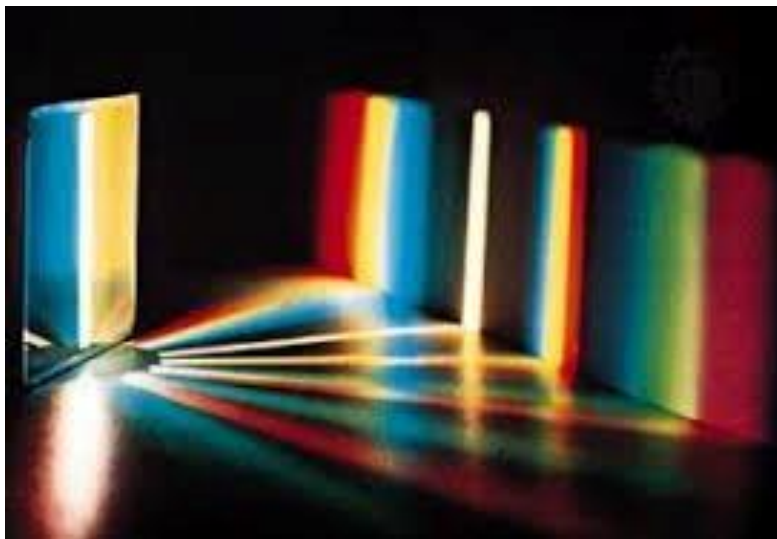




ΔΙΕΘΝΕΣ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
«Μελέτη Σχεδίασης  
Φασματοφωτόμετρου UV-Vis»



Της φοιτήτριας  
Πάσχου Κωνσταντίνας  
Αρ. Μητρώου: 516108

Επιβλέπων  
Δελημαράς Βασίλειος  
Ακαδημαϊκός Υπότροφος

Ημερομηνία 10/9/2023

Τίτλος Δ.Ε. Μελέτη Σχεδίασης Φασματοφωτόμετρου UV-VIS

Κωδικός Δ.Ε. 22153

Όνοματεπώνυμο φοιτητή Πάσχου Κωνσταντίνα

Όνοματεπώνυμο εισηγητή Δελημαράς Βασίλειος

Ημερομηνία ανάληψης Δ.Ε. 13/3/2022

Ημερομηνία περάτωσης Δ.Ε. 10/9/2023

Βεβαιώνω ότι είμαι ο συγγραφέας αυτής της εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, έχω καταγράψει τις όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών, εικόνων και κειμένου, είτε αυτές αναφέρονται ακριβώς είτε παραφρασμένες. Επιπλέον, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία προετοιμάστηκε από εμένα προσωπικά, ειδικά ως διπλωματική εργασία, στο Τμήμα Μηχανικών Πληροφορικής και Ηλεκτρονικών Συστημάτων του ΔΙ.ΠΑ.Ε.

*Η παρούσα εργασία αποτελεί πνευματική ιδιοκτησία της φοιτήτριας Κωνσταντίνας Πάσχου που την εκπόνησε. Στο πλαίσιο της πολιτικής ανοικτής πρόσβασης, ο συγγραφέας/δημιουργός εκχωρεί στο Διεθνές Πανεπιστήμιο της Ελλάδος άδεια χρήσης του δικαιώματος αναπαραγωγής, δανεισμού, παρουσίασης στο κοινό και ψηφιακής διάχυσης της εργασίας διεθνώς, σε ηλεκτρονική μορφή και σε οποιοδήποτε μέσο, για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, άνευ ανταλλάγματος. Η ανοικτή πρόσβαση στο πλήρες κείμενο της εργασίας, δεν σημαίνει καθ' οιονδήποτε τρόπο παραχώρηση δικαιωμάτων διανοητικής ιδιοκτησίας του συγγραφέα/δημιουργού, ούτε επιτρέπει την αναπαραγωγή, αναδημοσίευση, αντιγραφή, πώληση, εμπορική χρήση, διανομή, έκδοση, μεταφόρτωση (downloading), ανάρτηση (uploading), μετάφραση, τροποποίηση με οποιονδήποτε τρόπο, τμηματικά ή περιληπτικά της εργασίας, χωρίς τη ρητή προηγούμενη έγγραφη συναίνεση του συγγραφέα/δημιουργού.*

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανικών Πληροφορικής και Ηλεκτρονικών Συστημάτων του Διεθνούς Πανεπιστημίου της Ελλάδος, δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα, εκ μέρους του Τμήματος.

## Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο "Μελέτη Σχεδίασης Φασματοφωτομέτρου UV-VIS" αναλύει τη θεωρητική πτυχή ενός UV-VIS φασματοφωτομέτρου, παρέχοντας μια εμπειριστατωμένη μελέτη στον τομέα της χημείας και της φυσικής.

Το UV-VIS φασματοφωτόμετρο είναι ένα ισχυρό εργαλείο στην ανάλυση χημικών ουσιών, καθώς μετράει την απορρόφηση μιας ουσίας σε ένα ευρύ φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, από την υπεριώδη (UV) έως την ορατή (VIS) και την οριακή υπέρυθρη περιοχή (NIR). Αυτή η τεχνική έχει εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως η αναλυτική χημεία, η βιοχημεία, η φαρμακολογία, η περιβαλλοντική επιστήμη και η υλικοτεχνολογία.

Παρόλο που η εργασία επικεντρώνεται αποκλειστικά στη θεωρητική ανάλυση, γίνεται αναφορά στην πολυπλοκότητα της κατασκευής ενός UV-VIS φασματοφωτομέτρου. Η ανάπτυξη ενός λειτουργικού φασματοφωτομέτρου περιλαμβάνει απαιτητικές τεχνικές και εργαστηριακές διαδικασίες, που αφορούν την αρχιτεκτονική, την οπτική, τους ανιχνευτές και το ηλεκτρονικό κομμάτι που απαιτείται για την ορθή λειτουργία του.

Στην παρούσα εργασία, θα αναλυθούν οι θεωρητικές αρχές πίσω από τις τεχνικές του UV-VIS φασματοφωτομέτρου. Επίσης, θα εξεταστούν διάφορες μέθοδοι και τεχνικές ανάλυσης δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των φασμάτων απορρόφησης. Με αυτήν την προσέγγιση, στόχος είναι η κατανόηση της λειτουργίας και της αξίας του UV-VIS φασματοφωτομέτρου, ανεξάρτητα από την έλλειψη πρακτικής κατασκευής.

## Περίληψη

Η διπλωματική εργασία με τίτλο "Μελέτη Σχεδίασης Φασματοφωτομέτρου UV-VIS" προσφέρει μια ενδιαφέρουσα ανάλυση της φασματομετρίας UV-VIS και επικεντρώνεται στη διερεύνηση των βασικών συστατικών που αποτελούν τη βάση ενός φασματοφωτομέτρου. Μέσα από αυτήν την εργασία, αναδεικνύονται διάφορες επιλογές σχεδίασης και εξαρτημάτων που επιτρέπουν την προσαρμογή του φασματοφωτομέτρου σε διάφορες εφαρμογές. Στόχος της είναι να παράσχει μια σφαιρική κατανόηση της φασματομετρίας UV-VIS και να διευκολύνει την κατανόηση και την εφαρμογή αυτής της τεχνικής.

Στο πρώτο κεφάλαιο, εξετάζονται οι θεμελιώδεις έννοιες της φασματοσκοπίας και η σχέση της με τη φασματομετρία. Αναλύονται οι αρχές της ατομικής φασματοσκοπίας, συμπεριλαμβανομένου του νόμου του Beer - Lambert.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, επικεντρώνεται στη φασματοσκοπία απορρόφησης στην περιοχή UV-VIS. Παρουσιάζεται η θεωρία της μεθόδου, συμπεριλαμβανομένων των αρχών της ατομικής φασματοσκοπίας και του νόμου του Beer - Lambert.

Στο τρίτο κεφάλαιο, παρουσιάζεται ο σχεδιασμός ενός UV-VIS φασματοφωτομέτρου, συμπεριλαμβανομένων των στοιχείων όπως η πηγή ακτινοβολίας, τα οπτικά εξαρτήματα, ο περιέκτης δείγματος και ο ανιχνευτής ακτινοβολίας.

Το τέταρτο κεφάλαιο επικεντρώνεται στη μέθοδο βαθμονόμησης του φασματοφωτομέτρου και την ανάλυση των μετρήσεων. Παρουσιάζονται μέθοδοι όπως η μέθοδος καμπύλης βαθμονόμησης και η αυτόματη βαθμονόμηση με χρήση κάμερας.

Συνολικά η διπλωματική εργασία συμβάλλει στην κατανόηση της φασματοφωτομετρίας UV-VIS και προσφέρει μια σφαιρική ανάλυση των βασικών στοιχείων που απαιτούνται για τον σχεδιασμό και την υλοποίηση ενός φασματοφωτομέτρου UV-VIS, ενισχύοντας έτσι την κατανόηση και την εφαρμογή της.

# «Study of the Design UV-VIS Spectrophotometer»

«Konstantina Paschou»

## **Abstract**

The thesis titled "Study of the Design UV-VIS Spectrophotometer" provides an insightful analysis of UV-VIS spectrometry, focusing on the exploration of its fundamental components. Through this work, various design options and components are highlighted, allowing for the customization of the spectrophotometer to suit different applications. The main objective is to offer a comprehensive understanding of UV-VIS spectrometry and facilitate its comprehension and application at an academic level.

In the first chapter, fundamental concepts of spectroscopy and its relation to spectrometry are examined. This includes an analysis of the principles of atomic spectroscopy, including the Beer-Lambert law.

The second chapter concentrates on UV-VIS absorption spectrometry. It presents the theory behind the method, including the principles of atomic spectroscopy and the Beer-Lambert law.

The third chapter discusses the design of a UV-VIS spectrophotometer, covering elements such as the light source, optical components, sample container, and radiation detector.

The fourth chapter focuses on the calibration method for the spectrophotometer and the analysis of measurements. Methods like the calibration curve method and automatic calibration using a camera are presented.

Overall, this thesis contributes to an understanding of UV-VIS spectrometry and provides a comprehensive analysis of the essential elements required for the design and implementation of a UV-VIS spectrophotometer, enhancing the comprehension and application of this technique in an academic context.

## Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά όλους όσους συνέβαλαν στην ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευαισθησίες μου προς τους συναδέλφους και τους φίλους μου που μοιράστηκαν τις απόψεις, τις ιδέες και την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια της ερευνητικής διαδικασίας. Η πολύτιμη συνεισφορά και οι διαφορετικές απόψεις συνέβαλαν στην εμπλουτισμένη ανάλυση του θέματος.

Τέλος, θέλω να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου προς την οικογένειά μου και τους αγαπημένους μου που με στήριξαν και με ενέπνευσαν καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της προσπάθειας. Η αμέριστη αγάπη, η κατανόηση και η υποστήριξή τους μου έδωσαν τη δύναμη και την εμπιστοσύνη να προχωρήσω παρά τις προκλήσεις και τα εμπόδια που αντιμετώπισα.

# Περιεχόμενα

Πρόλογος.....	3
Περίληψη.....	4
Abstract .....	5
Ευχαριστίες .....	6
Περιεχόμενα .....	7
Κεφάλαιο 1ο: Από τη Φασματοσκοπία/Φασματομετρία στη Φασματοφωτομετρία.....	10
1.1 Φασματοσκοπία / Φασματομετρία.....	10
1.2 Φασματοσκοπικές / Φασματομετρικές Τεχνικές.....	10
1.3 Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία και Ύλη .....	12
1.3.1 Εκπομπή και Απορρόφηση Φωτός.....	13
1.3.2 Εκπομπή Φωτός (Φθορισμός/Φωσφορισμός) .....	16
1.3.3 Μετάδοση Φωτός .....	16
1.3.4 Ανάκλαση και Διάθλαση Φωτός .....	17
1.3.5 Διασπορά Φωτός .....	19
1.3.6 Σκέδαση (ή Διασκορπισμός) Φωτός .....	19
1.3.7 Περίθλαση Φωτός .....	19
Κεφάλαιο 2ο: Φασματοσκοπία Απορρόφησης: Περιοχή UV-VIS.....	20
2.1 Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Απορρόφησης.....	20
2.2 Η Θεωρία της Ατομικής Φασματοσκοπίας - Αρχές Φασματοσκοπικών Μετρήσεων .....	21
2.2.1 Η διαδικασία της Απορρόφησης/Μετάδοσης με βάση την Κβαντική θεωρία & ο Νόμος του Bohr .....	21
2.2.2 Ο Νόμος των “Lambert – Beer” .....	22
2.2.3 Μαθηματική Ανάλυση του Νόμου Lambert – Beer.....	23
2.2.4 Φασματοσκοπία Απορρόφησης και Βασικοί Όροι .....	29
2.2.5 Εφαρμογή του Νόμου Beer – Lambert.....	31
2.2.6 Περιορισμοί του Νόμου Beer – Lambert .....	32
Κεφάλαιο 3ο: Στοιχεία και Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου UV-Vis.....	34
3.1 Εισαγωγή στη βασική Διάταξη .....	34
3.1.1 Συνοπτική Επισκόπηση της Βασικής Διάταξης .....	35
3.2 Σταθερή Πηγή Ακτινοβολίας (Light Source) .....	35
3.2.1 Εισαγωγή.....	35
3.2.2 Λάμπα Δευτερίου (Deuterium Lamp) .....	36

3.2.3	Λάμπα Αλογόνου- Βολφραμίου (Halogen/ Tungsten Lamp).....	37
3.2.4	Λάμπα Xenon (Xenon Lamp).....	39
3.2.5	Λάμπα Υδραργύρου Υψηλής Πίεσης (High-Pressure Mercury Lamp) .....	39
3.2.6	Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Light Emitting Diodes - LEDs) .....	41
3.3	Οπτικά Εξαρτήματα .....	43
3.3.1	Εισαγωγή στον Επιλογέα Μήκους Κύματος (Μονοχρωμάτορας) .....	43
3.3.2	Αρχή Λειτουργίας Μονοχρωμάτορα στη Φασματοφωτομετρία .....	43
3.3.3	Τα εξαρτήματα ενός μονοχρωμάτορα σε ένα φασματοφωτόμετρο .....	44
3.3.4	Φίλτρα (Filters) .....	54
3.3.5	Φακοί (Lenses) .....	55
3.3.6	Καθρέπτες (Mirrors).....	56
3.4	Περιέκτης Δείγματος (Κυβέτα/Κυψελίδα).....	58
3.4.1	Εισαγωγή.....	58
3.4.2	Ορισμός και Χρήση των Περιεκτών Δείγματος για UV-Vis Φασματοφωτόμετρα .....	58
3.4.3	Τύποι Περιεκτών Δείγματος στη Φασματοσκοπία UV-VIS .....	58
3.4.4	Επίδρασης του Διαλύτη στο φασματογραφικό προφίλ των δειγμάτων .....	61
3.5	Ανιχνευτής Ακτινοβολίας (Detector): .....	62
3.5.1	Εισαγωγή.....	62
3.5.2	Θεμελιώδη Χαρακτηριστικά Φωτοανιχνευτών (Photodetector) .....	62
3.5.3	Φωτοπολλαπλασιαστές / Photomultiplier Tubes (PMTs): .....	63
3.5.4	Φωτοδίοδοι Πυριτίου (Silicon Based Photodiodes).....	68
3.5.5	Ανιχνευτής Συστοιχίας Φωτοδίοδων (Photodiode Array Detector PDA).....	73
3.5.6	CCD & CMOS Αισθητήρες .....	76
Κεφάλαιο 4ο:	Μέθοδος Βαθμονόμησης UV-VIS Φασματοφωτομέτρου .....	89
4.1	Εισαγωγή.....	89
4.2	Αρχές της Μεθόδου Καμπύλης Βαθμονόμησης .....	89
4.3	Κατασκευή Καμπύλης Βαθμονόμησης και Ποσοτικοποίηση Άγνωστων Δειγμάτων .....	89
4.4	Προσαρμογές και Ανάλυση Καμπύλης Βαθμονόμησης στη Φασματοφωτομετρία UV-VIS.....	91
4.5	Μέθοδοι Βαθμονόμησης & Μέτρηση Αβεβαιότητας .....	91
4.6	Βαθμονόμηση και Μέθοδος Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων.....	96
4.7	Μέθοδος Αυτόματης Βαθμονόμησης με τη Χρήση Κάμερας.....	100
Κεφάλαιο 5ο:	Συμπεράσματα.....	108
	BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	109



## 1.1 Φασματοσκοπία / Φασματομετρία

Η Φασματοσκοπία (ή αλλιώς φασματομετρία) ανήκει στον κλάδο της επιστήμης που αφορά κυρίως στην Αναλυτική χημεία και είναι μία μέθοδος που μελετά την αλληλεπίδραση της Ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη [1]. Με άλλα λόγια θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η Φασματοσκοπία βοηθάει στην καταμέτρηση της «ποσότητας» της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας από μία ουσία.

Στη σύγχρονη εποχή η Φασματοσκοπία δεν περιορίζεται μόνο στην ανίχνευση Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας, αλλά έχει επεκταθεί επίσης στη συλλογή και τη μέτρηση ενέργειας από δέσμες ηλεκτρονίων και ιόντων [2]. Η μέτρηση ενέργειας από δέσμες ηλεκτρονίων και ιόντων έχει εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως είναι η ανίχνευση και ανάλυση στοιχείων σε δείγματα, η ανίχνευση ραδιενεργών ουσιών, η διερεύνηση χημικών διεργασιών, η βιολογία, η ιατρική και πολλοί άλλοι τομείς.

Η ανάπτυξη αυτής της μεθόδου αποτελεί ένα πολύ σημαντικό και χρήσιμο εργαλείο για τους επιστήμονες. Η Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία (δηλαδή το φως) μπορεί να απορροφάται, να εκπέμπεται, να αντανακλάται ή να διασκορπίζεται καθώς αλληλεπιδρά με την ύλη ή κάποιο χημικό στοιχείο. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται με τη βοήθεια ενός οργάνου που ονομάζεται φασματοσκόπιο και τα δεδομένα τα οποία προκύπτουν συμβάλλουν στην ταυτοποίηση διαφόρων χημικών στοιχείων, στη μελέτη των ιδιοτήτων τους, καθώς και στην ανίχνευση της ποσότητας τους σε ένα δεδομένο προς μελέτη δείγμα [2]. Ένα φασματοσκόπιο εκτελεί μετρήσεις είτε σαρώνοντας ένα εύρος φάσματος σημείο προς σημείο, είτε κάνοντας ταυτόχρονη ανάλυση όλων των σημείων του φάσματος.

