14/08

Reconocimiento de los instrumentos. Elaboración del plan para las primeras semanas, hasta que llegue el sensor (Retrodispersómetro portátil SC6).

Protocolo de medición de turbidez y primera prueba.

Protocolo de medición (HACH):

- 1) Corroborar que la hora esté en UTC.
- 2) Chequear el modo de medición (x medio) y que esté calibrado (OK, arriba a la izquierda).
- 3) Hacer la calibración: chequear los estándares.
- 4) Hacer la medición en triplicado, limpiando dos veces y midiendo la tercera en cada una (i.e. nueve viales en total).

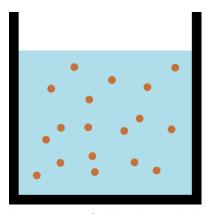
16/08

Armado del protocolo de medición para el primer experimento.

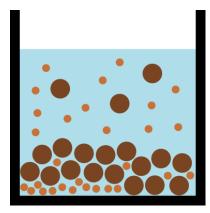
IDEA:

La idea del primer experimento es ver si es posible armar muestras de agua que sean representativas de muestras de aguas superficiales extraídas del Río de la Plata a partir de una muestra de sedimento de fondo (extraída del Río Sarmiento en el Delta del Paraná). Es decir, dado que se tienen sedimentos de fondo, ver si al extraer la fracción de sedimentos más pesados (los de granulometría gruesa o de decantación rápida) es posible simular aguas superficiales, en el sentido de que la relación entre concentración de material particulado en suspensión (MPS) y turbidez (T) se encuentre dentro del rango esperable en muestras de superficie.

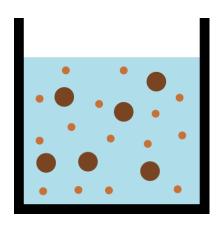
En principio, la disolución de los sedimentos de fondo podría no ser equivalente a la muestra de aguas superficiales, ya que es esperable que las granulometrías de este y de las partículas en suspensión no sean la misma. Esto significa que la relación entre turbidez y MPS no tendría por qué coincidir (dado que la turbidez es proporcional a la dispersión de la luz debida a la presencia de sedimentos, y la misma es fuertemente dependiente de la granulometría (o tamaño) de las partículas) y por lo tanto, si se tiene una muestra particular de aguas naturales, en principio no es posible diluirla o concentrarla y obtener una muestra que sea representativa de la muestra real para esa concentración particular. Sin embargo, es posible que la relación entre turbidez y saturación sí lo sea.



Aguas superficiales (granulado fino)



Aguas de fondo (granulado fino y grueso)



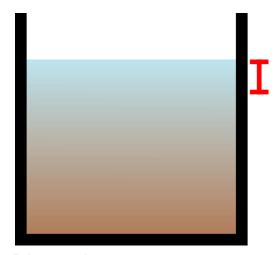
Aguas de fondo diluidas (granulado fino y grueso)

Es más sencillo variar el MPS de una muestras de agua turbia a partir de la dilución de una muestra de sedimento de fondo que a partir de diluir o evaporar una muestra de agua superficial; dado que generalmente se precisa un volumen muy grande de muestra de agua superficial para obtener la cantidad de sedimentos finos que se halla en una muestra pequeña de sedimento de fondo.

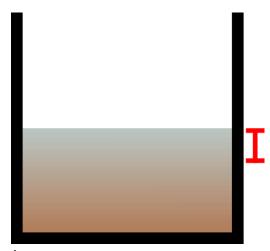
CONSIDERACIONES:

La forma más fácil de ir diluyendo la muestra sería tomar una muestra inicial, medirle la turbidez y concentración. Luego diluirla N veces, midiendo en cada paso la turbidez. Sin embargo, haciéndolo de esta manera, el error en el volumen crece linealmente con N.

Para no propagar este error, se toma una muestra grande, de la que se toman submuestras y se diluyen una por una hasta alcanzar diferentes concentraciones. La idea es entonces establecer un tiempo característico T, de manera que para cada sustracción se agite la muestra, se espere un tiempo T y se tome la submuestra. Ahora bien, esto tiene otro inconveniente: si el volumen total de la muestra no es lo suficientemente grande, lo que puede ocurrir es que a tiempo T, las concentraciones de superficie sean distintas:



Primera submuestra.



Última submuestra.

(LO CHARLAMOS Y ESTO NO ERA ASÍ. HAY QUE HOMOGENEIZAR JUSTO ANTES DE PASAR AL FRASCO Y ESTE PROBLEMA NO APARECE.)

Lo que necesitamos es un volumen lo suficientemente grande como para que la concentración en la parte superior de la muestra no varíe considerablemente durante todo el experimento, y de esta manera asegurar que la concentración inicial (i.e. antes de diluirlas) de cada submuestra sea la misma.

PROTOCOLO:

 Partimos de una muestra concentrada de volumen inicial V. Veremos cuál debe ser el mínimo para V teniendo en cuenta todo lo que se va a ir descartando durante la toma de muestras.

La muestra inicial no puede superar los 1000 NTU porque el Hach satura, así que la muestra inicial ya estará diluida. Acá se determina el tiempo característico, que dependerá de cada muestra.

