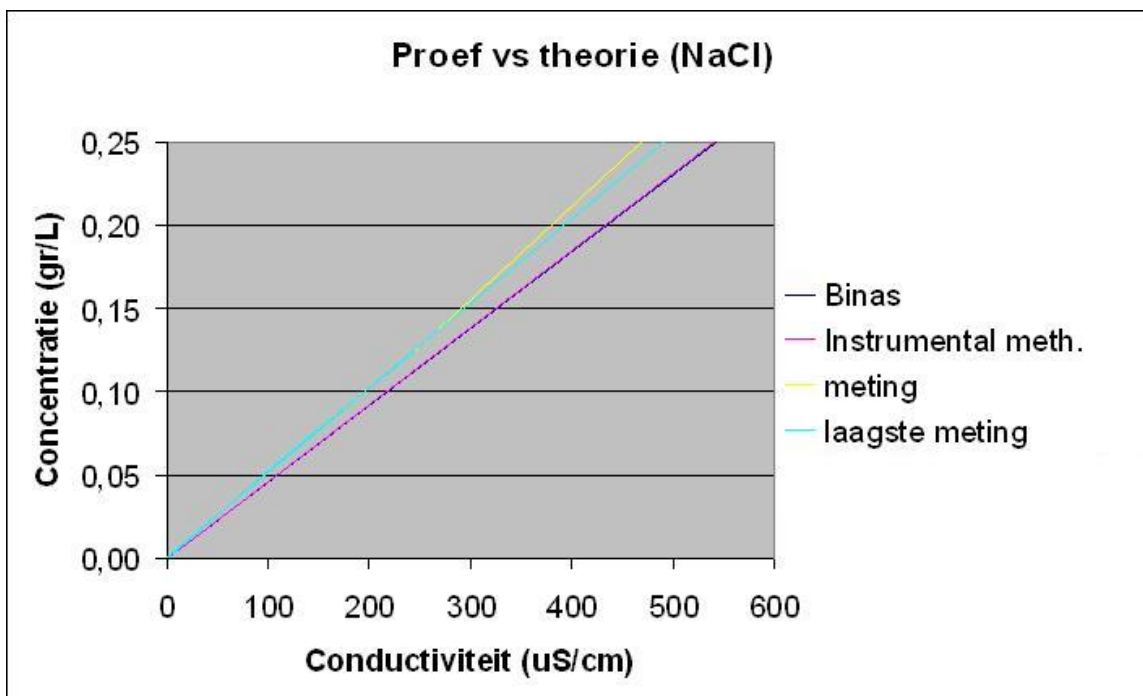
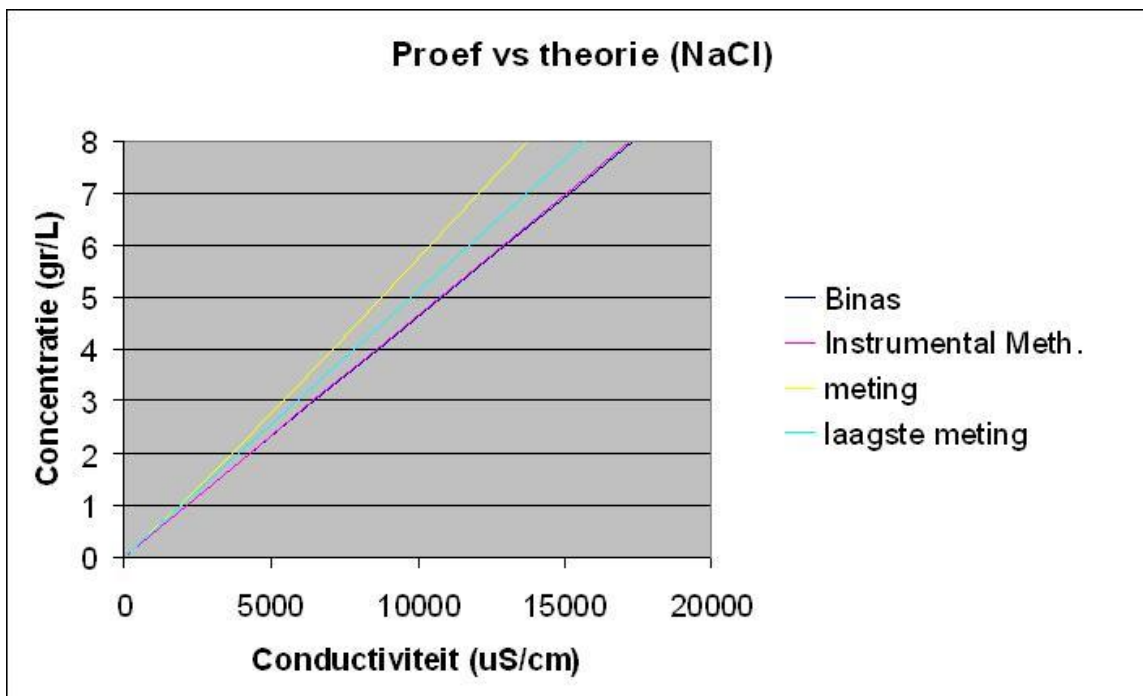
Tabel 2: Maximale equivalente conductiviteit van ionen (Binas)²