Η φασματοσκοπία και οι τεχνικές που τη συνοδεύουν έχουν εφαρμογές σε πάρα πολλούς τομείς επιστημονικών ερευνών που σχετίζονται με την ανάλυση χημικών ουσιών και υλικών [2]. Μερικοί από αυτούς τους τομείς αποτελούν οι βιοϊατρικές επιστήμες, η επιστήμη τροφίμων, η περιβαλλοντική έρευνα, η επιστήμη των υλικών, ακόμα και η εξερεύνηση του διαστήματος. Με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας και των φασματοχημικών τεχνικών της επιτυγχάνεται η αποσαφήνιση της μοριακής δομής των χημικών ενώσεων αλλά και η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των οργανικών και ανόργανων ενώσεων. [1] [2]

## 1.2 Φασματοσκοπικές / Φασματομετρικές Τεχνικές

Στο πλαίσιο της φασματοσκοπίας και των τεχνικών που αφορούν την ανάλυση υγρών διαλυμάτων, διακρίνονται δυο κύριοι τρόποι ταξινόμησης. Ο πρώτος εστιάζει στο είδος της ουσίας που αναλύεται ενώ ο δεύτερος στο τμήμα του εύρους του φάσματος της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται [1].

Με βάση τον τύπο της αναλύμενης ουσίας οι φασματοσκοπικές τεχνικές ταξινομούνται σε:

### A) Ατομική Φασματοσκοπία

Οι φασματοσκοπική τεχνική που ασχολείται με την ατομική φασματοσκοπία αναφέρεται στην ανίχνευση και ανάλυση των ατόμων μέσω της αλληλεπίδρασης τους με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε ατομικό επίπεδο. Μέσω αυτής της τεχνικής μπορεί να επιτευχθεί η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση των στοιχείων του περιοδικού πίνακα. Για να πραγματοποιηθεί η ανάλυση, απαιτείται η ατομική διάσπαση των στοιχείων, μετατρέποντάς τα σε μη φορτισμένα άτομα ή ιόντα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται ατμοποίηση. Η ατμοποίηση γίνεται συνήθως με υψηλές θερμοκρασίες, είτε με θερμική ενέργεια είτε με ηλεκτρική διέγερση. Κάθε άτομο, είτε είναι μη φορτισμένο είτε ιόν,

έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής, και αυτό μας επιτρέπει την πραγματοποίηση της στοιχειακής ανάλυσης. [3]

Οι τρεις κύριες μέθοδοι της ατομικής φασματοσκοπία που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται ευρέως στην αναλυτική χημεία είναι η «Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης» (Atomic Absorption Spectroscopy - AAS), η «Φασματοσκοπία Ατομικής Εκπομπής» (Atomic Emission Spectroscopy - AES) και η «Φασματοσκοπία Ατομικού Φθορισμού» (Atomic Fluorescence Spectroscopy - AFS) [3] [4]. Ωστόσο, η τεχνική του ατομικού φθορισμού είναι περιορισμένη λόγω της χαμηλής έντασης της παραγόμενης ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα να μην είναι οικονομικά αποδοτική και να μην παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις μεθόδους της ατομικής απορρόφησης (AAS) και της ατομικής εκπομπής (AES) [3].

## **B) Μοριακή Φασματοσκοπία**

Η μοριακή φασματοσκοπία μελετάει τον τρόπο με τον οποίο η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αλληλεπιδρά με τα μόρια. Αυτή η αλληλεπίδραση οδηγεί σε μία μετάβαση μεταξύ περιστροφικών και παλμικών ενεργειακών επιπέδων, πέραν των ηλεκτρονικών μεταβάσεων. Τα φάσματα των μορίων είναι πολύ πιο περίπλοκα από εκείνα των ατόμων, καθώς υπόκεινται σε περιστροφές και δονήσεις.

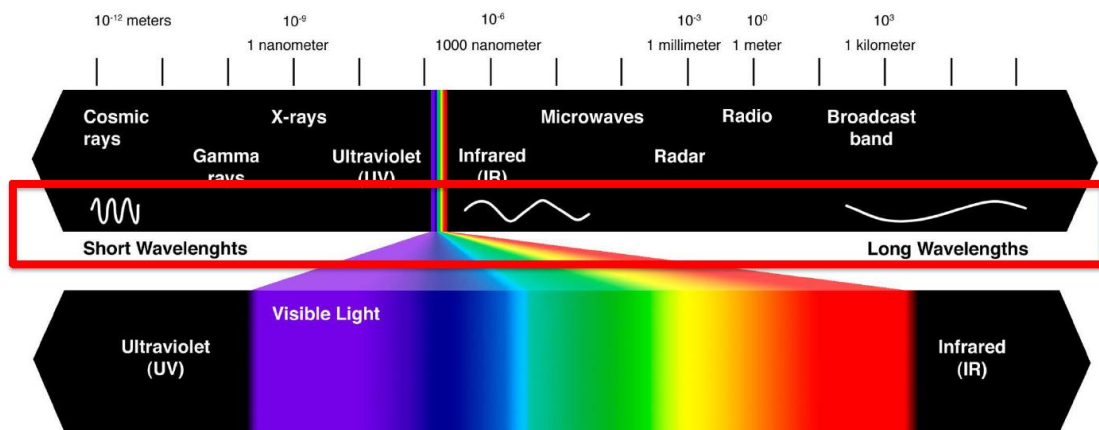
Η μοριακή φασματοσκοπία έχει μεγάλη σημασία στη σημερινή εποχή, λόγω της δυνατότητας της να παρέχει πληροφορίες για τη σύνθεση, τη δομή και την ταυτότητα των μορίων [1]. Ανάλογα με την περιοχή του φάσματος που χρησιμοποιείται μπορούν να αντληθούν οι ανάλογες πληροφορίες. Για παράδειγμα, η μελέτη των περιστροφικών κινήσεων και των διακυμάνσεων των μορίων επιτυγχάνεται μέσα από τη φασματοσκοπία μικροκυμάτων, [1] και είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς αποτελεί χρήσιμο εργαλείο για τον υπολογισμό των ροπών αδράνειας και του μήκους των δεσμών τους. Επίσης, η φασματοσκοπία υπέρυθρου είναι μια τεχνική που ασχολείται με τις ενεργειακές μεταβάσεις ανάμεσα σε διαφορετικά κβαντικά επίπεδα των μορίων. Αυτές οι ενεργειακές μεταβάσεις σχετίζονται με τις δονήσεις των μορίων, δηλαδή τις κινήσεις και τις αλλαγές στις θέσεις των ατόμων μέσα στο μόριο. Η μελέτη των δονήσεων των μορίων παρέχει πληροφορίες για την ακαμψία και την ισχύ των χημικών δεσμών [1] [5]. Τέλος η φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους φάσματος, μελετά την ηλεκτρονιακή δομή των μορίων. [1]

Με βάση το εύρος του φάσματος της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας οι φασματοσκοπικές τεχνικές ταξινομούνται σε: [5]

- Φασματοσκοπία Ακτινών Γάμμα (Gamma Ray), που χρησιμοποιεί φως στη περιοχή ακτινών «Γάμμα» με εύρος 0.005-1.4 Å του φάσματος της Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας.
- Φασματοσκοπία Ακτινών X (X-Ray), που χρησιμοποιεί φως στη περιοχή ακτινών «X» με εύρος 0.1-100 Å.
- Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους Ακτινοβολίας από το Κενό (UV), που χρησιμοποιεί φως στην περιοχή του «Υπεριώδους Φάσματος» με εύρος 10-180 nm.
- Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατής Απορρόφησης/Εκπομπής/Φθορισμού (UV-Vis), που χρησιμοποιεί φως στη περιοχή του «Υπεριώδους Φάσματος» με εύρος 180-400 nm και του «Ορατού Φάσματος» με εύρος 400-780 nm
- Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπέρυθρων (IR), που χρησιμοποιεί φως στη περιοχή «Υπέρυθρων» με εύρος 0.78-300μm.
- Φασματοσκοπία Υπέρυθρου Μετασχηματισμού Fourier (FT-IR) με εύρος 0.78-300μm.
- Φασματοσκοπία Raman με εύρος 0.78-300μm.

- Φασματοσκοπία Μικροκυμάτων που χρησιμοποιεί φως στην «Υπέρυθρη» περιοχή με εύρος 0.78-375μm.
- Φασματοσκοπία Συντονισμού Σπιν Ηλεκτρονίων (ESR), που χρησιμοποιεί φως στα 3cm.
- Φασματοσκοπία Πυρηνικού - Μαγνητικού Συντονισμού (NMR), που χρησιμοποιεί φως στην «Υπέρυθρη» περιοχή με εύρος 0.6-10μ. [5] [1]

Η μονάδα μήκους κύματος, Ångström (Å), χρησιμοποιείται συχνά για να μετρήσει μικρά μήκη κύματος, όπως το φάσμα των ακτίνων γάμμα και ακτίνων Χ.



Εικόνα 1 Περιοχές Φάσματος Ηλεκτρομαγνητικής Ακτινοβολίας [6]

Οι φασματοσκοπικές τεχνικές εκμεταλλεύονται διαφορετικά μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας για την ανάλυση και έρευνα υγρών διαλυμάτων. Ανάλογα με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται από ένα δείγμα, επιτυγχάνεται ποιοτική ανάλυση, ενώ με βάση την ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται ή εκπέμπεται, επιτυγχάνεται ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων του δείγματος. [3]

Από τις προαναφερθείσες τεχνικές, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στη Φασματοσκοπία Υπεριώδους - Ορατής Απορρόφησης/Εκπομπής/Φθορισμού (UV-Vis), που ανήκει στην κατηγορία της "Φασματοφωτομετρίας UV-Vis". Με αυτήν τη μέθοδο, μπορεί να προσδιοριστεί το ποσοστό απορρόφησης, μετάδοσης ή εκπομπής ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από μία ουσία, σε σχέση με το μήκος κύματος, ενώ ταυτόχρονα να συσχετιστεί αυτό το ποσοστό με τη ποσότητα της αναλυόμενης ουσίας και των στοιχείων που τη συνιστούν. Η Φασματοφωτομετρία UV-Vis χρησιμοποιείται τόσο για ποιοτική όσο και ποσοτική ανάλυση μίας ουσίας σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. [1] [5]

### 1.3 Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία και Ύλη

Η Ηλεκτρομαγνητική Ακτινοβολία, δηλαδή το φως, λέγεται ότι έχει διττή φύση, καθώς μπορεί να περιγραφεί ως κύμα (Κυματική Φύση) αλλά και ως σωματίδια (Κβαντική Φύση). Καθώς η ύλη αλληλεπιδρά με την ΗΜ ακτινοβολία μπορεί να προκύψουν διάφορα φαινόμενα όπως, ανακατεύθυνση αυτής της ακτινοβολίας (σκέδαση φωτός), διασπορά, διάθλαση, περίθλαση,

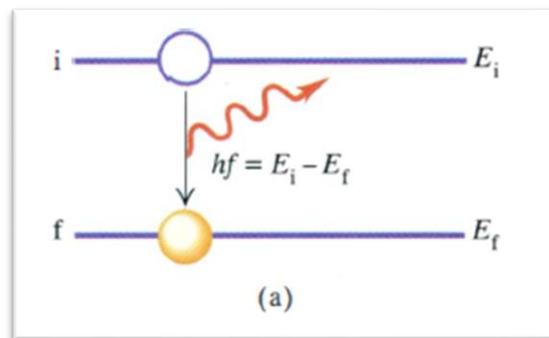
φθορισμός/φωσφορισμός καθώς και μεταβάσεις μεταξύ ενεργειακών σταθμών των ατόμων ή των μορίων (απορρόφηση και εκπομπή). [7]

### 1.3.1 Εκπομπή και Απορρόφηση Φωτός

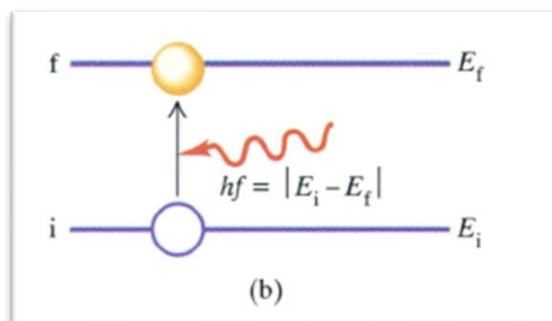
Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας είναι μία διαδικασία κατά την οποία μέρος της ενέργειας ενός φωτονίου μεταφέρεται στα άτομα και τα μόρια ενός σώματος (υλικού).

Κάθε σώμα αποτελείται από μόρια και άτομα, τα οποία με τη σειρά τους περιέχουν ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων έχουν τη δυνατότητα να δονούνται σε συγκεκριμένες συχνότητες [1] [7]. Όταν η συχνότητα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω στην επιφάνεια του σώματος ταυτίζεται με τη συχνότητα δόνησης των ηλεκτρονίων των ατόμων του, τότε αυτό το μήκος κύματος φωτός απορροφάται από το σώμα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται «Απορρόφηση» [1] [7].

Από την άλλη πλευρά η εκπομπή ακτινοβολίας αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία η ύλη εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία μετά από ενεργοποίηση. Αυτή η ενεργοποίηση μπορεί να προκληθεί από διάφορες πηγές, όπως θερμότητα, ηλεκτρικό ρεύμα, φωτόνια ή άλλες μορφές ενέργειας. Κατά τη διάρκεια της εκπομπής, τα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν από υψηλότερα σε χαμηλότερα ενεργειακά επίπεδα, αποδίδοντας την ενέργεια σε μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [7].



Εικόνα 2 Το άτομο μεταβαίνει από μία αρχική κατάσταση  $i$  σε μία τελική κατάσταση  $f$  με χαμηλότερη ενέργεια, εκπέμποντας ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση με τη διαφορά  $hf = E_i - E_f$ . [7]



Εικόνα 3 Το άτομο μεταβαίνει από μία αρχική κατάσταση  $i$  σε μία τελική κατάσταση  $f$  με υψηλότερη ενέργεια, απορροφώντας ένα φωτόνιο με ενέργεια ίση με τη διαφορά  $hf = E_f - E_i$ . [7]

Για την πλήρη κατανόηση των φαινομένων της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός ήταν απαραίτητη η μελέτη της κβαντικής φύσης της ακτινοβολίας και του φωτοηλεκτρικού φαινομένου, το οποίο περιγράφεται στη συνέχεια. [7]

### Κβαντική Θεωρία

Η κβαντική θεωρία αναπτύχθηκε για να εξηγήσει τη δομή των ηλεκτρονίων στα άτομα και την προέλευση των φασμάτων ακτινοβολίας που προκύπτουν από τις μεταβάσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ διαφορετικών ενεργειακών επιπέδων. Βασίζεται στην ιδέα ότι η ενέργεια μεταβιβάζεται με τη μορφή κβάντων ή φωτονίων. Οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων στις εξωτερικές τροχιές παράγουν τα λεγόμενα «οπτικά φάσματα» και οι τροχιές αυτές περιγράφονται με κβαντικούς αριθμούς. Η κβαντική θεωρία παρέχει τη βάση για την κατανόηση της ατομικής δομής και της φασματοσκοπίας, εξηγώντας πώς οι μεταβάσεις των ηλεκτρονίων σε διάφορα ενεργειακά επίπεδα παράγουν τα φασματικά χαρακτηριστικά των υλικών. [8]

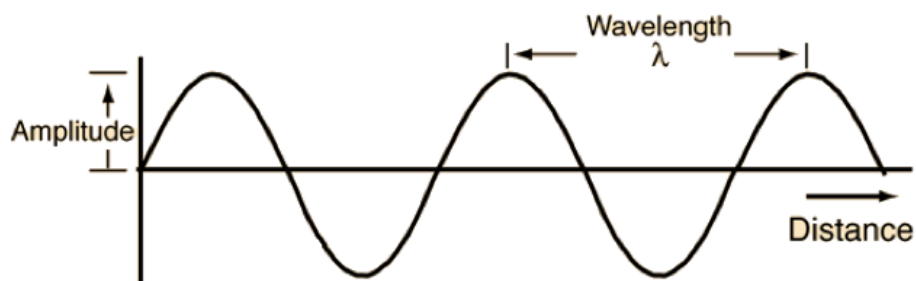
Κατά τη κβαντική θεωρία η ενέργεια εκπέμπεται και απορροφάται με τη μορφή πακέτων, τα λεγόμενα κβάντα ή αλλιώς φωτόνια. Η ενέργεια ενός φωτονίου μπορεί να υπολογιστεί με τη χρήση των εξισώσεων του Planck: [7] [2]

$$E_{\text{photon}} = hf \quad 0.1$$

Όπου E, η ενέργεια ενός φωτονίου μετρούμενη σε Joules (J), f η συχνότητα του φωτός σε Hertz, η οποία ισούται με  $c/\lambda$  ( $c = 3 \times 10^8 \text{ m/s}$ , η ταχύτητα του φωτός και  $\lambda$  το μήκος κύματος), και h η παγκόσμια σταθερά του Planck, της οποίας η ακριβής αριθμητική τιμή είναι: [7]

$$h = 6,6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \quad 0.2$$

Το πλάτος του ηλεκτρομαγνητικού κύματος καθορίζει την ένταση του φωτός αλλά όχι την ενέργειά του. Η ενέργεια ενός φωτονίου είναι ανάλογη με τη συχνότητα ακτινοβολίας του. [2]



Εικόνα 4 Η φύση του Ηλεκτρομαγνητικού κύματος

## Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο

Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο είναι μία κβαντική διεργασία κατά την οποία ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια απορροφώντας το κατάλληλο ποσοστό ηλεκτρομαγνητικής ενέργειας απελευθερώνονται από ή μέσα σε ένα υλικό. Αυτή η ενέργεια μπορεί να ανήκει σε οποιοδήποτε σημείο του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και το υλικό μπορεί να είναι στερεό, υγρό ή αέριο. Τα σωματίδια, τα οποία απελευθερώνονται ονομάζονται ηλεκτρόνια. [7]