Se agita la muestra del bidón (suavemente, sin generar burbujas) y se pasa a un primer frasco rojo. De ahí se saca con la pipeta y se mide el volumen de muestra que va en la planilla.

Tomamos una submuestra de 50ml para medir la turbidez y una de 200ml para medir la concentración.

- Medimos la turbidez inicial. Se consumen ~50ml de muestra (15ml por vial dos de limpieza del frasco y uno para la medición: 45ml. A veces hay alguna pérdida, así que vimos que son 50ml.)
- Solo en este paso, medimos la concentración por filtrado. Dependiendo de la muestra inicial, se usa diferente cantidad de muestra. Nunca más de 200ml.
- 2) Se agita la muestra del bidón (suavemente, sin generar burbujas) y se pasa a un primer frasco rojo. De ahí se saca con la pipeta y se mide el volumen de muestra que va en la planilla.

Medimos turbidez y calculamos la concentración a partir del volumen y concentración iniciales.

Este paso se repite N-1 veces.

El tiempo característico T habría que determinarlo, todavía. La idea es obtener lo más cercano a 1000 NTU, sin pasarse, para que no se sature la medición del Hach.

En el laboratorio podemos usar un volumen máximo de V=20 litros.

V 0 = V - 200ml (que es lo que se saca para medir la concentración inicial.)

V i = V - i * 50ml (que es lo que se pierde por medir en cada punto)

Así que si se mide N veces, el volumen final es:

$$V_final = V_N = V - N * 50ml$$

La idea es que este volumen sea similar al inicial, de manera que no ocurra lo que describimos antes (ver las figuras de la página anterior).

Para V=20 litros (lo máximo que podemos hacer con lo que tenemos) y N=10 (la cantidad mínima de puntos que deberíamos tomar para sacar alguna conclusión), tenemos:

$$V_0 = 20 I - 0.2 I$$

 $V_{\text{final}} = V_{10} = 19.8 I - 10 * 0.15 I = 19.8 I - 1.5 I = 18.3 I$

O sea que la variación en el volumen es menor al 8%.

• 20/08

Ajustes en el protocolo de medición.

Preparación de la muestra. Fuimos agregando sedimento hasta superar los 800 FNU, pero sin pasarse de los 1000 FNU, porque se satura el instrumento. El instrumento satura en 1000 FNU precisamente porque es el límite en que los metrólogos que lo calibraron pueden garantizar la linealidad de la calibración del mismo.

La muestra está lista para hacer la prueba preliminar. Las turbidez dio ~890 FNU.

._____

21/08

Medición de la concentración.

Filtramos las muestras. Resultados en el cuaderno "TSM". Los filtros que usamos son los: 279, 280, 281.

Dejamos las muestras secando para medir la masa de sedimento total.

Comenzamos a medir la turbidez.

• 22/08

Pasamos una hora por el laboratorio para medir la masa total (M1) y lo dejamos en la mufla a 450°C hasta mañana, para eliminar los componentes orgánicos.

• 23/08

Medimos la masa sin componentes orgánicos (M2). Resultados en el cuaderno "TSM".

Terminamos la medición de la turbidez.

El criterio para los puntos es:

La mediana (para tres puntos es el valor intermedio) es el valor medido. El error superior está dado por el máximo (x_max - x_med) y el error inferior está dado por el mínimo (x_med - x_min).

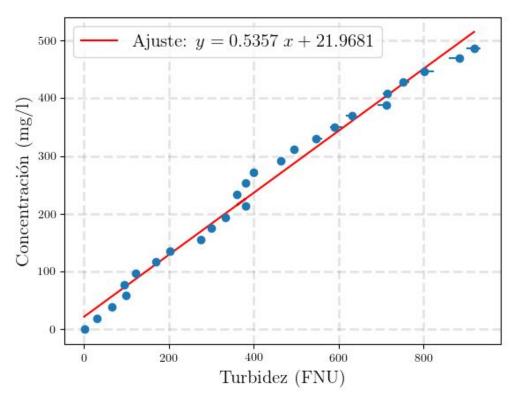
Quedaría analizar el error en y.

Ajuste: ax+b

Resultados:

 $a = 0.5357 \pm 0.0065$ $b = 21.9681 \pm 3.1999$

Gráfico:



• 27/08

Preparamos la muestra para mañana. La idea es ahora medir con el OBS lo que medimos con el Hach. Medimos la muestra antes de empezar y la turbidez se mantuvo (la variación es menor al 1%).

28/8

Colocamos 1 L(un litro) de la muestra del día anterior en un en un contenedor(balde) de 7L(siete litros). El objetivo es ir construyendo diferentes concentraciones a partir del litro de

muestra pura que se obtiene diluyendo con agua corriente, y medir la turbidez con el OBS junto con el Hach. Para ésto se tuvo en cuenta que el Hach solo mide en SS(side scatter), por lo que con el OBS sólo se utilizaron esos datos y no los de BS(back scatter).

Sé colocó el OBS dentro del recipiente, asegurándose que el sensor estuviera totalmente sumergido, mientras se tomaban los datos con un software en la computadora.

