ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL.

ESCUELA DE INGENIERÍA.

ANALIZADOR ELECTRÓNICO DE NITRATOS.

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TITULO DE INGENIERO EN ELECTRÓNICA Y CONTROL.

MAURICIO IVÁN CASARES ZERNA.
ALVARO FABRICIO PINTO ALBUJA.

DIRECTOR: ALBERTO SÁNCHEZ PhD.

QUITO, NOVIEMBRE 2005

DECLARACIÓN.

Nosotros, Mauricio Iván Casares Zerna y Alvaro Fabricio Pinto Albuja, declaramos bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de nuestra autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que hemos consultado las referencias bibliográficas que se incluye en este documento.

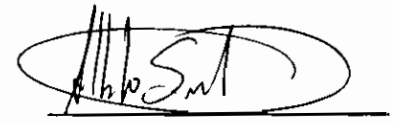
A través de la presente declaración cedemos nuestros derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Mauricio Casares Z.

Alvaro Pinto A.

CERTIFICACIÓN.

Certificó que el presente trabajo fue desarrollado por Mauricio Iván Casares Zerna y Alvaro Fabricio Pinto Albuja, bajo mi supervisión.



Alberto Sánchez PhD.

DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTO.

El único medio cierto para triunfar es rendir más y mejor de lo que se espera de nosotros, es por ello que al hacer inventario de las metas cumplidas, de los conocimientos asimilados y de las competencias desarrolladas, es menester agradecer profundamente a la ESCUELA POLITECNICA NACIONAL y en ella a sus profesores que con verdadera mística laboran día a día, brindando una educación de calidad.

Expreso un sentimiento de especial agradecimiento a mi director de tesis le PhD. Alberto Sánchez, quien con sus exigencias y directrices me hizo comprender que en el camino de la superación y del progreso no existen límites.

Agradezco al MsC. Marco Barragán, por su ayuda para la culminación de este proyecto.

Agradezco con mucha sinceridad a mis amigos, MsC Pablo Rivera y la Ingeniera Silvana Gamboa por sus conocimientos impartidos.

Mi profundo agradecimiento a mí tío y amigo Rolf Shmunck, por la gran ayuda brindada en todos los aspectos durante mi carrera y de igual manera a mis tíos Pedro Casares y Carlos Rojas, por su apoyo, consejos y cariño incondicional durante mis estudios.

De igual manera agradezco a todos mis tíos, primos y de manera especial a los locos de mis hermanos Daniel, Diego y Ludien quienes con sus locuras han llenado de alegría los días mas difíciles.

Mi gratitud también a mis amigos y compañeros, Andrés P, Andrés O, Miguel H, Diego S, Galo T, Danny L, Leonardo S, Ximena T, Mónica U y Alvaro P; que con su amistad y ayuda colaboraron en mi formación profesional y por que no, agradecer a Maryveth M, por todo el cariño que me ha brindado y a mis inseparables amigos Nelson A y Gabriel M.

Por último y mas que a nadie en el mundo agradezco a quienes les dedico esta tesis, mis padres, Janeth y mi difunto papa Isaac, quienes me guiaron por un camino de bien, siempre me brindaron una mano de apoyo y todo su cariño; me enseñaron a levantarme bajo cualquier tropiezo y seguir adelante con fortaleza para cumplir todas mis metas y objetivos. Por todo esto les amo y les agradezco una eternidad.

Mauricio Casares.

AGRADECIMIENTO.

La gratitud es una virtud del corazón, por ello, al culminar este trabajo expreso mi profundo agradecimiento: a la Escuela Politécnica Nacional, institución donde día a día he forjado mi futuro, a todos y cada uno de mis maestros que con dedicación y lealtad me enseñaron lo que exige la ciencia y la tecnología, un especial reconocimiento al Doctor Alberto Sánchez asesor de tesis, sin cuyo invalorable y decisivo aporte no hubiera sido posible alcanzar esta anhelada meta.

Gracias también: a Mauricio, Andrés, Leonardo, Danny y Mónica compañeros fieles de esta dura pero feliz jornada.

A la familia Casares Zerna, por acogerme en su seno, y brindarme un apoyo invaluable en mí paso por la universidad.

Finalmente un inmenso gracias a la persona que constituye el pilar y el ejemplo de mi vida mi madre.

Alvaro Pinto.

CONTENIDO.

RESUMEN.....i

PRESENTACIÓN.....ii

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....1

1.1 CICLO DEL AGUA.....1

1.2 AGUAS RESIDUALES.....3

1.3 CICLO DEL NITRÓGENO.....7

1.4 NITRATOS.....9

1.5 IMPORTANCIA DE LOS NITRATOS.....10

1.6 MÉTODOS DE ELIMINACION DE NITRATOS EN AGUAS RESIDUALES.....13

1.7 RANGOS Y PERIODOS DE MUESTREO DE NITRATOS.....14

CAPÍTULO 2 MEDICIÓN DE NITRATOS.....16

2.1 MÉTODOS DE MEDICIÓN.....16

2.2 MÉTODO DEL ELECTRODO DE NITRATO (ISE).....19

CAPÍTULO 3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ANALIZADOR.....24

3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL HARDWARE.....25

3.2 DISEÑO Y CODIFICACIÓN DEL SOFTWARE.....40

CAPÍTULO 4 PUESTA EN MARCHA Y PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO.....52

4.1 INSTALACIÓN.....52

4.2 PUESTA EN MARCHA.....54

4.3 PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO.....55

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....60

RESUMEN.

El presente proyecto trata del diseño y construcción de un prototipo que permita determinar la concentración de Nitrato – Nitrógeno (NO_3^- - N) para aplicaciones en plantas de tratamiento de aguas.

El método utilizado se basa en un electrodo de ión selectivo (ISE). La toma y transferencia de muestras se la hace en forma automática y directamente de la línea de flujo de la muestra.

El equipo presenta una interfaz amigable para el usuario, y además se puede comunicar con un sistema supervisorio a través del protocolo MODBUS sobre una plataforma RS-485.

El prototipo cuenta con un sistema de almacenamiento de datos, que genera un histórico de las ultimas diez mediciones.

PRESENTACIÓN.

Objetivo.

Construir un prototipo de analizador en línea que permita medir la concentración de Nitrato – Nitrógeno (NO_3^- - N) para aplicaciones en plantas de tratamiento de aguas.

Objetivos Específicos.

- Analizar el ión nitrato de manera permanente o en tiempo real.

- El analizador deberá ser capaz de contabilizar el stock de reactivo y proveer información en línea a un sistema de control supervisor sobre su estado de operación, utilizando el protocolo MODBUS y sobre una plataforma RS485.

- El analizador será capaz de llevar a cabo un autodiagnóstico y calibración.

Alcances.

- Construir un analizador que permita medir la concentración del ión nitrato (NO_3^- - N) para aplicaciones de control de nutrientes en aguas residuales urbanas en tiempo real con un rango de 0.5 mg/l a 50mg/l con una precisión de 0.1 mg/l, enviando la información a un sistema de control supervisorio; para lo cual como ya se dijo antes este deberá enviar la información bajo un empaquetamiento industrial MODBUS serial, bajo una plataforma de niveles de voltaje RS485 fullduplex.

- El analizador debe poseer un sistema de titulación automático que permita elaborar la solución necesaria de tal manera de mejorar el rendimiento y la optimización de los químicos utilizados.

- El analizador deberá guardar en memoria los 10 últimos registros de medición con constancia de tiempo.

- De igual manera el analizador deberá contener opciones de calibración y diagnóstico automáticas

Logros.

Una vez culminado el prototipo presenta las siguientes especificaciones:

Intervalo: ..... 0,05 a 1000 mg/L de NO_3^- - N.
Repetibilidad: ..... ±2.6% de la lectura.
Reproducibilidad: .....±1.8% de la lectura.
Tiempo de Muestreo: ..... Cada 15 minutos.
Intervalo de milivoltios: ..... 1.95 a 2.9V.
Interface al ordenador: ..... interface serial RS485.
Alarmas: ..... Dos alarmas, para calibración y bajo nivel de reactivo
Calibración: ..... Automática bajo la supervisión de un operador

Organización.

Este documento está estructurado de la siguiente manera:

En el primer capítulo se abarca todo lo que se refiere a tipos de contaminación, origen de los nitratos, principales fuentes de producción de nitratos, ventajas y desventajas que estos presentan. Se establece los límites permisibles y las maneras de eliminarlo de las aguas contaminadas. Además se plantea el rango de medición que se usará y el tiempo de muestreo.

El segundo capítulo presenta una breve explicación de los métodos de medición mas utilizados para determinar la concentración de nitratos, se establece el método aplicado en el prototipo junto con sus requerimientos y procedimiento.

El tercer capítulo muestra el diseño del hardware y la codificación del software.

En el cuarto capítulo se pone en consideración, los pasos y requerimientos necesarios para la instalación y puesta en marcha del prototipo, junto con un análisis estadístico que determina el óptimo funcionamiento del equipo.

Y por ultimo en el quinto capítulo se pone en consideración las conclusiones y recomendaciones de los autores.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.

1.1 CICLO DEL AGUA.

Es una realidad irrefutable que la cantidad total de agua que existe en la Tierra, en sus tres fases: sólida, líquida y gaseosa, se ha mantenido constante desde la aparición de la Humanidad. El agua de la Tierra (que constituye la hidrósfera) se distribuye en tres reservorios principales: los océanos, los continentes y la atmósfera, entre los cuales existe una circulación continua - el ciclo del agua o ciclo hidrológico. El movimiento del agua en el ciclo hidrológico es mantenido por la energía radiante del sol y por la fuerza de la gravedad.

El ciclo hidrológico se define como la secuencia de fenómenos por medio de los cuales el agua pasa de la superficie terrestre, en la forma de vapor, a la atmósfera y regresa en sus estados líquido y sólido. La transferencia de agua desde la superficie de la Tierra hacia la atmósfera en forma de vapor de agua, se debe a la evaporación directa, a la transpiración de las plantas y animales y por sublimación.

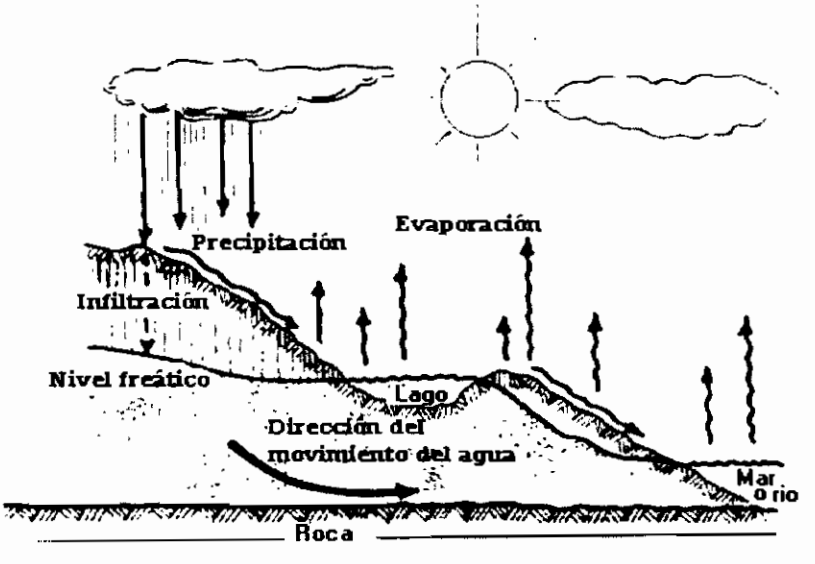


Figura 1.1 Ciclo del Agua

El ciclo hidrológico puede ser visto, en una escala planetaria, como un gigantesco sistema de destilación extendido por todo el Planeta. El calentamiento de las regiones tropicales debido a la radiación solar provoca la evaporación continua del agua de los océanos, la cual es transportada bajo forma de vapor de agua por la circulación general de la atmósfera a otras regiones. Durante la transferencia, parte del vapor de agua se condensa debido al enfriamiento y forma nubes que originan la precipitación. El regreso a las regiones de origen resulta de la acción combinada del escurrimiento proveniente de los ríos y de las corrientes marinas. [1]

Lo descrito anteriormente se produce de manera natural, pero las actividades realizadas por el hombre introducen graves modificaciones en los flujos de agua dentro de un ciclo, contribuyendo a su degradación, cuyas consecuencias son la pérdida de su calidad natural y por tanto la disminución del agua como recurso. A continuación se muestra gráficamente las presiones impuestas por el hombre a la tierra y a los recursos hídricos.

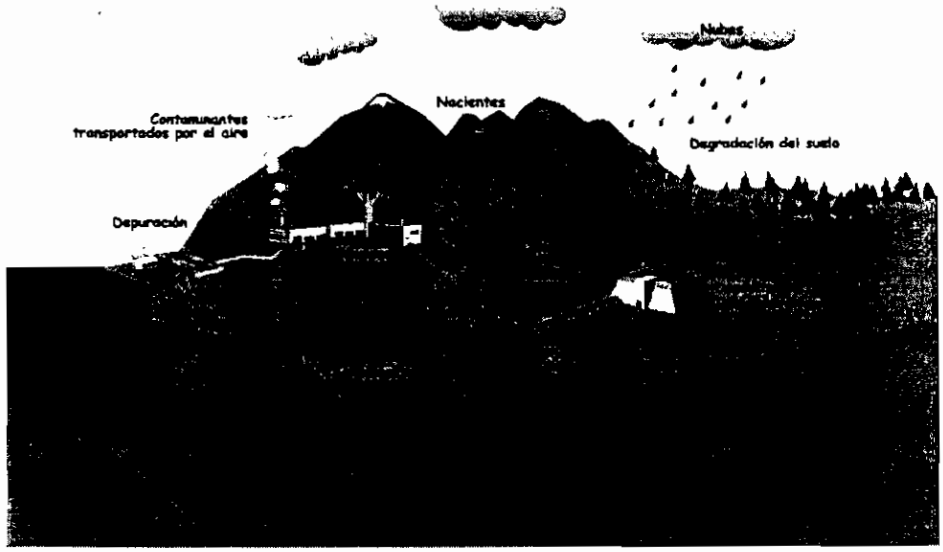


Figura 1.2 Influencia del hombre sobre el ciclo del Agua. [2]

1.2 AGUAS RESIDUALES

Son las aguas usadas que procedentes de viviendas e instalaciones de servicios industriales sanitarios o agrícolas se evacúan por las instalaciones públicas o privadas de saneamiento a los distintos medios receptores, diluidas o no, con cualquier agua subterránea, superficial o pluvial que se le haya incorporado.

En la actualidad los cambios más determinantes observados en la composición del líquido vital son los provocados por el hombre. El desarrollo y la industrialización suponen un mayor uso de agua, una gran generación de residuos muchos de los cuales van a parar al agua y el uso de medios de transporte fluviales y marítimos que, en muchas ocasiones, son causa de contaminación de las aguas.

Los contaminantes que pueden estar presentes en las aguas no procesadas incluyen:

- Contaminantes microbianos, como el virus y la bacteria, que pueden venir de las plantas de tratamiento de aguas negras, sistemas sépticos, operaciones agrícolas de ganado y fauna.

- Contaminantes inorgánicos, tales como sales y metales, que pueden ocurrir naturalmente o ser el resultado de escurrimiento urbano de aguas lluvias, vertidos de aguas negras industriales o domésticas, de la producción de petróleo y gas, minas, o agricultura.

- Plaguicidas y herbicidas los cuales pueden resultar de una variedad de fuentes tales como la agricultura, escurrimiento urbano de aguas lluvias, y usos residenciales.

- Contaminantes químico-orgánicos, incluyendo químicos sintéticos y orgánicos volátiles los cuales son subproductos de procesos industriales y de la producción de petróleos y que también pueden venir de gasolineras, de escurrimiento urbano de agua, y de sistemas sépticos.

- Contaminantes químicos los cuales pueden ocurrir naturalmente o pueden ser el resultado de la producción petrolera, de gas y de actividades mineras. [3]

1.2.1 FUENTES.

Atendiendo al modo en el que la contaminación se produce, se puede distinguir entre contaminación difusa y contaminación puntual:

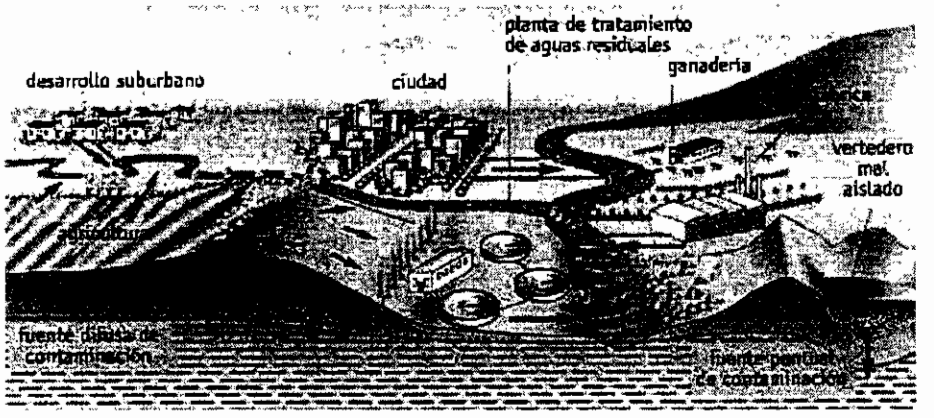


Figura 1.3 Fuentes puntuales y difusas de contaminación de las aguas subterráneas.

1.2.1.1 Puntual.

Es producida por un foco emisor determinado afectando a una zona concreta, lo que permite una mejor difusión del vertido. Su detección y su control son relativamente sencillos. Un ejemplo de contaminación puntual sería el vertido de aguas residuales industriales o domésticas.

1.2.1.2 Difusa.

Su origen no está claramente definido, aparece en zonas amplias en las que coexisten múltiples focos de emisión, lo que dificulta el estudio de los contaminantes y su control individual. Pueden producirse posibles interacciones que agraven el problema. Principalmente correspondería a la contaminación natural.

1.2.2 ORIGEN DE LA CONTAMINACIÓN.

En función del origen del vertido, también existen diferentes tipos de contaminación de aguas:

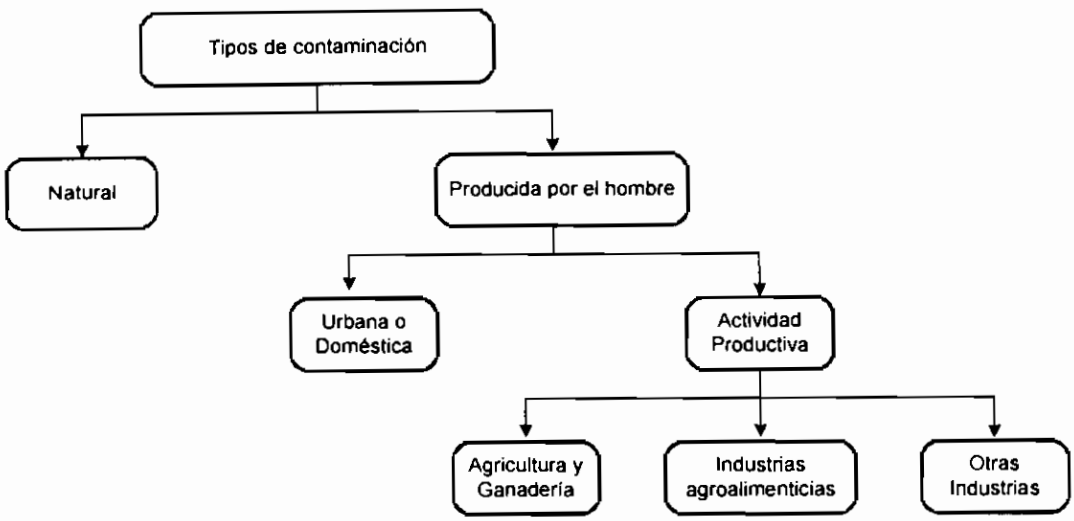


Figura 1.4 Tipos de contaminación.

1.2.2.1 Natural.

La contaminación natural consiste en la presencia de determinadas sustancias en el agua sin que intervenga la acción humana, estas sustancias pueden tener procedencias muy diversas: partículas sólidas y gases atmosféricos arrastrados por las gotas de lluvia y aguas del deshielo; pólenes, esporas, hojas secas y otros residuos vegetales, y excrementos de peces y aves acuáticas. Todos estos residuos naturales sufren una serie de procesos químicos y biológicos que forman parte de la capacidad autodepuradora del agua y en su mayoría son eliminados.

Normalmente estas emisiones escapan al control humano y su importancia se registra a nivel global mayoritariamente.

1.2.2.2 Antropogénico.

Desde el punto de vista regional representan la mayor fuente de contaminación. Cuantitativamente son menores que las naturales pero sus

efectos se multiplican porque sus efluentes se localizan en áreas reducidas, que a su vez son las que mayor cantidad de población tienen, y además, porque sus emisiones son más intensas.

Existe un gran número de fuentes de contaminación de origen antropogénico:

1.2.2.2.1 Urbano o Doméstico.

La contaminación de origen urbano es el resultado del uso del agua en viviendas, actividades comerciales y de servicios, lo que genera aguas residuales, que son devueltas al receptor con contenidos de residuos fecales (con alta carga biológica), desechos de alimentos (grasas, restos, etc.), y en la actualidad con un importante incremento de productos químicos (lejías, detergentes, cosméticos, etc.).

En la actualidad gran parte de las enfermedades principalmente en los países en vías de desarrollo, dada la falta de recursos, se transmiten por la vía hídrica.

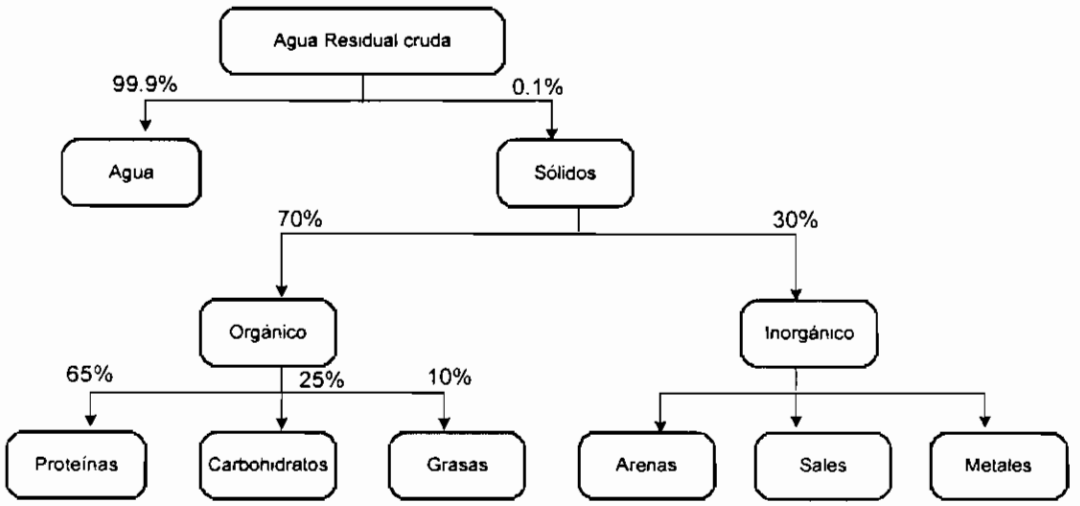


Figura 1.5 Caracterización del agua doméstica.

1.2.2.2.2 Actividad Productiva.

- AGRÍCOLA Y GANADERA.

La contaminación de origen agrícola deriva, principalmente, del uso de plaguicidas, pesticidas, biocidas, fertilizantes y abonos, que son arrastrados por el agua de riego, llevando consigo sales compuestas de nitrógeno, fósforo, azufre y trazas de elementos organoclorados que pueden llegar al suelo por **lixiviado**[1] y contaminar las aguas subterráneas.

Las explotaciones ganaderas producen la contaminación del agua debido a los restos orgánicos que caen al suelo y son vertidos con aguas que se cargan de materia orgánica y que de igual manera pueden también contaminar las aguas subterráneas.