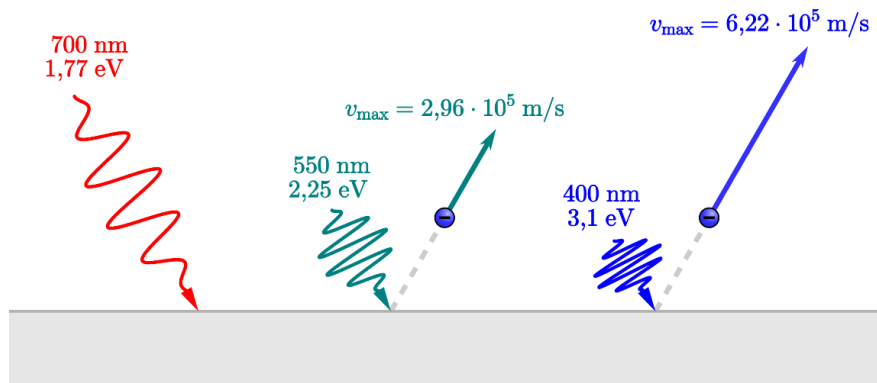
Το 1887 παρατηρήθηκε από τον Γερμανό φυσικό Heinrich Rudolf Hertz, πως καθαρές μεταλλικές επιφάνειες όταν ακτινοβολούνται με υπεριώδες φως εμφανίζουν σπινθήρες. Λίγο αργότερα ο Thomson αναγνώρισε αυτούς τους σπινθήρες ως ηλεκτρόνια (αρνητικά φορτισμένα φορτία), διεγερμένα από το φως, που φεύγουν από την επιφάνεια των μετάλλων. Μέσα από τη διαδικασία της εκτόξευσης των ηλεκτρονίων από το μέταλλο, προέκυψε η ονομασία «Φωτοεκπομπή» ή αλλιώς «Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο» και τα ηλεκτρόνια αυτά, ονομάστηκαν φωτοηλεκτρόνια, καθώς η διέγερση τους είχε προκύψει από το προσπίπτον φως. [7] [1]

## Συχνότητα Φωτός και Συχνότητα Κατωφλίου

Θεωρείται ότι το φως που προσπίπτει πάνω σε μία επιφάνεια είναι ένα ρεύμα φωτονίων με ενέργεια που καθορίζεται από τη συχνότητα του,  $f$ . Καθώς ένα φωτόνιο χτυπά μία μεταλλική επιφάνεια, η ενέργεια του φωτονίου απορροφάται από ένα ηλεκτρόνιο στο μέταλλο. [7]

Εάν θεωρηθεί ότι  $f_0$  είναι η ελάχιστη συχνότητα (συχνότητα κατωφλίου), που απαιτείται για τη διέγερση και την εκπομπή των φωτοηλεκτρονίων, τότε πρέπει  $f \geq f_0$ . Αυτό σημαίνει ότι η συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ( $f$ ) θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη ή ίση προκειμένου να επιτευχθεί η διέγερση και στη συνέχεια η εκπομπή των ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του αγωγού. [7]

Παρατηρώντας την παρακάτω εικόνα διαπιστώνεται ότι στην πρώτη περίπτωση δεν υπάρχει εκπομπή φωτοηλεκτρονίων καθώς η συχνότητα ( $f$ ) της ερυθρής ακτινοβολίας είναι μικρότερη της συχνότητας κατωφλίου ( $f_0$ ). Στις άλλες δύο περιπτώσεις η συχνότητα τόσο της πράσινης όσο και της ιώδους ακτινοβολίας είναι αρκετές ώστε να προκληθεί διέγερση και εκτόξευση των ηλεκτρονίων. Όσο μεγαλύτερη είναι η συχνότητα της ακτινοβολίας τόσο μεγαλύτερη είναι η κινητική ενέργεια που αποκτούν τα φωτοηλεκτρόνια. Το ερυθρό και το ιώδες φως αποτελούν τα δύο άκρα του ορατού φάσματος, καθορίζοντας την ελάχιστη και μέγιστη συχνότητα που συναντάμε μέσα σε αυτό. [7]



Εικόνα 5 Φωτοηλεκτρικό Φαινόμενο για διαφορετικά μήκη κύματος

### 1.3.2 Εκπομπή Φωτός (Φθορισμός/Φωσφορισμός)

Το φαινόμενο του Φθορισμού/Φωσφορισμού αποτελεί ένα συγγενές φαινόμενο με αυτό της Φωτοεκπομπής, για το οποίο έγινε λόγος σε προηγούμενη ενότητα.

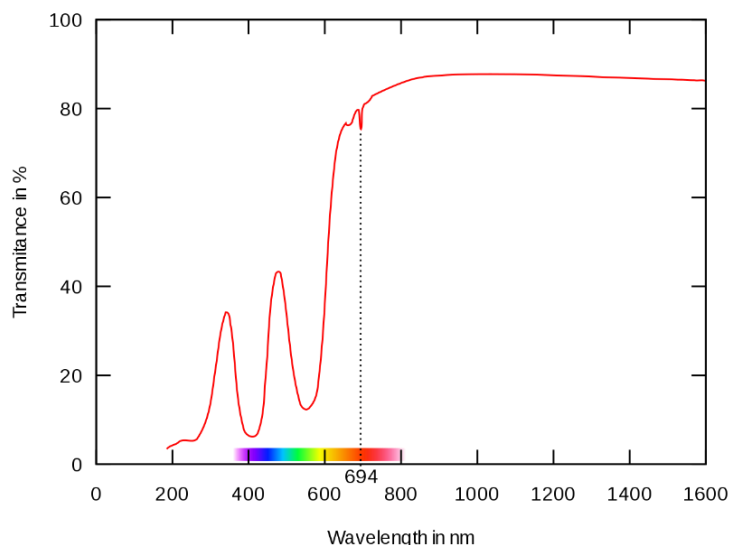
Υπάρχουν κάποια στοιχεία, των οποίων τα άτομα απορροφούν ενέργεια από το υπεριώδες φάσμα (μη ορατό) και στη συνέχεια την απελευθερώνουν με τη μορφή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, στη περιοχή του ορατού φωτός. Τα άτομα των στοιχείων πριν την απορρόφηση της ενέργειας βρίσκονται στην κατώτατη ενεργειακή τους κατάσταση, τη λεγόμενη «Θεμελιώδη Κατάσταση». Μόλις απορροφήσουν την απαραίτητη ενέργεια μεταβαίνουν στη «Διεγερμένη Κατάσταση». Σε αυτή τη περίπτωση ηλεκτρόνια υπερπηδούν από μία εσωτερική τους τροχιά σε μία άλλη μακρύτερα από τον πυρήνα. Στη συνέχεια αφού τα άτομα εκπέμψουν την ενέργεια που έχουν απορροφήσει με τη μορφή φωτονίων, επιστρέφουν πάλι πίσω στην «Θεμελιώδη Κατάσταση». [1] [7]

Η διαφορά ανάμεσα στο Φθορισμό και το Φωσφορισμό είναι στο χρόνο που μεσολαβεί ανάμεσα στη διέγερση και την αποδιέγερση των ατόμων. Ο φθορισμός είναι το φαινόμενο όπου η αποδιέγερση των ατόμων συμβαίνει αμέσως μετά τη διέγερσή τους, ενώ ο φωσφορισμός απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο για την αποδιέγερση. Αυτή η διάκριση είναι σημαντική για την κατηγοριοποίηση των υλικών βάσει της απόκρισής τους στον φθορισμό και το φωσφορισμό. [1] [9]

### 1.3.3 Μετάδοση Φωτός

Καθώς η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία προσπίπτει πάνω σε κάποιο υλικό (ή δείγμα), που εξετάζεται, ένα μέρος αυτής της ακτινοβολίας φεύγει μέσα από αυτό το υλικό, ενώ ένα άλλο μέρος αντανακλάται (ή σκεδάζεται/διασκορπίζεται) και απορροφάται. Η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που διαφεύγει μέσα από το υλικό είναι το φως που έχει υποστεί μετάδοση. Κατά τη διαδικασία της μετάδοσης, η ένταση του φωτός που εξέρχεται από την ύλη (ή κάποιο υγρό δείγμα) είναι μικρότερη σε σχέση με πριν, χωρίς όμως να υπάρχει κάποια αλλαγή στην συνολική ενέργεια της ακτινοβολίας. [1]

Η προσπίπτουσα ακτινοβολία αποτελείται από πολλά διαφορετικά μήκη κύματος και συχνότητες (εφόσον δεν γίνεται αναφορά για μονοχρωματική ακτινοβολία), οι οποίες απορροφώνται από την ύλη (ή δείγμα) σε διαφορετικό ποσοστό και έτσι προκύπτει το διάγραμμα της έντασης φωτός, το οποίο είναι στην πραγματικότητα το «Φάσμα Μετάδοσης» διαφορετικών υλικών και στοιχείων. [1]



Εικόνα 6 Φάσμα Μετάδοσης ΗΜ Ακτινοβολίας

Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν, οι συχνότητες (τα μήκη κύματος) της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που ταυτίζονται με τις συχνότητες διέγερσης των ατόμων της ύλης / ή του δείγματος που εξετάζεται απορροφώνται από το υλικό. Οι υπόλοιπες συχνότητες είναι αυτές που μεταδίδονται και έτσι πραγματοποιείται η διαδικασία μετάδοσης του φωτός. Όταν ένα κύμα φωτός διαφόρων συχνοτήτων προσπίπτει επάνω σε ένα αντικείμενο, τα ηλεκτρόνια των ατόμων του αντικειμένου αρχίζουν να δονούνται. Οι δονήσεις που πραγματοποιούνται δεν γίνονται σε συντονισμό, σε μεγάλο πλάτος, αλλά σε σύντομες χρονικές περιόδους με μικρό πλάτος, με αποτέλεσμα η ενέργεια να επανεκπέμπεται ως κύμα φωτός. Εάν το αντικείμενο είναι διαφανές, οι δονήσεις των ηλεκτρονίων μεταφέρονται στα γειτονικά άτομα μέσω του όγκου του υλικού, φτάνοντας έτσι στην αντίθετη πλευρά του. Η ενέργεια αυτή που φτάνει στην αντίθετη πλευρά επανεκπέμπεται με τη μορφή φωτεινής ακτινοβολίας. [1]

Ένα μέσο/υλικό είναι διαφανές σε ένα συγκεκριμένο εύρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Για παράδειγμα, το καθαρό νερό αποτελεί διαφανές μέσο για το ορατό φάσμα, αλλά αδιαφανές για το φάσμα υπέρυθρης ακτινοβολίας. [1]

### 1.3.4 Ανάκλαση και Διάθλαση Φωτός

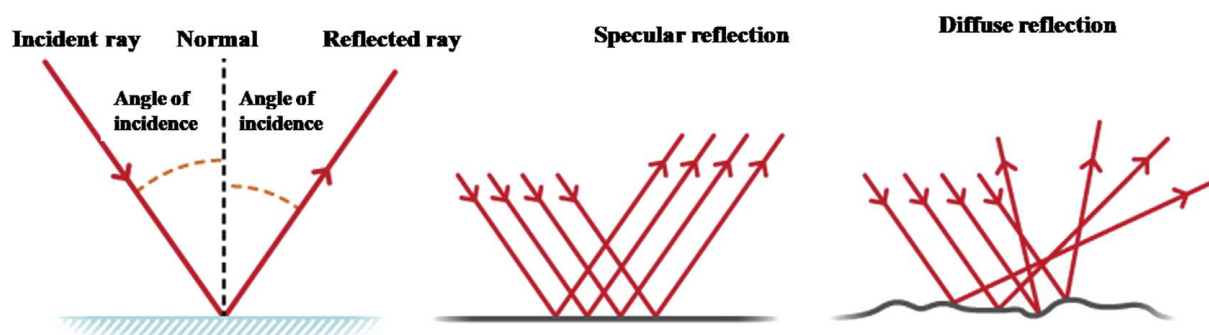
Όταν το φως προσκρούει πάνω σε μία διαχωριστική επιφάνεια, δηλαδή σε μία επιφάνεια που διαχωρίζει δυο διαφανή υλικά (όπως είναι για παράδειγμα ο αέρας και το γυαλί) ένα μέρος του ανακλάται και ένα άλλο μέρος του διαθλάται, δηλαδή διαδίδεται μέσα στο δεύτερο υλικό [7].

Η **ανάκλαση** είναι το φαινόμενο κατά το οποίο όταν το φως συναντάει μία επιφάνεια, που δεν μπορεί να το απορροφήσει, τότε το «επιστρέφει» πίσω, ανακλώντας το. Η ανάκλαση χρησιμοποιείται ιδιαίτερα στην Φασματοσκοπία, καθώς με τη βοήθεια του ανακλώμενου φωτός, που αναλύεται μέσω ειδικού ανιχνευτή αντλούμε σημαντικές πληροφορίες για την ουσία αυτή. [1] [7]

Ανάλογα με την επιφάνεια πάνω στην οποία προσπίπτει η ακτινοβολία διακρίνουμε δύο διαφορετικά είδη ανάκλασης, την Κατοπτρική ή αλλιώς Ολική και τη Διάχυτη ή Μερική Ανάκλαση. [1] [7]

A. Η «Ολική Ανάκλαση» (ή αλλιώς κατοπτρική ανάκλαση) αποτελεί την ιδανική περίπτωση και αφορά στη λεία επιφάνεια, όπως αυτή του καθρέπτη. Σε αυτή τη περίπτωση όλη η ποσότητα του φωτός ανακλάται και η γωνία ανάκλασης του είναι ίση με τη γωνία πρόσπτωσης του. [1] [7]

B. Η «Μερική Ανάκλαση» (ή αλλιώς διάχυτη ανάκλαση) αποτελεί την πραγματική περίπτωση, αφορά στις ακανόνιστες επιφάνειες. Πιο αναλυτικά, διάχυτη ανάκλαση έχουμε όταν μία ακτίνα φωτός προσπίπτει πάνω σε μία επιφάνεια και το φως σκεδάζεται (ή αλλιώς διασκορπίζεται), έχοντας διαφορετική γωνία από τη γωνία πρόσπτωσης του. [1] [7]



Εικόνα 7 Απεικόνιση Κατοπτρικής Ανάκλασης & Διάχυτης Ανάκλασης [1]

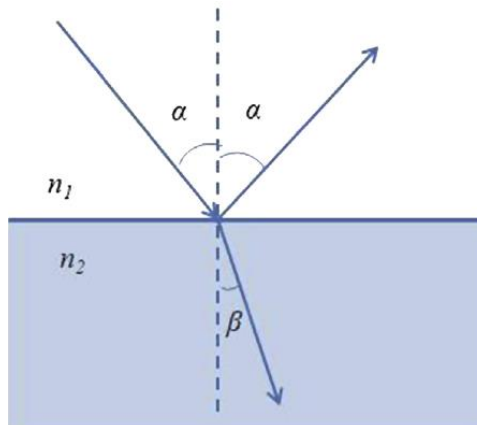
Όταν το φως περνά μέσα από ένα διαφανές υλικό σε ένα άλλο διαφανές υλικό, τότε εφόσον αλλάζει η ταχύτητα διάδοσης του, αλλάζει και η διεύθυνση διάδοσης του. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται **Διάθλαση** και περιγράφεται μέσα από το Νόμο του Snell.

Έστω μία δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας και ένα ζεύγος υλικών a και b, εκατέρωθεν μίας κοινής διαχωριστικής επιφάνειας. Τότε ο λόγος των ημιτόνων των γωνιών  $\theta_a$  και  $\theta_b$ , όταν οι δύο γωνίες μετρούνται από την κάθετο προς την επιφάνεια, ισούται με το αντίστροφο του λόγου των δεικτών διάθλασης: [7]

$$\frac{\sin\theta_a}{\sin\theta_b} = \frac{n_b}{n_a}$$

$$n_a \sin \theta_a = n_b \sin \theta_b$$

0.3



Εικόνα 8 Διάθλαση στη διεπαφή δύο μέσων. Η πρωτογενής ακτίνα μερικώς ανακλάται και μερικώς διαθλάται.  $\alpha$  και  $\beta$  είναι οι γωνίες πρόσπτωσης & διάθλασης ως προς την επιφάνεια αντίστοιχα. [1]

Όταν μία φωτεινή ακτίνα/δέσμη περνάει από ένα μέσο a σε ένα μέσο b, που έχει μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης ( $n_b > n_a$ ), τότε η διαθλώμενη ακτίνα κάμπτεται και πλησιάζει στην κάθετο.

Ο δείκτης διάθλασης  $n$  κάθε οπτικού υλικού καθορίζει την ταχύτητα διάδοσης του φωτός μέσα στο υλικό:

$$n = \frac{c}{u} \quad 0.4$$

όπου  $c$  η ταχύτητα του φωτός στο κενό και  $u$  η ταχύτητα διάδοσης στο υλικό. [7]

Επειδή η ταχύτητα του φωτός στο κενό είναι πάντα μεγαλύτερη σε σχέση με την ταχύτητα του σε οποιοδήποτε άλλο μέσο, ο δείκτης διάθλασης είναι πάντα μεγαλύτερος από 1. Επομένως, ο δείκτης διάθλασης για το κενό είναι 1 αφού  $c=u$  (1.5). [7]

Καθώς η ακτίνες φωτός προσπίπτουν πάνω στη διαχωριστική επιφάνεια των δύο μέσων σχηματίζουν διάφορες γωνίες με την κοινή κάθετο. Εάν η γωνία  $\alpha$  της προσπίπτουσας ακτίνας μεγαλώσει πολύ, τότε για κάποια τιμή της, η γωνία  $\beta$  θα είναι ορθή (δηλαδή  $90^\circ$ ). Η γωνία  $\alpha$  (δηλαδή η γωνία που

σχηματίζει η προσπίπτουσα ακτίνα με την κάθετο) για την οποία η γωνία  $b$  (δηλαδή η γωνία που σχηματίζει η διαθλώμενη γωνία με την κάθετο) ισούται με  $90^\circ$  ονομάζεται κρίσιμη γωνία ή αλλιώς οριακή γωνία και η ακτίνα οδεύει προς το διαχωριστικό μέσο. Εάν η γωνία  $b$  γίνει μεγαλύτερη από  $90^\circ$  τότε η ακτίνα βγαίνει εκτός του διαχωριστικού μέσου, με αποτέλεσμα να μην έχουμε πλέον καθόλου διάθλαση, αλλά «Ολική Ανάκλαση». [7]

### 1.3.5 Διασπορά Φωτός

Ο δείκτης διάθλασης ενός διαφανούς υλικού δείχνει πόσο γρήγορα το φως ταξιδεύει μέσα σε αυτό και εξαρτάται έμμεσα από τα διαφορετικά μήκη κύματος που προσπίπτουν πάνω σε αυτό. Αν εξετασθεί το λευκό φως, δηλαδή η πολυχρωματική ακτινοβολία, η οποία διέρχεται από διαφανές μέσο (όπως κρύσταλλο, γυαλί, πρίσμα), τότε θα παρατηρηθεί ότι αυτή διασπάται και αναλύεται στα χρώματα του ουράνιου τόξου. Το λευκό φως περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων, δηλαδή χρωμάτων, τα οποία δεν γίνονται άμεσα αντιληπτά, παρά μόνο εφόσον υποστεί διασπορά ή αλλιώς διασκεδασμό. Κατά τη διασπορά το λευκό φως αναλύεται σε διαφορετικά μήκη κύματος, στα οποία αντιστοιχούν διαφορετικά χρώματα. [1] [7]

### 1.3.6 Σκέδαση (ή Διασκορπισμός) Φωτός

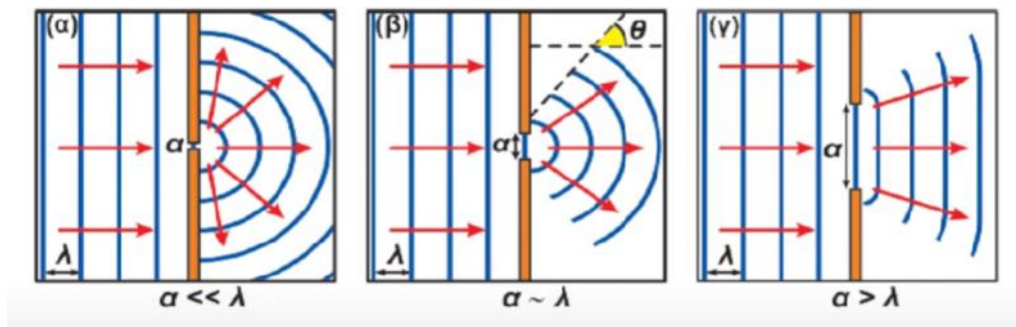
Σε προηγούμενη παράγραφο αναλύθηκε η Κατοπτρική ανάκλαση, η οποία συμβαίνει όταν υπάρχει μία λεία επιφάνεια, όπως αυτή του καθρέφτη και την Διάχυτη ανάκλαση, η οποία αφορά τις ανώμαλες επιφάνειες. Αυτό που δεν αναφέρθηκε στην περίπτωση της Διάχυτης ανάκλασης είναι ότι η ανάκλαση αυτή συμβαίνει λόγω σκέδασης [1] [7].