Antes de empezar a recolectar datos realizamos un alguna muestras de prueba, observando si la luz ambiente causaba alguna diferencia en la magnitud de los datos. Concluimos que no hay diferencias entre tomar las muestras con el recipiente cubierto o descubierto. Ésto se puede deber a que el OBS utiliza un led que emite con una longitud de 850nm, que está por fuera del espectro generado por las luces del laboratorio. Sin embargo se cubrió el recipiente en todas la mediciones.

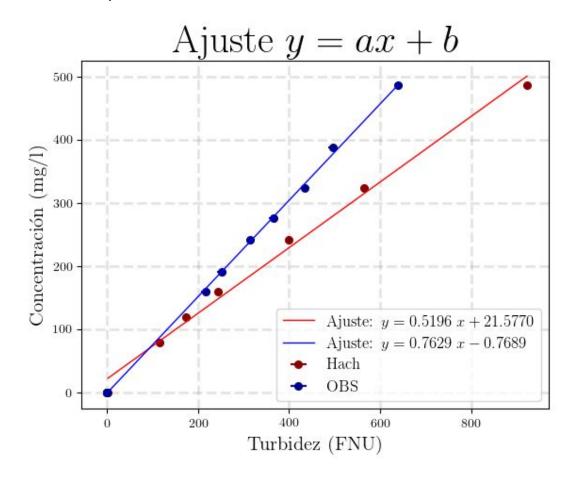
• 30/08

Análisis de los datos del miércoles.

La idea era estudiar la relación entre concentración y turbidez nuevamente, pero ahora usando el OBS.

Lo que vimos antes de comenzar la medición es que los valores medidos por el Hach y por el OBS para una misma muestra no son comparables uno a uno (es decir, no dan lo mismo, pese a ser la misma magnitud la que se está midiendo). Sin embargo, lo que queremos comprobar es que la relación entre concentración y turbidez sea lineal, tal como obtuvimos en el experimento anterior.

Los resultados que obtuvimos son:



Los puntos azules son los correspondientes a la medición con OBS, y los rojos son los tomados con el Hach, cuyo funcionamiento ya conocíamos, y que usamos a modo de control, sabiendo que el comportamiento de este instrumento es lineal.

La manera de leer el gráfico es la siguiente: los primeros puntos medidos son los de la esquina superior derecha, donde la concentración ~500 mg/l. En este primer punto se tomaron mediciones con los dos aparatos sobre la misma muestra (por lo que aparecen a la misma altura en el eje y del gráfico). Luego se fue diluyendo la muestra y tomando datos con el OBS (lo que se observa bajando en dirección a la esquina inferior izquierda). Cada dos puntos, se tomaban datos también con el Hach, lo que puede verse prestando atención a los puntos que estén a igual altura en el eje y (i.e. a igual concentración).

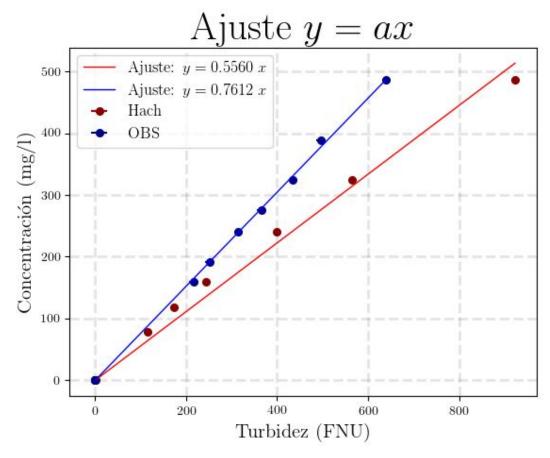
• 04/09

Análisis de los datos que tenemos hasta ahora.

En primer lugar, pensamos que el ajuste de la vez pasada puede ser mejorado considerando el sistema que estamos estudiando. El offset que obtenemos los ajustes no tiene sentido físico. Si bien los valores que obtuvimos para las constantes b son pequeños en comparación con las magnitudes que manejamos, consideramos que es mejor fijar el

valor de b en cero, y ajustar por lo tanto con una lineal del tipo: y=ax. Esto es porque el la ordenada al origen no tiene un sentido físico (es de esperar que valga 0, dado que la dispersión de las moléculas de agua es despreciable en la longitud de onda de la fuente del HACH); mientras que la pendiente (asumiendo una muestra homogeneizada por acción de agitarla previo a la medición) es una característica intensiva de la muestra (es decir, de la granulometría y la composición química de las partículas).

El resultado de este nuevo ajuste es:



• 06/09

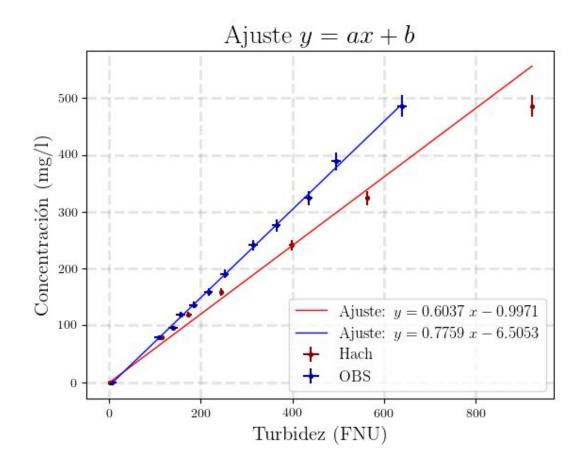
Análisis de los datos.