- INDUSTRIAS.

La contaminación de origen industrial es la que produce un mayor impacto por la gran variedad de materiales y fuentes de energía que pueden aportar al agua: materia orgánica, metales pesados, incremento de pH y temperatura, radioactividad, aceites, grasas, etc. Entre las industrias más contaminantes se encuentran las petroquímicas, las agroalimentarias, las energéticas (térmicas, nucleares, hídricas, etc.), papeleras, siderúrgicas, alimenticias, textiles y mineras. [5]

1.3 CICLO DEL NITRÓGENO

El Nitrógeno (N), es el ladrillo que construye la vida, es un componente esencial del ADN, del ARN, y de las proteínas. Todos los organismos requieren nitrógeno para vivir y crecer. A pesar que la mayoría del aire que respiramos es N_2, la mayoría del nitrógeno de la atmósfera no está al alcance para el uso de los organismos. La razón reside en que debido al fuerte enlace triple entre los átomos N en las moléculas de N_2, el nitrógeno es relativamente inerte. En

[1] **Lixiviación**, arrastre del nitrato no aprovechado por debajo de la zona radicular a través de la lluvia o riego, produciendo la contaminación de las aguas subterráneas.

realidad, para que las plantas y los animales puedan usar nitrógeno, el gas N_2 tiene primero que ser convertido a una forma química disponible como el amonio (NH_4^+), el nitrato (NO_3^-), o el nitrógeno orgánico (e.g. urea - $(NH_3)_2CO$). La naturaleza inerte del N_2 significa que el nitrógeno biológico disponible es, a menudo, escaso en los ecosistemas naturales. Esto limita el crecimiento de las plantas y la acumulación de biomasa.

El ciclo del nitrógeno consiste en varios bancos o bolsas de almacenamiento de nitrógeno y de procesos por los cuales las bolsas intercambian nitrógeno (flechas).

Figura 1.6 Ciclo del Nitrógeno (N).

Una vez que el nitrógeno está en forma de amonio, está disponible para ser usado por las plantas o para transformaciones posteriores en nitrato (NO_3^-) a través del proceso llamado nitrificación.

Las bacterias que llevan a cabo esta reacción obtienen energía de sí misma. La nitrificación requiere la presencia del oxígeno por consiguiente, la nitrificación puede suceder solamente en ambientes ricos de oxígeno, como las aguas que circulan o que fluyen y las capas de la superficie de los suelos y sedimentos. El proceso de nitrificación genera importantes transformaciones. Los iones de amonio tienen carga positiva y por consiguiente se pegan a partículas y materias orgánicas del suelo que tienen carga negativa. La carga positiva previene que el nitrógeno de amonio sea barrido (o lixiviado) del suelo por las lluvias. Por otro lado, el ión de nitrato con carga negativa no se mantiene en las

partículas del suelo y puede ser barrido del perfil de suelo. Esto produce una disminución de la fertilidad del suelo y también un enriquecimiento de nitrato en las aguas corrientes de la superficie y del subsuelo. [5]

1.4 NITRATOS.

Los nitratos son sales o ésteres del ácido nítrico HNO_3; los cuales se clasifican en dos grupos orgánicos e inorgánicos.

1.4.1 NITRATOS INORGÁNICOS.

En los nitratos inorgánicos está presente el anión NO_3^-. El nitrógeno en estado de oxidación +V se encuentra en el centro de un triángulo formado por los tres oxígenos. La estructura es estabilizada por efectos mesoméricos.

Los nitratos inorgánicos se forman en la naturaleza por la descomposición de los compuestos nitrogenados como las proteínas, la urea etc.

Los nitratos inorgánicos son aprovechados por las plantas que los convierten de nuevo en compuestos orgánicos nitrogenados como los aminoácidos. Por lo tanto son una parte esencial de los abonos, muchas plantas acumulan los nitratos en sus partes verdes; si estos se aprovecharen como alimentos cocidos existe el peligro que sean reducidos por otros organismos a nitritos que a su vez producen nitrosaminas mismas que son cancerígenas. Por ésto se recomienda por ejemplo no recalentar las espinacas que suelen tener un cierto contenido en nitrato.

1.4.2 NITRATOS ORGÁNICOS.

Los nitratos orgánicos son ésteres del ácido nítrico con alcoholes. El nitrato orgánico más conocido es probablemente la nitroglicerina, formada a partir de una mezcla de glicerina, ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado.

Utilizando la misma mezcla de reactivos menos concentrado sobre la celulosa y tratando el producto generado con cámfor se obtiene el celuloide. El nitrato de amilo ($O_2NO(CH_2)_4CH_3$)) se utiliza en medicina por sus efectos sobre el

sistema cardiovascular. La nitroglicerina demuestra efectos parecidos pero no se suele aplicar por razones obvias. [6]

1.5 IMPORTANCIA DE LOS NITRATOS.

Los nitratos son substancias que todas las plantas necesitan para crecer, además de que son un producto normal del metabolismo humano. Sin embargo, el efecto que puede tener este tipo de contaminantes en la salud humana, ya sean disueltos en el agua o en los alimentos, puede ser realmente nefasto.

1.5.I CARACTERÍSTICAS NOCIVAS.

La máxima preocupación en torno a la contaminación del agua por nitratos está en el efecto que puede tener sobre la salud humana. Si se bebe agua con elevadas concentraciones de nitratos, la acción de determinados microorganismos en el estómago puede transformar los nitratos en nitritos; los mismos que al ser absorbidos por la sangre, convierten a la hemoglobina en methahemoglobina. Esta última posee la propiedad de inhibir el transporte de oxígeno en la sangre.

Sucede que la hemoglobina se encarga del transporte del oxígeno a través de los vasos sanguíneos y capilares, pero la methahemoglobina no es capaz de captar y ceder oxígeno de forma funcional. [7]

Los nitratos en el agua potable en niveles superiores al máximo permitido son un peligro para la salud de los bebés de menos de 6 meses de edad. Los síntomas con los que se manifiesta esta deficiencia incluyen dificultad para respirar y piel de color azuloso. Los niveles elevados de nitratos en el agua también afectan a mujeres embarazadas y personas con ciertas deficiencias enzimáticas. [3]

1.5.2 CARACTERÍSTICAS BENÉFICAS.

Los nitratos se utilizan para tratar el dolor de pecho relacionado con la angina de pecho y para aliviar los síntomas de la insuficiencia cardiaca congestiva (ICC).

Los nitratos son vasodilatadores por tanto ensanchan (dilatan) los vasos sanguíneos, lo cual mejora el flujo sanguíneo y permite un mayor suministro de sangre rica en oxígeno al músculo cardíaco. Los nitratos además relajan las venas, si regresa al corazón una menor cantidad de sangre proveniente de los brazos y las piernas, se reduce el esfuerzo del corazón. [8]

1.5.3 CONCENTRACIÓN ESTANDAR

Los niveles de nitratos presentes en el agua se expresan en ppm o mg/L de N-NO_3^- (Nitrato - Nitrógeno).

A nivel mundial no se ha establecido una pauta de los niveles máximos permitidos de nitratos en el agua.

Según el USEPA y el Departamento de Servicios de Salud de California (DHS), los estándares son los siguientes:

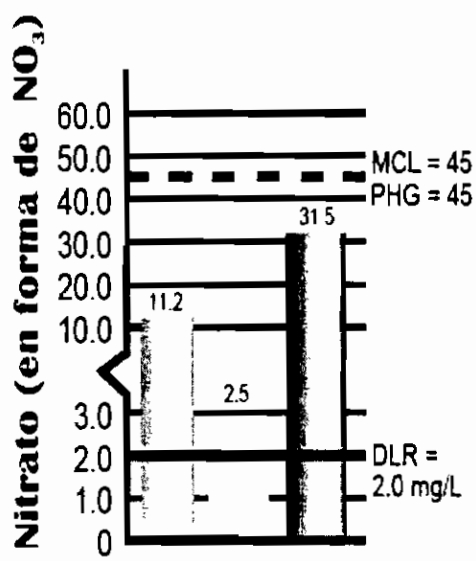


Figura 1.7 Concentración de Nitratos medida en partes por millón (mg/L)

Nivel Máximo de Contaminantes (MLC): El nivel más alto de un contaminante que es permitido en el agua potable.

Meta de Nivel Máximo de Contaminante (MCLG): El nivel de un contaminante en el agua potable bajo el cual se conoce que no hay o se espera que no haya riesgo para la salud.

Meta de Salud Pública (PHG): El nivel de un contaminante en el agua potable bajo el cual se conoce que no hay o se espera que no haya riesgo a la salud. Protection Agency (la agencia federal de protección ambiental)

Nivel de Acción Regulatorio (AL): La concentración de un contaminante que cuando se excede es causa que se ponga en acción el tratamiento u otros requisitos que un sistema de agua deberá seguir.

Se Reporta un Nivel de Detección (DLR): El límite de detección usado para reportar. El nivel mínimo que es designado. [3]

Otras referencias que hemos tomado son:

Tabla 1.1 Concentraciones estándar.

PAIS	Concentración (mg/L)
Unión Europea	50
Uruguay	50
Ecuador	10

Según la norma mexicana las aguas de ríos destinadas al abastecimiento de agua potable deben tener concentraciones inferiores a 100 mg/L, los ríos cuyas aguas vayan destinadas a otros aprovechamientos que puedan resultar perjudiciales para la salud humana deben tener niveles inferiores a 200 mg/L.

1.6 MÉTODOS DE ELIMINACION DE NITRATOS EN AGUAS RESIDUALES.

1.6.1 ELIMINACION POR DESNITRIFICACCION

La eliminación de amonio y nitratos es bastante compleja, es un proceso de tratamiento del agua que necesita conversión tanto aeróbica como anaeróbica para eliminar los contaminantes.

En la fase de conversión aeróbica hay dos especies bacterianas implicadas. Primero, las bacterias *Nitrosomonas* convierten el amoniaco en nitrito. Segundo, las bacterias *Nitrobacter* convierten los nitritos en nitratos. Estos dos procesos juntos son comúnmente conocidos como el proceso de nitrificación.

Después de este proceso, las bacterias anaeróbicas entran a actuar. Estas bacterias convierten los nitratos en nitrógeno gaseoso atmosférico. Este proceso se llama desnitrificación. La desnitrificación es realizada por muchas bacterias anaeróbicas, tales como *Achromobacter*, *Bacillus* y *Pseudomonas*. La primera fase de la desnitrificación es el proceso inverso a la nitrificación, vuelve a transformar el nitrato en nitrito. La segunda fase de la desnitrificación transforma el nitrito en nitrógeno gas. Este gas puede ser liberado a la atmósfera sin causar daños ambientales.

1.6.2 ELIMINACION POR NANOFILTRACION.

La nanofiltración es un proceso relacionado con la presión durante el cual ocurre una separación basada en el tamaño molecular; las membranas producen la separación; la técnica es principalmente aplicada para la eliminación de sustancias orgánicas, tales como iones multivalentes (como son los nitratos) y micro contaminantes. Las membranas de nanofiltración retienen moderadamente las sales univalentes.

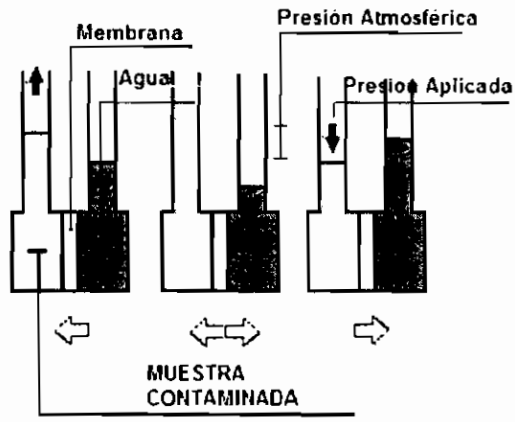


Figura 1.8 Proceso de nanofiltración.

1.6.3 ELIMINACION POR INTERCAMBIADORES IONICOS.

La eliminación de este anión NO_3^- se puede realizar mediante resinas de intercambio aniónico en forma cloruro.

Además de su clásica aplicación en tratamiento de aguas, la tecnología de intercambio iónico se aplica a distintos procesos dentro de la industria, como purificación, catálisis, recuperación de metales valiosos...etc. [9]

1.7 RANGOS Y PERIODOS DE MUESTREO DE NITRATOS.

Luego de haber analizado la composición, funciones y repercusiones en la vida del hombre, animales y plantas, si estos se encuentran en el agua en niveles irregulares; es fundamental determinar como en el proceder a la eliminación de éstos, si se encuentran en mayores proporciones a las aceptadas, para lo cual es necesario un adecuado método de medición de estas substancias.

De acuerdo a estudios realizados en EEUU el rango de variación de nitratos presentes en aguas es de 1 a 93 ppm. [10]

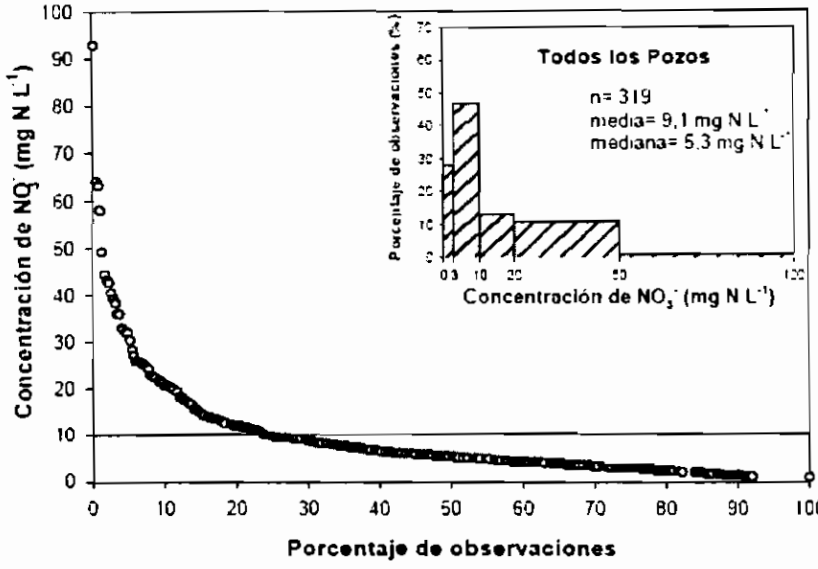


Figura 1.9 Concentración vs % de observaciones

Por lo tanto el rango de medición será de 1 a 100 ppm.

La concentración de nitratos varía muy lentamente en función del tiempo, teniendo los picos más altos en las primeras horas de la mañana, a medio día y a la tarde, está varía aproximadamente en horas, dado esto se ha considerado tomar mediciones cada 15 minutos.

CAPÍTULO 2 MEDICIÓN DE NITRATOS

La determinación de nitratos constituye un proceso difícil, y relativamente complejo debido a la alta probabilidad de interferencias que se pueden presentar y al limitado rango de concentración de las distintas técnicas.

Las técnicas más comunes para determinar aproximadamente la concentración de nitratos de acuerdo a las interferencias son: el método Ultravioleta (UV) y el método por Electrodo; la elección dependerá del rango de concentración y/o la presencia de interferencias. [11]

De acuerdo al rango de concentración se puede escoger entre los siguientes métodos:

Tabla 2.1 Medición de acuerdo a la concentración.

MÉTODOS DE MEDICIÓN	**CONCENTRACIONES (NO_3^- - N mg/L)**
Método de Reducción por Cadmio	Menor 0.1 y de 0.1 → 1.0
Método de Ácido Cromotrópico	0.1 → 5.0
Método de reducción Devarda Alloy	Altas concentraciones

2.1 MÉTODOS DE MEDICIÓN

2.1.1 MEDICIÓN POR ESPECTROFOTOMETRÍA UV

Este método es aplicable a muestras limpias con bajo contenido de materia orgánica, tales como las provenientes de plantas de suministro y/o pozos de agua subterránea. Las mediciones se realizan utilizando un fotómetro a 220 nm, para concentraciones inferiores a 10 mg/l, rango para el cual se cumple la Ley de Beer. [11]

Teniendo en cuenta que tanto la materia orgánica como el ión nitrato absorben energía radiante a una longitud de onda de 220 nm y que la materia orgánica mas no el nitrato, absorbe también a 275 nm, el método analítico realiza las mediciones a estas dos longitudes de onda, con el objeto de corregir las primeras mediciones por la interferencia que halla podido ocasionar la materia orgánica presente en la muestra.

El método es muy bueno para muestras limpias y puede adaptarse bien para muestras con materia orgánica en las que la naturaleza de esta permanece constante. La filtración de las muestras a través de membranas de 0,45 μ antes de realizar las mediciones, ayuda bastante a minimizar las interferencias ocasionadas por la presencia de materia orgánica en las muestras.

2.1.2 MÉTODO DE ACIDO CROMOTRÓPICO.

El método del ácido cromotrópico permite detectar concentraciones de 0.4 a 22 mg/L de nitratos. Para concentraciones mayores se preparan disoluciones hasta obtener el rango de concentración adecuado.

En este método dos moles de nitrato reaccionan con un mol de ácido cromotrópico para formar un producto de reacción de color amarillo que exhibe un máximo de absorbencia a 410 nm. El color máximo se desarrolla en 10 minutos y es estable por 24 horas. Para la medición se usa un espectrofotómetro de paso de luz de 1 cm. [11]

2.1.3 MÉTODO DE REDUCCION DE LA ALEACION DE DEVARDA.

Se recomienda para muestras en las cuales la concentración de nitratos es mayor a 9 mg/l.

En esta técnica, nitritos y nitratos son reducidos a amoníaco bajo condiciones alcalinas en caliente en la presencia del agente reductor, que es la aleación de Davarda. La reducción se lleva a cabo en un aparato de destilación de Kjeldahl. Bajo condiciones alcalinas, en caliente, el amoníaco formado destila y es atrapado en un frasco receptor que contiene ácido bórico. El amoníaco así formado puede determinarse por acidimetría. [11]

2.1.4 MÉTODO DE REDUCCION POR CADMIO.

El nitrato (NO_3^-) siempre se reduce cuantitativamente a nitrito (NO_2^-) en presencia de cadmio (Cd). Este método emplea gránulos de cadmio, disponible comercialmente, tratado con sulfato de cobre ($CuSO_4$) y empacado en columna de vidrio.

El nitrito producido se determina entonces por diazotización de la Sulfanilamida acoplada con dihidrocloruro de N-(1-naftil) etilendiamina para formar un tinte azo compuesto altamente colorido que se mide espectrofotométricamente o colorimétricamente.

Para determinar la presencia de nitritos en la muestra y realizar las correcciones necesarias se puede hacer un análisis sin el paso de reducción.

Este método es aplicable en el intervalo de concentraciones entre 0,01 mg/L de $N\text{-}NO_3^-$ a 1,0 mg/L de $N\text{-}NO_3^-$. El método se recomienda especialmente para niveles de nitrato por debajo de 0,1 mg N/L, donde otros métodos carecen de la sensibilidad adecuada. [11]

2.1.5 MÉTODO DEL ELECTRODO DE NITRATO.

Este método tiene un límite de detección de 9 a 6202 mg/L. Y puede ser utilizado para aguas no contaminadas y para aguas negras.

Una vez descrita de forma general los métodos de medición, se puede apreciar las dificultades que éstos presentan.

Para los requerimientos de medición que presentamos en el capítulo 1, la técnica mas conveniente es el método ISE[2]. [11]

[2] Siglas en inglés de Electrodo de Ion Selectivo (Ion Selective Electrode).

2.2 MÉTODO DEL ELECTRODO DE NITRATO (ISE).

2.2.1 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

El electrodo del ión nitrato es un sensor selectivo que desarrolla un potencial a través de una membrana inerte, delgada y pórosa que mantiene en el sitio un liquido intercambiador de iones inmiscible en agua. El electrodo responde únicamente a nitrato ionizado con una actividad iónica entre 10^{-1} y 10^{-5}M (0.2 a 1400 mg/L de NO_3^- - N).

El límite de detección más bajo se determina por la poca pero finita solubilidad del líquido intercambiador de iones. [11]

2.2.2 INTERFERENCIAS

Los iones de cloruro y bicarbonato interfieren cuando sus relaciones con respecto al nitrato (nitrógeno) son mayores a 10 y 5 mg/L, respectivamente.

Otros iones interferentes, pero que normalmente no se encuentran, en cantidades significantes en agua potable son: NO_2^-, S^{2-}, Br^-, ClO_3^-, I^- y ClO_4^-. Si bien los electrodos funcionan satisfactoriamente en buffers dentro de un rango de pH de 3 a 9, es posible obtener respuestas erróneas cuando el pH no se mantiene constante. Ya que la respuesta del electrodo a la actividad de NO_3^- es mayor que la concentración, la fuerza iónica debería ser constante en todas las muestras y soluciones estándar. Se minimizan estos problemas usando una solución buffer que contenga Ag_2SO_4 para remover S^{2-}, Br^-, Cl^-, I^- y CN^-, acido sulfámico para remover NO_2^-, un buffer con un pH de 3 para eliminar HCO_3^-, mantener constante el pH y la fuerza iónica, y $Al_2(SO_4)_3$ para los ácidos orgánicos.

2.2.3 EQUIPO

Para realizar este proceso de medición de nitratos según la AWWA (American Water Works Asociation) y la WPCF (Water Pollution Control Federation) se necesita lo siguiente: [11]

- Equipo conversor de señal.

- Electrodo de referencia de doble junta.
- Electrodo de Nitrato.
- Mezclador.

2.2.4 REACTIVOS.

2.2.4.1 Agua Libre de Nitratos.

Todos los reactivos deberán ser de grado analítico[3] y las soluciones deberán prepararse con agua destilada, deionizada, libre de metales con una conductancia especifica máxima entre 0,5 a 5 μΩ x cm.

2.2.4.2 Solución Patrón de Nitrato.

Se diluyen 1; 10; 50 y 100 ml de la solución de reserva de nitrato a 100 ml con agua destilada para obtener soluciones patrón de 1; 10; 50 y 100 mg/L de nitrato respectivamente.

2.2.4.3 Solución Stock de Nitratos.

Se disuelven 814.5 mg de nitrato de potasio anhidro (KNO_3) con 1000 ml de agua destilada (1 ml = 0,500 mg NO_3)

2.2.4.4 Solución Buffer.

Se disuelven 6.66g $AL_2(SO_4)_3.18H_2O$[4], 3.12g $Ag_2\ SO_4$, 1.24g H_3BO_3 y 1.94g acido sulfámico (H_2NSO_3H), en aproximadamente 400 ml de agua. Ajuste la solución a un PH 3.0 con la añadidura de 0.10 N de NaOH. Diluido a 1000 ml. [11].

---

[3] Soluciones que poseen alto grado de pureza.
[4] Formación de moléculas de agua por la reacción de los Oxidrilos de la Base con los Hidrógenos del ácido

2.2.5 PROCEDIMIENTO.

2.2.5.1 Preparación de la Curva de Calibración.

Normalmente, no se requieren hacer ajustes de mayor importancia en el instrumento, con el uso de electrodos de nitrato en el rango de concentración de 1.0 a 100 mg NO_3^-N/L.

Se trasfieren 10 mL de solución estándar de 1 mg NO_3^-N/L en un recipiente de 50 mL, se añaden 10 mL de buffer y se mezclan. Se sumergen las puntas de los electrodos y se registra la lectura en voltios después de 1 minuto. Se sacan los electrodos de la solución, se enjugan y se secan. Se repite este procedimiento, para la solución de 50 mg NO_3^-N/L.

Ahora con estos datos se procede a determinar la curva respectiva, basándonos en que éste es un método potenciométrico.