Σκέδαση ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το φως υφίσταται διασκορπισμό όταν προσπέφτει πάνω σε ένα αντικείμενο. Αναλυτικότερα, κατά τη σκέδαση παρατηρείται αλλαγή στη διαδρομή ενός σωματιδίου (φωτονίου), λόγω της σύγκρουσης του με άλλα σωματίδια (άτομα ή μόρια). Η σκέδαση του φωτός συμβαίνει λόγω της αλληλεπίδρασης του με άτομα ή μόρια αντικειμένου πάνω στο οποίο προσπίπτει. Κατά τη σύγκρουση, το φως ανακλάται σε διάφορες κατευθύνσεις, με αποτέλεσμα τη διάχυση του σε όλες τις κατευθύνσεις. Επιπρόσθετα, η σκέδαση (του φωτός) εξαρτάται άμεσα από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, με το οποίο και έχει αντιστρόφως ανάλογη σχέση. Καθώς μεγαλώνει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, μικραίνει η σκέδαση, ενώ καθώς μικραίνει το μήκος κύματος, μεγαλώνει η σκέδαση. Το σκεδασμένο φως περιέχει σε υπερισχύουσα αναλογία, φως από το κυανό τμήμα του φάσματος. [1] [7]

### 1.3.7 Περίθλαση Φωτός

Το φαινόμενο της περίθλασης παρατηρείται όταν το φως αποκλίνει από την ευθύγραμμη διάδοση του, γύρω από αντικείμενα/εμπόδια, σχισμές ή οπές. Οι διαστάσεις του εμποδίου θα πρέπει να είναι της τάξεως του μήκους κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας ή τουλάχιστον να μη διαφέρουν πολύ. Όταν οι διαστάσεις του εμποδίου διαφέρουν πολύ από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η διασπορά του φωτός είναι λιγότερο εμφανής και η επίδραση του εμποδίου στην ακτινοβολία είναι λιγότερο προφανής. [10]

## Περίθλαση από Σχισμή



Εικόνα 9 Οι τρεις περιπτώσεις περίθλασης φωτός από μία οπή με διαφορετικό άνοιγμα  $a$  [11]

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω όταν το φως διέρχεται μέσα από μία λεπτή σχισμή ή οπή εκτρέπεται από την ευθεία πορεία του. Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε και στις τρεις περιπτώσεις ότι ένα κύμα φωτός διέρχεται μέσα από μία οπή και περιθλάται. Ωστόσο, η γωνία  $\theta$ , που είναι η γωνία απόκλισης διάδοσης του φωτός είναι διαφορετική για κάθε περίπτωση, εφόσον διαφέρει το άνοιγμα της οπής  $a$ . Σύμφωνα με την αρχή του Huygens κάθε σημείο της επιφάνειας του ανοίγματος της σχισμής μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή δευτερογενών κυμάτων. Όσο μειώνεται το άνοιγμα της οπής τόσο πιο κυκλικά είναι τα μέτωπα του κύματος που εξέρχονται από την οπή και η γωνία απόκλισης, (δηλαδή η γωνία προς την οποία περιθλάται το φως) μεγαλύτερη. Η γωνία απόκλισης εξαρτάται επίσης και από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός στο εμπόδιο. [7] [10] Η μαθηματική σχέση που συνδέει τη γωνία απόκλισης με το μήκος κύματος είναι η εξής:

$$\sin(\theta) = m * \lambda / d \quad 0.5$$

Όπου:

- $\theta$  είναι η γωνία απόκλισης,
- $m$  είναι ο ακέραιος αριθμός που αντιστοιχεί στην τάξη του φαινομένου περίθλασης (η πρώτη τάξη,  $m = 1$ , αντιστοιχεί στην 1<sup>η</sup> φωτεινή ζώνη που προκύπτει κατά την περίθλαση του φωτός μέσα από μία σχισμή ή εμπόδιο),
- $\lambda$  είναι το μήκος κύματος του φωτός
- $d$  είναι το μέγεθος του ανοίγματος (σχισμής)

## Κεφάλαιο 2ο: Φασματοσκοπία Απορρόφησης: Περιοχή UV-VIS

### 2.1 Εισαγωγή στη Φασματοσκοπία Απορρόφησης

Όπως αναφέρθηκε και στο πρώτο κεφάλαιο η φασματοσκοπία και οι τεχνικές που τη συνοδεύουν δίνουν τη δυνατότητα τόσο της ποσοτικής όσο και της ποιοτικής ανάλυσης της διαλυμένης ουσίας που εξετάζεται. Έστω ένα δείγμα, το οποίο περιέχει την προς εξέταση διαλυμένη ουσία και πάνω του προσπίπτει ακτινοβολία (UV-VIS). Η προσπίπτουσα ακτινοβολία, η οποία αποτελείται από διαφορετικά μήκη κύματος (εφόσον δεν μιλάμε για μονοχρωματική ακτινοβολία), δεν απορροφάται σε ίδιο ποσοστό σε όλο το εύρος της, από το διάλυμα. Μετρώντας το ποσοστό απορρόφησης (ή

μετάδοσης) της ακτινοβολίας για διαφορετικά μήκη κύματος, μπορεί να δημιουργηθεί το Φάσμα Απορρόφησης (ή Μετάδοσης) του δείγματος. Με τη βοήθεια του φάσματος απορρόφησης μπορεί να βρεθεί το ποσοστό συγκέντρωσης, της διαλυμένης ουσίας και στη συνέχεια να την ταυτοποιηθεί. [1]

**Ποσοτική Ανάλυση:** Καθώς η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία διαπερνάει το δείγμα, η ισχύς της μειώνεται ανάλογα με την απόσταση που διανύει μέσα στην κυψελίδα την οποία βρίσκεται (δηλαδή ανάλογα με το “cell path length”). Μετρώντας το ποσοστό μειωμένης ισχύος, μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση της ουσίας που μελετάται. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται κατά τη μελέτη, θα πρέπει είναι σε θέση να «ελέγχουν» τα μήκη κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, καθώς διαφορετικές ουσίες απορροφούν, είτε περισσότερο είτε λιγότερο διαφορετικά μήκη κύματος. Αυτό επιτυγχάνεται, με μονοχρωμάτορα, με χρήση ειδικών φίλτρων ή με πηγές ακτινοβολίας, οι οποίες εκπέμπουν ακτινοβολία σε ένα στενό φάσμα συχνοτήτων (μήκους κύματος). [1]

**Ποιοτική Ανάλυση:** Τα μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που απορροφώνται από το διάλυμα μας βοηθούν στο κομμάτι της ποιοτικής ανάλυσης, με την οποία γίνεται η ταυτοποίηση του δείγματος και των συστατικών του. Η ουσία που αναλύεται τοποθετείται μέσα σε μία κυβέτα και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σαρώνεται σε ολόκληρο το φασματικό εύρος με τη βοήθεια κάποιου είδους ανιχνευτή, ενώ ταυτόχρονα μετράται η απορρόφηση (ή μετάδοση), με αποτέλεσμα να σχηματίζεται το ‘Φάσμα Απορρόφησης (ή αλλιώς Φάσμα Διαπερατότητας). Τα μήκη κύματος που απορροφώνται σε μεγαλύτερο ποσοστό, παρατηρούνται, ώστε να επιτευχθεί η ανάλυση των στοιχείων της ουσίας του δείγματος. [1]

Ένα ‘Φασματοφωτόμετρο’ μπορεί να είναι είτε «stand alone» είτε «PC-controlled». Εάν είναι «stand alone», τότε όλες οι μετρήσεις και τα αποτελέσματα απεικονίζονται απευθείας πάνω σε μία LCD οθόνη, ενώ αν είναι «PC-Controlled» είναι απαραίτητη η υποστήριξη από έναν H/Y για την απεικόνιση των μετρήσεων. [1]

## **2.2 Η Θεωρία της Ατομικής Φασματοσκοπίας - Αρχές Φασματοσκοπικών Μετρήσεων**

### **2.2.1 Η διαδικασία της Απορρόφησης/Μετάδοσης με βάση την Κβαντική θεωρία & ο Νόμος του Bohr**

Όπως εξηγήθηκε και στο κεφάλαιο 1 η διαδικασία της απορρόφησης / μετάδοσης φωτός από ένα άτομο ή μόριο με βάση την κβαντική θεωρία αποτελεί ένα σημαντικό μέρος για την κατανόηση των φαινομένων που παρατηρούνται στην ανάλυση της φασματοσκοπίας απορρόφησης.

Τόσο τα μοριακά όσο και τα ατομικά συστήματα διαθέτουν ενέργεια μόνο σε συγκεκριμένες ποσότητες ή κβάντα. Αυτές οι ποσότητες ενέργειας αναφέρονται ως ενεργειακά επίπεδα του συστήματος.

Το μοντέλο του Bohr βασίστηκε στην υπόθεση ότι οι ενεργειακές καταστάσεις ενός ατόμου εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα. Αρχικά ο Bohr ισχυρίστηκε ότι τα ηλεκτρόνια κινούνται γύρω από τον πυρήνα σε κυκλικές τροχιές με διάφορα ακτίνια. Αυτό το μοντέλο επεκτάθηκε αργότερα από τον Sommerfeld, ο οποίος υπέθεσε ότι οι τροχιές μπορεί να είναι ελλειπτικές.

Σύμφωνα με την κβαντική μηχανική, όταν ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από μία τροχιά σε μία άλλη γύρω από τον πυρήνα ενός ατόμου, αλλάζει την ενέργειά του. Αυτή η αλλαγή ενέργειας συνδέεται με την γωνιακή ροπή του ηλεκτρονίου και μεταβάλλεται σε συγκεκριμένες μονάδες που είναι ανάλογες της σταθεράς του Planck ( $h$ ). [8]

Στην κβαντική φυσική, η γωνιακή ροπή (angular momentum) είναι κβαντοποιημένη, δηλαδή δέχεται τιμές σε πολλαπλάσια της σταθεράς  $h/2\pi$ . Αυτό σημαίνει ότι κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από μία τροχιά σε μία άλλη, η γωνιακή ροπή αλλάζει κατά συγκεκριμένο ποσό, το οποίο είναι προσδιορισμένο από το  $h/2\pi$ . Αυτή η φαινομενική αλλαγή της γωνιακής ροπής σε σταθερές ποσότητες είναι ένα κλασικό παράδειγμα της κβαντοποίησης των φυσικών ποσοτήτων στην κβαντική μηχανική.

Σε κάθε περίπτωση μετάβασης, η ενέργεια που απορροφάται ή εκπέμπεται από ένα σύστημα είναι πολλαπλάσιο της σταθεράς μονάδας, του κβαντοφωτονίου. Το κβαντοφωτόνιο ή φωτόνιο αντιπροσωπεύει την ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα ηλεκτρόνια ενός ατόμου, προκαλώντας τις μεταβάσεις ανάμεσα στα ενεργειακά του επίπεδα. [8]

Η ενέργεια της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα σύστημα, σχετίζεται με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των κβαντοποιημένων ενεργειακών καταστάσεων. Έστω δύο κβαντοποιημένα επίπεδα ενέργειας  $E_1$  και  $E_2$ , όπου  $E_2 > E_1$  και το σύστημα μεταβαίνει από το  $E_1$  στο  $E_2$ , μετά από την απορρόφηση ακτινοβολίας, η διαφορά μεταξύ των δύο επιπέδων ορίζεται ως:

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad 2.1$$

όπου,  $\Delta E$  είναι η ενέργεια που έχει απορροφηθεί. [12]

Από την άλλη πλευρά εάν ένα σύστημα, μεταβαίνει από μία υψηλότερη  $E_4$  σε μία χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση  $E_3$ , τότε ισχύει ότι: [12]

$$\Delta E = E_4 - E_3 \quad 2.2$$

Η συχνότητα ακτινοβολίας που θα εκπέμφθει από το σύστημα με βάση τη συνθήκη του Bohr: [12]

$$\Delta E = h \times f \quad 2.3$$

θα ισούται με:

$$f = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_4 - E_3}{h} \quad 2.4$$

## 2.2.2 Ο Νόμος των “Lambert – Beer”

Ο Νόμος “Lambert – Beer” αποτελεί δύο ξεχωριστούς νόμους και συσχετίζει την εξασθένηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με τις ιδιότητες του υλικού μέσω του οποίου ταξιδεύει. Στη μελέτη των υγρών διαλυμάτων η χρήση του νόμου του Lambert - Beer αποτελεί απαραίτητο εργαλείο για την εύρεση της συγκέντρωσης των συστατικών ενός διαλύματος. [13] [14]

### Νόμος του Lambert's

Μία δέσμη μονοχρωματικής ακτινοβολίας προσπίπτει πάνω σε ένα μέσο (ή αλλιώς δείγμα) και ένα ποσοστό της απορροφάται από αυτό. Υποτίθεται ότι το δείγμα χωρίζεται σε διαδοχικά στρώματα ίσου πάχους  $dl$ . Εάν  $P$ , είναι η ισχύς της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, η οποία προσπίπτει σε ένα

λεπτό «στρώμα» του δείγματος, πάχους  $dl$ , τότε η κλασματική μεταβολή της έντασης [ $-dP/P$ ], καθώς το φως περνάει μέσα από το δείγμα είναι ανάλογη του πάχους:

$$\frac{-dP}{P} = adl = \varepsilon \times dl \quad 2.5$$

όπου  $a$  είναι μία σταθερά αναλογίας.

Όταν μία μονοχρωματική ακτινοβολία προσπίπτει και διέρχεται μέσα από ένα διαφανές μέσο (πχ. δείγμα ή αλλιώς διάλυμα, που βρίσκεται μέσα σε μία κυψελίδα), η ένταση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας μειώνεται εκθετικά, καθώς το πάχος του απορροφητικού υλικού αυξάνεται αριθμητικά. Το κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται από το διαφανές μέσο (ή δείγμα), είναι ανεξάρτητο από την ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και κάθε διαδοχικό στρώμα δεδομένου πάχους  $dl$  (του μέσου) απορροφάει ίσο κλάσμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. [14] [1]

Η ένταση του φωτός που μεταδίδεται μέσω του δείγματος (ή απορροφάται από το δείγμα) με ισχύ από  $P_0$  έως  $P$  και πάχος από  $0$  έως  $L$ , λαμβάνεται από την ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης 2.5:

$$\int_{P_0}^P \frac{-dP}{P} = \int_0^L adl \quad 2.6$$

### Νόμος του Beer's

Η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μειώνεται εκθετικά καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του απορροφητικού υλικού μέσα από το οποίο περνάει. Το 1852 ο Γερμανός μαθηματικός August Beer δημοσίευσε ένα paper, στο οποίο συνέδεε την απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας από ένα διάλυμα με τη συγκέντρωση του. [14]

Ο Νόμος των Lambert – Beer συνδυάζει τους δύο παράγοντες συγκέντρωση και πάχος ενός μέσου (το λεγόμενο path length) με την απορρόφηση  $A$  και σχηματίζεται η παρακάτω εξίσωση: [14]

$$A = \varepsilon \times C \times L \quad 2.7$$

Όπου,

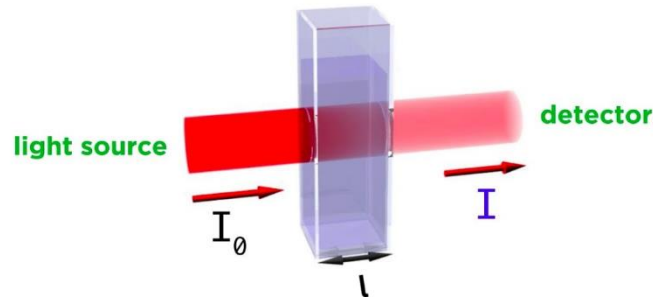
- $A$  = Απορρόφηση
- $\varepsilon$  = Μοριακός Συντελεστής Απορρόφησης, όταν η συγκέντρωση  $C$  δίνεται σε **mol.l<sup>-1</sup>**.  
Μονάδες μέτρησης: **M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>** .
- $C$  = Συγκέντρωση διαλύματος σε **mol.l<sup>-1</sup>**
- $L$  = το πάχος του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στην κυψελίδα σε cm [13]

### 2.2.3 Μαθηματική Ανάλυση του Νόμου Lambert – Beer

Όπως αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα ο νόμος των Lambert – Beer αποτελείται από δύο ξεχωριστούς νόμους, οι οποίοι καθώς συνδυάζονται μεταξύ τους, αυτό που προκύπτει είναι μία τελική εξίσωση. Η εξίσωση των Lambert – Beer συνδέει μαθηματικά τις μεταβλητές της απορρόφησης  $A$ , της συγκέντρωσης του εξεταζόμενου διαλύματος  $C$ , του μοριακού συντελεστή απορρόφησης  $\varepsilon$  και της απόστασης  $L$  (δηλαδή του μήκους), που χρειάζεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία να διασχίσει μέσα από το δείγμα. [14]

## Beer's Law

$$A = \epsilon lc$$



Εικόνα 10 Διάγραμμα που απεικονίζει την απορρόφηση του φωτός σύμφωνα με το νόμο Lambert Beer.