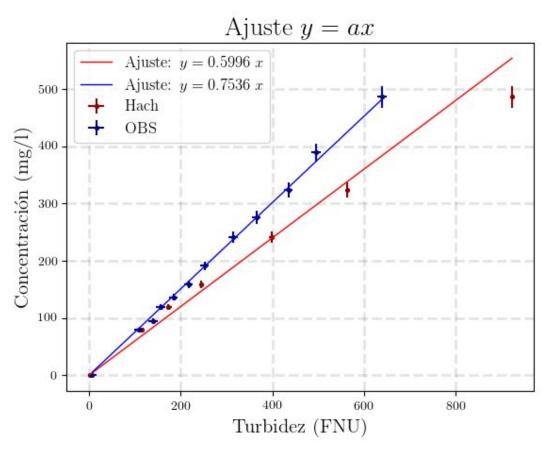
Cambiamos la manera de ajustar. Para considerar los errores en 'x' y en 'y' a la hora de ajustar, usamos:

Orthogonal distance regression (ODR) (https://docs.scipy.org/doc/scipy/reference/odr.html)

Esto mejora el procedimiento porque asigna mejor los pesos a cada valor, teniendo en cuenta los errores correspondientes a cada uno. Adicionalmente, la pendiente obtenida se acerca más a lo que esperábamos teniendo en cuenta los datos reales anteriores (~ 0,7).

Al igual que antes, ajustamos con offset y sin offset, para ver ambos casos.



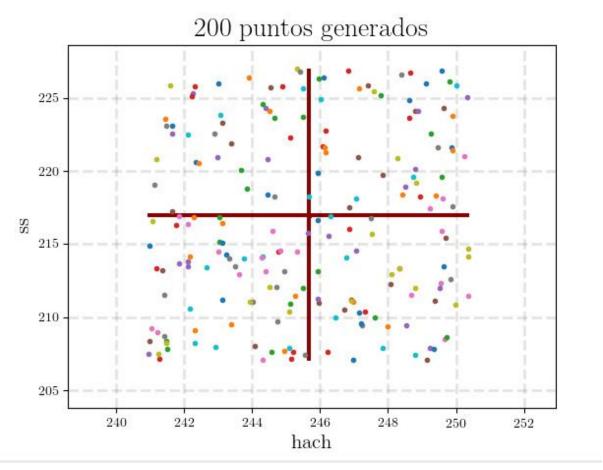


Nos quedaría para discutir la semana que viene: corroborar que el valor «Residual variance» coincida con Chi-cuadrado. Ver en el código, que está el enlace.

• 11/09

Análisis de datos. Queremos ver si las diferencias en las pendientes obtenidas en el Laboratorio y para los datos de campo son estadísticamente significativos.

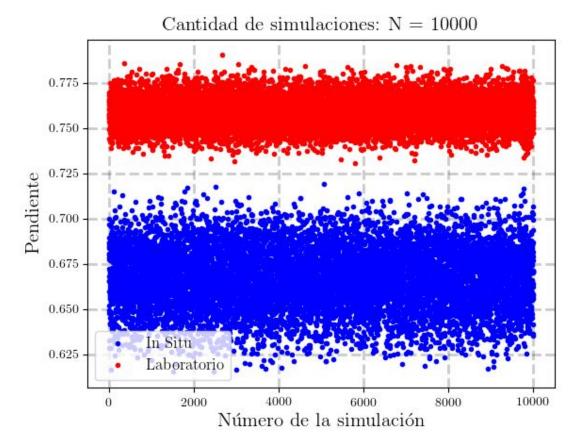
Para esto, generamos puntos aleatorios (con distribución uniforme) en los intervalos obtenidos en la medición. Como ejemplo, estos son 200 puntos aleatorios generados dentro del rectángulo dado por los intervalos en 'x' y en 'y' para uno de los puntos:



(la cruz roja corresponde a las barras de error en 'x' y en 'y'.)

Se simula la misma cantidad de puntos que en la medición, con errores aleatorios como se explicó recién y se realiza el ajuste. Repetimos esto 10.000 veces. Esto se repite para los datos de laboratorio (de aquí en más: 'Laboratorio') y para los de campo (de aquí en más: 'In Situ') por separado.