Idealmente, se puede calcular la concentración en función del potencial eléctrico medido. La relación matemática entre estos dos parámetros viene expresada por la ecuación de Nernst: [11]

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{C_{red}}{C_{oxi}} \qquad (2.1)$$

Pero debido a varios efectos incluidos en la determinación potenciométrica, relacionados con el propio funcionamiento del electrodo y a la concentración de electrolitos en la disolución de medida, las constantes teóricas ecuación (E° y 0,059) no se aplican. Es necesario calcularlos experimentalmente mediante un proceso de calibración.

La ecuación de Nernst tiene la forma de la ecuación de una recta:

$$y = a * x + b \qquad (2.2)$$

Generalmente la concentración de las especies diferentes al analito[5] se mantiene constante y se puede introducir dentro de la constante b (intersección ordenada), con lo que queda una ecuación de la forma

$$E = Eo + m \times \ln(a). \qquad (2.3)$$

E = medida de voltage

Eo = Es la intersección de ordenadas de un potencial estándar

m = una constante (slope).

ln(a) =logaritmo natural de la actividad (a) de la medida del ión especifico.

Por lo tanto, la calibración consiste en calcular las constantes Eo y m de esta ecuación (recta de calibración) [12].

2.2.5.2 Medición de las Muestras.

Se trasfieren 10 mL de muestra en un recipiente de 50 mL, se añaden 10 mL de buffer y se mezclan. Se sumergen las puntas de los electrodos y se registra la lectura en voltios después de 1 minuto. Luego se determina la concentración a partir de la curva de calibración.

[5] En química analítica un analito es el componente (elemento, compuesto o ión) de interés analático de una muestra.

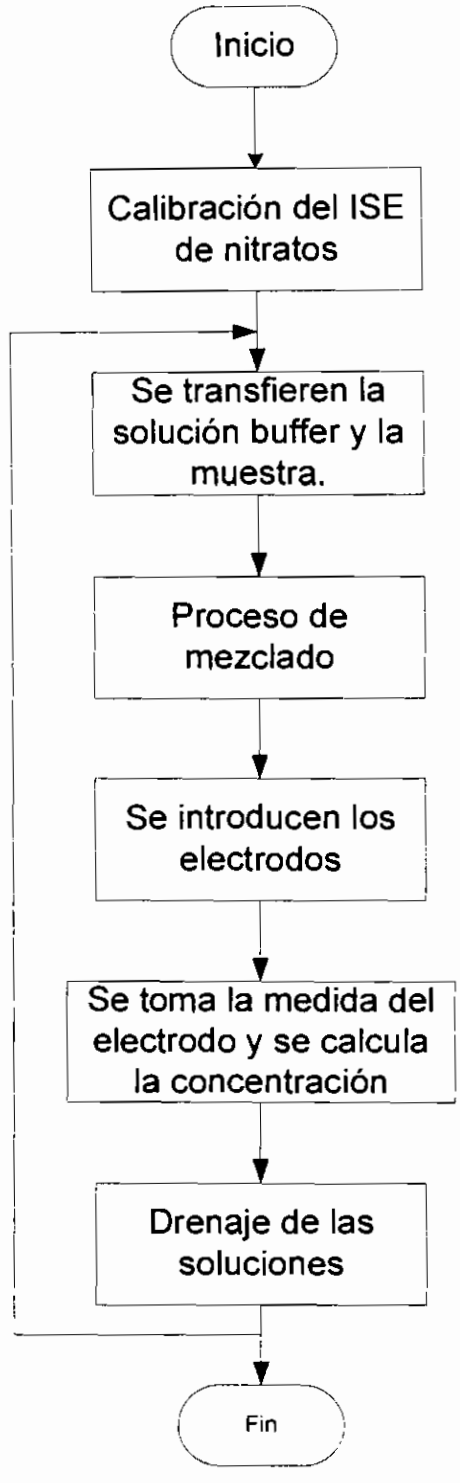


Figura 2.1 Proceso de medición de nitratos usando un ISE

CAPÍTULO 3 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL ANALIZADOR

Luego de haber determinado la necesidad de medir nitratos en el tratamiento de aguas residuales, y establecido el método a utilizarse, se plantea un objetivo claro que es el siguiente:

Construir un prototipo de analizador en línea que permita medir la concentración de nitrato-nitrógeno (NO_3^- - N), para aplicaciones en plantas de tratamiento de agua.

Este prototipo debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- Medición del ión nitrato en aguas residuales urbanas sin sólidos en suspensión en tiempo real
- Las muestras son recolectadas con un periodo de 15 minutos.
- El rango de medición estará entre 0.5 mg/L y 50 mg/L con una precisión de 0.1 mg/L
- El analizador deberá ser capaz de contabilizar el stock de reactivo, y proveer información en línea a un sistema de control supervisorio sobre su estado de operación, utilizando el protocolo MODBUS sobre una interfase RS-485.
- El analizador proveerá de funciones para calibración y auto diagnóstico.

3.1 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL HARDWARE.

3.1.1 DESCRIPCIÓN FUNCIONAL.

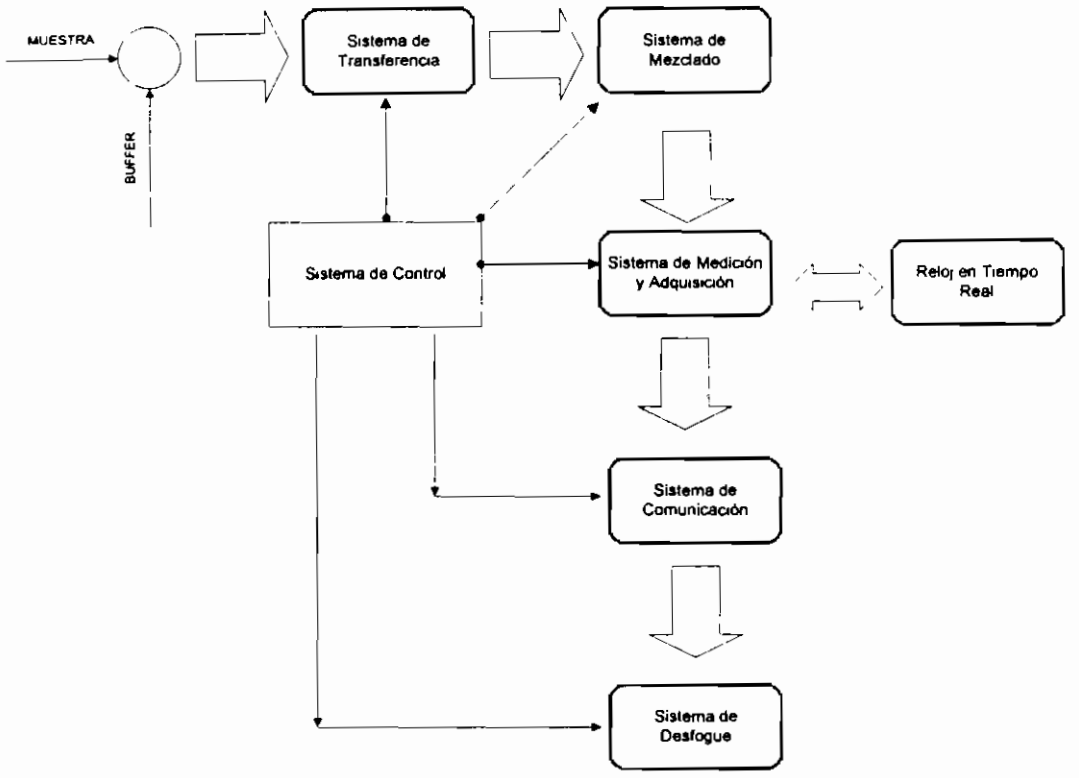


Figura 3.1 Diagrama funcional del Hardware.

3.1.2 SISTEMA DE TRANSFERENCIA

El método de medición seleccionado requiere transferir una cantidad exacta de reactivos, y los requerimientos del prototipo exigen que esta transferencia se la realice en línea.

Para cumplir con estas dos condiciones se seleccionó bombas de rodillo de desplazamiento positivo de la marca OMEGAFLEX de la serie FPU100 ideales para aplicaciones de medida, y que cumplen con las siguientes características:

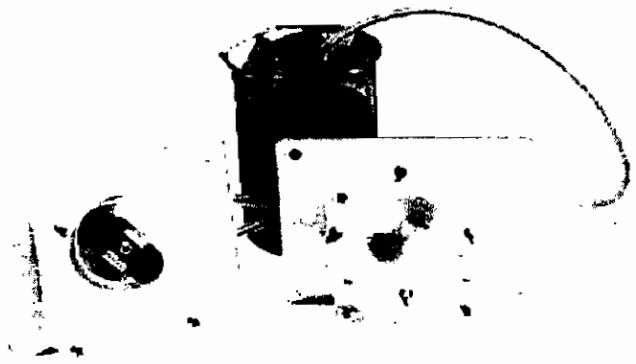


Figura 3.2 Bomba de rodillo.

- Amplia variación de viscosidades.
- Puede ser usada para fluidos o gases sin contaminación.
- Posee auto encebado y genera vació en el momento de apagarse.
- Puede funcionar sin líquido sin que sufra ningún daño.
- Tienen una capacidad de 3mL/min a 987mL/min.
- Soporta una presión de 20 psi continuos y 25 psi intermitentes.
- Están construidas con plásticos de alta durabilidad y metales anticorrosivos.
- Los motores tienen certificación UL, y funcionan perfectamente con un ciclo de trabajo del 100%.

Este tipo de bombas constituye la mejor elección para la aplicación que se va a implementar, ya que posee un fácil sistema de recambio de las mangueras de neopreno lo que permite realizar un mayor número de pruebas sin complicaciones, es flexible, confiable, y tiene un costo razonable. La serie escogida es la FPU114 que tiene una capacidad de 98 mL/min [13]

3.1.2.1 Instrucciones de instalación.

- Requerimientos de Energía:

La fuente de poder es de 120V AC a una frecuencia de 60Hz, todas las conexiones serán hechas de acuerdo al código eléctrico nacional.

- Montaje:

a) Montaje de la bomba en una superficie plana rígida, usando cuatro tornillos #10-32.

b) Verificación de suficiente ventilación Asegúrese a través de la aspas del ventilador

- Ubicación:

La bomba puede ser usada en lugares con humedad, siempre y cuando exista un adecuado sistema de enfriamiento, ya que para un buen funcionamiento la temperatura del ambiente no puede exceder los 25° C.

- Advertencia:

Esta unidad no puede ser usada en lugares al aire libre, ni peligrosos.

3.1.3 SISTEMA DE MEZCLADO.

El sistema de mezclado diseñado está basado en un espiral de refrigeración fabricado con vidrio refractario para minimizar el efecto de tensión superficial de los líquidos, el cual en su parte superior tiene una cavidad, la cual permite la caída de los compuestos por gravedad y una "T" para introducir la muestra y el reactivo.

Las bombas expulsan una cierta cantidad de líquido en cada giro del rodillo lo que favorece el mezclado en el espiral, todo ésto se deposita en un embudo de separación adaptado al final del espiral para albergar los 20 mL necesarios para la reacción, en los costados se encuentran dos aberturas, la mas grande es para introducir el electrodo, la segunda nos servirá en el proceso de calibración para transferir las soluciones estándar.

3.1.4 SISTEMA DE DESFOGUE.

Al ser el dispositivo de almacenamiento un embudo de vidrio refractario, se utiliza una de las bombas de rodillo ya mencionadas, que resultaron ideales para esta aplicación ya que al estar apagadas generan vacío, esto hace que se mantenga el nivel esperado de líquido y no se produzca contaminación con la anterior muestra, pues el embudo esta calculado para que los 20 mL de mezcla cubran los electrodos de referencia del electrodo de ión selectivo.

3.1.5 SISTEMA DE CONTROL.

El sistema de control está dividido en dos secciones, la parte de control propiamente dicha, cuya tarea la realizará un microcontrolador, ya la parte de potencia para controlar las bombas.

3.1.5.1 Microcontrolador.

Las señales de entrada y salida que realizan el control deben ser procesadas y manipuladas por una microcomputadora, en este caso, un microcontrolador que realiza las acciones de control pertinentes para el reconocimiento de las variables. Es recomendable el uso de los microcontroladores de Atmel, ya que tienen un bajo costo en comparación a otros dispositivos de características similares, y debido a que son de arquitectura RISC, su lenguaje de programación es bastante sencillo y ejecución de sus instrucciones se realizan en un ciclo de reloj. El microcontrolador ATMega16, por ejemplo, es un microcontrolador de 8 bits de baja potencia que cuenta con 32 registros de 8 bits, un oscilador interno programable, interrupciones externas e internas para la atención de eventos, 5 modos de descanso del dispositivo, temporizadores y contadores de 8 y 16 bits, 4 canales de PWM, 8 canales para el ADC con una resolución de 10 bits y dos canales de entrada diferencial con una ganancia de 1x, 10x y 200x, una interface serial de dos cables, una interface serial SPI, un comparador analógico y una terminal universal de transmisión y recepción síncrona-asíncrona (USART), y una velocidad de operación entre 1 y 16MHz. De acuerdo a estas características, se aprovechan la terminal USART, los canales PWM y el ADC del microcontrolador, para efectuar la comunicación serial dentro de una red, y enviar a través de ella la medición realizada para su

registro, monitoreo y representación gráfica en la pantalla de una computadora central, donde se podrá observar a detalle la evolución del sistema en su totalidad y en un periodo de tiempo. Posee 512 bytes de memoria EEPROM, las cuales se pueden utilizar para almacenar datos de mediciones anteriores.

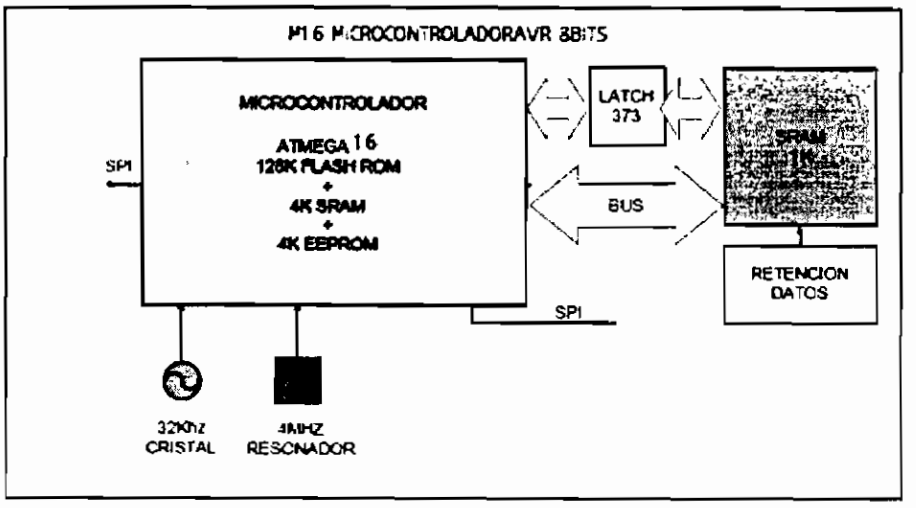


Figura 3.3 Estructura interna del Microcontrolador.

Es el dispositivo ideal para desarrollar cualquier clase de equipo de medición. Si sumamos a las ventajas técnicas que ofrecen los microcontroladores de Atmel, la flexibilidad de poder cambiarlos por los de tecnología más reciente y de la misma familia, entonces éso hace más confiable su utilidad.

Además se debe incluir de un LCD, un teclado sencillo y multifuncional que permita acceder los requerimientos del usuario. Es conveniente usar un LCD de al menos 4 líneas, para presentar todos los datos concernientes a la medición. Para el aprovechamiento de los puertos de entrada/salida de los microcontroladores, éstos deben ser configurados para controlar el LCD con un bus de datos de 4 bits, ésto permitirá aprovechar al máximo los puertos de estos dispositivos de control.

3.1.5.2 Actuadores de Potencia.

El encendido de las bombas se realizará por medio del microcontrolador a través de 3 relés de estado sólido, los cuales a su vez se conectan al microcontrolador por medio de 3 transistores NPN respectivamente.

Para los pulsos de encendido de las bombas, se utilizará el pórtico C, escogiendo los siguientes pines:

Portc.2 para la bomba de transferencia de Muestra.

Portc.3 para la bomba de transferencia de Buffer.

Portc.4 para la bomba de desfogue.

Una vez determinado los pines para la activación de las bombas y conociendo que la máxima corriente que puede entregar el microcontrolador no es muy alta, se considero necesario extraer la corriente de la fuente de alimentación, para lo cual se utiliza 3 transistores NPN ya mencionados antes, con sus resistencias necesarias para el adecuado funcionamiento.

Los relés utilizados requieren de una red externa para disparar la corriente almacenada en la bobina y serán colocados como se indica en la figura 3.8

3.1.6 SISTEMA DE MEDICIÓN Y ADQUISICIÓN.

Como ya quedó determinado en el capítulo anterior para realizar la medición necesitamos un electrodo de ión selectivo de nitratos. Se seleccionó un electrodo de la marca Vernier, el cual puede ser usado para medir cualitativamente concentraciones específicas de un ión en muestras de agua limpias o procedentes de plantas de tratamiento.

Principales características del electrodo:

- Incluye el gel que va en medio de los dos electrodos eliminando la necesidad de recargarlo como sucede en otros modelos.
- Para la calibración se lo hace de acuerdo a la ecuación de Nerst.
- Una desventaja que presenta es que tiene poco tiempo de vida útil aproximadamente 6 meses

- Funcionamiento del electrodo:

Cuando la membrana del electrodo entra en contacto con la solución que contiene el ión nitrato, se genera un voltaje que depende del nivel del ión en la solución expuesto a través de la membrana. Este voltaje está en relación a una referencia interna de Ag/AgCl.

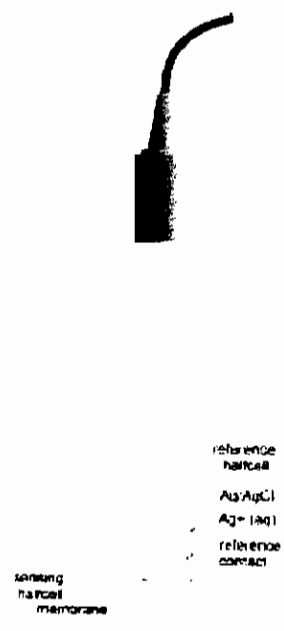


Figura 3.4 Estructura del Sensor

Tabla 3.1 Datos técnicos del electrodo

Rango de voltaje	1.36 V(100 ppm) 1.66 V (1 ppm)

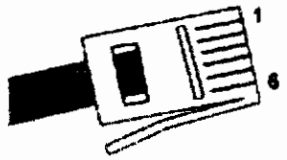
Rango (mg/L)	0.1 a 1400 (7×10^{-6} M a 1 M)
Resolución con 12 bits	0.7% de lectura
Rango de pH	2.5 a 11
Iones interferentes	ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, CN^-, BF_4^-

Resistencia del electrodo: 1 a 4 MΩ

Rango de temperatura: de 0 a 50° C

Mínima inmersión : 1 pulgada

Longitud del electrodo: 155 mm; diámetro del cuerpo: 12 mm; diámetro de la cabeza: 16 mm; longitud del cable: 100 cm

Conexiones	 Conección: BT (British Telecom) plug	pin 1: V_{out} pin 2: ground pin 3: I^2C data pin 4: I^2C clock pin 5: supply voltage (+5 V) pin 6: n.c.

Este dispositivo entrega la información de tres maneras:

- Voltaje diferencial de -10 a 10 V

- El dato con una resolución de 10 bits vía I2C.

- Voltaje con referencia a tierra de 0 a 5 V.

Esto favorece a la adquisición del dato, para lo cual se seleccionó un voltaje referencial de 0 a 5 V, ya que el microcontrolador posee un conversor A/D de 10 bits de resolución y fácil manejo, El Atmega16 presenta dos opciones, se puede utilizar tanto 5V (AVcc) y una referencia interna 2.56v. Se consideró apropiado seleccionar una referencia externa de 5V lo cual ayudará a registrar los valores en todo el rango que presenta el electrodo.

3.1.7 SISTEMA DE COMUNICACIÓN.

El sistema de comunicación se desarrolló sobre una interface de comunicación RS-485 Fullduplex, para ésto se utiliza convertidores de voltaje TTL a un voltaje diferencial utilizado en RS-485 y viceversa.

El integrado utilizado para realizar la conversión es un DS75176, el cual ofrece dicha conversión de niveles de voltaje, pero con el inconveniente de que este integrado posee solo comunicación del tipo Half duplex, que es un tipo de comunicación que no ayuda a cumplir el propósito de implementar el protocolo industrial MODBUS, para lo cual se realiza un arreglo de estos integrados para lograr enviar y recibir los datos en comunicación RS485 FullDuplex.

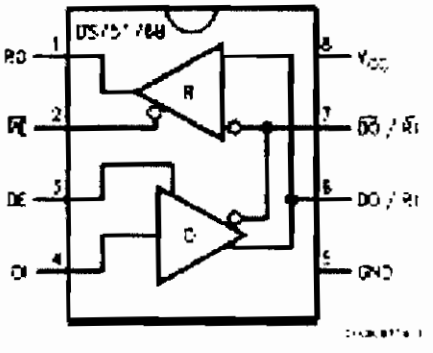


Figura 3.5 Distribución de Pines del DS75176b

Las tablas de verdad y conexiones básicas de este integrado se explican a continuación y una vez entendida la lógica del chip, pasar a realizar cualquier diseño.

Para la recepción de datos se tiene:

Tabla 3.2 DS75176b recepción

Inputs			Outputs
RE	DE	RI-RI	RO
0	0	> +0.2V	1
0	0	< −0.2V	0
0	0	Inputs Open**	1
1	0	X	Z

Para la transmisión de datos se tiene:

Tabla 3.3 DS75176b Transmisión

Entradas			Línea	Salidas	
RE	DE	DI	Condition	DO	DO
X	1	1	No Fault	0	1
X	1	0	No Fault	1	0
X	0	X	X	Z	Z
X	1	X	Fault	Z	Z

En el diseño de este arreglo ya están preestablecidos los valores de las resistencias utilizadas para un óptimo funcionamiento, junto con un zener de 17v entre las líneas de comunicación diferencial A-B como medida de protección.

En la siguiente figura se indica las conexiones necesarias para establecer la comunicación FullDuplex.

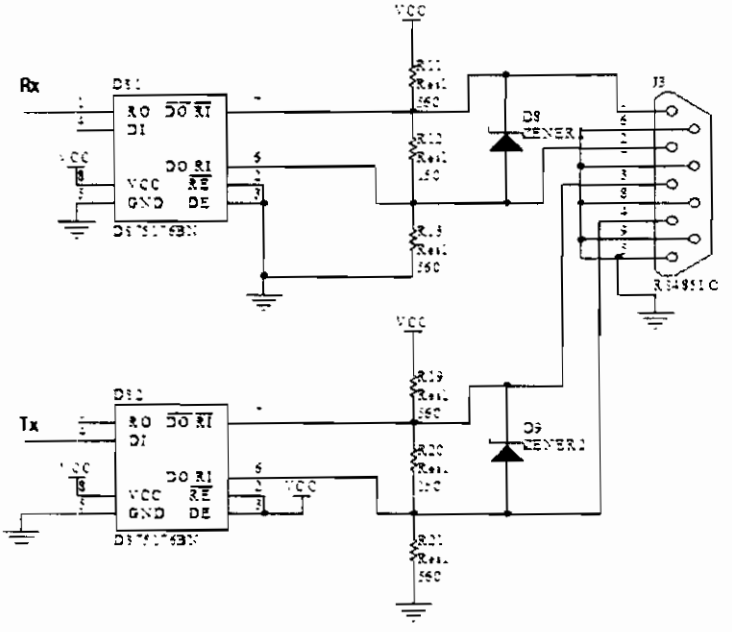


Figura 3.6 Configuración para comunicación Fullduplex en plataforma RS485

Como se muestra en las tablas de verdad uno de los integrados será configurado como transmisor y el otro como receptor.