### Παράγοντες που επηρεάζουν την Απορρόφηση (Absorbance)

Με βάση το Νόμο των Lambert – Beer όταν μία δέσμη φωτός (ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολία) προσπίπτει πάνω σε ένα δείγμα, ένα ποσοστό του απορροφάται από το ίδιο το υγρό διάλυμα. Το αποτέλεσμα είναι η μείωση της έντασης του φωτός καθώς αυτό εξέρχεται από την άλλη πλευρά του διαλύματος. Υπό κανονικές συνθήκες η κυψελίδα μέσα στην οποία περιέχεται το διάλυμα μπορεί να απορροφήσει ποσοστό της ακτινοβολίας, παρόλα αυτά η απορρόφηση ορίζεται να είναι μηδενική και δεν λαμβάνεται υπόψη στις μετρήσεις.

Στην εξίσωση που προκύπτει από τον νόμο των Lambert – Beer οι τρεις παράγοντες που επηρεάζουν την ένταση και κατ' επέκταση την απορρόφηση είναι: [14]

1. **Η συγκέντρωσή της:** Ο αριθμός των μορίων της διαλυμένης ουσίας μέσα σε ένα διάλυμα. Για περισσότερα μόρια ίδιου όγκου μέσα στο διάλυμα, παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό απορρόφησης φωτός.
2. **Ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης:** καθορίζει πόσο φως κάθε μόριο απορροφά.
3. **Το πάχος της κυψελίδας (μέσα στην οποία βρίσκεται το δείγμα):** Καθώς μεγαλώνει είναι η απόσταση που ταξιδεύει το φως μέσα στο δείγμα, μεγαλώνει και η απορρόφηση, με την προϋπόθεση ότι υπάρχει ομοιομορφία και η συγκέντρωση είναι παντού η ίδια. [14]

Μέσα σε ένα δείγμα τα μόρια της διαλυμένης ουσίας που υπάρχουν μετακινούνται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ομοιομορφία σε ολόκληρη την έκταση του. Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό της απορρόφησης θεωρείται ότι το δείγμα χωρίζεται σε μικρότερα block ίδιου πάχους ( $dl$ ), όπου τα μόρια είναι με ομοιόμορφο τρόπο κατανομημένα και υπολογίζεται η απορρόφηση για μία συγκεκριμένη χρονική στιγμή ( $t$ ). [14]

Ορίζεται ότι 's' είναι το εμβαδόν του block και 'σ' η επιφάνεια ενός μορίου που απορροφά φως, τότε η κλασματική αναλογία της επιφάνειας που απορροφά φως σε ένα block (πάχους  $dl$ ) είναι:

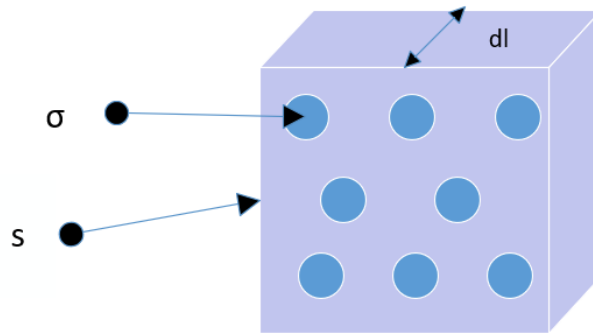
$$\frac{\sigma}{s}$$

2.8

Εάν ο αριθμός των μορίων σε  $1 \text{ cm}^2$  είναι  $n$ , τότε ο αριθμός των μορίων σε ένα block (πάχους  $dl$ ) ισούται με: [14]

$$(n \times s \times dl)$$

2.9



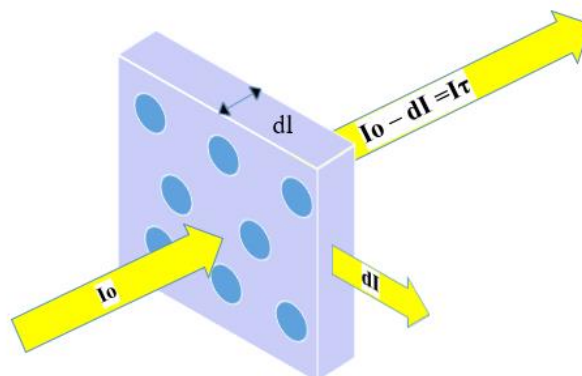
Εικόνα 11 Αναπαράσταση block πάχους  $dl$ .

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις σε ένα block πάχους  $dl$ , η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που απορροφάται ισούται με το ποσοστό εμβαδού διατομής που απορροφά φως  $(\frac{\sigma}{s}) \times$  τον αριθμό των μορίων σε ένα block του δείγματος  $(n \times s \times dl)$ . [14]

$$(n \times s \times dl) \times (\frac{\sigma}{s}) = n \times \sigma \times dl$$

2.10

Η απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα, αλλά υπολογίζεται από τη διαφορά της έντασης του φωτός όταν αυτό εισέρχεται στο δείγμα και αφού το διασχίσει. Η αρχική ένταση ορίζεται ως  $I_0$ , ενώ η ένταση του φωτός μετά την απορρόφηση με  $I_t$ . Η μεταβολή της έντασης συμβολίζεται ως  $(- dI)$ . Το αρνητικό πρόσημο προκύπτει εφόσον η ένταση του φωτός μειώνεται καθώς αυτό διασχίζει το δείγμα. Επομένως, το αποτέλεσμα της διαφοράς των δύο εντάσεων είναι αρνητικό και η απορρόφηση μπορεί να αναπαρασταθεί ως  $- dI$ . [14]



Εικόνα 12 Αναπαράσταση μείωσης έντασης φωτός κατά την πρόσπτωση του σε block πάχους  $dl$ .

Το ποσοστό του φωτός που απορροφάται από ένα block (πάχους  $dl$ ) ισούται με την απορρόφηση προς την αρχική ένταση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας  $I_0$ . [14]

$$\frac{-dI}{I_0} = n \times \sigma \times dl \quad 2.11$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω σχέσεις 2.10 και 2.11 προκύπτει:

$$\frac{-dI}{I_0} = n \times \sigma \times dl \quad 2.12$$

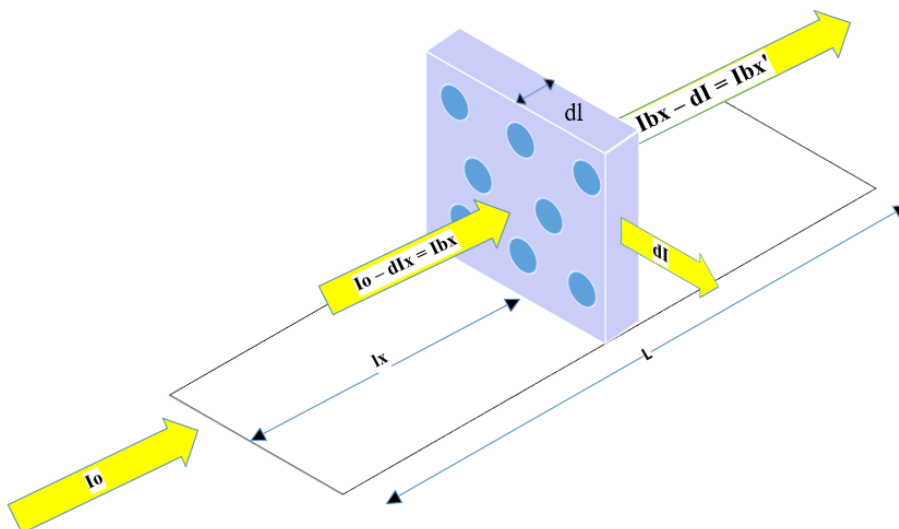
Η εξίσωση αυτή αφορά μόνο ένα πολύ μικρό block σε όλο το δείγμα. Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω ένα δείγμα που εξετάζεται αποτελείται από πολλά διαδοχικά block, πάχους  $dl$ , τα οποία έχουν σταθερή τιμή  $\sigma \times n$  (όπου  $\sigma$  η επιφάνεια ενός μορίου &  $n$  ο αριθμός των μορίων σε  $1 \text{ cm}^2$ ), υποθέτοντας ότι υπάρχει μόνο μία διαλυμένη ουσία στο διάλυμα. Ωστόσο, η αρχική τιμή της έντασης που εισέρχεται στο κάθε block διαφέρει, διότι εξαρτάται από την απόσταση που έχει το block από την πηγή ακτινοβολίας. Για παράδειγμα, σε ένα block που βρίσκεται πιο μακριά από την πηγή ακτινοβολίας, η ένταση του φωτός  $I_0$  που εισέρχεται έχει μικρότερη τιμή, καθώς μεγάλο μέρος της ακτινοβολίας έχει απορροφηθεί ήδη από τα block που προηγήθηκαν.

Εάν θεωρηθεί ότι το συγκεκριμένο block που μελετάται απέχει απόσταση  $lx$  από την πηγή ακτινοβολίας, πρακτικά η αρχική τιμή της έντασης, που προσπίπτει πάνω του δεν είναι  $I_0$ , αλλά  $I_0 - dIx$  (δηλαδή τη μεταβολή που προκλήθηκε εξαιτίας των block που προηγήθηκαν) και το συμβολίζουμε με  $I_{bx}$  (όπου  $x$  παίρνει τιμές 1, 2, 3,...κλπ. αναλόγως το block που εξετάζεται). Το ίδιο ισχύει αντίστοιχα και για την ένταση που εξέρχεται από το block, η οποία ορίζεται ως  $I_{bx}'$  και προκύπτει από τη σχέση  $I_{bx} - dI = I_{bx}'$  (2.8) (όπου  $dI$  η μεταβολή της έντασης του block). Επομένως, το ποσοστό φωτός που απορροφάται από ένα block θα ισούται με

$$\frac{-dI}{I_{bx}} = n \times \sigma \times dl \quad 2.13$$

και άρα η τελική σχέση πλέον είναι:

$$\frac{-dI}{I_{bx}} = n \times \sigma \times dl \quad 2.14$$



Εικόνα 13 Αναπαράσταση τυχαίου block πάχους  $dl$ , που απέχει απόσταση  $lx$  από την πηγή φωτός.

Με βάση την παραπάνω εξίσωση και προεκτείνοντας την, σκοπός είναι να παρατηρηθεί τι συμβαίνει σε ολόκληρη την κυψελίδα μέσα στην οποία βρίσκεται το διάλυμα και όχι μόνο σε ένα μικρό block αυτής. Αθροίζοντας λοιπόν τα αποτελέσματα ενός block μαζί για όλα τα block που απαρτίζουν την κυψελίδα (δηλαδή για ολόκληρη την περιοχή ενδιαφέροντος) προκύπτουν τα παρακάτω: [14] [15]

A) Το αριστερό μέλος της εξίσωσης 2.14 εκφράζει το ποσοστό απορρόφησης από ένα μικρό block (πάχους  $dl$ ):  $\frac{-dl}{l b x}$  [14]

Η μαθηματική έκφραση που προκύπτει μετά την άθροιση των αποτελεσμάτων για ένα block είναι :

$$\sum \frac{-dl}{l b x} \quad 2.15$$

Η μεταβλητή σε αυτή τη περίπτωση είναι η ένταση ακτινοβολίας και τα όρια της κυμαίνονται από  $I_0 \leq I \leq I_\tau$  ( $I_0$  ορίζεται η αρχική ένταση της πηγής του φωτός, ενώ  $I_\tau$  η ένταση που εξέρχεται από την κυβέτα μετά την απορρόφηση). Το  $dI$ , δηλαδή η μεταβολή της έντασης είναι μεν μικρή, όμως βοηθάει στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων και εξαρτάται από την τιμή του  $dl$ , που βρίσκεται στο δεξί τμήμα της εξίσωσης. Η μαθηματική έκφραση του ορίου του αθροίσματος είναι η εξής: [14] [15]

$$\lim_{dl \rightarrow 0} 1 \sum_{I=I_0}^{I=I_\tau} \frac{-dl}{l b x} \quad 2.16$$

Ο υπολογισμός μπορεί στη συνέχεια να εκτελεστεί, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ορισμένης ολοκλήρωσης. Κάθε άθροισμα που τείνει στο μηδέν είναι ίσο με ένα ολοκλήρωμα, καθώς οι τιμές είναι συνεχείς. [15] [14]

$$\int_{I_0}^{I_\tau} \frac{-dl}{l b x} \quad 2.17$$

Το αρνητικό πρόσημο βγαίνει εκτός του ολοκληρώματος και το κλάσμα εκφράζεται ως  $\frac{1}{l b x} \times dI$ . Ολοκληρώνοντας το  $\frac{1}{l b x}$  αυτό που θα προκύψει είναι  $\ln(l b x)$ . [14]

$$- \int_{I_0}^{I_\tau} \frac{1}{l b x} \times dI = - [\ln l b x]_{I_0}^{I_\tau} = \ln(I_0) - \ln(I_\tau) \quad 2.18$$

Σύμφωνα με τους κανόνες των λογάριθμων ισχύει ότι:

$$\log(a) - \log(b) = \log\left(\frac{a}{b}\right) \quad 2.19$$

Επομένως προκύπτει ότι: [14]

$$\ln(I_0) - \ln(I_\tau) = \ln\left(\frac{I_0}{I_\tau}\right) \quad 2.20$$

B) Το δεξί μέλος της εξίσωσης 2.14 εκφράζει το ποσοστό του φωτός που απορροφήθηκε, το οποίο εξαρτάται από 3 παραμέτρους:  $\sigma$ ,  $n$  και  $dl$ . [14]

Η μαθηματική έκφραση που προκύπτει μετά την άθροιση των αποτελεσμάτων για ένα block είναι : [14]

$$\sum \sigma n d l \quad 2.21$$

Η μεταβλητή που απασχολεί σε αυτή τη περίπτωση είναι η  $l$  και τα όρια της κυμαίνονται από 0 έως  $L$  (που είναι όλο το μήκος της κυψελίδας που πρέπει να διανύσει το φως). Το  $dl$ , (δηλαδή το πάχος ενός block) είναι η μεταβολή του  $L$ , η οποία είναι πολύ μικρή, όμως βοηθάει στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Η μαθηματική έκφραση του ορίου του αθροίσματος είναι η εξής: [15] [14]

$$\lim_{dl \rightarrow 0} 1 \sum_{l=0}^{l=L} \sigma n dl \quad 2.22$$

Ο υπολογισμός μπορεί στη συνέχεια να εκτελεστεί, χρησιμοποιώντας την τεχνική της ορισμένης ολοκλήρωσης. Κάθε άθροισμα που τείνει στο μηδέν είναι ίσο με ένα ολοκλήρωμα, καθώς οι τιμές είναι συνεχείς [15] [14]

$$\int_0^L \sigma n dl \quad 2.23$$

Το γινόμενο  $\sigma n$ , το οποίο αποτελεί σταθερά θα βγει εκτός του ολοκληρώματος, ενώ το  $dl$  κατά την ολοκλήρωση του δίνει  $1 \times l$ . Επομένως, προκύπτει ότι: [14]

$$\sigma n \int_0^L 1 \times dl = \sigma n [l]_0^L = \sigma n L \quad 2.24$$

Εφόσον έχει πραγματοποιηθεί η ολοκλήρωση και των δύο μελών της εξίσωσης που περιγράφει τον Νόμο των Lambert – Beer προκύπτει ότι: [14]

$$\ln \frac{I_0}{I} = \sigma n L \quad 2.25$$

Για να μετατραπούν οι δύο πλευρές της εξίσωσης σε τιμές με μονάδες που είναι πιο συμβατικές στη χρήση και χρησιμοποιούνται στο νόμο Lambert – Beer, αρχικά εκφράζεται η απορρόφηση ως λογάριθμος με βάση το 10 και όχι ως φυσικός λογάριθμος. Με βάση τους κανόνες των αλγορίθμων ισχύει ότι: [14]

$$\log_b a = \frac{\log_c a}{\log_c b} \quad 2.26$$

Επίσης, ισχύει ότι:  $\ln(x) = \log_e x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} = \log_{10} x \times \frac{1}{\log_{10} e} = \log_{10} x \times 2,303 = 2,303 \log_{10} x$

$$2.27$$

Όπου  $x$  αντικαθίσταται με  $\frac{I_0}{I}$  και προκύπτει:

$$2,303 \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad 2.28$$

Στο δεξί μέλος της εξίσωσης η μονάδα είναι μόρια ανά  $cm^3$ . Ωστόσο είναι πιο συμβατικό η συγκέντρωση να εκφραστεί σε moles ανά λίτρο, καθώς τα μόρια είναι πολύ μικρά σε ένα διάλυμα και ο αριθμός τους μπορεί να γίνει πολύ μεγάλος. Ένα mole μίας ουσίας αντιστοιχεί σε  $6,02 \times 10^{23}$  μόρια της ουσίας αυτής. Ο αριθμός αυτός αποτελεί μία σταθερά γνωστή ως «Σταθερά Avocado».