El resultado de esto son nubes de puntos de la siguiente forma:

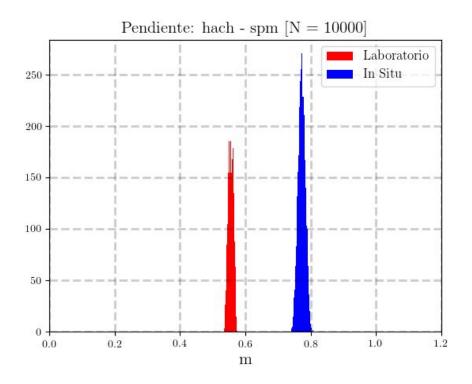


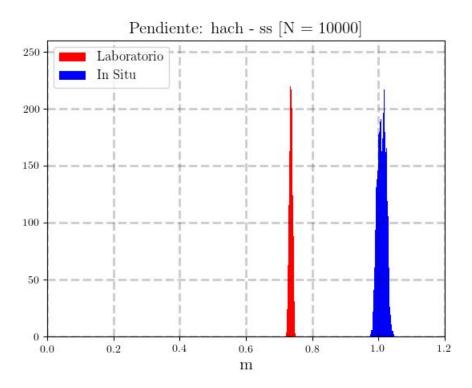
Ya es posible observar que la intersección entre los datos de cada tipo es nula.

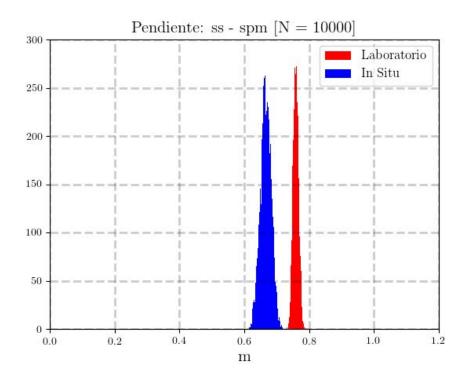
Repetimos esto para las tres combinaciones de datos que tenemos:

- Hach (turbidez medida por side-scattering)
- SS (turbidez medida por side-scattering, OBS)
- SPM (Concentración: suspended particulate matter)

Los resultados que tenemos son las siguientes distribuciones:







Lo que concluimos de esta primera parte del experimento es que existe una diferencia significativa entre las muestras armadas en el laboratorio y las muestras tomadas in situ, lo que significa que no es posible la reproducción de muestras en laboratorio a partir de material de fondo.

Por lo tanto, en vistas a la caracterización del SC6, no será posible armar las muestras exclusivamente en el laboratorio, ya que vimos que esto no nos brindará información precisa sobre su futuro comportamiento en el campo.

18/09

Sensor SC6:

A resolver: significado de ref[i], formato o unidades de sig[i], cómo se usa el sensor de profundidad.

Logramos comunicarnos con el instrumento, leer datos en tiempo real (aproximadamente dos lecturas por segundo).

En cuanto al envío de señales desde la terminal, por el momento solo reconoció los comandos de inicio y fin de la mediciones.

20/9

Configuración inicial del SC6:

```
SD CARD LOGGING = ON
APPEND = FALSE
AVAILABLE MEMORY = 15173 (MB)
NBURNS = 0
NDARK = 2
NREF = 2
NSIG = 6
DELAY = 10000
WAVELENGTHS = [415.1,560.7,634.9,659.6,731.9,850.0]
FWHM = [8.4, 8.6, 9.6, 8.6, 7.6, 8.4]
DEPTHSLOPE = 173.3439
DEPTHYINT = -55.7360
LOWBATT_TH = 9.0
VLOWBATT TH = 8.5
Significado de las variables:
SD CARD LOGGING = ON
APPEND = FALSE
AVAILABLE MEMORY = 15173 (MB)
NBURNS = 0
NDARK = 2
NREF = 2
NSIG = 6
DELAY = 10000
WAVELENGTHS = [415.1,560.7,634.9,659.6,731.9,850.0]
FWHM = [8.4, 8.6, 9.6, 8.6, 7.6, 8.4]
DEPTHSLOPE = 173.3439
DEPTHYINT = -55.7360
LOWBATT TH = 9.0
VLOWBATT_TH = 8.5
Comandos disponibles:
"HELP" - Displays general commands.
"CONFIG" - Displays logger configuration.
"START" - Starts data collection.
"STOP" - Stops data collection.
"STOP" - Stops data collection.
"BAUD (value)" - Sets serial baudrate. Takes effect after power cycle.
"SD ON" - Enables SD Card logging.
"SD OFF" - Disables SD Card logging.
"APPENDON" - Appends data to MS9 DATA.TXT log file on every power restart.
"APPENDOFF" - Creates new log file (LOG_XXXX.TXT) on every power restart.
"LS" - Displays SD Card filelist.
```

"GET XXX_XXXX.TXT" - Extracts logfile data off SD Card.

"DEL XXX_XXXX.TXT" - Deletes logfile from SD Card.

"ERASEALL" - Clears SD Card.

"TIMESET (Mmm dd YYYY HH:MM:SS)" - Updates real-time-clock based on Unix datetime format.

"LOWBATT_TH (volts)" - Sets the Low Battery Threshold in Volts.

"VLOWBATT_TH (volts)" - Sets the Very Low Battery Threshold in Volts.

"DEPTHSLOPE (value)" - Sets DEPTHSLOPE.

"DEPTHYINT (value)" - Sets DEPTHYINT.

"TARE" - Tares the depth sensor.

"SAVE" - Saves config to EEPROM.

• 25/09

[Fotos con y sin jaula]

• 02/10

[Efecto del fondo]

• 04/10

Medición con y sin la jaula.