Este arreglo de integrados van incluidos en la placa de control. Para la comunicación con la computadora se debe diseñar un circuito adicional en el cual irán incluidos los siguientes elementos:

- Una fuente aislada de 5 voltios

- Un arreglo de integrados Ds75176 para comunicación Fullduplex
- Un MAX232, el cual cambiará de niveles de voltaje de RS485 a RS232 necesario para ingresar al puerto serial del computador.

3.1.8 RELOJ EN TIEMPO REAL.

Los datos que se obtienen en la adquisición deben ir acompañados de una fecha exacta en la cual se realizó la medición, razón por la cual se incorporó un reloj en tiempo real DS1307, que tiene las siguientes características:

- Reloj en tiempo real cuenta segundos, minutos y horas indica el día de la semana, el día del mes, el mes y el año con una compensación valida hasta el 2100.
- Cuenta con una memoria RAM no volátil de 56 byte.
- Una interface serial a 2 cables.
- Señal de salida programable.
- Detección automática de falta de energía.
- Consume menos de 50 nA con la batería de respaldo y corriendo el oscilador.

Para establecer una interfaz entre el microcontrolador y el DS1307 se hace a través de I2C, que es una interfaz de comunicación bidireccional de dos cables. Fue inventada por Philips y el nombre se encuentra protegido. Esta es la razón por la cual otros fabricantes utilizan otro nombre para el mismo protocolo. Atmel lo llama "two wire interface" (TWI) o "interfaz de dos cables" y ya lo tiene incorporado en su sistema.

El bus I2C siempre tiene un dispositivo maestro y uno o varios dispositivos esclavos. El maestro es el dispositivo que inicia la comunicación y controla el reloj. Los dos cables de este bus se llaman SDA (línea de datos) y SCL (línea de reloj); cada uno de los dispositivos del bus deben recibir energía en forma independiente (lo mismo que sucede con la comunicación tradicional RS232). Las dos líneas del bus se encuentran normalmente conectadas por medio de resistencias pull-up. Un dispositivo simplemente extrae una línea a GND cuando quiere transmitir un 0 o lo deja en "Alto" cuando envía un 1.

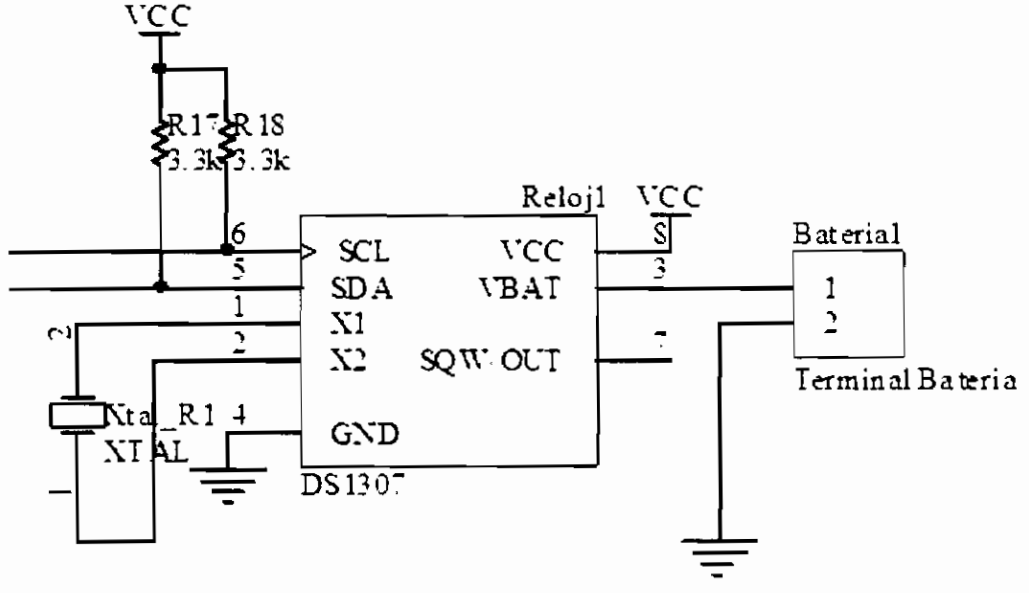


Figura 3.7 Esquema de conexión DS1307

3.1.9 Esquemáticos.

A continuación se presenta los esquemáticos generales del diseño de las placas.

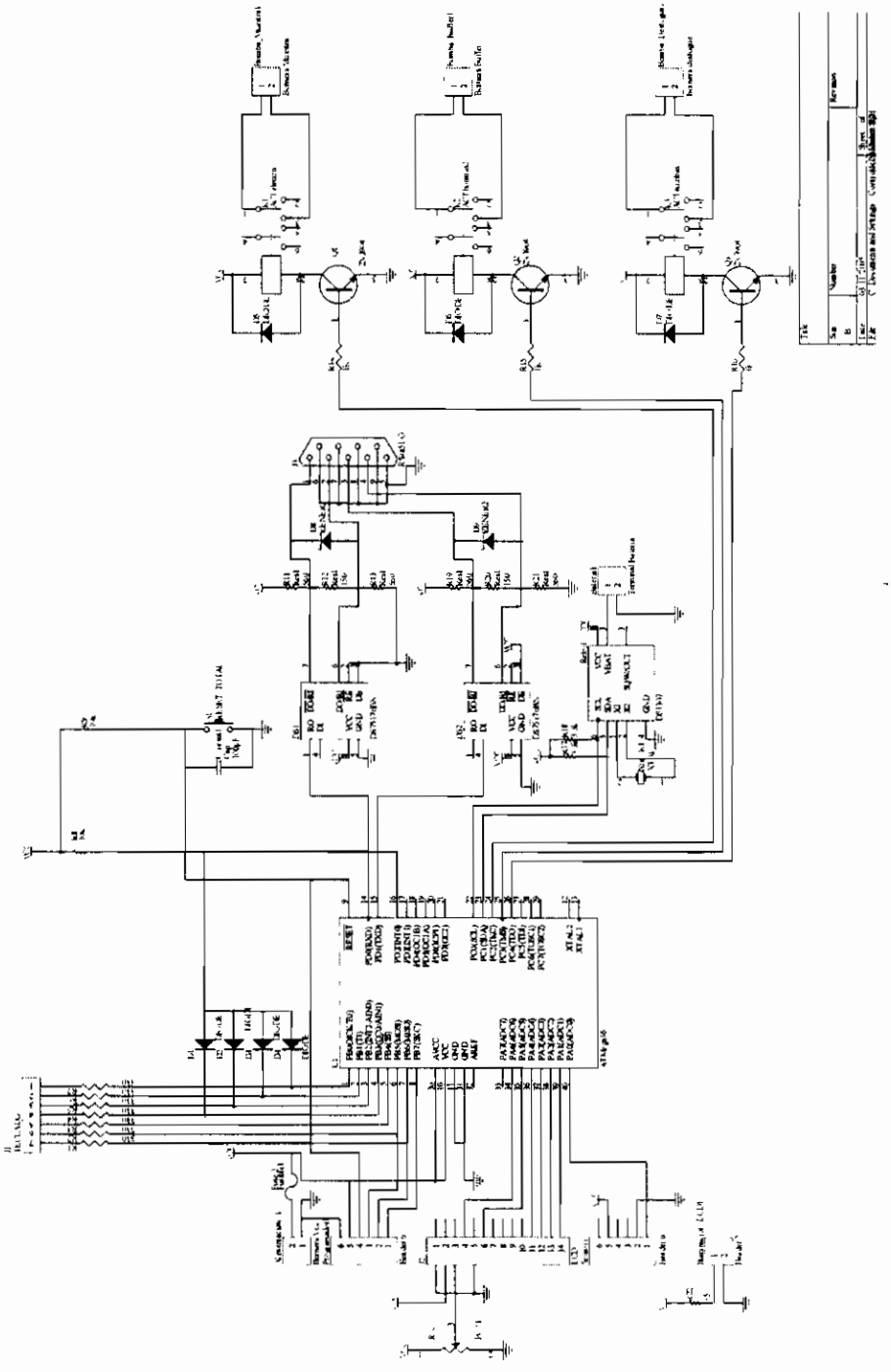


Figura 3.8 Esquemático de la Tarjeta de Control.

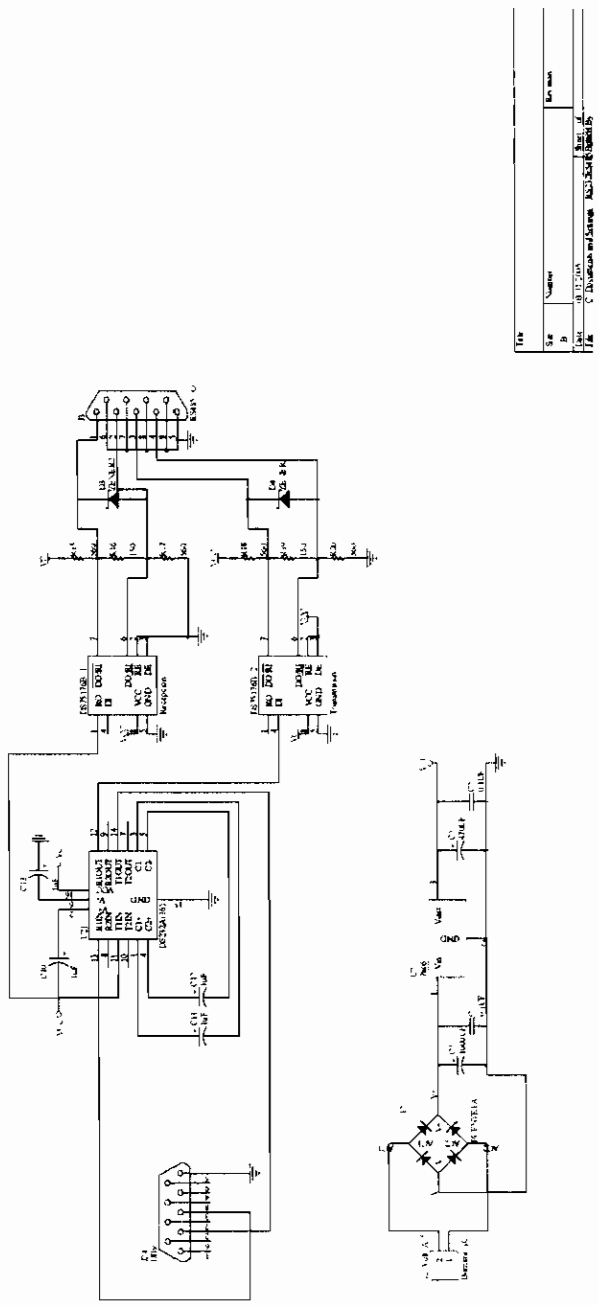


Figura 3.9 Esquemático de la tarjeta de Comunicación.

3.2 DISEÑO Y CODIFICACIÓN DEL SOFTWARE.

Para controlar el prototipo se ha utilizado dos tipos de software: BASCOM AVR, el cual permite codificar el programa para el microcontrolador y LabVIEW con el cual se realiza el programa para supervisar el módulo. A continuación se describen los aspectos básicos de cada uno de éstos.

3.2.1 BASCOM AVR.

Para programar cómoda y rápidamente el microcontrolador Atmega16, se emplea Bascom-Avr de MCS Electronics ya que dispone de una potente interface, simulador, una ayuda impecable, numerosos ejemplos, librerías, está optimizado para esta familia de integrados y además puede usar Basic entrelazado con ensamblador.

La carga de programas se puede realizar desde un PC, a través del puerto paralelo, usando el bus SPI con el AVR-ISP in system programing de Atmel, y el software diseñado por Atmel. Este programador es adecuado para desarrollo de programas los cuales necesiten numerosas pruebas para su depuración, todos los detalles en torno al programador se encuentran en las ayudas de BASCOM.

3.2.2 LABVIEW.

LabVIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) es un lenguaje de programación gráfica, de características sobresalientes debido a su flexibilidad, facilidad de uso y constante evolución, creado por la empresa National Instruments.[14]

En la actualidad LabVIEW, tiene una orientación hacia la instrumentación, el control y el procesamiento de señales. La potencia y bajos precios de las PCs de la actualidad, unida a LabVIEW, resulta una herramienta ideal para los estudiantes y profesionales de las ciencias y la ingeniería.

La versión utilizada es la 7.1 debido a que esta versión posee herramientas de comunicación más avanzadas que facilitan la implementación del protocolo MODBUS.

3.2.3 CODIFICACIÓN MICROCONTROLADOR.

Este programa debe cumplir con los requerimientos del método de medición y con los parámetros mencionados en los objetivos, de acuerdo a esto el diagrama funcional que resume las tareas del microcontrolador es el siguiente:

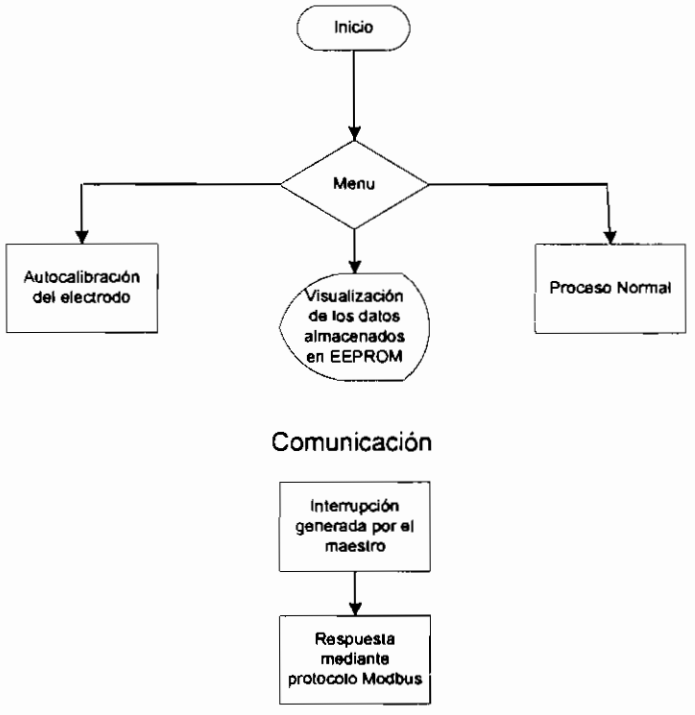


Figura 3.10 Diagrama funcional del programa.

El programa principal está estructurado con un menú el cual permite escoger entre tres opciones, las cuales conducen a un proceso determinado, sin interrumpirse entre cada uno de ellos.

3.2.3.1 Modo Normal.

Permite realizar la medición de acuerdo a las condiciones establecidas en el proceso de medición, para cada uno de los pasos se ha establecido su respectiva subrutina, el diagrama muestra como se ha dividido a las subrutinas y su secuencia.

Figura 3.11 Diagrama de flujo del proceso normal.

- Temporización para bombas de transferencia.

  Para realizar esta subrutina se utiliza un timer de 8 bits, con el cual se establece el tiempo que las bombas deben permanecer encendidas para que depositen los 10mL necesarios para la reacción. Por las condiciones de las instalaciones los tiempos de cada una de las bombas son diferentes , es por ésto que se realizan diversas comparaciones dentro de la interrupción que genera el timer para de este modo ahorrar recursos y utilizar un solo timer.

- Periodo de estabilización.

  Se debe esperar 1 minuto luego de transferidos la muestra y el buffer, para lo cual se utiliza un timer de 16 bits, configurado con su mayor pre-escalador, y en cuya interrupción se han realizado diferentes comparaciones, para usarlo en diferentes procesos.

- Adquisición de datos a través del A/D.

  Se configura la adquisición en 10 bits de resolución, con pre-escalamiento automático, y con referencia externa. La interrupción encargada de la adquisición se genera luego de 1 minuto de transferidos los compuestos, la cual se lo hace utilizando el timer1, para luego leer el dato del canal 0(Porta.0) destinado para la conversión, y su posterior almacenamiento en una variable.

- Registro del tiempo de medición.

  Para obtener el tiempo en el cual se realizó la medición se tiene que leer los registros del reloj en tiempo real, para lo cual se utiliza el protocolo I2C. La hoja de datos de Atmega16 (ver anexos) ya cuenta con una descripción muy detallada que comienza en la página 170 del manual de instrucciones. A continuación se realiza una breve descripción. Después de este resumen, se podrá comprender la descripción en la hoja de datos.

En el bus I2C siempre se tiene un dispositivo maestro y uno o varios dispositivos esclavo. El maestro es el dispositivo que inicia la comunicación y controla el reloj.

El maestro inicia una comunicación enviando un patrón llamado "start condition" ("condición de inicio") y luego se dirige al dispositivo con el que quiere comunicarse. Cada dispositivo del bus tiene una dirección 7 bits única. Luego de esto, el maestro envía un bit que indica si quiere leer o escribir datos. El esclavo ahora reconocerá que ha comprendido al maestro enviando un bit de reconocimiento, entonces se tiene 9 bits de datos (7 bits dirigidos + bit de lectura + bit de reconocimiento):

Inicio	7-bit Dirección	bit de orden de lectura datos	espera por ack	.... Los datos vienes aquí

Luego de esta etapa del proceso se está listo para recibir o transmitir datos. Los datos son siempre un múltiplo de 8 bits (1 byte) y deben ser reconocidos por un bit de reconocimiento.

Cuando la comunicación ha finalizado, el maestro debe transmitir una "stop condition" ("condición de finalización"). De acuerdo a esto, el maestro debe saber cuántos datos llegarán cuando lea datos de un esclavo.

No obstante, esto no es un problema dado que se puede transmitir esta información dentro del protocolo del usuario. Se usa, por ejemplo, el byte cero al final de una cadena para indicar que no hay más datos.

Una de las mayores ventajas de este protocolo es que no se necesita una señal de reloj precisa y síncrona. El protocolo aún funciona cuando hay una débil señal del reloj.

Exactamente esta propiedad es la que hace posible implementar el protocolo I2C en una aplicación de espacio de un usuario sin necesidad de un controlador del núcleo o hardware especial (como un UART).

- Cálculo de la concentración.

  Como se analizó en el capítulo 2, el electrodo de ión selectivo responde en su funcionamiento a la ecuación de Nerst [12] con niveles de voltaje entre 0 y 5 voltios.

  Es por esto que el primer paso para determinar la concentración es transformar el registro en el cual está almacenada la variable en un rango de 0 a 1023 en una variable como se indicó anteriormente, las operaciones a realizar tienen la complicación que se las debe realizar en punto flotante para no perder precisión ya que una pequeña variación influye mucho en la concentración de nitratos.

  Una vez obtenida la variable se procede a operar con ésta, de acuerdo a la ecuación ya mencionada, teniendo en cuenta que todas las operaciones serán ejecutadas y almacenadas en punto flotante para luego ser indicadas junto con el tiempo en un LDC.

- Almacenamiento de la información en memoria EEPROM.

  Como ya se dijo antes, el módulo guardará los diez últimos registros para mantener un histórico del proceso. Esta información se almacena en memoria EEPROM.

  En el punto anterior ya se mencionó que se realizaron los cálculos obteniendo la concentración, junto con los registros de tiempo, luego de esto se procede a guardar los datos en la memoria EEPROM interna del microcontrolador; para lo cual ya se ha preestablecido los espacios de memoria donde serán almacenado los datos. Estos espacios se los distribuye por medio de etiquetas enumeradas de tal forma que el microcontrolador y el sistema de control supervisor tengan conocimiento de la dirección de inicio de cada tabla para comenzar a recuperar los datos guardados.

  Cada tabla de memoria albergará 1 registro completo del proceso el cual contendrá los bytes correspondientes al tiempo (Año, mes, semana, día,

hora, minutos) y los correspondientes a la concentración (mg/l de Nitrato-Nitrógeno).

Etiqueta1 correspondiente al primer registro completo

Datos :	Bytes correspondientes al tiempo	Bytes correspondientes a la concentración

Etiqueta2 correspondiente al segundo registro completo

Datos :	Bytes correspondientes al tiempo	Bytes correspondientes a la concentración

Así sucesivamente se almacenan los 10 registros en memoria EEPROM. Una vez completados los diez registros, automáticamente el microcontrolador procederá a la actualización de los mismos en cada nueva medición realizada, formando así un ciclo repetitivo.

- Temporización para bomba de drenaje.

  Para la temporización de la bomba de drenaje se utilizará un timer de 16 bits (Timer 1) y debido a la optimización de recursos, se utilizó el mismo timer para contar los 15 minutos, luego de los cuales se realiza nuevamente cada proceso. Inicia el drenaje 30 segundos antes de la próxima medición, se procede así ya que el sensor es mejor que se encuentre el mayor tiempo posible humedecido, para prolongar su tiempo de vida.

3.2.3.2 Auto calibración del electrodo.

El proceso de calibración es muy similar al modo normal, es por ello que se utilizó subrutinas de igual estructura al proceso normal. A diferencia del proceso normal, en este proceso se requiere de la ayuda del operador el cual debe transferir los 10 mL de soluciones estándar, para que el prototipo tome las mediciones y pueda ajustar la curva.

La secuencia y las subrutinas usadas se muestran a continuación:

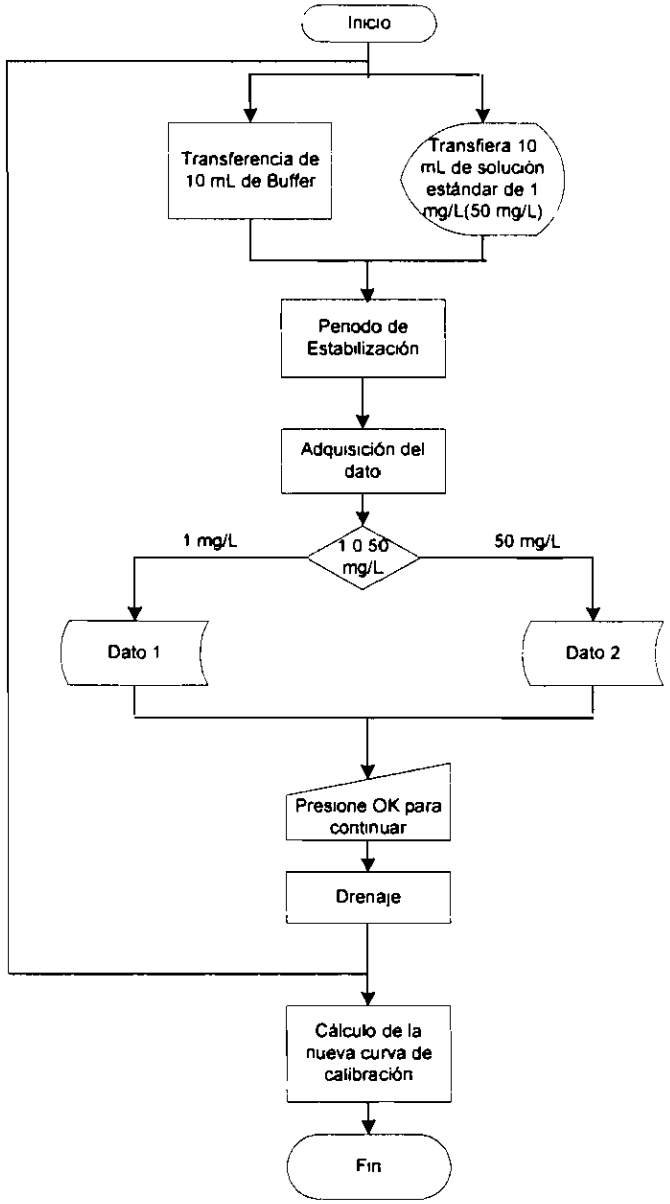


Figura 3.12 Diagrama de Flujo proceso de auto calibración.

- Transferencia.

  La transferencia de buffer se la realiza con la interrupción que genera el timer0 al igual que en el proceso normal, al mismo instante se genera

un mensaje en el cual indica al operador cual es la solución estándar que debe introducir en el embudo de separación.

- Estabilización.

  La misma subrutina que se usa en el proceso normal.

- Adquisición del dato.

  El dato se almacena en un registro designado para cada una de las soluciones, para luego emplearlo en los cálculos respectivos.