Για να μετατραπεί η τιμή από μόρια/ $cm^3$  σε moles/λίτρο, πολλαπλασιάζεται αρχικά η τιμή των κυβικών εκατοστών  $\times 1000$  (εφόσον 1 λίτρο ισοδυναμεί με  $1000 cm^3$ ) και στη συνέχεια διαιρείται η τιμή των μορίων με τη σταθερά Avocado. [14]

$$C \left( \frac{\text{moles}}{\text{litre}} \right) = \frac{n \times 1000}{6,02 \times 10^{23}} = \frac{n}{6,02 \times 10^{20}} \quad 2.29$$

Λύνοντας την εξίσωση ως προς  $n$  προκύπτει ότι: [14]

$$n = 6,02 \times 10^{20} \times C \quad 2.30$$

Ανατρέχοντας στο δεξί μέλος της εξίσωσης 2.14, όπου  $n$  αντικαθίσταται με  $6,02 \times 10^{20} \times C$  : [14]

$$\sigma n L = 6,02 \times 10^{20} \times C \times \sigma \times L \quad 2.31$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις 2.30 και 2.31, προκύπτει ότι: [14]

$$2,303 \times \log \frac{I_0}{I_T} = 6,02 \times 10^{20} \times C \times \sigma \times L \quad 2.32$$

Όπου  $\log \frac{I_0}{I_T}$  μπορεί να απλοποιηθεί με το γράμμα  $A$  (Absorbance), το οποίο αποτελεί τη συντομογραφία για την Απορρόφηση. Λύνοντας ως προς  $A$  προκύπτει ότι: [14]

$$A = \frac{6,02 \times 10^{20} \times C \times \sigma \times L}{2,303} = \frac{6,02 \times 10^{20}}{2,303} \times \sigma \times C \times L \quad 2.33$$

Το κομμάτι της εξίσωσης  $\frac{6,02 \times 10^{20}}{2,303} \times \sigma$  αποτελεί μία ειδική σταθερά για μία διαλυμένη ουσία που υπάρχει μέσα στο διάλυμα. Αυτή η σταθερά είναι γνωστή ως «*συντελεστής μοριακής απορρόφησης*», ο και συμβολίζεται με το γράμμα  $\epsilon$ .

Η εξίσωση μπορεί να απλοποιηθεί σε:

$$A = \epsilon \times C \times L \quad 2.34$$

Επομένως με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η εξαγωγή του Νόμου των Lambert – Beer.

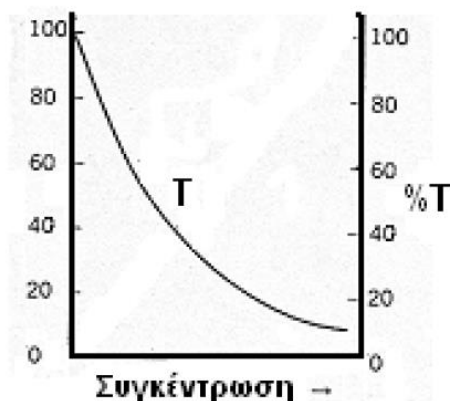
#### 2.2.4 Φασματοσκοπία Απορρόφησης και Βασικοί Όροι

Στη φασματοσκοπία απορρόφησης, χρησιμοποιούνται κάποιοι βασικοί όροι ως εργαλεία, που βοηθούν στην ανάλυση υγρών διαλυμάτων ποιοτικά και ποσοτικά. Οι όροι αυτοί είναι η απορρόφηση (συντελεστής απορρόφησης), η μετάδοση/διαπερατότητα, η ανάκλαση, η σκέδαση, η διάθλαση και ο μοριακός συντελεστής εξασθένησης. [1]

**A) Μετάδοση/Διαπερατότητα:** Η διαπερατότητα (ή αλλιώς μετάδοση) είναι ο λόγος της έντασης της φωτεινής ακτινοβολίας ( $I$ ) που διέρχεται μέσω ενός διαλύματος, ορισμένης συγκέντρωσης ( $C$ ), προς την προσπίπτουσα ακτινοβολία ( $I_0$ ) και συμβολίζεται με  $T$ . [1] [16]

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 2.35$$

Το διάγραμμα «*Διαπερατότητας – Συγκέντρωσης*» όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 14 είναι καμπύλη. Η διαπερατότητα μετριέται σε ποσοστό % και οι τιμές που κυμαίνεται είναι από 0 έως 100%. Για παράδειγμα εάν έχουμε ένδειξη % $T = 45\%$ , αυτό σημαίνει ότι το 45% της προσπίπτουσας ακτινοβολίας μεταδόθηκε, ενώ το 55% απορροφήθηκε από το διάλυμα [13]

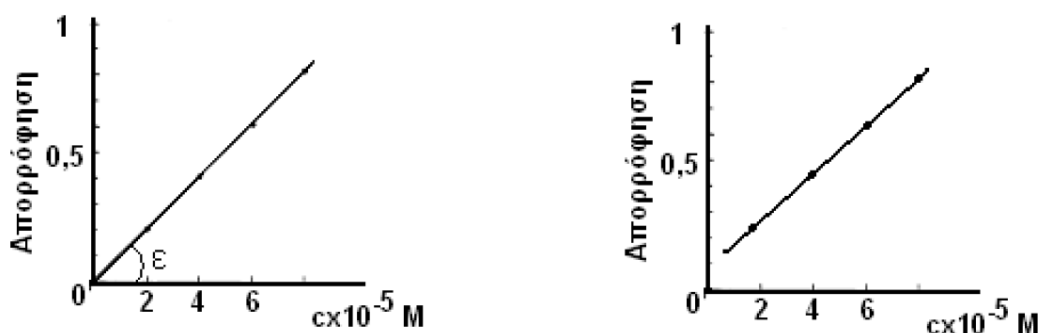


Εικόνα 14 Διάγραμμα Διαπερατότητα - Συγκέντρωση Αναλυόμενης Ουσίας [13]

**Β) Απορρόφηση:** Η απορρόφηση αποτελεί την «άλλη» πλευρά της διαπερατότητας και δηλώνει πόσο από το φως απορροφάται από το δείγμα. Ορίζεται ως ο λογάριθμος του λόγου της προσπίπτουσας προς τη μεταδιδόμενη ακτινοβολούμενη ένταση μέσω ενός δείγματος και λαμβάνει συνήθως τιμές από 0 έως 1. Στην περίπτωση που οι μετρήσεις δείχνουν την απορρόφηση ίση ή μεγαλύτερη από 1, τότε αυτό σημαίνει πολύ μεγάλη συγκέντρωση διαλύματος. Σε αυτή τη περίπτωση είναι απαραίτητη η αραιώση του δείγματος και η επανεξέταση των τιμών της απορρόφησης. [1] [13]

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = -\log_{10} T = \varepsilon L \times C \quad 2.36$$

Το διάγραμμα «Απορρόφησης – Συγκέντρωσης» όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα 15 είναι μία ευθεία γραμμή με κλίση  $\varepsilon L$ , η οποία υπό ιδανικές συνθήκες θα διερχόταν από την αρχή των αξόνων. Ωστόσο εξαιτίας διαφόρων σφαλμάτων προτύπων, μετρήσεων, μεγάλων συγκεντρώσεων ( $C > 0,01M$ ) ή χρήσης μη μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η ευθεία αυτή δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, όπως θα προβλεπόταν. [13]



Εικόνα 15 Διάγραμμα «Απορρόφησης – Συγκέντρωσης» υπό ιδανικές & υπό πραγματικές συνθήκες [13]

Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης ( $C$ ) της διαλυμένης ουσίας του δείγματος που εξετάζουμε, καθώς και του μήκους ( $l$ ) της κυψελίδας (το λεγόμενο path length) μέσα στην οποία βρίσκεται το διάλυμα.

**Γ) Μοριακός Συντελεστής Απορρόφησης (ή Μοριακή Απορροφητικότητα):** Στους κλάδους της χημείας και της βιολογίας ο συντελεστής μαζικής εξασθένησης και ο μοριακός συντελεστής εξασθένησης (ή αλλιώς μοριακή απορρόφηση) είναι δύο παράμετροι που καθορίζουν πόσο ισχυρά μία χημική ένωση απορροφά ένα μήκος κύματος φωτός, ανά πυκνότητα μάζας ή ανά μοριακή συγκέντρωση, αντίστοιχα και αποτελεί σταθερά για κάθε ουσία σε μικρές συγκεντρώσεις. Η Μοριακή Απορροφητικότητα συμβολίζεται με το γράμμα “ε” και εξαρτάται από α) το μήκος κύματος “λ” της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, β) το διαλύτη, γ) τη μοριακή δομή της ουσίας και τέλος σε μικρότερο βαθμό δ) από τη θερμοκρασία. Η μονάδα μέτρησης στο SI για την μοριακή απορροφητικότητα είναι το τετραγωνικό μέτρο ανά mole ( $cm^2/mol$ ), πρακτικά όμως συνήθως λαμβάνεται ως ( $cm^{-1} \times M^{-1} \times L$ ). [1] [13]

## 2.2.5 Εφαρμογή του Νόμου Beer – Lambert

Μία από τις πιο διαδεδομένες χρήσεις του νόμου των Lambert – Beer είναι ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας, που βρίσκεται μέσα στο διάλυμα και πραγματοποιείται με τη μέτρηση της απορρόφησης (ή της μετάδοσης) ΗΜ ακτινοβολίας. Γνωρίζοντας την τιμή του ε (μοριακού συντελεστή απορρόφησης), η συγκέντρωση C μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:  $C = \frac{\log I_0/I}{\varepsilon L} = \frac{A}{\varepsilon L}$ . Επειδή ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται άμεσα από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, ο υπολογισμός αυτός πραγματοποιείται πάντα για το μήκος κύματος, στο οποίο συναντάται η μέγιστη απορρόφηση (δηλαδή για λ<sub>max</sub>).

Η γραφική παράσταση της απορρόφησης A σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση C είναι μία ευθεία γραμμή, (όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 15), η οποία θεωρητικά περνάει από την αρχή των αξόνων, δηλαδή από τα σημεία C = 0 και A = 0. Το διάγραμμα αυτό μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό άγνωστων συγκεντρώσεων της ίδια ουσίας.

Ο νόμος των Lambert – Beer μπορεί να χρησιμοποιηθεί επίσης για παραπάνω από μία διαλυμένες ουσίες μέσα σε ένα διάλυμα, αρκεί αυτές να μην αντιδρούν μεταξύ τους. Για τον προσδιορισμό της συνολικής απορρόφησης A αρκεί να προσθέσουμε την απορρόφηση της ουσίας A και της ουσίας B: Άρα έχουμε  $A_{total} = A_1 + A_2 + \dots + A_{n+1}$

$$A_{total} = \varepsilon_1 C_1 L + \varepsilon_2 C_2 L + \dots + \varepsilon_{n+1} C_{n+1} L$$

όπου 1, 2, ..., n+1 είναι οι δείκτες που αναφέρονται στις προς εξέταση ουσίες μέσα στο διάλυμα. [1]

### Παράδειγμα 1

ΗΜ ακτινοβολία μήκους κύματος 500 nm προσπίπτει και διασχίζει κυβέτα μήκους 0,2 cm, η οποία περιέχει  $5 \times 10^{-3} mol$ . Εάν η απορρόφηση A είναι γνωστή και έχει τιμή 0,45, να υπολογιστεί ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης και μετάδοσης. [1]

Δεδομένα:  $\lambda = 500nm$ ,  $L = 0,2cm$ ,  $C = 5 \times 10^{-3} mol \times dm^{-3}$ ,  $A = 0,45$

Ζητούμενα:  $\varepsilon = ?$

**Λύση:** Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (2.33) και λύνοντας ως προς ε προκύπτει ότι:

$$\varepsilon = \frac{A}{CL} = \frac{0,45}{0,2 \times cm \times 5 \times 10^{-3} \times dm^{-3}} = \frac{0,45}{1 \times 10^{-3} cm \times dm^{-3}} = 0,45 \times 10^3 dm^3 mol^{-1} cm^{-1}$$

## 2.2.6 Περιορισμοί του Νόμου Beer – Lambert

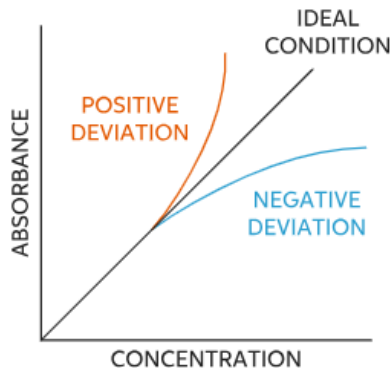
Ο νόμος των Lambert – Beer αποτελεί μία σχέση που βοηθά στον υπολογισμό της συγκέντρωσης ενός απορροφητικού είδους από τις μετρούμενες τιμές απορρόφησης. Υπό ιδανικές συνθήκες η γραφική παράσταση απορρόφησης – συγκέντρωσης είναι μία ευθεία γραμμή, περνάει από την αρχή των αξόνων και έχει κλίση  $\epsilon L$ . Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρούνται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα, οι οποίες χωρίζονται στις παρακάτω κατηγορίες: α) θεμελιώδεις περιορισμοί β) χημικές αποκλίσεις γ) οργανικοί περιορισμοί [17]

### A) Θεμελιώδεις περιορισμοί

Ο νόμος των Lambert – Beer αποτελεί έναν περιοριστικό νόμο, καθώς ισχύει μόνο για χαμηλές συγκεντρώσεις ουσιών κάτω από 0,01 M. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση μίας ουσίας μέσα στο διάλυμα τα μεμονωμένα σωματίδια παύουν να είναι ανεξάρτητα και η αλληλεπίδραση που προκαλείται μεταξύ τους οδηγεί συνήθως στην μεταβολή της απορροφητικότητας της αναλυόμενης ουσίας.

Όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα Εικόνα 16 εκτός από την ιδανική περίπτωση παρατηρούνται δύο ακόμα γραφικές παραστάσεις, οι οποίες εμφανίζουν αντίστοιχα μία θετική και μία αρνητική καμπυλότητα, δηλαδή θετική και αρνητική απόκλιση. Αυτό συμβαίνει όταν η ουσία είναι σε μεγάλη ποσότητα στο δείγμα και η συγκέντρωση έχει ξεπεράσει το λεγόμενο «κρίσιμο όριο».

Όταν η τιμή της απορρόφησης που μετράται είναι μεγαλύτερη από αυτή που προβλέπει ο νόμος του Beer-Lambert, τότε η γραφική παράσταση παρουσιάζει θετική απόκλιση. Από την άλλη πλευρά, οι αρνητικές αποκλίσεις συμβαίνουν όταν η μετρούμενη απορρόφηση είναι μικρότερη από την προβλεπόμενη με βάση τον νόμο του Beer-Lambert.



Εικόνα 16 Διαγράμματα Απορρόφησης – Συγκέντρωσης που δείχνουν θετικές και αρνητικές αποκλίσεις από την ιδανική σχέση του νόμου Beer – Lambert

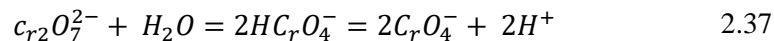
Ένας δεύτερος περιορισμός αφορά στο δείκτη διάθλασης,  $n$  της ουσίας, ο οποίος επηρεάζει και αυτός έμμεσα την απορροφητικότητα του διαλύματος. Για μικρές συγκεντρώσεις ο δείκτης διάθλασης είναι σταθερός. Με την αύξηση της συγκέντρωσης της αναλυόμενης ουσίας όμως ο δείκτης διάθλασης μεταβάλλεται με αποτέλεσμα να αλλάζει και ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης  $\epsilon$ , της ουσίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απόκλιση από τη γραμμικότητα του νόμου του Beer. [17]

### B) Χημικές αποκλίσεις

Αυτός ο περιορισμός συμβαίνει όταν η αναλυόμενη ουσία εμπλέκεται σε μία αντίδραση, με αποτέλεσμα να χαλάσει η δομή της και να αλλάξει η συγκέντρωσή της μέσα στο διάλυμα. Οι αποκλίσεις αυτές εντοπίζονται συνήθως η διαλυμένη ουσία ιονίζεται, διασπάται ή αντιδρώντας με

κάποια άλλη ουσία ή τον διαλύτη του διαλύματος σχηματίζει σύμπλοκα ή αλλιώς ενώσεις συναρμογής, τα οποία έχουν τελείως διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των αρχικών ουσιών. Έτσι, το προϊόν που παράγεται απορροφά μέγιστη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε διαφορετικό μήκος κύματος από τον αρχικό αναλυτή.

Ένα καλό παράδειγμα αποτελεί το διχρωμικό κάλιο πορτοκαλί χρώματος, το οποίο παρουσιάζει μέγιστη απορρόφηση στα 450 nm. Κατά την αραιώσή του με νερό το χρώμα του μεταβάλλεται σε κίτρινο, ενώ συγχρόνως αλλάζει το  $\lambda_{\max}$  (δηλαδή το μήκος κύματος, στο οποίο συναντάται η μέγιστη απορρόφηση), καθώς και ο μοριακός συντελεστής απορρόφησης,  $\epsilon$ . Η χημική εξίσωση που σχηματίζεται είναι η εξής:



Αυτή η αλλαγή στο χρώμα και στο  $\lambda_{\max}$  οφείλεται στη χημική αλλαγή της αναλυόμενης ουσίας κατά την ανάλυση. Πιο συγκεκριμένα, οι χημικές αλλαγές που συμβαίνουν με την προσθήκη νερού οδηγούν σε αλλαγές στην ηλεκτρονιακή δομή του καλίου, με αποτέλεσμα τις μεταβολές στη συγκέντρωση των ενεργειακών επιπέδων και των ηλεκτρομαγνητικών απορροφήσεων της ουσίας.

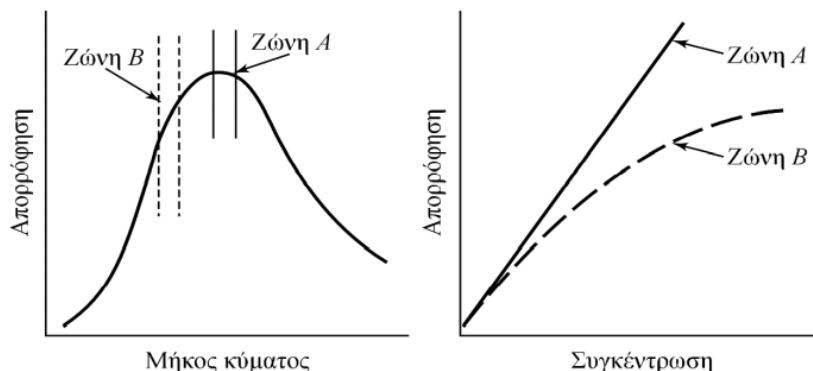
Αυτό το παράδειγμα αποδεικνύει πόσο σημαντική είναι η προσοχή στις χημικές αλλαγές και αλληλεπιδράσεις που μπορούν να επηρεάσουν την ανάλυση, καθώς αυτές μπορούν να οδηγήσουν σε αποκλίσεις από τις αναμενόμενες απορροφήσεις στο φάσμα του φωτός.