Aparentemente, el valor de referencia del aparato lo calcula partir de la primera medición que hace al encenderlo. Para probar esto, hacemos varias mediciones:

- encendiendo el aparato fuera del agua y sumergiéndolo (estas deberían andar bien).
- Enciendiéndolo una vez sumergido (estas probablemente no funcionen, porque la referencia es calculada dentro del agua).

Hacemos varias tiras de mediciones con cada método y vemos si los valores que almacena el aparato en la memoria se pueden leer o son NaN.

Mediciones encendiendo primero, y luego sumergiendo:

Archivos: LOG_0034 hasta LOG_0039

Resultados: se pueden leer todos los datos de todos los archivos sin problemas. No hay NaN.

Mediciones sumergiendo primero, y luego encendiendo:

Archivos: LOG_0040 hasta LOG_0045

Resultados: se pueden leer todos los datos de todos los archivos sin problemas. No hay NaN.

Conclusión: el problema no era ese, así que habría que tener en cuenta este inconveniente para no tenerlo durante alguna campaña y que se arruine un archivo entero. INCLUIR EN EL MAIL AL FABRICANTE.

Medimos con y sin la jaula (sumergido a igual profundidad) para ver si las patas de la jaula modifican de alguna manera los resultados. Medimos una vez por segundo durante 5 minutos, con las dos configuraciones.

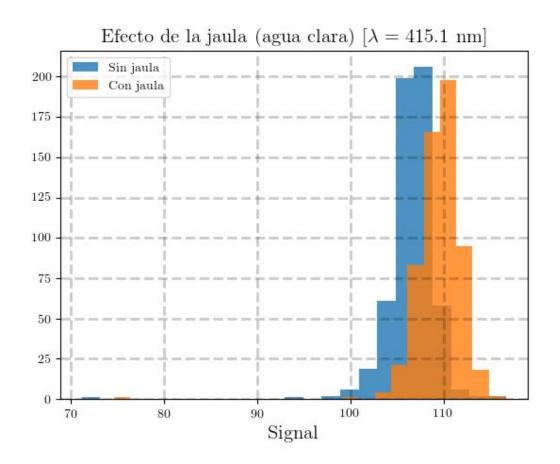
Mediciones sin la jaula:

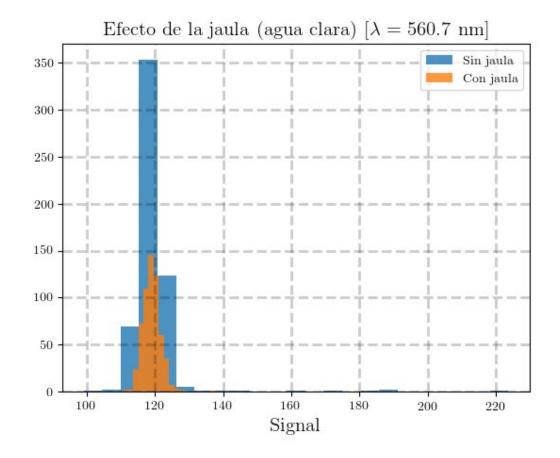
Archivos: LOG_0050.

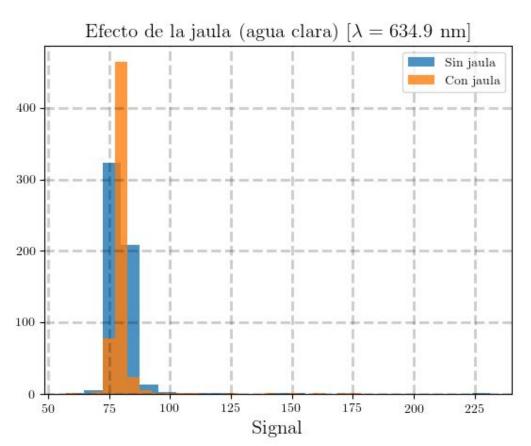
Mediciones con la jaula:

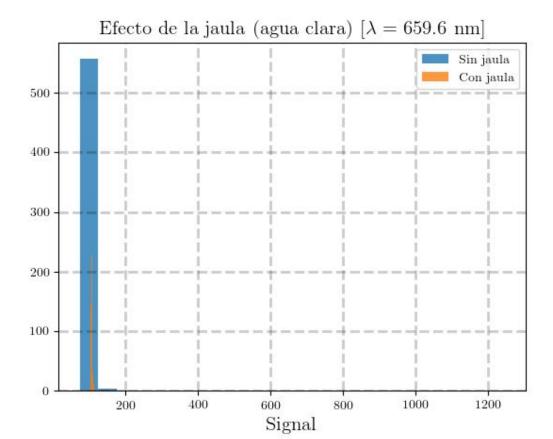
Archivos: LOG_0051.