  Antes de culminar los cálculos de ajuste de curva de calibración, no se permite realizar ninguna otra operación ni cambiarse de proceso ya que la calibración se debe realizar con la mayor exactitud y sin ninguna interferencia.

  Cuando cada uno de los dos procesos se ha culminado, se presenta un mensaje el cual permite culminar y/o prepararse para el siguiente paso.

- Cálculo de la nueva curva de calibración.

  Una vez culminado la adquisición de los dos datos necesarios para elaborar la curva se procede a efectuar dos pasos básicos: el primero consiste en cambiar los datos a su equivalente en voltaje, para lo cual se usa la subrutina pertinente ya mencionada anteriormente, y se guarda en dos variables en punto flotante, el segundo paso consiste, en que con los datos convertidos se realizan los cálculos de la pendiente los cuales se guardarán en sus respectivas variables, para de esta forma poderlas utilizar en el cálculo de la concentración.

3.2.3.3 Visualización de los datos almacenados en EEPROM.

Este sistema está inicialmente basado como seguridad o respaldo de información, de tal manera que el operador pueda acceder a los diez últimos

registros de la concentración de nitratos. De esta manera siempre se podrá llevar un histórico detallado ante cualquier problema que se presente en la comunicación con algún sistema supervisor; como fue mencionado, los registros de información contendrán datos de tiempo y de la concentración en mg/l o ppm del ión nitrato analizado.

Los registros se podrán observar por tiempos, los cuales serán prudentes para que el operador pueda obtener la información solicitada. Una vez presionada la opción de visualización de los datos, estos comenzarán a mostrarse periódicamente.

3.2.3.4 Comunicación.

Para la comunicación con un sistema supervisor se lo hizo usando el protocolo MODBUS.

- Protocolo MODBUS.

  MODBUS es un protocolo de transmisión desarrollado por la Gould Modicon [16] (ahora AEG Schneider Automation) para sistemas de control y supervisión de procesos (SCADA) con control centralizado. Utilizando este protocolo, una Estación Maestra (MTU) puede comunicarse con una o varias Estaciones Remotas (RTU) con la finalidad de obtener datos de campo para la supervisión y control de un proceso. El protocolo MODBUS es muy utilizado en la industria en una gran variedad de sistemas SCADA.

  En MODBUS los datos pueden intercambiarse en dos modos de transmisión: en Modo RTU y en Modo ASCII. El Modo RTU, algunas veces denominado MODBUS-B (por MODBUS Binario), es el tipo más común y es el que describiremos a continuación. En el modo de transmisión ASCII los mensajes generalmente son de duración casi del doble que en el modo de transmisión RTU.

Características (Modo RTU):

- Control por Conteo de Caracteres

- Transmisión FDX/HDX asincrónica
- Carácter Básico NRZ de ocho dígitos de información (transmitidos como dos caracteres hexadecimales de cuatro dígitos), un dígito de arranque, un dígito de paridad y un dígito de pare; si no hay paridad, se toman dos dígitos de pare
- Un Maestro puede controlar hasta 247 Remotas
- Operación en Modo de Respuesta Normal (NRM)
- Topología en Estrella
- Interfaces de Capa Física: RS-232D, RS-422A, RS-485, o lazo de 4-20 mA
- Velocidades de Transmisión: 1200 a 19200 bps
- Medios de Transmisión: cable par trenzado, cable coaxial, radio

Funciones

Todas las funciones soportadas por el Protocolo MODBUS se identifican mediante un código. Algunas de estas funciones son:

- Comandos de control para lectura de posición y reposición de una bobina o de un grupo de bobinas
- Comandos de control para lectura de entradas y salidas digitales (discretas)
- Comandos de control para lectura y reposición de registros
- Otras funciones para test, diagnóstico, polling, condiciones de excepción, etc.

El protocolo MODBUS posee dos formatos para el intercambio Maestro/Esclavo: uno es el formato general de trama y el otro es el formato

para "respuestas excepcionales". Se dice que una respuesta es excepcional cuando el dispositivo esclavo responde que el mensaje recibido es ilegal, es decir, que es un error no atribuible al medio de transmisión. [15]

CAPÍTULO 4 PUESTA EN MARCHA Y PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO.

4.1 INSTALACIÓN.

La instalación del módulo, es un proceso minucioso y cargado de detalles, a continuación se presentan las consideraciones más importantes para asegurar el correcto funcionamiento del equipo.

4.1.1 ACCESORIOS.

- 5 x juegos de mangueras.
- 3 x abrazaderas.
- 3 x adaptadores de ¼ de pulgada.
- 1 x botella de reactivo.
- 1 x Envase protector de la membrana del Electrodo.

4.1.2 DESCRIPCIÓN.

El equipo medidor consiste de una caja de metal acondicionada especialmente; en su parte anterior se encuentran: el mezclador, el sensor, los rodillos de las bombas, la botella de reactivo y el panel de control. En su parte posterior se encuentran todas las conexiones eléctricas, la fuente de alimentación y la tarjeta de control.

Los tubos de muestreo y drenaje pasan por cuellos a mano derecha de la caja, la toma de la fuente se encuentra a mano izquierda igual que la interface de comunicación, tal como se indica en la siguiente figura.

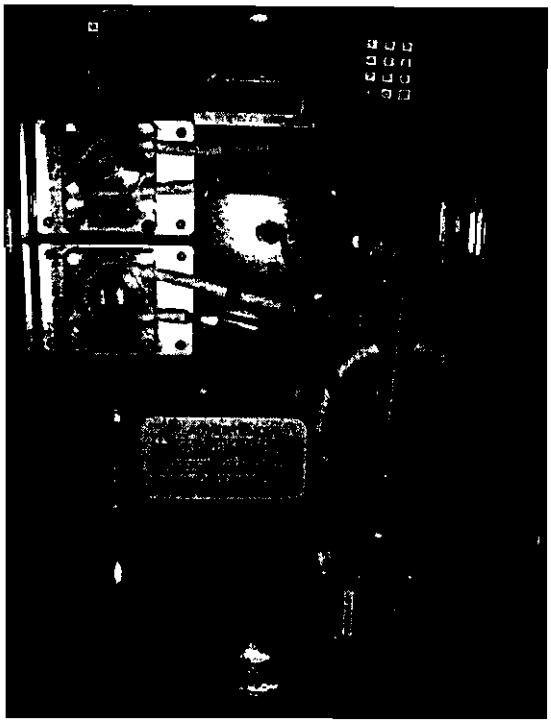


Figura 4.1 Analizador Electrónico de Nitratos

Figura 4.2 Cableado del Analizador Electrónico de Nitratos.

4.1.3 CONEXIONES DE MUESTREO.

Se usa un adaptador de manguera de ¼ de pulgada para la entrada y una conexión de manguera para la salida al desagüe. Se recomienda que los tubos sean de un material inerte, p.e. caucho silicónico o CPV. El tubo de entrada debe incorporar una válvula de cierre en el extremo de entrada, y el tubo de salida debe ser corto, evacuando a la atmósfera lo antes posible. Es esencial que todas las tuberías de muestra al monitor sigan siendo lo más cortas posible para reducir los efectos sobre la muestra debido a la presencia de algas que pueden acumularse.

4.1.4 CONEXIONES ELÉCTRICAS.

Las conexiones eléctricas externas se realizan en la Caja de Bornes del Usuario, con excepción de la interface RS485 que va conectada a la red. La tarjeta de control esta diseñada con su propia protección, pero también se debe colocar un dispositivo de protección externa, se recomienda un fusible de 3 A o un disyuntor en miniatura (m.c.b).

Antes de realizar cualquier conexión, asegúrese de que la fuente de alimentación y el circuito de control estén desconectados.

La tierra (masa) de la fuente de alimentación debe estar conectada para garantizar la seguridad de las personas que manipulan el equipo y la reducción de los efectos de interferencia por radiofrecuencia.

4.2 PUESTA EN MARCHA.

Para poder determinar el correcto funcionamiento de cada uno de los elementos utilizados, fue de gran ayuda usar las subrutinas diseñadas para cada proceso.

Además es necesario cumplir con los siguientes pasos:

- Asegurarse de que todas las conexiones externas, tanto eléctricas como de las tuberías, se hayan realizado correctamente.

- Llene el recipiente con la solución buffer.

- Coloque el electrodo de acuerdo con las instrucciones
- Conecte la fuente de alimentación y encienda el equipo.
- Verifique que haya un suministro de muestra adecuado a la unidad.
- Asegurarse de que las bombas peristálticas giren y verifique que la muestra y los reactivos ingresen en el módulo.
- Opere el monitor durante unos 30 minutos como mínimo para permitir que se bombeen las soluciones al sistema y que se purgue el aire de las tuberías.
- Verifique que no haya pérdidas alrededor de las conexiones de los tubos y rectifique las conexiones si fuera necesario.
- Si el equipo no presenta buena estabilidad, es decir, lectura de ±20%, realice una calibración.

4.3 PRUEBAS DE FUNCIONAMIENTO.

Para poder establecer el correcto funcionamiento del módulo, es necesario acudir a parámetros estadísticos que establezcan la veracidad y confiabilidad de las medidas obtenidas con el equipo.

4.3.1 DATOS.

Los datos adquiridos son los correspondientes a las mediciones del módulo, obtenidos con diferentes operadores y bajo dos procesos de calibración diferentes.

Tabla 4.1 Datos recolectados del Módulo.

Concentración Estándar. mg/L	Concentración Medida mg/L		Rango Reproducibilidad
	Operador A	Operador B.	
1	1,37	1,41	0,04
	1,40	1,37	0,03
	1,34	1,41	0,07
	1,37	1,34	0,03
	1,41	1,41	0,00
10	12,62	13,64	1,02
	13,30	12,62	0,68
	12,95	13,30	0,35
	13,30	12,95	0,35
	12,95	12,30	0,65
50	47,17	48,40	1,24
	48,40	47,17	1,24
	49,67	49,67	0,00
	47,17	49,67	2,51
	47,17	47,17	0,00

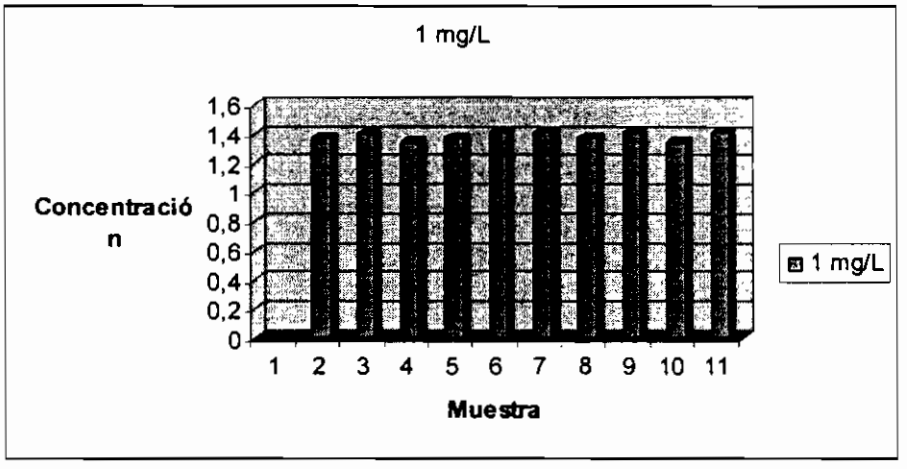


Figura 4.3 Concentración vs Muestra.

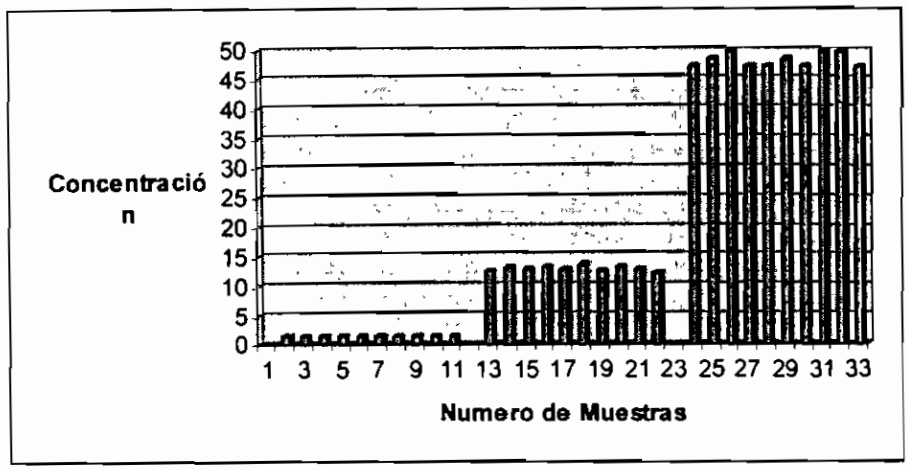


Figura 4.4 Concentración vs Número de muestras para diferentes valores de concentración.

Tabla 4.2 Datos estadísticos de los valores Obtenidos.

Concentración Estándar. mg/L	Media Aritmética	Desviación Estándar Experimental	Precisión
1	1,383	0,029	0,018
10	12,993	0,404	0,250
50	48,165	1,151	0,713

4.3.2 INTERPRETACIÓN.

Los valores obtenidos luego de aplicar los correspondientes conceptos y análisis estadísticos, son muy alentadores, como se observa en las tablas 4.1 y 4.2, para la solución estándar de 50 mg/L la precisión es de 48,16 ± 0,71 mg/L, siendo esta la que mayor error presenta de las tres muestras medidas.

Los equipos industriales de medición son valorados de acuerdo a dos parámetros esénciales en éste tipo de aplicaciones, que son presentados en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 Especificaciones del Analizador Electrónico de Nitratos

Repetibilidad	**2,62 %**
Reproducibilidad	**1,88 %**

Repetibilidad: especifica la habilidad del instrumento para entregar la misma lectura en aplicaciones repetidas del mismo valor de la variable medida

Reproducibilidad: Se refiere a la capacidad del instrumento de mantener una misma lectura cuando el valor de la especie sensada está a valor constante. También se utiliza este término para describir la capacidad de entregar el mismo valor medio y desviación estándar al medir repetidamente un mismo valor.

Estos datos muestran la eficiente respuesta del equipo, ya que al compararlo con equipos comerciales similares, los parámetros mencionados incluso superan a los comerciales.

4.3.3 ERROR DE NO LINEALIDAD.

Los instrumentos ideales son lineales. De hecho, la mayoría de los sistemas instrumentales comerciales tienen respuesta lineal. Puede ocurrir, sin embargo, que la respuesta no sea estrictamente lineal y, por ende, que ocurra un error por no linealidad de la respuesta del instrumento.

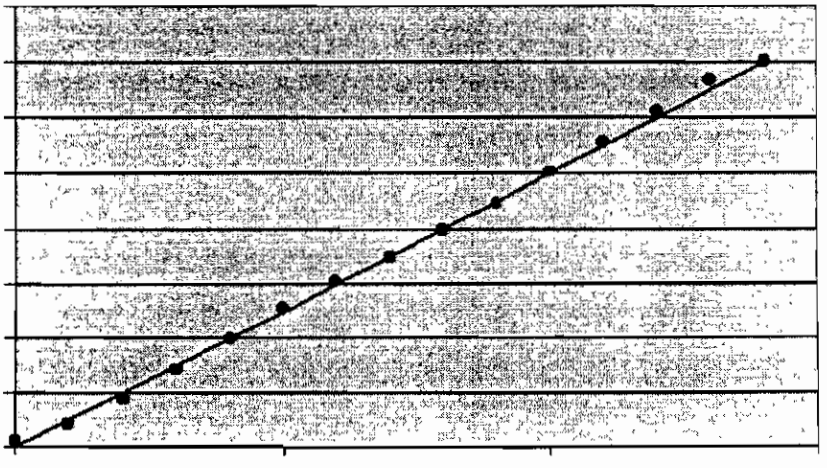


Figura 4.5 Lectura de nitrato vs nitrato real

Un caso típico que conviene tener en cuenta es el de los electrodos de ión selectivo de nitratos. Como es sabido, la escala de nitratos resulta lineal pues el potencial de Nernst generado corresponde al logaritmo negativo de la concentración. A pesar de la sólida definición que sustenta la linealidad del medidor y de la electrónica utilizada para la amplificación, los sistemas (electrodo más medidor) sufren de no linealidades y, en realidad, la relación entre el nitrato de la solución y el nitrato medido es más bien como indican los puntos (círculos) que como la línea sólida (hipotética respuesta lineal) de la figura 4.5. [17]

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 CONCLUSIONES

El ión nitrato es una especie química cuya presencia es cada vez más frecuente en las aguas superficiales y subterráneas. Las causas y consecuencias de la contaminación de acuíferos por la presencia de este ión, es un hecho en creciente estudio desde hace varios años.

A menos que se tomen medidas radicales para limitar la magnitud y velocidad del aporte de nitratos a la masa acuosa del planeta, los problemas que hasta ahora han sido locales o regionales, podrían alcanzar dimensiones continentales o hasta globales, con una contaminación general de las aguas dulces y marinas.

La determinación de nitratos en aguas es difícil dado los procedimientos complejos con los que se cuentan, la gran posibilidad de encontrar sustancias interferentes y los rangos de concentración limitados que presentan las diferentes técnicas.

La elección del método para obtener la concentración de nitratos en agua, se la puede realizar principalmente por los niveles de concentración aproximados del ión mencionado. Por esta razón se puede concluir que el método óptimo de medición del NO_3^- - N en rangos medianos – altos (5 a 100 mg/L) es el método potenciométrico por ISE. Para concentraciones inferiores o mayores a este rango, se pueden utilizar métodos como la Medición Ultravioleta o Método de Reducción de la aleación de DEVARDA, respectivamente.

Para la determinación de ión nitrato en aguas subterráneas, el método espectrofotométrico ultravioleta selectivo presenta como características principales la baja demanda de tiempo y reactivos necesarios y su fácil ejecución. Comparativamente, esta es una ventaja frente al método de la reducción con hidracina. Si bien ambos métodos proporcionan valores para las concentraciones medias de este ión que difieren significativamente, se caracterizan por ser igualmente precisos.

Del método de medición aplicado se a puede determinar que para que se efectúe una medición dentro de la tolerancia aceptable, las sustancias a mezclar ya sean estas la muestra (Agua contaminada con presencia de nitratos) y el buffer (Solución de varios químicos), deben ser suministradas en igual proporción, o en el peor de los casos el volumen de buffer transferido deberá ser mayor en una pequeña proporción, pero nunca el volumen de la muestra debe ser mayor; caso contrario la medición dará errónea, debido principalmente a las interferencias producidas por otros iones.

El ISE escogido para la aplicación, es un electrodo especial permeable exclusivamente para el ión nitrato. Para asegurar que no exista ninguna interferencia y mejorar la precisión del equipo se aplica la solución Buffer la cual cumplen la función de neutralizar químicamente cualquier presencia de otro ión que pueda contaminar la membrana del electrodo.

Se puede concluir que las bombas utilizadas debido a la alternancia entre la compresión y el aflojamiento del elemento tubular genera una depresión y por consiguiente una aspiración continúa del fluido y un flujo constante durante la impulsión.

Se puede determinar que para que exista una medición dentro de la tolerancia aceptable, el ISE debe ser introducido como mínimo una pulgada (2.5 cm), de tal manera que el electrodo de referencia este en contacto con la solución. Esta longitud mencionada corresponde a un volumen de 20 ml; con lo que se obtiene una óptima respuesta de parte del ISE.

El sistema de mezclado está construido de vidrio refractario para minimizar el efecto de tensión superficial de los líquidos, con lo que se puede apreciar que el sistema brinda la máxima optimización de químicos a utilizar.

Se puede concluir que al interconectar el sistema de mezclado con el sistema de desfogue no se produzca datos erróneos debido a que la bomba utilizada para el desfogue, al estar apagadas generan vacío, esto hace que se mantenga el nivel esperado de líquido y no se produce contaminación con la anterior muestra.

Se concluye que la comunicación fullduplex se produce en cuatro hilos, 1 canal (2 hilos) para comunicación y 1 canal (2 hilos) para recepción, pero los 2 canales son separados, de tal manera de no necesitar un control que discrimine entre enviar y recibir.

Se puede determinar que el microcontrolador a pesar ser un elemento que no soporta la comunicación fullduplex, debido a que procesa una sola línea de código a la vez; El integrado puede trabajar a este nivel de comunicación (4 hilos sin control) debido a la alta velocidad de procesamiento de datos.

Se determinó que el integrado DS75176BN, es un integrado que de fábrica consume una cantidad de corriente relativamente alta al momento de convertir los niveles voltajes TTL a RS485, es por esto que la temperatura de funcionamiento es considerablemente alta, para lo cual el integrado posee protección interna contra este nivel de corriente.

Concluimos de que el integrado DS75176BN a pesar de ser un integrado que soporta comunicación halfduplex, con un arreglo de estos integrados podemos conseguir la comunicación fullduplex formando 2 canales independientes para la transmisión y la recepción, respectivamente.

El protocolo MODBUS serial posee 2 sistemas de entramajes con diferentes comprobaciones de errores de datos y de tiempos (ASCII y RTU). Por lo cual se concluye que el sistema RTU utilizado es de mayor velocidad para enviar y recibir datos, a diferencia del sistema ASCII que posee menos velocidad pero con mayor confiabilidad en recibir los datos sin errores.

5.2 RECOMENDACIONES

Se recomienda usar bombas de rodillo debido a la posibilidad de funcionamiento en seco. La línea de estanqueidad no produce el efecto "molienda".

La bomba puede ser usada en lugares con humedad, siempre y cuando exista un adecuado sistema de enfriamiento, ya que para un buen funcionamiento la temperatura del ambiente no puede exceder los 25° C.

Se recomienda utilizar mangueras de neopreno lo que nos permite realizar un mayor número de pruebas sin complicaciones, es flexible, confiable y tiene un costo razonable. Las cuales no producen ningún tipo de contaminación a la mezcla.

Es necesario que el sistema de mezclado utilizado por este proceso sea de vidrio refractario de tal manera de que no exista la producción de burbujas de aire que produzcan datos erróneos.

Para realizar el control del modulo se recomienda usar un microprocesador de la familia ATMEL, con una interfaz de programación Basic (BASCOM AVR), de tal manera de obtener una serie de potentes herramientas que ayudaran a realizar el control. A más de las ventajas técnicas que ofrecen los microcontroladores de Atmel, la flexibilidad de poder cambiarlos por los de tecnología más reciente y de la misma familia hace más confiable su utilidad.

Para la adquisición del dato se recomienda utilizar un ISE que tenga acondicionamiento de señal interna, ya que no necesitan ajuste del rango de medición; a parte que este tipo de sensores incluyen comunicación I2C con resolución en 12 bits.

Se recomienda para la comunicación RS485, colocar un diodo zener a las entrada de cada canal, de tal manera de proteger los integrados de un sobre voltaje.

Es preciso realizar la codificación del programa por medio de subrutinas de tal manera de poder probar por separado cada uno de los elementos a utilizarse.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] URL: http://www.jmarcano.com/nociones/ciclo1.html, martes, 23 de agosto de 2005, "Descripción del Ciclo del agua".

[2] URL: http://www.unesco.org/science/waterday2000/images/Ciclo1.jpg&imgrefurl, martes, 23 de agosto de 2005, "Imágenes de Ciclo del Agua afectado por el Hombre".

[3] URL: http://www.ci.san-bernardino.ca.us/pdf/Water/2000-City%20of%20SB%20Spanish%20rX.pdf, 17 de agosto de 2005 "Contaminantes mas comunes en aguas residuales y estandares de calidad del agua de la Ciudad de San Bernardino USA".

[4] URL: http://html.rincondelvago.com/contaminacion-del-agua_4.html, 17 de agosto de 2005, "Origen y caracterización de aguas residuales".

[5] HARRISON John Arthur, Ph.D. 2003, "El Ciclo del Nitrógeno: De Microbios y de Hombres," *Visionlearning* Vol. EAS-2 (4s).