Επίσης, είναι πολύ σημαντικό να διατηρούνται οι κατάλληλες συνθήκες προετοιμασίας του δείγματος και να είναι μία η ουσία προς ανάλυση. Όταν σε ένα διάλυμα έχουμε περισσότερες από μία απορροφητικές ουσίες, τότε ο νόμος των Lambert – Beer δεν μπορεί να ισχύει, καθώς η συνολική απορρόφηση είναι το άθροισμα των απορροφήσεων των ουσιών, εκ των οποίων η κάθε μία από αυτές έχει τον δικό της συντελεστή απορρόφησης,  $\epsilon$ . Για να ισχύει ο νόμος του Beer θα πρέπει οι τιμές των συντελεστών απορρόφησης των δύο ουσιών να είναι αν όχι ίδιες, πάρα πολύ κοντά. Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά μεταξύ τους, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόκλιση από τη γραμμικότητα. [1] [17].

### Γ) Οργανολογικές αποκλίσεις

Ο νόμος των Lambert – Beer αναφέρεται σε πηγή μονοχρωματικής ακτινοβολίας, η οποία εκπέμπει φως συγκεκριμένου μήκους κύματος,  $\lambda$ . Όπως είναι αντιληπτό κάτι τέτοιο είναι πολύ δύσκολο να συμβεί. Ακόμα και ο καλύτερος επιλογέας μηκών κύματος μπορεί να περάσει ένα μικρό μεν, αλλά υπαρκτό εύρος ζώνης. Καθώς ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης,  $\epsilon$  μπορεί να επηρεαστεί ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν εντός του διαλύματος και από τα διαφορετικά μήκη κύματος που προσπίπτουν ταυτόχρονα, για να αποφευχθεί όσο το δυνατόν περισσότερο αυτή η απόκλιση επιλέγεται οι μετρήσεις να γίνονται κοντά στο  $\lambda_{\max}$ , προκειμένου η μεταβολή του συντελεστή μοριακής απορρόφησης να είναι αμελητέα για μικρές αλλαγές στο μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Στην παρακάτω Εικόνα 17 στο αριστερό διάγραμμα παρατηρούνται δύο ζώνες, τη ζώνη Α και Β. Στη ζώνη Β η απορρόφηση μειώνεται απότομα, επομένως υπάρχει μεγαλύτερη ευαισθησία σε σχέση με τη ζώνη Α. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο δεξί διάγραμμα «Απορρόφησης – Συγκέντρωσης», καθώς η ευθεία που αφορά στη ζώνη Β αποκλίνει, χάνοντας έτσι τη γραμμικότητα της. [17] [1]



Εικόνα 17 Επίδραση της επιλογής μήκους κύματος στη γραμμικότητα του νόμου του Beer [18]

Στις οργανολογικές αποκλίσεις εντάσσεται και η παρουσία παράσιτης ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία που εξέρχεται από τον επιλογέα μήκους κύματος (μονοχρωμάτορα) αναμιγνύεται με μικρές ποσότητες ανεπιθύμητου διάσπαρτου φωτός από σκέδαση ή ανάκλαση εσωτερικά του οργάνου, που χρησιμοποιείται για την ανάλυση ακτινοβολίας. Η παράσιτη ακτινοβολία έχει διαφορετικό  $\lambda$  και η ισχύς της προστίθεται επιπλέον στην ήδη υπάρχουσα, με αποτέλεσμα η τελική ακτινοβολούμενη ισχύς που φτάνει στον ανιχνευτή να είναι διαφορετική. [1] [17] [18]

$$A = - \frac{P_{\text{τελικό}} + P_{\text{παράσιτο}}}{P_{\text{αρχικό}} + P_{\text{παράσιτο}}} \quad 2.38$$

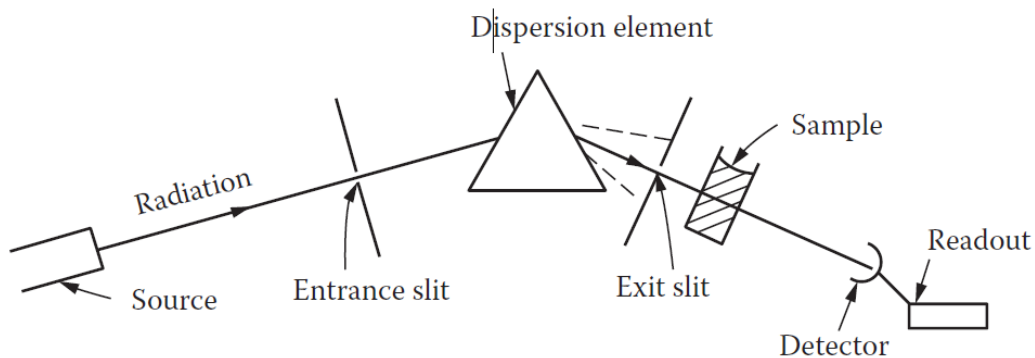
Για μικρές συγκεντρώσεις αναλυτέας ουσίας, η τελική ισχύς δεν επηρεάζεται από την ισχύ του «αδέσποτου» φωτός, καθότι είναι αμελητέα. Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις όμως, καθώς λιγότερο φως καταφέρνει να διασχίσει το δείγμα, η τιμή της τελικής ισχύος που εξέρχεται από το δείγμα φτάνει να είναι κοντά με την ισχύ της παράσιτης ακτινοβολίας. Το αποτέλεσμα είναι να έχουμε μικρότερη απορρόφηση από την αναμενόμενη και αρνητική απόκλιση στο νόμο των Lambert – Beer. [1] [17] [18]

Τέλος, εκτός των αποκλίσεων που συζητήθηκαν παραπάνω, οι οργανολογικές αποκλίσεις περιλαμβάνουν και περιπτώσεις όπου η κυβέτα είναι βρόμικη ή γρατζουνισμένη ή όταν ο φωτοανιχνευτής είναι ελαττωματικός. [1]

## Κεφάλαιο 3ο: Στοιχεία και Λειτουργία Φασματοφωτομέτρου UV-Vis

### 3.1 Εισαγωγή στη βασική Διάταξη

Η βασική διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου UV-Vis αποτελεί το θεμέλιο για τη λειτουργία της συσκευής. Αυτή η διάταξη περιλαμβάνει τα κύρια οπτικά και ηλεκτρονικά εξαρτήματα που επιτρέπουν τη μέτρηση του φάσματος απορρόφησης ή εκπομπής στην περιοχή του υπεριώδους (UV) και ορατού (Vis) φάσματος. Στο εν λόγω υποκεφάλαιο παρουσιάζεται μία εισαγωγή στη βασική διάταξη, περιγράφοντας τα κύρια στοιχεία και τη λειτουργία του.



Εικόνα 18 Διάγραμμα Φασματοφωτόμετρου μονής δέσμης [19]

### 3.1.1 Συνοπτική Επισκόπηση της Βασικής Διάταξης

Η βασική διάταξη ενός φασματοφωτόμετρου υπεριώδους – ορατού φάσματος (UV – Vis) απαρτίζεται από 5 βασικά στοιχεία:

1. Σταθερή πηγή ακτινοβολίας
2. Επιλογή μήκους κύματος (πλέγμα/ φράγμα περίθλασης ή πρίσμα), ο οποίος απομονώνει μία συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος που εξετάζεται, για μέτρηση.
3. Έναν ή περισσότερους περιέκτες δειγμάτων (κυψελίδα/κυβέτα)
4. Ανιχνευτή ακτινοβολίας, που μετατρέπει την ακτινοβολούμενη ενέργεια σε μετρήσιμο ηλεκτρικό σήμα.
5. Μία μονάδα επεξεργασίας και ανάγνωσης του σήματος που λαμβάνει ο ανιχνευτής (μπορεί να είναι ενσωματωμένη στη συσκευή ή ανεξάρτητη όπως ένας υπολογιστής) [1]

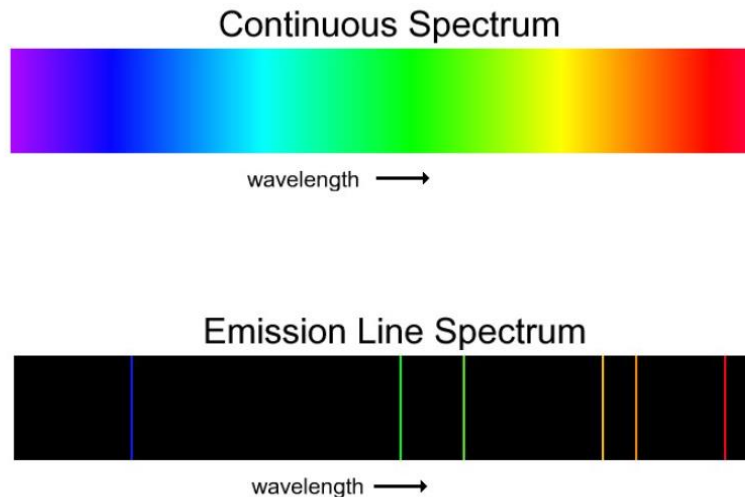
## 3.2 Σταθερή Πηγή Ακτινοβολίας (Light Source)

### 3.2.1 Εισαγωγή

Η σταθερή πηγή ακτινοβολίας, γνωστή και ως φωτεινή πηγή αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία που συνθέτουν ένα φασματοφωτόμετρο. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι πηγών ακτινοβολίας: α) **Συνεχείς** και β) **Γραμμική**.

Για την περιοχή του υπεριώδους – ορατού (UV – Vis) φάσματος, χρησιμοποιείται συνεχής πηγή ακτινοβολίας. Μία συνεχής πηγή ακτινοβολίας, εκπέμπει ακτινοβολία σε ένα συνεχές φάσμα μήκους κύματος, δηλαδή δεν περιορίζεται σε συγκεκριμένες γραμμές εκπομπής. Επίσης, η ένταση μίας συνεχόμενης πηγής μεταβάλλεται αργά σε συνάρτηση με το μήκος κύματος. [20]

Σε κάθε πηγή ακτινοβολίας η ένταση αλλάζει εκθετικά σε σχέση με τη μεταβολή της τάσης, επομένως, για τη διατήρηση της σταθερότητας της πηγής, απαιτείται μια αξιόπιστη πηγή ρεύματος καθώς και ρυθμιστές τάσης (Voltage Regulators), ώστε να αντισταθμιστούν πιθανές διακυμάνσεις της εισερχόμενης τάσης. [1] [19]



Εικόνα 19 Συνεχές & Γραμμικό Φάσμα Εκπομπής

Οι πηγές ακτινοβολίας παρουσιάζουν ποικίλα χαρακτηριστικά, τα οποία θα πρέπει να εξετάζονται και να λαμβάνονται υπόψη, για τη σωστή επιλογή. Βασικά χαρακτηριστικά μίας κατάλληλης πηγής φωτός:

1. Πρέπει να εκπέμπει ακτινοβολία σε όλο το εύρος του μήκους κύματος, που μελετάται.
2. Η ένταση της πρέπει να είναι αρκετά υψηλή σε όλο της το εύρος, για να αποφευχθεί η ενίσχυση του σήματος στον ανιχνευτή (αφορά την ένταση στις πηγές ακτινοβολίας σε σχέση με τα μήκη κύματος).
3. Το διάγραμμα φασματικής κατανομής της επιλεγόμενης πηγής δεν πρέπει να έχει πολλές απότομες βυθίσεις, καθώς αυτές δυσχεραίνουν τη βαθμονόμηση (ορισμένα μήκη κύματος εκπέμπονται σε πολύ μικρή ένταση σε σχέση με άλλα, με αποτέλεσμα να μην φτάνει η απαραίτητη ποσότητα φωτός στον ανιχνευτή). [21]
4. Η ένταση της πηγής ακτινοβολίας δεν πρέπει να παρουσιάζει διακυμάνσεις σε μεγάλα χρονικά διαστήματα (αφορά την σταθερότητα της έντασης της πηγής σε σχέση με το χρόνο).
5. Η ένταση της πηγής ακτινοβολίας δεν πρέπει να παρουσιάζει διακυμάνσεις σε μικρά χρονικά διαστήματα, καθώς αυτό προκαλεί αστάθεια και κατ' επέκταση πολύ μικρές διακοπές του φωτός, το λεγόμενο «τρεμόπαιγμα». [19]

Ανάλογα με το εύρος του φάσματος που εξετάζεται η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται είναι διαφορετική. Μερικές από τις βασικότερες φωτεινές πηγές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis είναι οι εξής:

### 3.2.2 Λάμπα Δευτερίου (Deuterium Lamp)

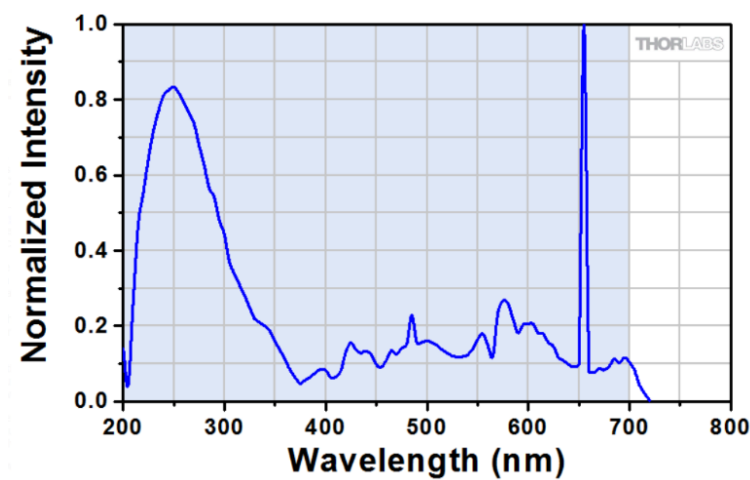
Η λάμπα δευτερίου (Deuterium Lamp) αποτελεί μια σημαντική πηγή ακτινοβολίας, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στο κομμάτι του υπεριώδους φάσματος. Η συγκεκριμένη λάμπα διακρίνεται για την ικανότητά της να εκπέμπει ακτινοβολία σε ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος, καλύπτοντας την περιοχή από το UV-A έως το UV-C (40nm ~ 330nm). Σε αυτό το φάσμα, προσφέρει υψηλή ένταση ακτινοβολίας, καθώς και σταθερή εκπομπή ακτινοβολίας, κάτι που την καθιστά αξιόπιστη πηγή φωτός. [20] [19]

Παρόλο που οι λάμπες δευτερίου αποτελούν μια από τις ελάχιστες πηγές φωτός που παρέχουν σταθερό φάσμα στην περιοχή του υπεριώδους (UV), έχουν το μειονέκτημα της πολύπλοκης δομής τους και της ανάγκης για υψηλή παροχή ισχύος. Αυτό τις καθιστά σχετικά ακριβές σε σύγκριση με τις λάμπες αλογόνου, αν και προσφέρουν σταθερότητα και αξιοπιστία στην παραγωγή υπεριώδους ακτινοβολίας.



Εικόνα 20 Λάμπα Δευτερίου

Η παρακάτω Εικόνα 21 περιγράφει τη φασματική κατανομή μιας λάμπας δευτερίου (SLS204). Η λάμπα δευτερίου παρέχει ένα συνεχές φάσμα φωτός που εκτείνεται περίπου από 160 ~ 200 nm έως τα 370 ~ 400 nm. [22] Στην περιοχή του ορατού φάσματος πάνω από τα 400 nm παρατηρείται αρκετά μεγάλη μείωση της έντασης της ακτινοβολίας.

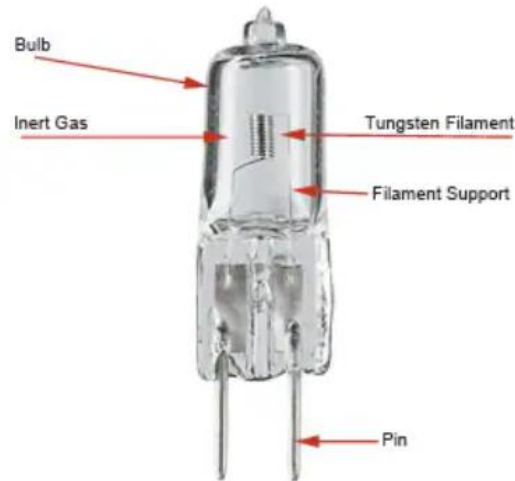


Εικόνα 21 Διάγραμμα Φασματικής Κατανομής Λάμπας Δευτερίου SLS204

### 3.2.3 Λάμπα Αλογόνου- Βολφραμίου (Halogen/ Tungsten Lamp)

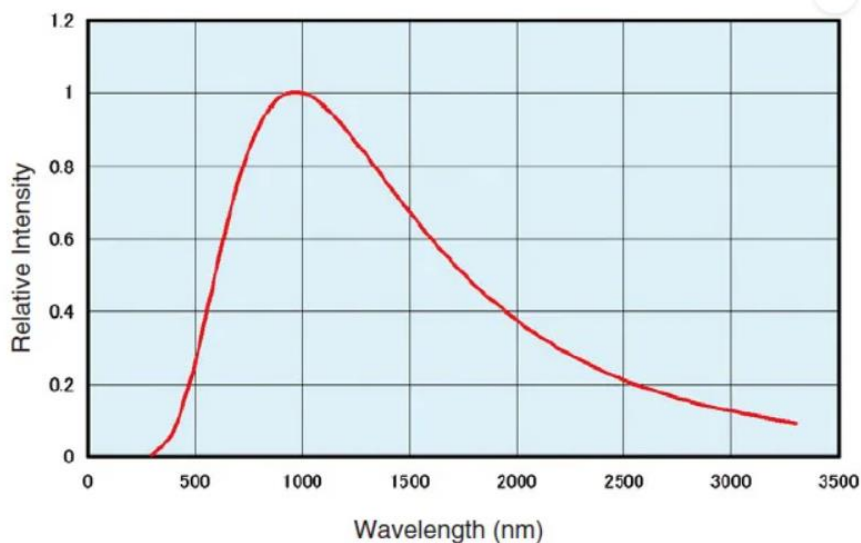
Οι λάμπες αλογόνου αποτελούνται από μία σπείρα ή έναν ιμάντα από θερμαινόμενο μέταλλο, συνήθως βολφράμιο, που βρίσκεται σε ένα δοχείο από πυρίτιο ή γυαλί. Η σπείρα και ο ιμάντας θερμαίνονται ηλεκτρικά μέχρι να εκπέμπουν θερμότητα και φως. Στη φασματοσκοπία οι λάμπες αλογόνου είναι ιδανικές για τη μέτρηση ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής, καθώς χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ακτινοβολίας σε ένα εύρος φάσματος που ξεκινάει από τα 400 nm και εκτείνεται έως την υπέρυθη περιοχή, ανάλογα τον τύπο του λαμπτήρα που επιλέγεται. Εκτός από τις λάμπες