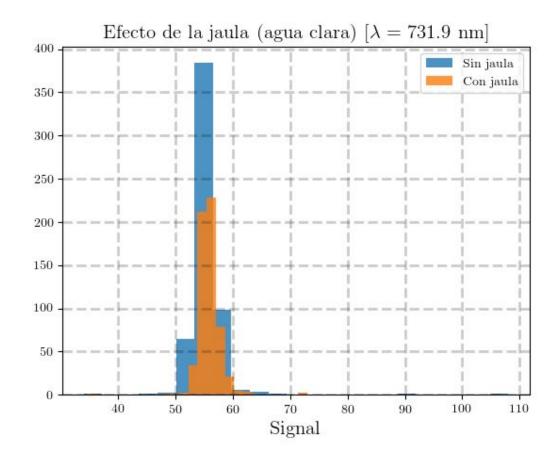
Resultados:

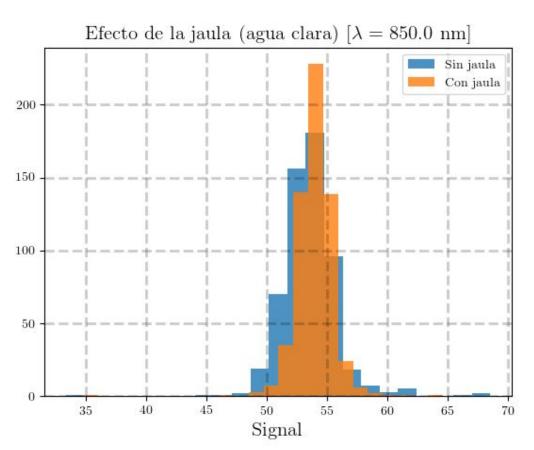












• 18/10

Comenzamos con el ECO FLNTU (para medir turbidez y concentración de clorofila).

[FOTO DEL FLNTU]

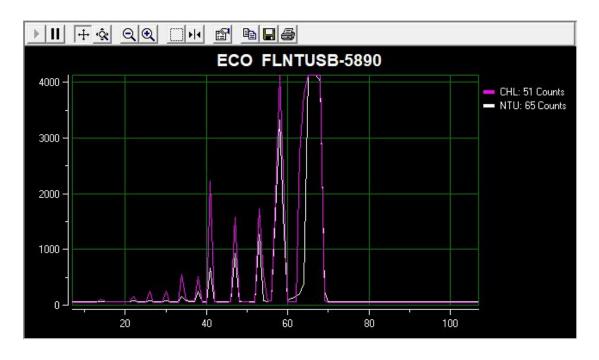
Hoy nos dedicamos a la comunicación con el instrumento, y el procedimiento para el almacenamiento de los datos.

En este caso, el proceso es más sencillo que con el SC6, porque el aparato viene con un software para controlarlo y un manual más extenso y completo.

Siguiendo la recomendación del manual, antes de utilizarlo sumergido, hacemos algunas pruebas preliminares para asegurarnos de que el sensor se encuentre funcionando. Para esto usamos la barra de prueba que vino con el instrumento:



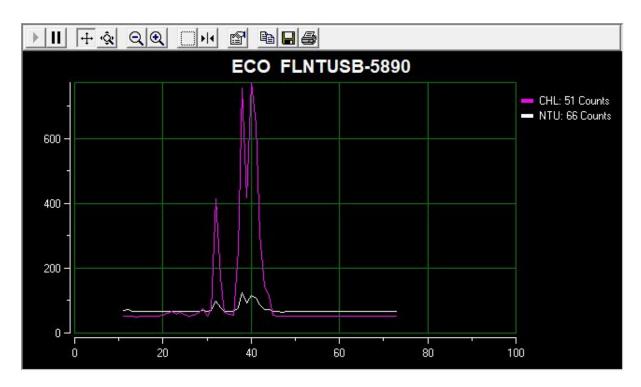
Y vimos que el aparato que el aparato responde correctamente (satura en 4130 cuando se acerca demasiado al sensor).



Para hacer una segunda prueba, ahora sí con clorofila, hacemos lo mismo con una hoja:



Y obtenemos el siguiente resultado:



Los tres picos corresponden a los momentos en que pasamos la hoja por delante del sensor. En el primero, la hoja estaba a unos 10 cm del sensor, y en los siguientes dos estaba a unos 5 cm.

Vemos que en esos tres puntos también aumenta la medición de turbidez, lo que tiene sentido si se piensa que el pasaje de la hoja causa pequeñas reflexiones del haz y eso es interpretado como un aumento en la turbidez del medio.

• 22/10

Empezamos con las mediciones del FLNTU en aguas turbias en el laboratorio, comparándola con los datos que paralelamente obtenemos con el Hach.

Con muestras obtenidas del Río de la Plata vamos obteniendo sub-muestras con distintos valores de turbidez



• 12/11

Configuración del sensor para medir de a tramos.

La idea es que este sensor quede fijo en el campo, así que hay que considerar factores adicionales. Para el ahorro de la batería y para evitar la bioincrustación (al menos en la zona del sensor óptico), es necesario programar la compuerta del instrumento para que permanezca cerrado entre mediciones.