[6] URL: http://es.wikipedia.org/wiki/Nitrato, 10 de agosto de 2005, "Clasificación y Descripción del ión Nitrato".

[7] URL: http://www.lenntech.com/espanol/FAQ-microbiologia-del-agua.htm, 10 de agosto de 2005, "Efectos de los nitratos sobre la salud humana".

[8] URL: http://www.texasheartinstitute.org/nitrm_sp.html, 23 de agosto de 2005, "Beneficios de los Nitratos".

[9] URL: http://www.lenntech.com/espanol/Nanofiltracion-y-osmosis-inversa.htm, 23 de agosto de 2005, "Métodos de eliminación de los nitratos"

[10] URL: http://epsar.cop.gva.es/depuradorasv/valenciano/activ/Dimedar.pdf , 23 de agosto de 2005, "Estadísticas de mediciones de Nitratos".

[11] GREENBER A, RHODES R, CLESCERI L. 1987

[12] URL: http://www.udg.es/deqata/fonaments_quimics/potenciom_aptes.pdf, DE LA TRRE Florencio, 2 de Septiembre 2005, "Teoría del Método Potenciométrico"

[13] URL: http://www.omega.com, 7 de Julio 2005"Guía de usuario. Serie FPU100"Describe las características básicas de este tipo de dispositivos"

[14] URL: http:// www.ni.com, 7 de Julio 2005, "Guía de usuario."Establece las características básicas de Labview".

[15] URL: http:// www.modbus.org, 7 de Agosto del 2005, "Esta página nos proporciona una descripción de las tramas del protocolo MODBUS"

[16] MODICOM MODBUS PROTOCOL Reference Guide,PI–MBUS–300 Rev. J

[17] HERRERA *Leandro,* Ph.D., "Instrumentación de Procesos Industriales"

Features

- High-performance, Low-power AVR® 8-bit Microcontroller
- Advanced RISC Architecture
  - 131 Powerful Instructions – Most Single-clock Cycle Execution
  - 32 x 8 General Purpose Working Registers
  - Fully Static Operation
  - Up to 16 MIPS Throughput at 16 MHz
  - On-chip 2-cycle Multiplier
- Nonvolatile Program and Data Memories
  - 16K Bytes of In-System Self-Programmable Flash
    Endurance: 10,000 Write/Erase Cycles
  - Optional Boot Code Section with Independent Lock Bits
    In-System Programming by On-chip Boot Program
    True Read-While-Write Operation
  - 512 Bytes EEPROM
    Endurance: 100,000 Write/Erase Cycles
  - 1K Byte Internal SRAM
  - Programming Lock for Software Security
- JTAG (IEEE std. 1149.1 Compliant) Interface
  - Boundary-scan Capabilities According to the JTAG Standard
  - Extensive On-chip Debug Support
  - Programming of Flash, EEPROM, Fuses, and Lock Bits through the JTAG Interface
- Peripheral Features
  - Two 8-bit Timer/Counters with Separate Prescalers and Compare Modes
  - One 16-bit Timer/Counter with Separate Prescaler, Compare Mode, and Capture Mode
  - Real Time Counter with Separate Oscillator
  - Four PWM Channels
  - 8-channel, 10-bit ADC
    8 Single-ended Channels
    7 Differential Channels in TQFP Package Only
    2 Differential Channels with Programmable Gain at 1x, 10x, or 200x
  - Byte-oriented Two-wire Serial Interface
  - Programmable Serial USART
  - Master/Slave SPI Serial Interface
  - Programmable Watchdog Timer with Separate On-chip Oscillator
  - On-chip Analog Comparator
- Special Microcontroller Features
  - Power-on Reset and Programmable Brown-out Detection
  - Internal Calibrated RC Oscillator
  - External and Internal Interrupt Sources
  - Six Sleep Modes: Idle, ADC Noise Reduction, Power-save, Power-down, Standby and Extended Standby
- I/O and Packages
  - 32 Programmable I/O Lines
  - 40-pin PDIP, 44-lead TQFP, and 44-pad MLF
- Operating Voltages
  - 2.7 - 5.5V for ATmega16L
  - 4.5 - 5.5V for ATmega16
- Speed Grades
  - 0 - 8 MHz for ATmega16L
  - 0 - 16 MHz for ATmega16
- Power Consumption @ 1 MHz, 3V, and 25°C for ATmega16L
  - Active: 1.1 mA
  - Idle Mode: 0.35 mA
  - Power-down Mode: < 1 µA

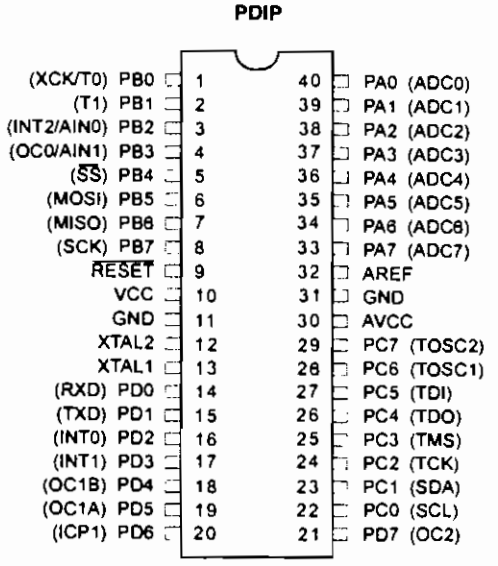
8-bit AVR® Microcontroller with 16K Bytes In-System Programmable Flash

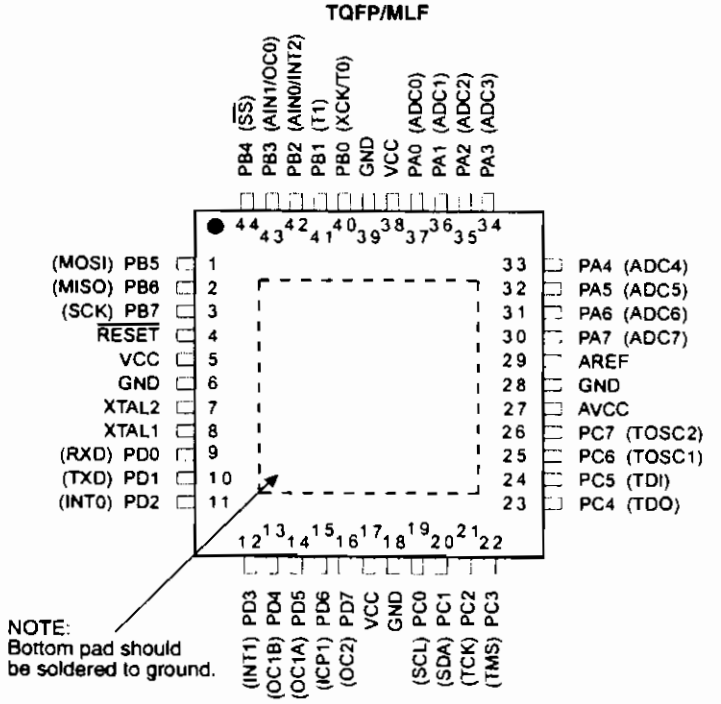
ATmega16
ATmega16L

2466J–AVR–10/04

Pin Configurations

Figure 1. Pinout ATmega16





Disclaimer

Typical values contained in this datasheet are based on simulations and characterization of other AVR microcontrollers manufactured on the same process technology. Min and Max values will be available after the device is characterized.

National Semiconductor

March 1992

DS75176B/DS75176BT
Multipoint RS-485/RS-422 Transceivers

General Description

The DS75176B is a high speed differential TRI-STATE® bus/line transceiver designed to meet the requirements of EIA standard RS485 with extended common mode range (+12V to −7V), for multipoint data transmission. In addition, it is compatible with RS-422.

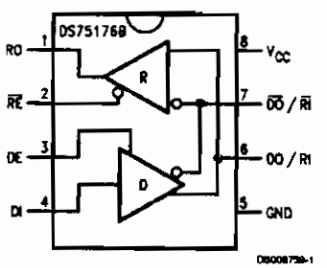
The driver and receiver outputs feature TRI-STATE capability, for the driver outputs over the entire common mode range of +12V to −7V. Bus contention or fault situations that cause excessive power dissipation within the device are handled by a thermal shutdown circuit, which forces the driver outputs into the high impedance state.

DC specifications are guaranteed over the 0 to 70°C temperature and 4.75V to 5.25V supply voltage range.

Features

- Meets EIA standard RS485 for multipoint bus transmission and is compatible with RS-422.
- Small Outline (SO) Package option available for minimum board space.
- 22 ns driver propagation delays.
- Single +5V supply.
- −7V to +12V bus common mode range permits ±7V ground difference between devices on the bus.
- Thermal shutdown protection.
- High impedance to bus with driver in TRI-STATE or with power off, over the entire common mode range allows the unused devices on the bus to be powered down.
- Pin out compatible with DS3695/A and SN75176A/B.
- Combined impedance of a driver output and receiver input is less than one RS485 unit load, allowing up to 32 transceivers on the bus.
- 70 mV typical receiver hysteresis.

Connection and Logic Diagram



Top View
Order Number DS75176BN, DS75176BTN, DS75176BM or DS75176BTM
See NS Package Number N08E or M08A

TRI-STATE® is a registered trademark of National Semiconductor Corp

© 1997 National Semiconductor Corporation

DS75176B/DS75176BT Multipoint RS-485/RS-422 Transceivers

PrintDate=1997/04/01 PrintTime=14:59:12 7182 ds008759 Rev No. 1 Proof

Absolute Maximum Ratings (Note 1)

If Military/Aerospace specified devices are required, please contact the National Semiconductor Sales Office/ Distributors for availability and specifications.

Supply Voltage, V_{CC}	7V
Control Input Voltages	7V
Driver Input Voltage	7V
Driver Output Voltages	+15V/ −10V
Receiver Input Voltages (DS75176B)	+15V/ −10V
Receiver Output Voltage	5.5V
Continuous Power Dissipation @ 25°C	
for M Package	675 mW (Note 5)
for N Package	900 mW (Note 4)
Storage Temperatura Range	−65°C to +150°C
Lead Temperature (Soldering, 4 seconds)	260°C

Recommended Operating Conditions

	Min	Max	Units
Supply Voltage, V_{CC}	4.75	5.25	V
Voltage at Any Bus Terminal (Separate or Common Mode)	−7	+12	V
Operating Free Air Temperature T_A			
DS75176B	0	+70	°C
DS75176BT	−40	+85	°C
Differential Input Voltage, VID (Note 6)	−12	+12	V

Electrical Characteristics (Notas 2 and 3)

0°C ≤ T_A ≤ 70°C, 4.75V < V_{CC} < 5.25V unless otherwise specified

Symbol	Parameter		Conditions		Min	Typ	Max	Units
V_{OD1}	Differential Driver Output Voltage (Unloaded)		I_O = 0				5	V
V_{OD2}	Differential Driver Output Voltage (with Load)		(*Figure 1*)	R = 50Ω; (RS-422) (Note 7)	2			V
				R = 27Ω; (RS-485)	1.5			V
ΔV_{OD}	Change in Magnitude of Driver Differential Output Voltage For Complementary Output States		(*Figure 1*)	R = 27Ω			0.2	V
V_{OC}	Driver Common Mode Output Voltage						3.0	V
$\Delta\lvert V_{OC}\rvert$	Change in Magnitude of Driver Common Mode Output Voltage For Complementary Output States						0.2	V
V_{IH}	Input High Voltage	DI, DE, $\overline{RE}$, E			2			V
V_{IL}	Input Low Voltage						0.8	
V_{CL}	Input Clamp Voltage			I_{IN} = −18 mA			−1.5	
I_{IL}	Input Low Current			V_{IL} = 0.4V			−200	µA
I_{IH}	Input High Current			V_{IH} = 2.4V			20	µA
I_{IN}	Input Current	DO/RI, $\overline{DO}$/$\overline{RI}$	V_{CC} = 0V or 5.25V, DE = 0V	V_{IN} = 12V			+1.0	mA
				V_{IN} = −7V			−0.8	mA
V_{TH}	Differential Input Threshold Voltage for Receiver		−7V ≤ V_{CM} ≤ + 12V		−0.2		+0.2	V
ΔV_{TH}	Receiver Input Hysteresis		V_{CM} = 0V			70		mV
V_{OH}	Receiver Output High Voltage		I_{OH} = −400 µA		2.7			V
V_{OL}	Output Low Voltage	RO	I_{OL} = 16 mA (Note 7)				0.5	V
I_{OZR}	OFF-State (High Impedance) Output Current at Receiver		V_{CC} = Max, 0.4V ≤ V_O ≤ 2.4V				±20	µA
R_{IN}	Receiver Input Resistance		−7V ≤ V_{CM} ≤ +12V		12			kΩ
I_{CC}	Supply Current		No Load (Note 7)	Driver Outputs Enabled			55	mA
				Driver Outputs Disabled			35	mA
I_{OSD}	Driver Short-Circuit Output Current		V_O = −7V (Note 7)				−250	mA
			V_O = +12V (Note 7)				+250	mA

PrintDate=1997/04/01 PrintTime=14:59:19 7182 ds008759 Rev. No. 1 **Proof** 2

Electrical Characteristics (Notes 2 and 3) (Continued)

$0°C \le T_A \le 70°C$, $4.75V < V_{CC} < 5.25V$ unless otherwise specified

Symbol	Parameter	Conditions	Min	Typ	Max	Units
I_{OSR}	Receiver Short-Circuit Output Current	$V_O = 0V$	−15		−85	mA

Note 1: "Absolute Maximum Ratings" are those beyond which the safety of the device cannot be guaranteed. They are not meant to imply that the device should be operated at these limits. The tables of "Electrical Characteristics" provide conditions for actual device operation.

Note 2: All currents into device pins are positive; all currents out of device pins are negative. All voltages are referenced to device ground unless otherwise specified.

Note 3: All typicals are given for $V_{CC} = 5V$ and $T_A = 25°C$.

Note 4: Derate linearly at 5.56 mW/°C to 650 mW at 70°C.

Note 5: Derate linearly 6.11 mW/°C to 400 mW at 70°C.

Note 6: Differential - Input/Output bus voltage is measured at the noninverting terminal A with respect to the inverting terminal B.

Note 7: All worst case parameters for which note 7 is applied, must be increased by 10% for DS75176BT. The other parameters remain valid for $-40°C < T_A < +85°C$.

Switching Characteristics

$V_{CC} = 5.0V$, $T_A = 25°C$

Symbol	Parameter	Conditions	Min	Typ	Max	Units
t_{PLH}	Driver Input to Output	$R_{LDIFF} = 60\Omega$		12	22	ns
t_{PHL}	Driver Input to Output	$C_{L1} = C_{L2} = 100$ pF		17	22	ns
t_r	Driver Rise Time	$R_{LDIFF} = 60\Omega$			18	ns
t_f	Driver Fall Time	$C_{L1} = C_{L2} = 100$ pF (*Figure 3* and *Figure 5*)			18	ns
t_{ZH}	Driver Enable to Output High	$C_L = 100$ pF (*Figure 4* and *Figure 6*) S1 Open		29	100	ns
t_{ZL}	Driver Enable to Output Low	$C_L = 100$ pF (*Figure 4* and *Figure 6*) S2 Open		31	60	ns
t_{LZ}	Driver Disable Time from Low	$C_L = 15$ pF (*Figure 4* and *Figure 6*) S2 Open		13	30	ns
t_{HZ}	Driver Disable Time from High	$C_L = 15$ pF (*Figure 4* and *Figure 6*) S1 Open		19	200	ns
t_{PLH}	Receiver Input to Output	$C_L = 15$ pF (*Figure 2* and *Figure 7*) S1 and S2 Closed		30	37	ns
t_{PHL}	Receiver Input to Output			32	37	ns
t_{ZL}	Receiver Enable to Output Low	$C_L = 15$ pF (*Figure 2* and *Figure 8*) S2 Open		15	20	ns
t_{ZH}	Receiver Enable to Output High	$C_L = 15$ pF (*Figure 2* and *Figure 8*) S1 Open		11	20	ns
t_{LZ}	Receiver Disable from Low	$C_L = 15$ pF (*Figure 2* and *Figure 8*) S2 Open		28	32	ns
t_{HZ}	Receiver Disable from High	$C_L = 15$ pF (*Figure 2* and *Figure 8*) S1 Open		13	35	ns

PrintDate=1997/04/01 PrintTime=14 59 23 7182 ds008759 Rev No 1 **Proof**

.1 YEAR
WARRANTY

MADE IN
USA

User's Guide

Shop online at

omega.com®
ΩOMEGA®

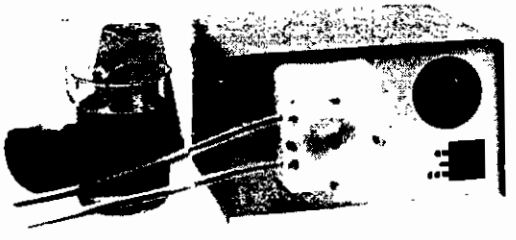
www.omega.com
e-mail: info@omega.com

ISO 9001 CERTIFIED QUALITY MANAGEMENT SYSTEM
STAMFORD, CT

ISO 9002 CERTIFIED QUALITY MANAGEMENT SYSTEM
MANCHESTER, UK

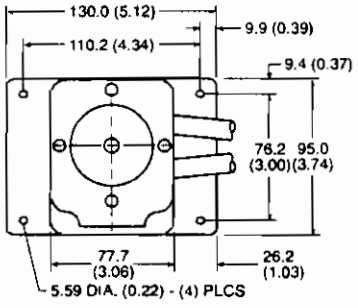
FPU100 Series

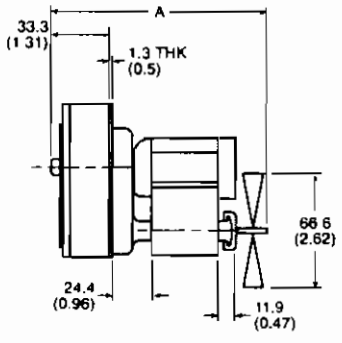
FPU250 Series



FPU100 AND 250 SERIES OMEGAFLEX® PERISTALTIC PUMPS

FPU SERIES - AC MODELS, OEM Style, Fixed Speed



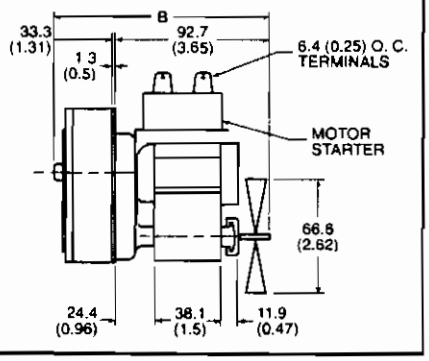


DIMENSIONS mm (in.)

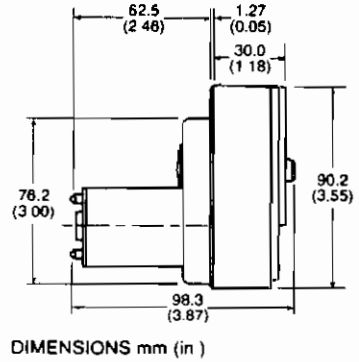
The following models require a motor starter as shown in the drawing at right.

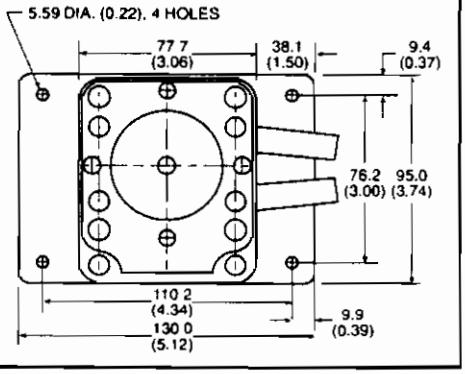
- FPU-123 Single Head
- FPU-124 Single Head
- FPU-125 Single Head
- FPU-122 DUAL Dual Head
- FPU-123 DUAL Dual Head
- FPU-124 DUAL Dual Head

**These models are not UL listed.*



FPU SERIES - DC MODELS, OEM Style, Fixed Speed





DIMENSIONS mm (in.)

MODEL INFORMATION CHART

Omega® Model Number	Approximate Flow of H2O @ 60Hz mL/min	GPM	Tubing ID	Motor Speed RPM	Motor Amps @ 60Hz	A Dim. mm	(in.)	B Dim mm	(in.)	Weight w/ Case Lbs/Kgs	Weight w/o Case Lbs/Kgs
FPU101	3	.0008	1/16"	14	.37	91.7	3.61			4.2/1.9	2.6/1.2
FPU102	5	.0013	1/16"	23	.42	105.9	4 17			4.3/1.9	2.7/1.2
FPU103	6	.0016	1/16"	28	.75	105.9	4.17			4.3/1.9	2.7/2.1
FPU104	12	.0032	1/8"	14	.37	91.7	3.61			4/2/1.9	2.6/1.2
FPU105	19	.0052	1/8"	23	.42	105.9	4.17			4.3/1.9	2.7/1.2
FPU106	24	.0065	1/8"	28	.75	105.9	4.17			4.3/1 9	2.7/1.2
FPU107	28	.008	3/16"	14	.37	80.3	3 16			4.2/1.9	2.6/1.2
FPU108	46	.012	3/16"	23	.42	105.9	4.17			4.3/1 9	2 7/1.2
FPU109	48	.013	1/4"	14	.37	80.3	3.16			4.2/1.9	2.6/1.2
FPU110	56	.015	3/16"	28	.75	105.9	4.17			4.3/1.9	2.7/1.2
FPU111	72	.018	3/16"	36	.90	105.9	4.17			4.3/1.9	2 7/1.2
FPU112	81	.022	1/4"	23	.42	105.9	4 17			4.3/1 9	2.7/1.2
FPU113	98	.026	3/16"	49	1.0	112.3	4.42			4.6/2 1	2.8/1.3
FPU114	98	.026	1/4"	28	.75	118.6	4.67			4.3/1.9	2.7/1.2
FPU115	116	.030	3/16"	58	1.2	112.3	4.42			4.6/2.1	2.8/1.3
FPU116	126	.034	1/4"	36	.90	105.9	4 17			4.3/1 9	2.7/1.2
FPU117	150	.040	3/16"	75	1.5	118.6	4.67			5.3/2 4	3.5/1.6
FPU118	172	.044	1/4"	49	1.0	112.3	4.42			4.6/2 1	2.8/1.3
FPU119	208	.052	1/4"	58	1.2	112.3	4 42			4.6/2.1	2.8/1 3
FPU120	263	.066	1/4"	75	1.5	118.6	4.67			5 1/2.3	3.5/1 6
FPU121	378	.095	1/4"	108	1.9	127.5	5.02			5.3/2.4	3.7/1.7
FPU122	452	.110	1/4"	129	2.2	127.5	5.02			5.3/2 4	3.7/1.7
FPU123	602	.168	1/4"	172	3.3/2.2			127.5	5 02	5 7/2.6	4 1/1.9
FPU124	711	.200	1/4"	203	3.3/2.2			127.5	5.02	5 7/2.6	4 1/1.9
FPU125	987	.265	1/4"	282	3 3/2.2			127.5	5 02	5 7/2 6	4.1/1.9

POWER SUPPLY

- ☐ 12VDC
- ☐ 24 VDC
- ☐ 24VAC
- ☐ 115VAC
- ☐ 220VAC

TUBING TYPE

- ☐ Norprene
- ☐ Silicone
- ☐ Other_____

ENCLOSURE

- ☐ OEM Panel Mount
- ☐ Case w/ Timer
- ☐ Case w/o Timer

PUMP CONFIGURATION

- ☐ Single Head
- ☐ Dual Head

DALLAS SEMICONDUCTOR

DS1307/DS1308
64 X 8 Serial Real Time Clock

www.dalsemi.com

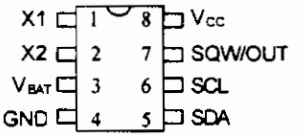
FEATURES

- Real time clock counts seconds, minutes, hours, date of the month, month, day of the week, and year with leap year compensation valid up to 2100
- 56 byte nonvolatile RAM for data storage
- 2-wire serial interface
- Programmable squarewave output signal
- Automatic power-fail detect and switch circuitry
- Consumes less than 500 nA in battery backup mode with oscillator running
- Optional industrial temperature range -40°C to +85°C (IND) available for DS1307 and DS1308
- DS1307 available in 8-pin DIP or SOIC
- DS1308 available in 36-pin SMD BGA (Ball Grid Array)
- DS1308 accuracy is better than ±2 minute/month at 25°C