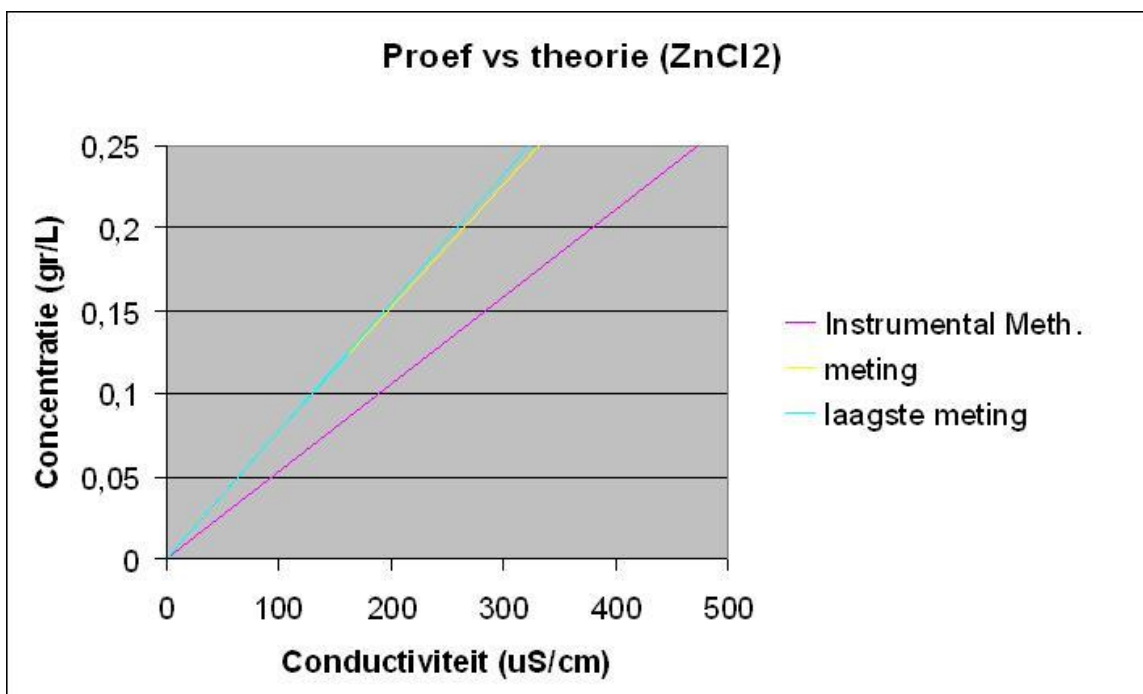
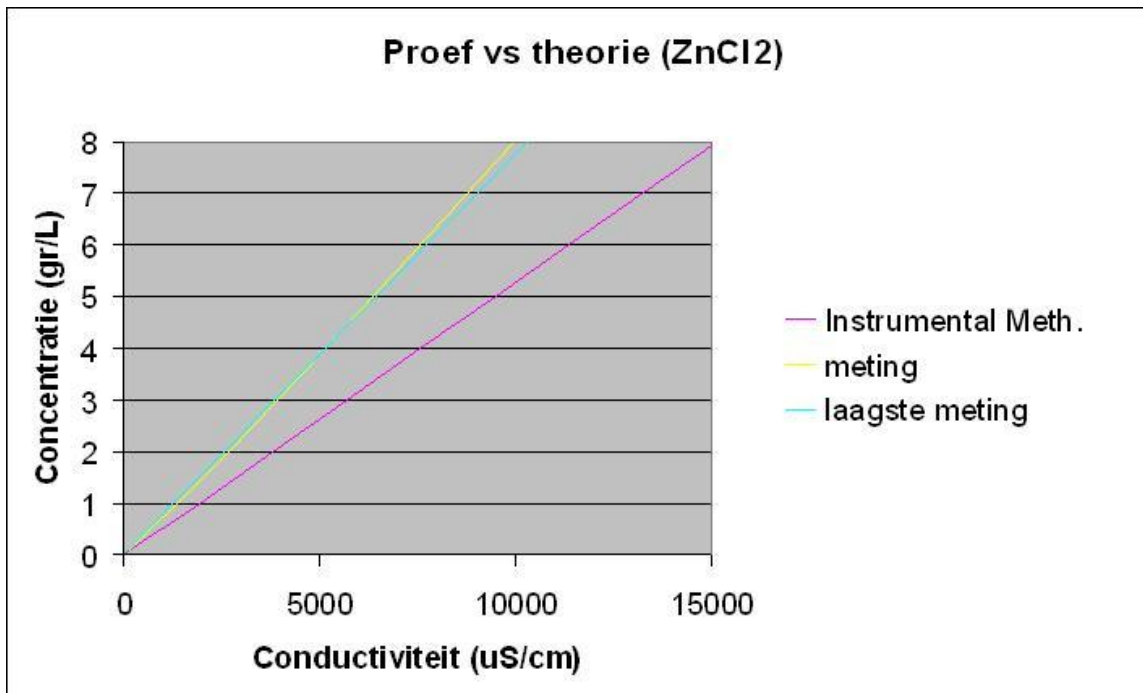
¹ Willard, Merritt, Dean and Settle, 6th edit. 1981, *Instrumental Methods of Analysis* (New York: Van Nostrand).