Bioincrustación. (ver: https://www.youtube.com/watch?v=7IVXbpfbtEA&list=PL1bq_RxhZPO6XqxqScz4vsGLisejZOI3h&index=15&t=0s)

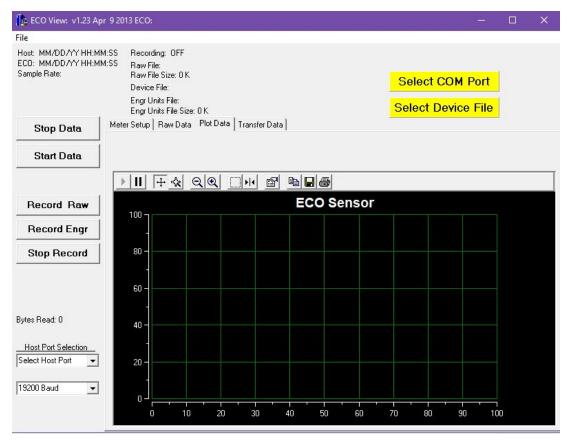
El software permite programar las mediciones en base a cuatro variables: cantidad de mediciones para promediar en cada punto, cantidad de puntos en la muestra, cantidad de ciclos y tiempo de espera entre mediciones (horas, minutos y segundos: HHMMSS).

• 15/11

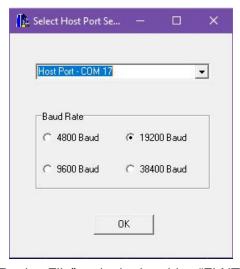
Confección de la guía para la configuración de las mediciones con el FLNTU y tabla de comparación entre Hach, OBS, SC6 y FNLTU.

Instrucciones para la configuración del FLNTU

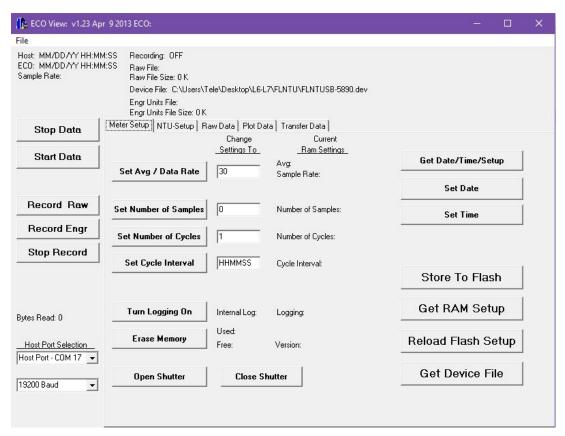
- 1) Comunicación con el instrumento:
 - Conectar el FLNTU a la computadora mediante el cable Serial-USB y encenderlo (es decir, reemplazar el conector de cápsula azul).
 - Abrir el programa "ECOView". En la máquina del laboratorio, hay un acceso directo en el escritorio. Debería verse la ventana:



- Seleccionar el botón "Select COM Port", que figura arriba a la derecha (botón con fondo amarillo).
- Seleccionar el COM correspondiente. En la máquina del laboratorio, si se conecta en el COM8, la computadora le asigna siempre el COM17. La velocidad debe ser 19200.



- Seleccionar "Select Device File" y elegir el archivo "FLNTUSB-5890.dev".
- 2) Programación de los intervalos de medición
 - Seleccionar la pestaña "Meter setup". Debería verse lo siguiente:



 Detener la medición con "Stop Data" antes de cambiar la configuración, para evitar que el instrumento se trabe.

Hay cuatro parámetros que podemos configurar: "sample rate", "number of samples", "number of cycles" y "cycle interval".

 "Sample Rate", que es la cantidad de muestras individuales que hace el aparato para promediar en una única muestra. Para cambiar el valor actual (30) a 50, por ejemplo, modificamos el número y luego hacemos clic en "Set Avg / Data Rate". Debería cambiar el valor que aparece a la derecha: "Average:50", de esta manera:



Una vez cambiado el valor, aparecerá un cartel de fondo amarillo que dice "Setup Not Stored", que significa que aún habrá que transferir los cambios al instrumento. Haremos esto al final, para transferir todos los cambios a la vez.

- "Number of samples" es la cantidad de muestras que hará en cada ciclo.
 Cada una de ellas será el promedio de, en este caso, las 50 muestras individuales que configuramos recién.
- "Number of cycles" es la cantidad de ciclos que hará el instrumento (en este caso, de 5 muestras, promediando 50 muestras individuales en cada una).
- Por último, el "Cycle interval" es el tiempo de espera entre ciclos. El formato en el que hay que escribirlo es HHMMSS. Por ejemplo, una espera de media hora entre ciclos sería: 003000.

• Finalmente, transferimos toda la configuración al instrumento, con el botón "Store to Flash", que se encuentra del lado derecho. Con esto, la advertencia en amarillo debería desaparecer.

Por ejemplo, configuramos el aparato para hacer 3 ciclos separados por 5 segundos. En cada ciclo se tomarán 10 muestras que serán, cada una, el promedio de 50 muestras individuales. La configuración debería verse de la siguiente forma:

Set Avg / Data Rate	50	Average: 50 Sample Rate: 0.38 Hz
Set Number of Samples	10	Number of Sample: 10
Set Number of Cycles	3	Number of Cycles: 3
Set Cycle Interval	000005	Cycle Interval: 00:00:05