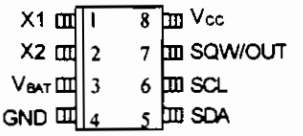
ORDERING INFORMATION

DS1307	Serial Timekeeping Chip; 8-pin DIP
DS1307Z	Serial Timekeeping Chip; 8-pin SOIC (150-mil)
DS1307N	8-pin DIP (IND)
DS1307ZN	8-pin SOIC (IND)
DS1308	36-pin BGA
DS1308N	36-pin BGA (IND)

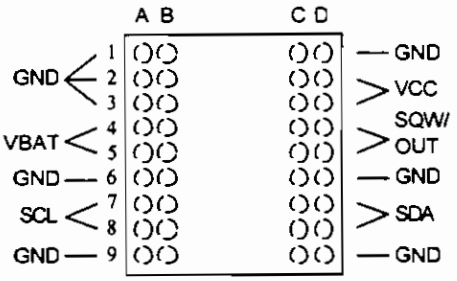
PIN ASSIGNMENT



DS1307 8-Pin DIP (300-mil)



DS1307Z 8-Pin SOIC (150-mil)



DS1308 36-Pin SMD BGA
(TOP VIEW)

PIN DESCRIPTION DS1307/DS1308

V_{CC}	- Primary Power Supply
X1, X2	- 32.768 kHz Crystal Connection
V_{BAT}	- +3 Volt Battery Input
GND	- Ground
SDA	- Serial Data
SCL	- Serial Clock
SQW/OUT	- Square wave/Output Driver

DS1308 PIN IDENTIFIER

V_{CC}	- C2, C3, D2, D3
V_{BAT}	- A4, A5, B4, B5
SDA	- C7, C8, D7, D8
SCL	- A7, A8, B7, B8
SQW/OUT	- C4, C5, D4, D5
GND	- All Remaining Balls

Ion-Selective Electrodes

Ammonium Ion-Selective Electrode (Order Code NH4-BTA or NH4-DIN)
Calcium Ion-Selective Electrode (Order Code CA-BTA or CA-DIN)
Chloride Ion-Selective Electrode (Order Code CL-BTA or CL-DIN)
Nitrate Ion-Selective Electrode (Order Code NO3-BTA or NO3-DIN)

The Vernier Ion-Selective Electrodes can be used to measure the concentration of a specific ion in aqueous samples. The species available include Nitrate (NO_3^-), Chloride (Cl^-), Calcium (Ca^{2+}), and Ammonium (NH_4^+). They connect to any of the Vernier interfaces (Vernier LabPro®, Go!™ Link, ULI, or Serial Box Interface), as well as the Texas Instruments CBL 2™ or CBL™ System. These electrodes can be used to perform a wide variety of tests or planned experiments, including the following:

- **Water Hardness** (Calcium ISE): Calcium is very useful as an indicator of hardness of water in freshwater samples. Even though water hardness is also due to other ions (Mg^{2+} and Fe^{3+}), because Ca^{2+} is normally the predominate hardness ion, hardness as Ca^{2+} is a reliable indicator of water hardness.
- **Nitrate Monitoring** (Nitrate ISE): Students can use this ISE to qualitatively determine the concentration of the nitrate ion, NO_3^-, in freshwater samples. This ion may appear in samples due to waste or fertilizer runoff. Increased levels of nitrate may also be present in waste from plants or in water samples with animal decay.
- **Salinity and Chloride Monitoring in Seawater** (Chloride ISE): Use this ISE to determine the concentration of chloride ion, Cl^-, or salinity levels in saltwater samples. The wide range of this electrode allows you to measure salinity (as sodium chloride), chloride concentration, seawater, or brackish water samples.
- **Monitoring Streams for Ammonium** (Ammonium ISE): Ammonium (NH_4^+) is often present as a result of water runoff from fertilized fields. This ISE gives you an easy way to check for this environmentally important ion.

Inventory of Items Included with the ISE

- One Ion-Selective Electrode (Nitrate, Calcium, Chloride, or Ammonium)[1].
- One bottle of High Standard solution with MSDS sheet (1000 mg/L for Ca^{2+} and Cl^-, or 100 mg/L for NO_3^- and NH_4^+).
- One bottle of Low Standard solution with MSDS sheet (10 mg/L for Ca^{2+} and Cl^-, or 1 mg/L for NO_3^- and NH_4^+).
- One ISE Soaking Bottle (empty bottle with insertion cap).

[1] If the Ion-Selective Electrode has a BNC connector on it, there should also be an ISE Amplifier box included. If the ISE has a BTA or 5-pin DIN connector, the amplifier is built into the handle of the ISE and will not be a separate item.

The ISE can be used with a computer and any of the following lab interfaces: Vernier LabPro, Go! Link, Universal Lab Interface (ULI), or Serial Box Interface. Here is the general procedure to follow when using the Ion-Selective Electrode with a computer:

Preparing the ISE for Use:

1. The Ion-Selective Electrode (ISE) must be soaked in the High Standard solution (included with the ISE) for approximately 30 minutes. **Important:** Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below the ISE.
2. If the ISE needs to be transported to the field during the soaking process, use the Short-Term ISE Soaking Bottle. Remove the cap from the bottle and fill it 3/4-full with High Standard. Slide the bottle's cap onto the ISE, insert it into the bottle, and tighten. **Important:** Do not leave the ISE soaking for more than 24 hours. Long-term storage should be in the Long-Term ISE Storage Bottle.
3. Connect the ISE to the appropriate port on the interface.
4. Start the Logger Pro® software.
5. Logger *Pro* will automatically identify the ISE. If it does not, open an experiment file for an ISE, and you are ready to calibrate.

Calibrating the ISE

6. Choose Calibrate from the Experiment menu and then click Calibrate Now.
7. **High Standard Calibration Point:** The ISE should still be soaking in the High Standard. Enter the concentration value of the High Standard (e.g., 100 for 100 mg/L or **1000** for 1000 mg/L).in the edit box.
8. When the displayed voltage reading for Reading 1 stabilizes(~ 1 minute), click Keep.
6. **Low Standard Calibration Point:** Remove the ISE from the High Standard, rinse well with distilled water from a wash bottle, and gently blot dry with a paper towel or lab wipe. Place the electrode into the Low Standard (included with your ISE). Important: Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below the ISE.
7. Hold the ISE still and wait for the voltage reading displayed on the computer to stabilize. Enter the concentration value of the Low Standard (e.g., **1** for 1 mg/L or **10** for 10 mg/L).When the displayed voltage reading for Reading 2 stabilizes, click Keep and then Done.
8. After calibrating, rinse off the end of the ISE, and blot it dry with a paper towel or lab wipe.
9. Insert the tip of the ISE into the sample to be tested. Important: Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below

waterproof.

10. Hold the ISE still and wait for the reading displayed on the computer to stabilize.

Using the Ion-Selective Electrode with TI Graphing Calculators or Palm OS® Handhelds

The ISE can be used with a TI graphing calculator and any of the following lab interfaces: LabPro, CBL 2, or CBL. Palm OS handhelds can be used with the LabPro interface. Here is the general procedure to follow when using the ISE with a graphing calculator or handheld:

Preparing the ISE for Use

1. The Ion-Selective Electrode (ISE) must be soaked in the High Standard solution (included with the ISE) for approximately 30 minutes. **Important:** Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below the ISE. If the ISE needs to be transported to the field during the soaking process, use the Short-Term ISE Soaking Bottle. Remove the cap from the bottle and fill it full with High Standard. Slide the bottle's cap onto the ISE, insert it into the bottle, and tighten. Important: Do not leave the ISE soaking for more than 24 hours. Long-term storage should be in the Long-Term ISE Storage Bottle.
2. Load a data-collection program onto your calculator or Palm OS handheld:
   - LabPro or CBL 2 - Use the DataMate program. This program can be transferred directly from LabPro or CBL to the TI graphing calculator. Use the calculator-to-calculator link cable to connect the two devices. Put the calculator into the Receive mode, and then press the Transfer button on the interface.
   - Original CBL - Use the CHEMBIO program. This program is available free on our web site. (Contact us for more information.) Load the program into a calculator using TI-GRAPH LINK™ or TI-Connect™.
   - Palm OS handheld - Use the Data Pro program that is shipped with the Data Pro Packages.
3. Use the calculator-to-calculator link cable to connect the interface to the TI graphing calculator using the I/O ports located on each unit, or use a LabPro-to-handheld cable to connect the interface to a Palm OS handheld (or USB cable to connect the Dana by AlphaSmart).
4. Connect the ISE to any of the analog ports on the interface. In most cases, Channel 1 is used.
5. Start the data-collection program, and you are ready to calibrate.

Calibrating the ISE

6. Enter the calibration routine for your data-collection program.
7. **High Standard Calibration Point**: The ISE should still be soaking in the High Standard. Enter the concentration value of the High Standard (e.g., "100" for 100 mg/L or "1000" for 1000 mg/L).
8. **Low Standard Calibration Point**: Remove the ISE from the High Standard, rinse well with distilled water from a wash bottle, and gently blot dry with a

with your ISE). Important: Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below the ISE. Hold the ISE still and wait for the voltage reading to stabilize. Enter the concentration value of the Low Standard (e.g., "1" for 1 mg/L or "10" for 10 mg/L).

Collecting Data

9. After calibrating, rinse off the end of the ISE, and blot it dry with a paper towel or lab wipe.
10. Insert the tip of the ISE into the sample to be tested. Important: Make sure the ISE is not resting on the bottom of the container, and that the small white reference contacts are immersed. Make sure no air bubbles are trapped below the ISE. **Note:** Do not completely submerge the sensor. The handle is not waterproof.
11. Hold the ISE still and wait for the reading displayed on the calculator to stabilize.

Storing Your Ion-Selective Electrodes

Proper care and storage of your ISE are important considerations for optimal longevity, especially with the PVC membrane ISEs (Ammonium, Calcium, and Nitrate).

- Long-term storage of ISEs (longer than 24 hours) should be done in the Long-Term ISE Storage Bottle, which is included. The sponge in the bottom of the bottle should be kept moist with distilled water. When you finish using the ISE, simply rinse it off with distilled water and blot it dry using a paper towel or lab wipe. Loosen the lid of the bottle and insert the ISE. NOTE: The tip of the ISE should NOT be touching the sponge. Check to be sure the white ceramic junctions are inside, rather than outside the bottle or under the grommet. Tighten the lid. This storage system keeps the electrode in a humid environment, which prevents the reference functions from completely drying out.
- Short-term, wet storage (less than 24 hours) can be done by using the Short-Term ISE Soaking Bottle included with the electrode. Fill the bottle 3/4 full with High Standard. Loosen the cap, insert the electrode into the bottle, and tighten.

Specifications

Range of ISE Electrodes:

- Ammonium (NH_4^+) ISE: 0.10 to 18,000 mg/L or ppm (5.5×10^{-6} M to 1.0 M)
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: 0.20 to 40,000 mg/L or ppm (5×10^{-6} M to 1.0 M)
- Chloride (Cl^-) ISE: 1.8 to 35,500 mg/L or ppm (5×10^{-5} M to 1.0 M)
- Nitrate (NO_3^-) ISE: 0.10 to 14,000 mg/L or ppm (7×10^{-6} M to 1.0 M)

Resolution (LabPro, Go! Link, ULI II, or Serial Box Interface[2]): (% of reading, low scale reading, high scale reading):

- Ammonium (NH_4^+) ISE: 0.7% of reading (0.10 ±0.0007 or 18,000 ±130 mg/L)
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: 1.4% of reading (0.20 ±0.0028 or 40,000 ±560 mg/L)

[2] With a 10-bit interface, like the original ULI or the Texas Instruments CBL, the resolution values for each range will be four times as large as those shown for 12-bit interfaces.

- Nitrate (NO_3^-) ISE: 0.7% of reading (0.10 ±0.0007 or 14,000 ±98 mg/L)

pH Range:

- Ammonium (NH_4^+) ISE: 4 to 10
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: 3 to 10
- Chloride (Cl^-) ISE: 2 to 12
- Nitrate (NO_3^-) ISE: 2.5 to 11

Interfering Ions:

- Ammonium (NH_4^+) ISE: K^+
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: Pb^{2+}, Hg^{2+}, Sr^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}
- Chloride (Cl^-) ISE: CN^-, Br^-, I^-, S^{2-}
- Nitrate (NO_3^-) ISE: ClO_4^-, I^-, ClO_3^-, CN^-, BF_4^-

Electrode Slope (log voltage vs. concentration):

- Ammonium (NH_4^+) ISE: +56 mV/decade
- Chloride (Cl^-) ISE: –56 mV/decade
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: +28 mV/decade
- Nitrate (NO_3^-) ISE: –56 mV/decade

Approximate Calibration Voltages:

- Ammonium (NH_4^+) ISE: High (100 mg/L) 2.1 V Low (1 mg/L) 1.3 V
- Calcium (Ca^{2+}) ISE: High (1000 mg/L) 1.9 V Low (10 mg/L) 1.5 V
- Chloride (Cl^-) ISE: High (1000 mg/L) 2.0V Low (10 mg/L) 2.8 V
- Nitrate (NO_3^-) ISE: High (100 mg/L) 1.6 Low (1 mg/L) 2.4 V

Electrode Resistance: 1 to 4 MΩ
Reproducibility: ± 5% of reading
Temperature range (can be placed in): 0 to 50°C (no temperature compensation)
Minimum immersion: 1 inch
Electrode Length: 155 mm
Body Diameter: 12 mm
Cap Diameter: 16 mm
Cable Length: 100 cm

The NH4-BTA, CA-BTA, CL-BTA, and NO3-BTA versions of these sensors are equipped with circuitry that supports auto-ID. When used with LabPro, Go! Link, or CBL 2, the data collection software identifies the sensor and uses pre-defined parameters to configure an experiment appropriate to the sensor. This greatly simplifies the setup procedures for many experiments. Auto-ID is required for the Quick Setup feature of LabPro and CBL 2 when the unit operates remotely from the computer or calculator.
If you purchased the NH4-DIN, CA-DIN, CL-DIN, or NO3-DIN, and wish to use them with LabPro, CBL, or CBL 2, you can purchase a DIN-to-BTA adapter (order code DIN-BTA, $5). However, the auto-ID feature will not be supported using this combination.

Vernier Ion-Selective Electrodes (ISEs) are membrane-based electrodes that measure a specific ion (e.g., Ca^{2+}) in an aqueous solution. When the membrane of the electrode is in contact with a solution containing the specific ion, a voltage, dependent on the level of that ion in solution, develops at the membrane. All of our ISEs are combination style; that is, the voltage develops in relation to an internal Ag/AgCl reference electrode. The ISEs measure for the specific ion concentrations directly. Samples need to be aqueous to avoid contaminating or dissolving the membrane. Vernier Ion-Selective Electrodes (ISEs) have two types of membranes:

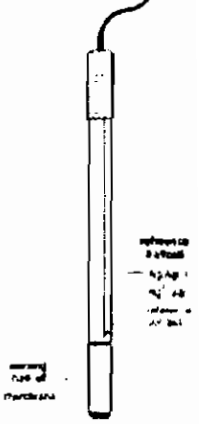


Figure 2

- Solid Polymer Membrane: This type of PVC membrane is used in our Nitrate, Calcium, and Ammonium ISEs. The membrane is a porous plastic disk, permeable to the ion exchanger, but impermeable to water. It allows the sensing cell to contact the sample solution and separates the internal filling solution from the sample. Our PVC membrane electrodes have replaceable membrane modules.
- Solid State Membrane: This thin crystal disk, used in our Chloride ISE, is an ionic conductor. It separates the internal reference solution from the sample solution. The Chloride ISE does not have replaceable membrane modules.

The voltage developed between the sensing and reference electrodes is a measure of the concentration of the reactive ion being measured. As the concentration of the ion reacting at the sensing electrode varies, so does the voltage measured between the two electrodes.
As described in the Nernst equation, ISE response is a linear equation:

$$E = E_o + m(\ln a)$$

where E is the measured voltage, Eo is the standard potential for the combination of the two half cells, m is the slope, ln is natural log, and a is the activity of the measured ion species.
Assuming the ionic strength is fairly constant, the Nernst equation may be rewritten to describe the electrode response to the concentration, C, of the measured ionic species:

$$E = E_o + m(\ln C)$$

A graph of the natural log of concentration (lnC) vs. potential (V) can be plotted:

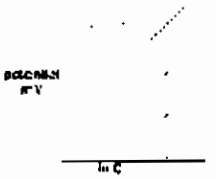


Figure 3

The method for determining the concentration of Ca^{2+}, NH_4^+, NO_3^-, or Cl^- ions using one of our ISEs is based on the following:

- The interface reads a voltage that is related to ion concentration.

of concentration of the specific ion can be determined.
- The ion concentration can be determined from the natural log of concentration.

Maintaining and Replacing the ISE Standard Calibration Solutions

Having accurate standard solutions is essential for performing good calibrations. The two standard solutions that were included with your ISE can last a long time if you take care not to contaminate them with a wet or dirty probe. At some point, you will need to replenish your supply of standard solutions.

Vernier sells replacement standards in 500 mL bottles for $12.00. Order codes are

Ammonium Low Standard: NH4-LST	Ammonium High Standard: NH4-HST
Calcium Low Standard: CA-LST	Calcium High Standard: CA-HST
Chloride Low Standard: CL-LST	Chloride High Standard: CL-HST
Nitrate Low Standard: NO3-LST	Nitrate High Standard: NO3-HST

To prepare your own standard solutions, use the information in Table 1.
Note: Use glassware designed for accurate volume measurements, such as volumetric flasks or graduated cylinders. All glassware must be very clean.

Table 1: Replacing ISE Standard Solutions

Standard Solution	Concentration (mg/L or ppm)	Preparation Method using High Quality Distilled Water
Ammonium (NH_4^+) ISE High Standard	100 mg/L NH_4^+ as N	0.382 g NH_4Cl / 1 L solution
Ammonium (NH_4^+) ISE Low Standard	1 mg/L NH_4^+ as N	Dilute the High Standard by a factor of 100 (from 100 mg/L to 1 mg/L).*
Calcium (Ca^{2+}) ISE High Standard	1000 mg/L as Ca	2.771 g $CaCl_2$ / 1 L solution or 3.669 g $CaCl_2 \cdot 2H_20$ / 1 L solution
Calcium (Ca^{2+}) ISE Low Standard	10 mg/L as Ca	Dilute the High Standard by a factor of 100 (from 1000 mg/L to 10 mg/L).*
Chloride (Cl^-) ISE High Standard	1000 mg/L as Cl	1.648 g NaCl / 1 L solution
Chloride (Cl^-) ISE Low Standard	10 mg/L as Cl	Dilute the High Standard by a factor of 100 (from 1000 mg/L to 10 mg/L).*
Nitrate (NO_3^-) ISE High Standard	100 mg/L NO_3 as N	0.607 g Na NO_3 / 1 L solution
Nitrate (NO_3^-) ISE Low Standard	1 mg/L NO_3 as N	Dilute the High Standard by a factor of 100 (from 100 mg/L to 1 mg/L).*

*Perform two serial dilutions as described below.

a. Combine 100 mL of the High Standard with 900 mL of distilled water. Mix well.
b. Combine 100 mL of the solution made in Step (a) with 900 mL of distilled water. Mix well.

Calcium only)

The Nitrate, Calcium, and Ammonium ISEs each have a PVC membrane with a limited life expectancy. They are warranted to be free from defects for a period of twelve (12) months from the date of purchase; it is possible, however, that you may get somewhat longer use than the warranty period. If you start to notice a reduced response (e.g., distinctly different voltages or voltage ranges during calibration), it is probably time to replace the membrane module. **Important:** Do not order membrane modules far in advance of the time you will be using them; the process of degradation takes place even when they are stored on the shelf. Note that the Chloride ISE has a solid-state membrane, with a longer membrane life, and does not need a replacement module.

Using ISA (Ionic Strength Adjuster) Solutions to Improve Accuracy

- For optimal results at low concentrations of calcium, chloride, and nitrate ions, a standard method for making measurements with ion-selective electrodes is to add ionic strength adjuster (ISA) solutions to each of your standard solutions and samples. Note: Do not use an ISA for low concentrations of ammonium.
- Adding an ISA ensures that the total ion activity in each solution being measured is nearly equal, regardless of the specific ion concentration. This is especially important when measuring very low concentrations of specific ions. The ISA contains no ions common to the Ion-Selective Electrode itself. Note: The additions of ISA to samples or standards described below do not need to have a high level of aceuracy—combining the ISA solution and sample solution counting drops using a disposable Beral pipet works fine. The following are instructions for using ISA solutions with Vernier Ion-Selective Electrodes.
  Calcium ISA: Add the 1.0 M KCl ISA solution (7.46 g KCl / 100 mL solution) to the Ca^{2+} standard or to the solution being measured, in a ratio of 1 part of ISA (by volume) to 50 parts of total solution (e.g., 1 mL of ISA to 50 mL of total solution, or 2 drops of ISA to 5 mL of total solution).
  Chloride ISA: Add the 5.0 M $NaNO_3$ ISA solution (42.50 g $NaNO_3$ / 100 mL solution) to the Cl^- standard or to the solution being measured, in a ratio of 1 part of ISA (by volume) to 50 parts of the total solution (e.g., 1 mL of ISA to 50 mL of total solution, or 2 drops of ISA to 5 mL of total solution).
  Nitrate ISA: Add the 2.0 M $(NH_4)_2SO_4$ ISA solution (26.42 g $(NH_4)_2SO_4$ / 100 mL solution) to the NO_3^- standard or to the solution being measured, in a ratio of 1 part of ISA (by volume) to 50 parts of total solution (e.g., 1 mL of ISA to 50 mL of total solution, or 2 drops of ISA to 5 mL of total solution).

Using the Ammonium Ion-Selective Electrode

The Ammonium ISE can be used to determine concentrations of NH_4^+ ions in aqueous solutions, in units of mg/L, ppm, or mol/L. Concentrations of aqueous ammonium ions should not be mistaken for concentration of aqueous ammonia, or $NH_3(aq)$. The concentrations of these two species, though different, are often involved in the same equilibrium reaction:

Reaction 1: $NH_3(aq) + H^+(aq) \longleftrightarrow NH_4^+(aq)$

concentrations of H^+ ions will cause this reaction to shift toward the right, resulting in higher concentrations of NH_4^+. In a more basic (alkaline) environment, the concentration of N^+ will be lower, causing the reaction to shift toward the left, producing higher concentrations of NH_3. At pH values greater than 10 (see Figure 4), most of the ammonium ions will be converted to ammonia. At pH values less than 7.5, most of the aqueous ammonia will be converted to ammonium ions.

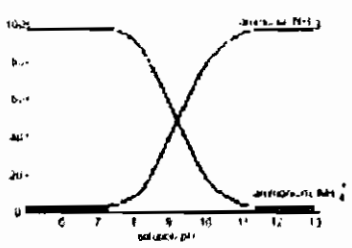


Figure 4

Sampling Freshwater Samples for Ammonium Concentration

While permissible levels of ammonium in drinking water should not exceed 0.5 mg/L, streams or ponds near heavily fertilized fields may have higher concentrations of this ion. Fertilizers containing ammonium sulfate, $(NH_4)_2SO_4$, or ammonium nitrate, NH_4NH_3, may result in runoff from fields containing higher levels of the ammonium ion, NH_4^+. Monitoring ammonium levels on a stream that borders fertilized fields may show significant seasonal differences in NH_4^+ concentrations. In this kind of study, you may also take pH measurements in your water samples; as indicated in the previous paragraph, higher or lower pH values can greatly affect the ratio of NH_4^+ / NH_3 in a sample. Since the Ammonium ISE measures only NH_4^+ levels, you may want to adjust your samples to the same pH value each time you make measurements; this may not be necessary if you have relatively "hard" water. Hard water is naturally buffered against changes in pH.