² NVON-commissie, 4^e druk 1998, *Binas*. Natuurwetenschappelijk tabellen- en informatieboek (Groningen: Wolters-Noordhoff bv).

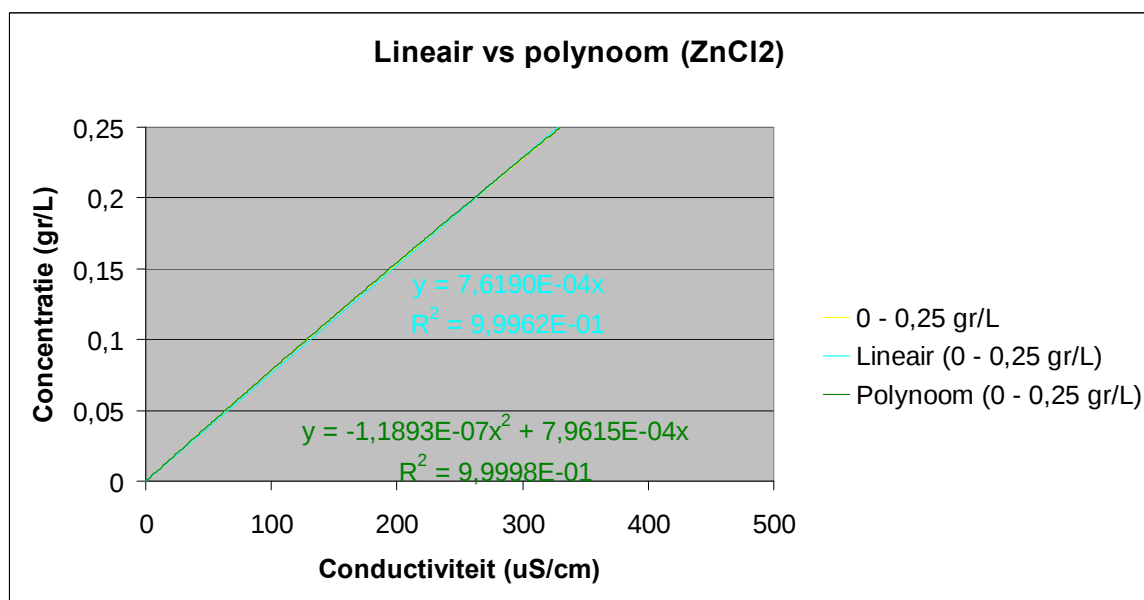
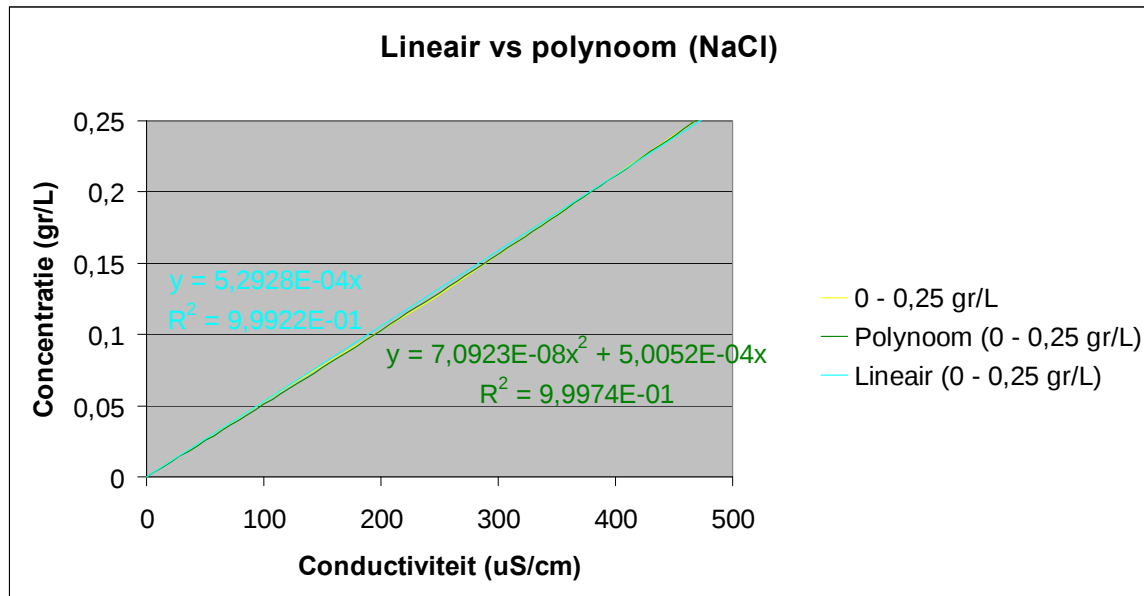
G. Vergelijking theorie en praktijk

G-1: Vergelijking voor NaCl



G-2: Vergelijking voor ZnCl_2 

H. Lineaire benadering of polynoom

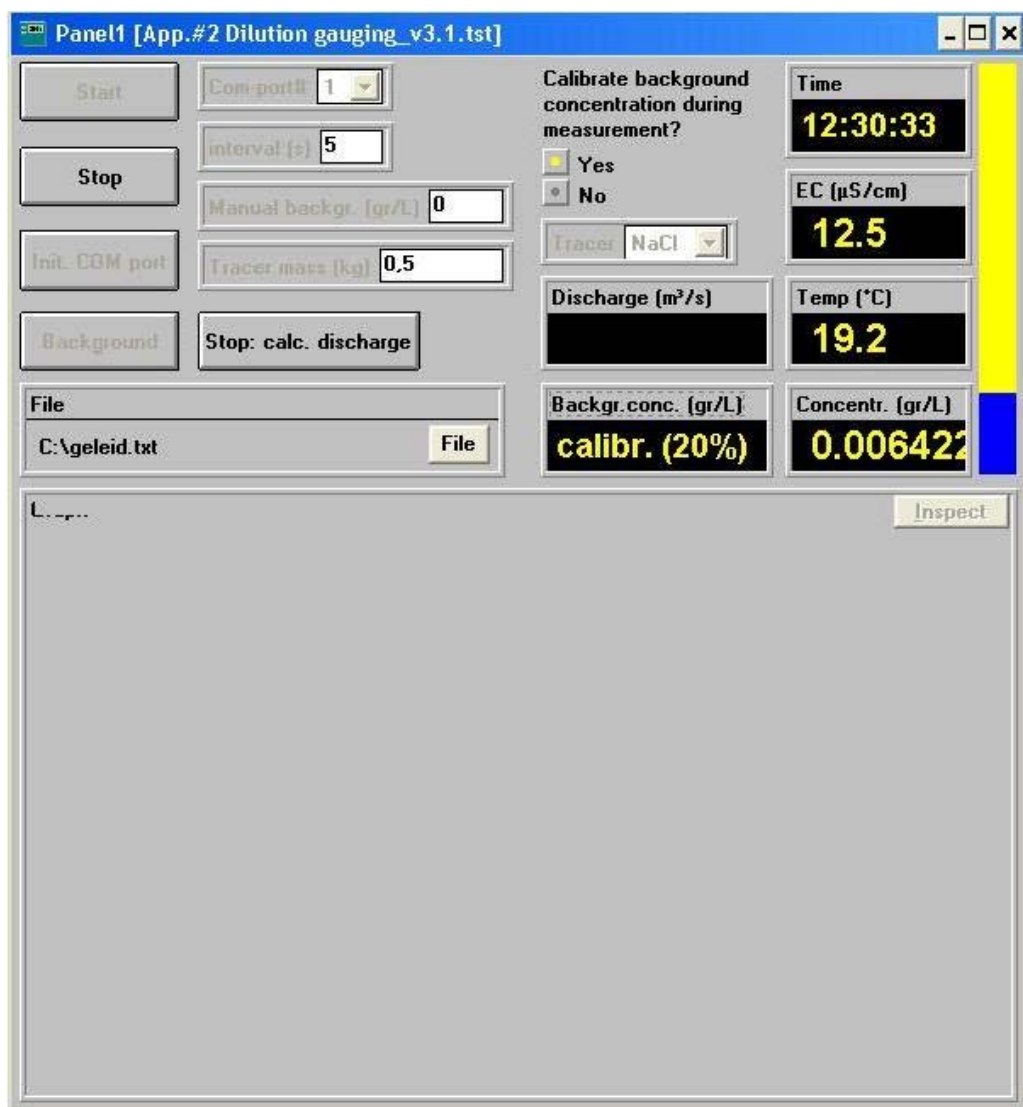


Zowel een lineaire benadering als een polynoom blijken de grafiek goed te benaderen. Toch blijkt benadering door een polynoom steeds net iets beter. De R^2 van deze benadering nadert namelijk dicht bij één. Dit houdt in dat de meetpunten dicht bij deze benadering ligt.