Using the Ammonium ISE at Low Concentration Levels (0.1-0.5 mg/L NH_4^+-N)

If the concentration of your sample is less than 0.5 mg/L NH_4^+- N, you will obtain better results if you calibrate the electrode with 0.1 mg/L and 1.0 mg/L NH_4^+- N. This is because the slope of the calibration changes at these low levels. You can make up the 0.1 mg/L Ammonium Standard by following the directions in Table 1 to make the 1.0 mg/L NH_4^+- N Standard, then diluting one more time using 100 mL of the 1.0 mg/L with 900 mL of high quality distilled water.

Expressing Ammonium Concentration

Concentrations of ammonium are often expressed in units of mg/L NH_4^+ as N. Here is a calculation for a 100 mg/L NH_4^+ as N standard solution that is prepared by adding solid NH_4Cl to distilled water:

$$\frac{100\ \text{mg}\ NH_4^+}{1\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{g}\ NH_4^+}{100\ \text{mg}\ NH_4^+} \times \frac{53.5\ \text{g}\ NH_4Cl}{14.0\ \text{g}\ NH_4^+ - N} = 0.382\ \text{g}\ NH_4Cl/\text{L solution}$$

Using the Calcium Ion-Selective Electrode

Your Calcium Ion-Selective Electrode can be used to determine the concentration of aqueous Ca^{2+} ions, in the range of 1.8 to 40,100 mg/L. It can be especially useful in determining "hardness of water." Calcium ions are often found in freshwater

limestone, chalk, magnesite, or dolomite. In one common reaction, limestone is dissolved according to the reaction

$$CaCO_3(s) + H^+(aq) \longleftrightarrow Ca^{2+}(aq) + HCO_3^-(aq)$$

This reaction and others similar to it produce water with a relatively high concentration of Ca^{2+} ions, and lesser concentrations of Mg^{2+} and Fe3+ ions—known as hard water.

Using the Calcium ISE to Determine Water Hardness as Ca^{2+}

Many methods of determining water hardness use "total hardness," or the sum of hardness due to Mg^{2+} and Ca^{2+}. Since the Ca^{2+} concentration of freshwater usually exceeds that of Mg^{2+}, determining the Ca^{2+} concentration alone is a good indicator of water hardness—we will refer to this measurement as "calcium hardness." For best results, calibrate the Calcium ISE using the 10 mg/L and 1000 mg/L standards.

Using the standard solutions described here, your results will be in units of mg/L of Ca^{2+}. Units of calcium hardness are usually expressed as "calcium hardness as $CaCO_3$". To convert from units of mg/L of Ca^{2+} (150 mg/L is used in this example) to units of calcium hardness as $CaCO_3$, in mg/L, you would use this expression:

$$\frac{150\ \text{mg}\ Ca^{2+}}{1\ \text{L}} \times \frac{100\ \text{g}\ CaCO_3}{40\ \text{g}\ Ca^{2+}} = 374\ \text{mg/L (hardness as}\ CaCO_3)$$

It is important to remember that total hardness, taking into account both the Ca and Mg levels, will be about 1.5 times higher than your calcium hardness value. Water hardness varies considerably in different parts of the United States, from levels of less than 60 mg/L (total hardness as $CaCO_3$) in Washington, Oregon, Louisiana, Mississippi, Tennessee, and New England, to levels exceeding 250 mg/L or higher in Midwestern states (Ohio, Indiana, Illinois, Iowa, Nebraska, South Dakota, and Oklahoma). Water with a hardness as $CaCO_3$ level greater than 120 mg/L is considered to be "hard," while levels exceeding 180 mg/L are referred to as "very hard."equivalence point occurs first, with the Mg^{2+} equivalence point following; therefore Ca^{2+} can be determined as well as total hardness (as Ca^{2+} and Mg^{2+}). A plot of ln [Ca^{2+}] (natural log of calcium ion concentration) *vs.* volume is used to determine the equivalence point. The second derivative can be used to calculate the point of maximum inflection at the equivalence point of the titration.

Using the Chloride Ion-Selective Electrode

Chloride ions are found in freshwater samples as a result of water flowing over salt-containing minerals. These salts might include either sodium chloride (NaCl) or potassium chloride (KCl). The EPA maximum contamination level for chloride concentration in drinking water is 250 mg/L. The chloride ion concentration in seawater is approximately 19,400 mg/L—well below the upper limit of the Chloride ISE of 35,500 mg/L.

When the response of the Chloride ISE begins to slow, the membrane may need polishing. Cut a small piece (about 1 inch square) from a polishing strip. Wet the end

water. Using only moderate pressure, polish the end of the electrode by gently rubbing in a circular motion. This will remove the inactive layer of the membrane which impedes measurement. Rinse thoroughly with distilled water and recalibrate in the usual manner.

Sampling Freshwater Samples for Chloride Concentration

For best results, calibrate the Chloride ISE using the 10 mg/L and 1000 mg/L standards.

Measuring Chloride Concentration of Saltwater or Brackish Water

When measuring chloride concentration in seawater or brackish water, calibrate the Chloride ISE using the 1000 mg/L standard included with your Chloride ISE for one calibration point (or 1.806 parts per thousand, or ppt). For the second calibration point, prepare a standard that is 20,000 mg/L Cl^- by adding 32.96 g of solid NaCl to enough distilled water to prepare 1 L of solution:

$$\frac{20000\ \text{mg Cl}^-}{1\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{g Cl}^-}{1000\ \text{mg Cl}^-} \times \frac{58.5\ \text{g NaCl}}{35.5\ \text{g Cl}^-} = 32.96\ \text{g NaCl / L solution}$$

If you are calibrating in ppt, call this solution 36.13 ppt.

Determining Salinity of Saltwater or Brackish Water

Salinity is the total of all salts dissolved in water, expressed either as mg/L (equal to parts per million, ppm) or in parts per thousand (ppt). Seawater contains a fairly constant quantity of chloride ions. From your measurement of chloride ion concentration (in the previous section), salinity can be calculated using the following formula:

Salinity (mg/L or ppm) = 1.8066 × [Cl Ca^{2+} concentration, mg/L]

Using this formula, the salinity of saltwater is calculated to be:

Salinity (mg/L or ppm) = 1.8066 × (19400 mg/L) = 35,000 mg/L

The level of salinity of seawater in parts per thousand, or ppt, would be:

Salinity (ppt) = 35000 / 1000 = 35 ppt

Using the Nitrate Ion-Selective Electrode

Nitrate ions, NO_3^-, may be found in freshwater samples from a variety of sources. Sewage is often the primary source. Sometimes nitrates are present due to runoff from fertilized fields. Nitrates can also result from the runoff from cattle feedlots and barnyards. In all of these cases, as plant and animal organisms die, bacterial action breaks down the protein into ammonia, NH_3. Some ammonia is converted into ammonium ions, NH_4^+. Other bacterial action converts some of the ammonia and ammonium ions into nitrite ions, NO_2^-, and then into nitrate ions, NO_3^-.

Units of Nitrate Concentration

Nitrate ion concentration is usually expressed in units of mg/L of NO_3^- as N, also known as "nitrate-nitrogen." This means that the concentration of nitrate is expressed as if the nitrate were only in the form of nitrogen itself. The standards that are included with your Nitrate ISE have concentrations of 1 and 100 mg/L of NO_3^- as

solid $NaNO_3$ (as shown in Table 1). Notice that the atomic weight of N, 14.0, is used instead of the atomic weight of NO_3^-, 62.0.

$$\frac{100\ \text{mg N}}{1\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{g N}}{1000\ \text{mg N}} \times \frac{85.0\ \text{g NaNO}_3}{14.0\ \text{g N}} = 0.607\ \text{g NaNO}_3\ \text{/ L solution}$$

Unpolluted waters usually have nitrate-nitrogen (NO_3^- as N) levels below 1 mg/L. Nitrate-nitrogen levels above 10 mg/L are considered unsafe for drinking water.

Test results are sometimes published in units of mg/L NO_3^- instead of NO_3^- as N. To convert 100 mg/L NO_3^- as N to mg/L NO_3^-, you would perform this conversion:

$$\frac{100\ \text{mg N}}{1\ \text{L}} \times \frac{62.0\ \text{g NO}_3}{14.0\ \text{g N}} = 443\ \text{mg / L NO}_3$$

Sampling Freshwater Samples for Nitrate Concentration

For best results, calibrate the Nitrate ISE, using the 1 mg/L and 100 mg/L standards.

How can I have my ISE read mV output instead of mg/L?

The amplification equation is: V = 7.27*mV + 1.223
Therefore, the reverse amplification equation, solving for mV, would be:
mV = 0.1376*V-0.1682

Warranty

Vernier warrants the ISE Sensor to be free from defects in materials and workmanship for a period of five years from the date of shipment to the customer. The membrane module is warranted to be free from defects for a period of twelve (12) months from the date of shipment to the customer. This warranty does not cover damage to the product caused by abuse or improper use.

Vernier

Vernier Software & Technology
13979 S.W. Millikan Way • Beaverton, OR 97005-2886
Toll Free (888) 837-6437 • (503) 277-2299 • FAX (503) 277-2440
info@vernier.com • www.vernier.com

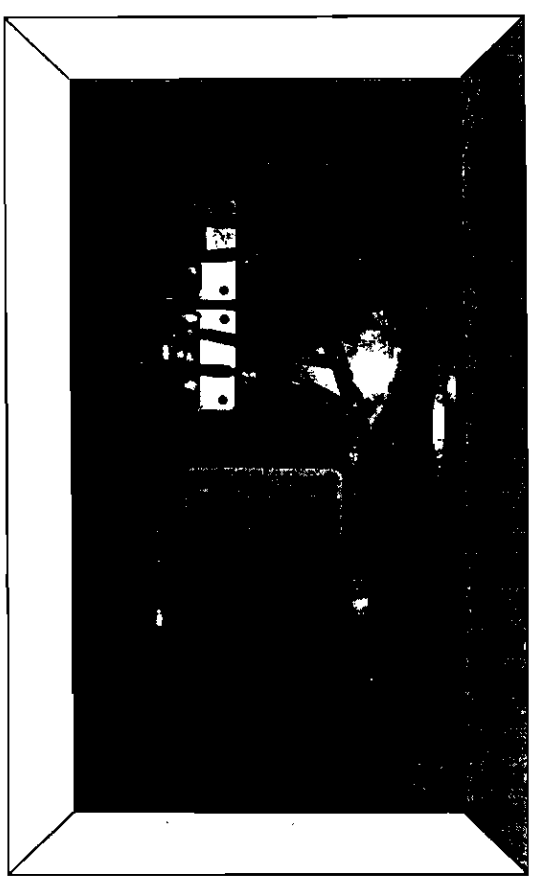
Rev 6/18/04
Logger *Pro*, Vernier LabPro, Go! Link and other marks shown are our registered trademarks in the United States
CBL 2 and CBL, TI-GRAPH LINK, and TI Connect are trademarks of Texas Instruments
All other marks not owned by us that appear herein are the property of their respective owners, who may or may not be affiliated with, connected to, or sponsored by us

ANALIZADOR ELECTRÓNICO DE NITRATOS

Manual de Instrucciones

ION SELECTIVO

PROTOTIPO EPN



Realizado por:

Mauricio Casares Z.

Alvaro Pinto A.

EPN

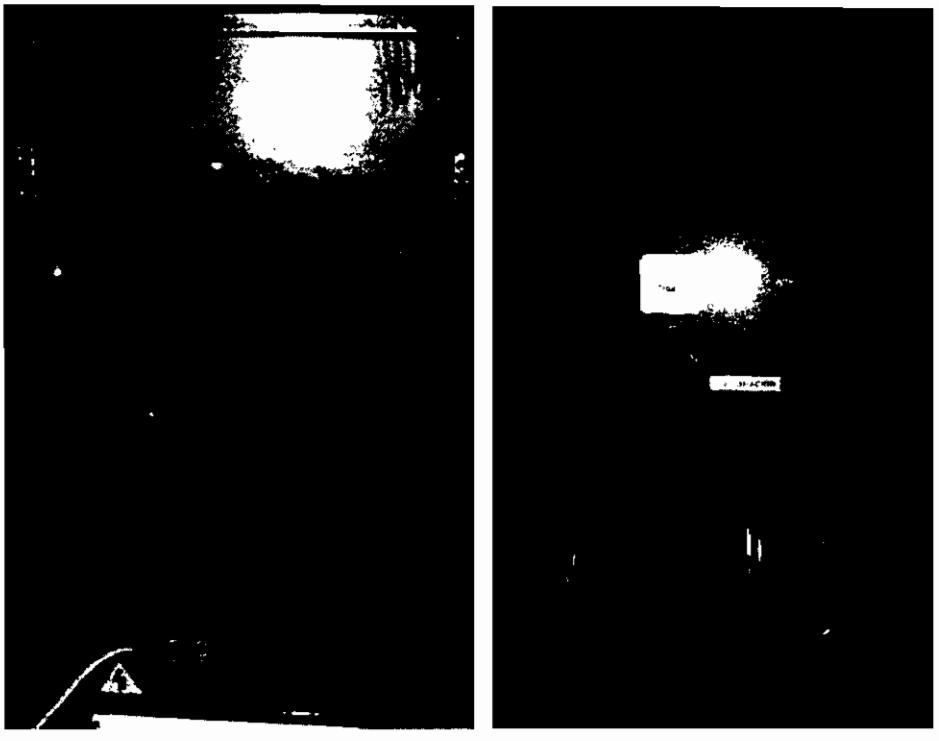
1. DESCRIPCIÓN.

El prototipo es un analizador basado en un microprocesador que utiliza una sonda selectiva de iones de nitrato. Este equipo se utiliza para aplicaciones en plantas de tratamiento de aguas.

2. Posición y Función de los componentes principales.

El equipo medidor consiste de una caja de metal acondicionada especialmente; en su parte anterior se encuentran: el mezclador, el sensor, los rodillos de las bombas, la botella de reactivo y el panel de control. En su parte posterior se encuentran todas las conexiones eléctricas, la fuente de alimentación y la tarjeta de control.

Los tubos de muestreo y drenaje pasan por cuellos a mano derecha de la caja, la toma de la fuente se encuentra a mano izquierda al igual que la interface de comunicación.



El análisis de una muestra mediante electrodos ion-selectivos generalmente necesita cierto acondicionamiento de la muestra para asegurar una medición exacta sin problemas. Se coloca la salida de muestreo de la tubería del cliente a una unidad de presión constante de manera que hay un exceso de fluido que se desecha. Esto permite pasar una muestra bajo condiciones de presión constante a una bomba peristáltica que dosifica la muestra y las soluciones reactivas que luego se mezclan.

La medición se realiza mediante una sonda ion-selectiva, el sensor genera un milivoltaje que es proporcional a la concentración iónica. La sección electrónica microprocesada procesa la salida para calcular la concentración real en la muestra.

Para mantener una precisión óptima en la medición, es necesario introducir soluciones estándares de concentración conocida a los fines de calibración.

3. INSTALACIÓN.

ACCESORIOS.

- 5 x juegos de mangueras.
- 3 x abrazaderas.
- 3 x adaptadores de ¼ de pulgada.
- 1 x botella de reactivo.
- 1 x Envase protector de la membrana del Electrodo.

CONEXIONES DE MUESTREO.

Se usa un adaptador de manguera de ¼ de pulgada para la entrada y una conexión de manguera para la salida al desagüe. Se recomienda que los tubos sean de un material inerte, p.e. caucho silicónico o CPV. El tubo de entrada debe incorporar una válvula de cierre en el extremo de entrada, y el tubo de salida debe ser corto, evacuando a la atmósfera lo antes posible. Es esencial que todas las tuberías de muestra al monitor sigan siendo lo más cortas posible para reducir los efectos sobre la muestra debido a la presencia de algas que pueden acumularse.

CONEXIONES ELÉCTRICAS.

Las conexiones eléctricas externas se realizan en la Caja de Bornes del Usuario, con excepción de la interface RS485 que va conectada a la red. La tarjeta de control esta diseñada con su propia protección, pero también se debe colocar un dispositivo de protección externa, se recomienda un fusible de 3 A o un disyuntor en miniatura (m.c.b).

Antes de realizar cualquier conexión, asegúrese de que la fuente de alimentación y el circuito de control estén desconectados.

La tierra (masa) de la fuente de alimentación debe estar conectada para garantizar la seguridad de las personas que manipulan el equipo y la reducción de los efectos de interferencia por radiofrecuencia.

PUESTA EN MARCHA.

Para poder determinar el correcto funcionamiento de cada uno de los elementos utilizados, fue de gran ayuda realizarlo, usando una por una las subrutinas diseñadas para cada proceso.

Además es necesario cumplir con los siguientes pasos:

- Asegurarse de que todas las conexiones externas, tanto eléctricas como de las tuberías, se hayan realizado correctamente.
- Llene el recipiente con la solución buffer.
- Coloque el electrodo de acuerdo con las instrucciones
- Conecte la fuente de alimentación y encienda el equipo.
- Verifique que haya un suministro de muestra adecuado a la unidad.
- Asegurarse de que las bombas peristálticas giren y verifique que la muestra y los reactivos ingresen en el módulo.
- Opere el monitor durante unos 30 minutos como mínimo para permitir que se bombeen las soluciones al sistema y que se purgue el aire de las tuberías.
- Verifique que no haya pérdidas alrededor de las conexiones de los tubos y rectifique las conexiones si fuera necesario.
- Si el equipo no presenta buena estabilidad, es decir, lectura de □20%, realice una calibración.

4. SOLUCIONES USADAS.

Las soluciones que se utilizan son:

- Solución Buffer.
- Agua Desionizada.
- Solución estándar de 1mg/L de Nitrato-Nitrógeno.

- Solución estándar de 50mg/L de Nitrato-Nitrógeno.

5. TABLERO DE CONTROL.

En el tablero de control se presenta diferentes teclas cada una de ellas con una función específica.

Funciones de Tecla:

- Permite iniciar el Proceso en Modo Normal
- Permite iniciar el Modo de Calibración.
- Permite recuperar los registros guardados en la Memoria.
- ***.** Tecla **OK** , permite validar una acción.
- **#.** Permite ingresar al menu principal. Para ingresar en cualquiera de las 3 funciones después de haber iniciado cualquiera de ellas, es indispensable presionar la tecla Menú (*) y luego seleccionar la nueva función.

MODO NORMAL.

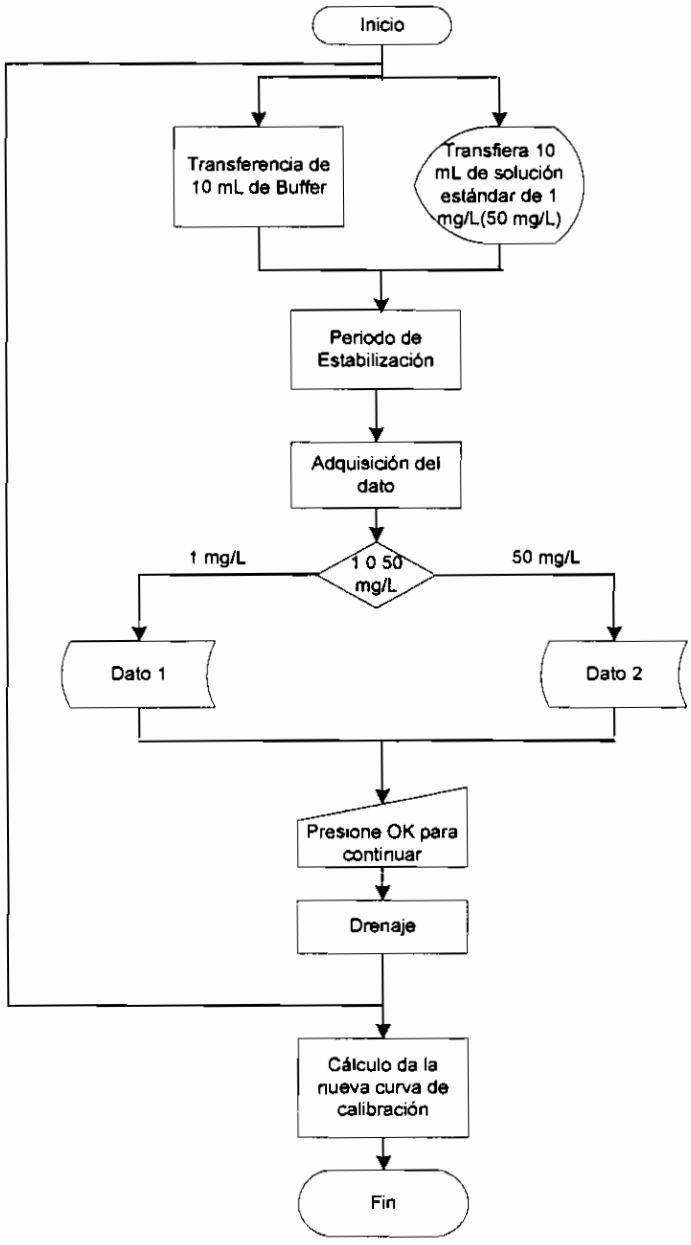
Como se detalló antes el modo Normal se selecciona presionando la tecla 1. De tal manera que el módulo comienza a realizar las mediciones periódicamente cada 15 minutos. Cabe recalcar que este proceso se lo debe dejar repetir al menos 2 veces, de tal manera de disminuir el efecto que produce el aire en las mangueras ya que esto puede producir lecturas erróneas. Una vez producida las 2 secuencias, el operador debe iniciar automáticamente el proceso de calibración.

Inicio
Temporización para bombas de transferencia
Periodo de estabilización
Adquisición del dato a través del A/D
Registro del tiempo de medición
Calculo de la concentración
Se almacena la información en EEPROM
Temporización para bomba de demaje
Fin

SECUENCIA DE CALIBRACIÓN.

El proceso de calibración se activa mediante la tecla 2. De igual manera para ingresar a este se necesita primero presionar la tecla menú.

El proceso de calibración es didáctico con una interfaz amigable, para lo cual se utiliza una LCD donde le explicará cada paso que debe ir realizando, para la correcta calibración del Analizador.



6. MANTENIMIENTO.

CADA CUATRO SEMANAS

a) Inspeccione si todos los tubos tienen pérdidas o daños, y si presentan signos de acumulación de depósitos sólidos.

b) Limpiar el dispositivo mezclador y el embudo si hay indicaciones de la presencia de algas.

c) Descartar las soluciones viejas de reactivo y valoradas. Limpiar bien los envases antes de llenarlos nuevamente con soluciones nuevas.

d) Verificar el tubo de entrada de muestra para fugas y deterioro.

e) Asegurar que el desagüe está en buena condición y libre de obstrucciones.

Nota: Es muy importante no llenar nuevamente el embase de la solución buffer.

CADA SEIS MESES

Reemplace la sonda

CADA DOCE MESES

Mantenimiento de la Bomba y tubería.

7. ESPECIFICACIONES.

Intervalo: ..... 0,05 a 1000 mg/L de NO_3^- - N.

Repetibilidad: ..... ±2.6% de la lectura.

Reproducibilidad: .....±1.8% de la lectura.

Tiempo de Muestreo: ..... Cada 15 minutos.

Intervalo de milivoltios: ..... 1.95 a 2.9V.

Interface al ordenador: ..... interface serial RS485.

Alarmas: ..... Dos alarmas, para calibración y bajo nivel de reactivo

Calibración: ..... Automática bajo la supervisión de un operador