I. Programma

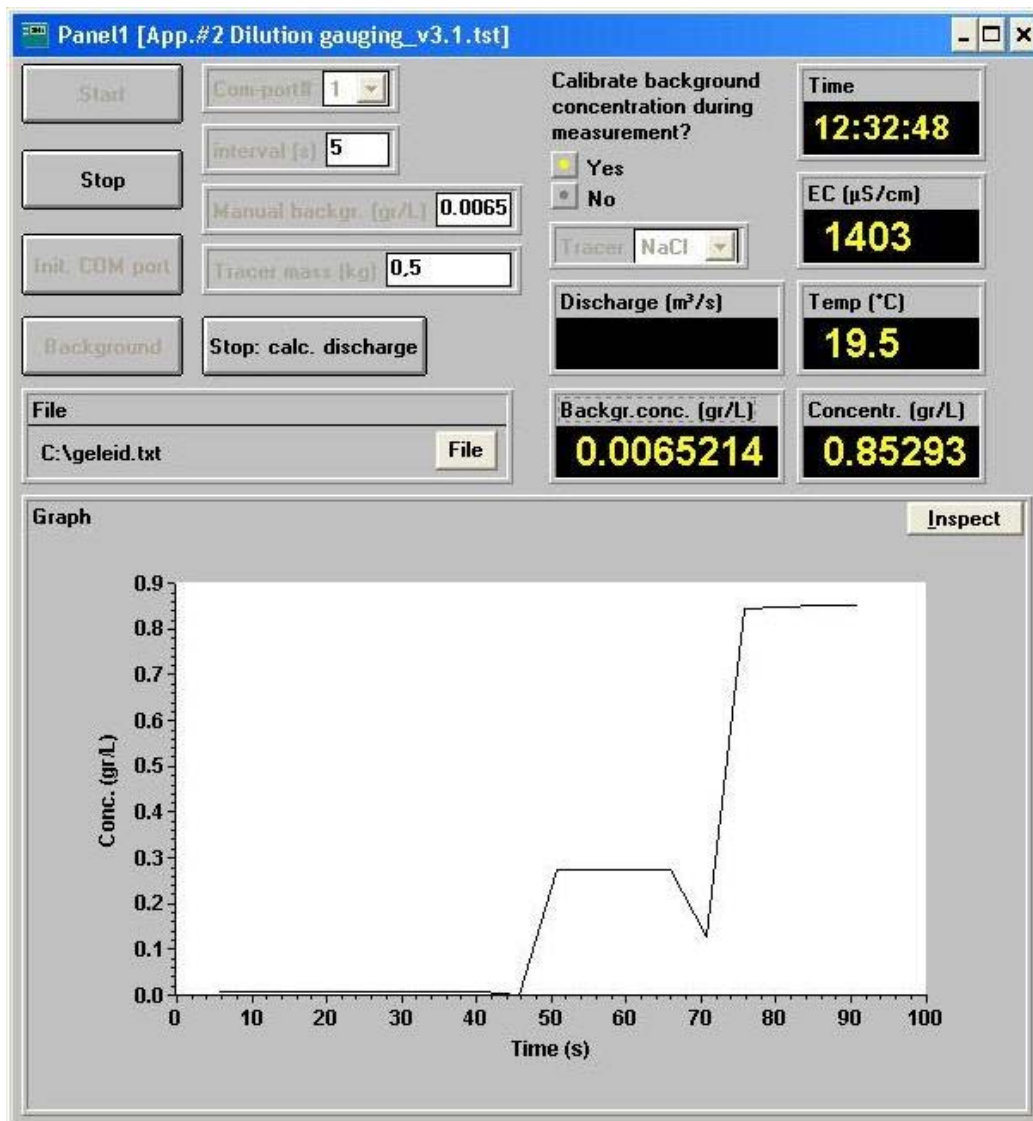
Op basis van de gevonden relaties tussen conductiviteit en concentratie is een programma opgesteld dat de concentratie piek meet met de conductiviteitsmeter en daaruit bij een bekende massa van de tracer het debiet uitrekent. In deze bijlage volgen enkele screenshots van het programma in werking.

In onderstaande figuur is het programma de achtergrondconcentratie aan het kalibreren. De achtergrondconcentratie wordt vastgesteld op basis van een gemiddelde over 10 losse metingen. De screenshot geeft het programma weer nadat twee van deze metingen zijn verricht. Men kan ook de achtergrondconcentratie handmatig invoeren op het moment dat deze reeds bekend is. In het geval van dit screenshot is de optie echter niet gekozen.



Het volgende screenshot toont het programma gedurende de meting van een concentratiepiek. In dit geval is deze piek simpel gesimuleerd door de meetcel in drie oplossingen met verschillende achtergrondconcentratie te plaatsen. Normaal gesproken zou de piek geleidelijker verlopen.

Verder valt te zien dat de achtergrondconcentratie inmiddels berekend is. Alle meetpunten worden weggeschreven naar een file. In dit geval is dat "C:\geleid.txt". Deze meetpunten hebben een onderling interval dat door de gebruiker is ingevoerd. Hier is gekozen voor de standaardinterval van 5 seconden.



Op het moment dat men in de grafiek ziet dat de volledige piek gepasseerd is kan men de metingen stop zetten door op de knop 'Stop: calc. discharge' te drukken. Het programma gaat dan het debiet berekenen. In onderstaand screenshot is dit gebeurt. Het berekende debiet heeft in dit geval geen betekenis omdat er slechts een piek is gesimuleerd. Dit voorbeeld is dan ook puur om de werking van het programma weer te geven. De andere stopknop ('Stop') heeft slechts de functie de metingen voortijdig stop te zetten. Bijvoorbeeld wanneer er fouten zijn gemaakt bij de uitvoering. Er wordt dan geen debiet berekend.