αλογόνου που καλύπτουν έως και την υπέρυθη περιοχή, υπάρχουν και αυτές που σχεδιάζονται για να καλύπτουν συγκεκριμένα εύρη μήκους κύματος. [23] Η συνηθέστερη διάρκεια ζωής μίας λάμπας αλογόνου είναι περίπου 2000 ώρες (δηλαδή 6 μήνες διάρκεια ζωής), ωστόσο υπάρχουν και λαμπτήρες που μπορεί να προσφέρουν μεγαλύτερο ή και μικρότερο χρόνο ζωής. [24] Μερικά από τα βασικά μειονεκτήματα των λαμπτήρων αλογόνου είναι η υψηλή εκπομπή θερμότητας και υψηλή κατανάλωση ενέργειας σε σχέση με σύγχρονες εναλλακτικές πηγές αλλά και το υψηλό τους κόστος, εφόσον απαιτείται η αντικατάστασή τους ανά εξάμηνο. [25]



Εικόνα 22 Λάμπα Αλογόνου / Βολφραμίου

Η παρακάτω εικόνα παρουσιάζει το διάγραμμα φασματικής κατανομής μίας λάμπας αλογόνου/ βολφραμίου. Η λάμπα αλογόνου/ βολφραμίου παρουσιάζει συνεχή κατανομή φωτός στο ορατό φάσμα, η μεγαλύτερη ποσότητα ενέργειας που εκπέμπεται από αυτούς τους λαμπτήρες μετατρέπεται σε θερμότητα στο υπέρυθρο μέρος του φάσματος. [26]



Εικόνα 23 Διάγραμμα Φασματικής Κατανομής Λάμπας Αλογόνου (3000K)

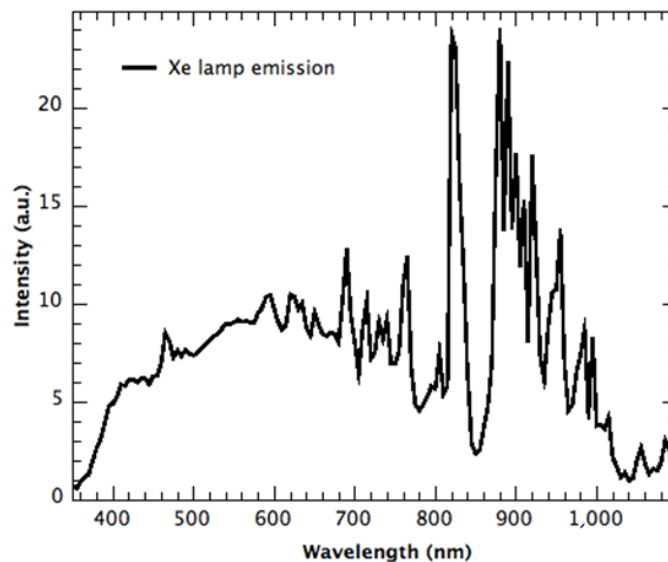
### 3.2.4 Λάμπα Xenon (Xenon Lamp)

Η λάμπα Xenon είναι μια εξαιρετικά δημοφιλής πηγή ακτινοβολίας για φασματοφωτόμετρα UV-Vis [19]. Αυτή η πηγή χρησιμοποιεί το αέριο Xenon για την εκπομπή ακτινοβολίας και παρέχει ένα ευρύ φάσμα μήκους κύματος που καλύπτει τόσο το UV όσο και το ορατό μέρος του φάσματος, συμπεριλαμβάνοντας και τμήματα της υπέρυθρης περιοχής (100 nm ~ 1100 nm). [1] [27]



Εικόνα 24 Λάμπα Xenon

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται το διάγραμμα φασματικής κατανομής μίας λάμπας Xenon. Οι λάμπες Xenon παρέχουν σταθερή ένταση ακτινοβολίας και εξαιρετική φασματική κατανομή τόσο στην υπεριώδη όσο και στην ορατή περιοχή του φάσματος. [1] [27]



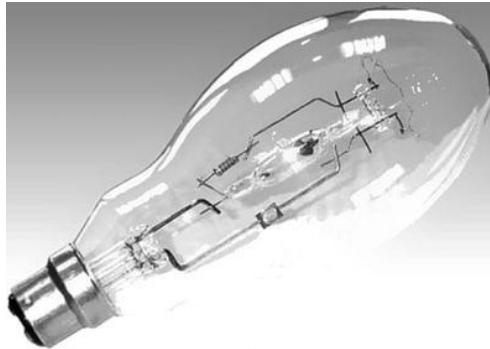
Εικόνα 25 Διάγραμμα Φασματικής Κατανομής Λάμπας Xenon [28]

### 3.2.5 Λάμπα Υδραργύρου Υψηλής Πίεσης (High-Pressure Mercury Lamp)

Η χρήση της λάμπας υδραργύρου στον τομέα της φασματοφωτομετρίας αποτελεί σημαντικό εργαλείο για την ακριβή βαθμονόμηση των μηχανημάτων και τη διεξαγωγή μετρήσεων υψηλής ακρίβειας.

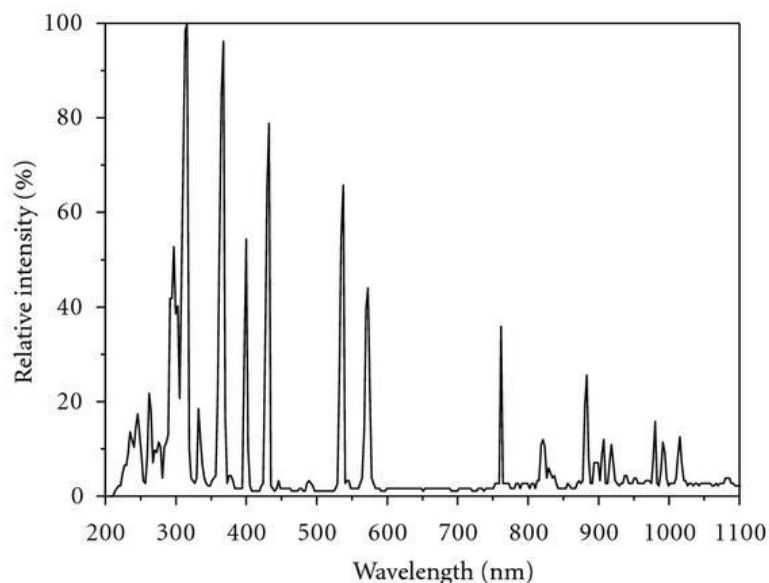
Αυτές οι λάμπες σχεδιάζονται ειδικά για να εκπέμπουν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, όπως τα 254 nm, 365 nm, 436 nm, ή 546 nm.

Η χρήση τους απαιτεί προσοχή στο πλάτος της χαρακτηριστικής κορυφής του φάσματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, προκειμένου να διασφαλιστεί την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Για παράδειγμα, η γραμμή εκπομπής 365 nm αποτελείται από τρεις γραμμές εκπομπής σε κοντινή ακτίνα, και το πλάτος της χαρακτηριστικής κορυφής πρέπει να είναι το πολύ 0,5 nm για ακριβείς μετρήσεις. Συνήθως, αυτές οι λάμπες απαιτούν αρκετή ενέργεια για να λειτουργήσουν, και έχουν μεγάλη κατανάλωση σε σχέση με τις σύγχρονες πηγές φωτός όπως τα LED [19]



Εικόνα 26 Λάμπα Υδραργύρου Υψηλής Πίεσης

Στο παρακάτω διάγραμμα απεικονίζεται η φασματική κατανομή της λάμπας υδραργύρου υψηλής πίεσης και το πλήθος των κορυφών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για βαθμονόμηση του οργάνου.



Εικόνα 27 Διάγραμμα Φασματικής Κατανομής Λάμπας Υδραργύρου Υψηλής Πίεσης (250W) [29]

### 3.2.6 Δίοδοι Εκπομπής Φωτός (Light Emitting Diodes - LEDs)

Οι δίοδοι ημιαγωγών, γνωστές και ως LED (Light-Emitting Diode), χρησιμοποιούνται ως πηγές ακτινοβολίας σε ορισμένες περιοχές του φάσματος. Αποτελούν μια εξαιρετική και αξιόπιστη πηγή φωτεινής ακτινοβολίας για χρήση σε εφαρμογές φασματογραφίας.



Εικόνα 28 LED Διαφορετικών Χρωμάτων

Ένα από τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα τους είναι το μικρό μέγεθος που διαθέτουν και η ευκολία στην ενσωμάτωση φασματοφωτομέτρων. Η μικρή τους φυσική διάσταση επιτρέπει την τοποθέτησή τους σε στενούς χώρους και τη δημιουργία συμπαγών φωτομετρικών συστημάτων. [30]

Ένα άλλο σημαντικό πλεονέκτημα των LED είναι η χαμηλή κατανάλωση ενέργειας. Τα LED απαιτούν συνήθως χαμηλή τάση λειτουργίας (δηλαδή λειτουργούν με μικρές τάσεις τροφοδοσίας) σε σχέση με άλλες πηγές ακτινοβολίας, όπως οι λαμπτήρες αλογόνου. Αυτό μειώνει την κατανάλωση ενέργειας και συμβάλλει στη μεγαλύτερη αποδοτικότητα των φασματοφωτομέτρων που χρησιμοποιούν LED. [30]

Επιπλέον, τα LED παράγουν σταθερό φάσμα φωτός, το οποίο είναι εξαιρετικά χρήσιμο στον τομέα της φασματογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, τα μονοχρωματικά LED εκπέμπουν φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, ενώ τα λευκά LED παρέχουν φως που καλύπτει το πλήρες φάσμα (δηλαδή όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος της ορατής φωτεινής ακτινοβολίας). Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι η δυνατότητα συνδυασμού LED μονοχρωματικής ακτινοβολίας με διαφορετικά μήκη κύματος, γεγονός που επιτρέπει τη δημιουργία ενός εύρους φάσματος φωτός που να μοιάζει με το φυσικό φως του ηλίου.

Ένα λευκό LED ενδέχεται να περιλαμβάνει κάποια μικρή ποσότητα του UV φάσματος, ωστόσο η κάλυψη είναι πολύ περιορισμένη. Συνήθως, τα λευκά LED παράγουν φως που καλύπτει τα μήκη κύματος της ορατής ακτινοβολίας (περίπου 400-700 nm), ενώ για την υπεριώδη περιοχή (λιγότερα από 400 nm) απαιτείται η χρήση ειδικών UV LED. Είναι σημαντικό επίσης να αναφερθεί ότι δεν υπάρχουν UV LED που να παράγουν απευθείας ένα ευρύ φάσμα φωτός. Στην περίπτωση αυτή, ο συνδυασμός διαφορετικών μήκων κύματος που εκπέμπονται από διάφορα UV LED μπορεί να προσεγγίσει ένα εύρος φάσματος παρόμοιο με αυτό που εκπέμπει ένας λαμπτήρας UV. [31]

Βασικό χαρακτηριστικό της χρήσης των LED ως πηγή φωτός αποτελεί επίσης το γεγονός ότι ελέγχει την ένταση της ακτινοβολίας που εκπέμπεται. [30] Αυτό είναι σημαντικό για την εξασφάλιση της ορθής κλίμακας μέτρησης και τη δυνατότητα ανίχνευσης ακόμα και μικρών αλλαγών στο φάσμα. Η

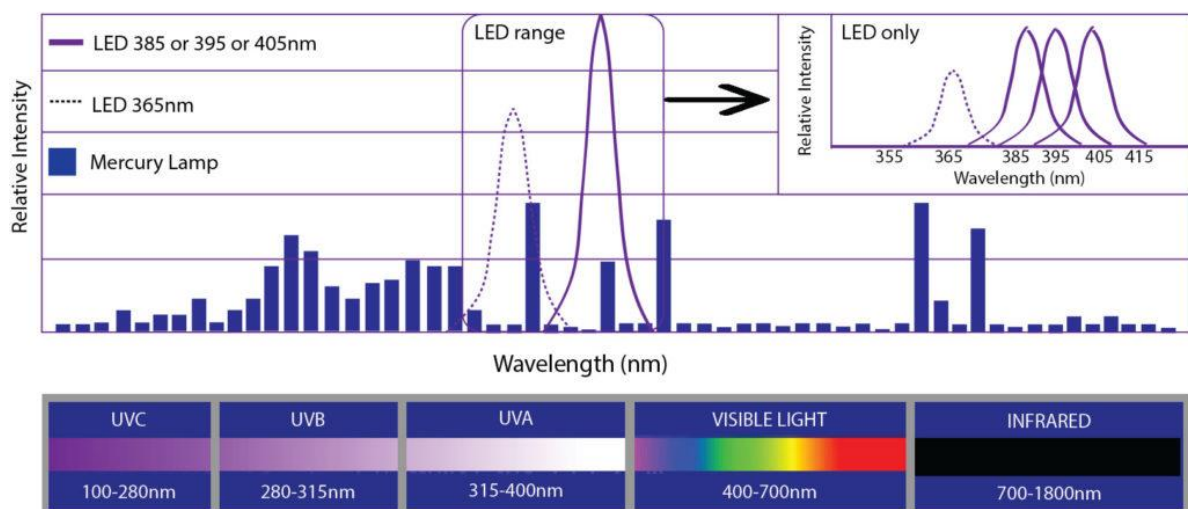
ρύθμιση της έντασης μπορεί να γίνει εύκολα με τη χρήση κατάλληλων ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, προσφέροντας ευελιξία στον χρήστη.

Τέλος, η μακρά διάρκεια ζωής των LED είναι ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα για τη χρήση τους στη φασματοσκοπία. Η τεχνολογία LED προσφέρει σημαντικά μεγαλύτερη διάρκεια ζωής σε σχέση με άλλες πηγές φωτός. [30] Αυτό σημαίνει λιγότερες αντικαταστάσεις και χαμηλότερο κόστος συντήρησης για τα φασματοφωτόμετρα. Επιπλέον, η μειωμένη κατανάλωση ενέργειας των LED συμβάλλει στην εξοικονόμηση ενέργειας και στη μείωση του περιβαλλοντικού αποτυπώματος.

Η παρακάτω Εικόνα 29 παρουσιάζει μια σύγκριση μεταξύ της φασματικής κατανομής των UV LED και της φασματικής κατανομής του φωτός που εκπέμπεται από μια λάμπα υδραργύρου. Στο γράφημα, η μπλε σκιασμένη περιοχή αναπαριστά τη φασματική κατανομή της λάμπας υδραργύρου, ενώ οι μοβ καμπύλες αντιστοιχούν στις φασματικές καμπύλες τεσσάρων διαφορετικών UV LED (365nm, 385nm, 395nm, 405nm).

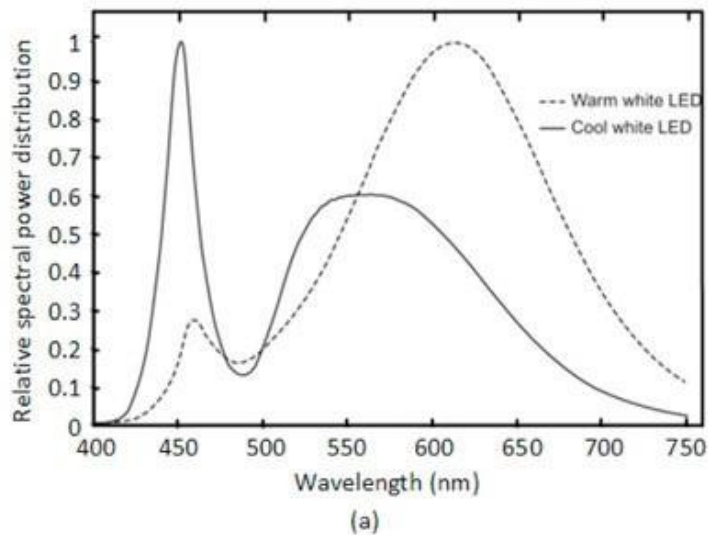
Παρατηρείται ότι η φασματική κατανομή των UV LED είναι περιορισμένη σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, ενώ η λάμπα υδραργύρου εκπέμπει φως σε μια ευρύτερη περιοχή του φάσματος. Επίσης, η εικόνα δείχνει ότι ένα μέρος του φωτός που εκπέμπεται από τη λάμπα υδραργύρου ανήκει στην υπέρυθη (IR) περιοχή δεξιά από την ορατή μπάντα του φωτός, που δεν είναι ορατή για το ανθρώπινο μάτι.

Συγκρίνοντας αυτές τις δύο κατανομές, παρατηρούμε ότι τα UV LED εκπέμπουν φως σε πιο περιορισμένες περιοχές μηκών κύματος, και χωρίς την παρουσία της υπέρυθρης συνιστώσας. Αυτό έχει το πλεονέκτημα ότι μειώνεται η παραγωγή ανεπιθύμητης θερμότητας, ενώ παράλληλα διατηρείται η αποτελεσματική παραγωγή υπεριώδους φωτός που χρειάζεται για διάφορες εφαρμογές φασματοσκοπικών μετρήσεων.



Εικόνα 29 Φασματική Κατανομή UV LED VS Φάσματος Υδραργύρου

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρείται η διαφορετική κατανομή ακτινοβολίας δύο διαφορετικών τύπων λευκού LED, ψυχρού και θερμού. Για ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS, συνήθως συνιστάται η χρήση ψυχρών λευκών LED. Τα λευκά LED εκπέμπουν ακτινοβολία πιο κοντά στο φυσικό φως της ημέρας, γεγονός που τα καθιστά καταλληλότερα για ακριβείς και αξιόπιστες φασματοσκοπικές μετρήσεις.



Εικόνα 30 Διάγραμμα Φασματικής Κατανομής Ψυχρού & Θερμού LED [32]

### 3.3 Οπτικά Εξαρτήματα

#### 3.3.1 Εισαγωγή στον Επιλογέα Μήκους Κύματος (Μονοχρωμάτορας)

Ο επιλογέας μήκους κύματος (ή αλλιώς μονοχρωμάτορας) αποτελεί ένα αναπόσπαστο κομμάτι στην διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου, έχοντας καίρια σημασία στην διαδικασία ανάλυσης του φωτός και στη δημιουργία του φασματικού αποτυπώματος. Η λειτουργία του επιτρέπει την επιλογή ενός συγκεκριμένου μήκους κύματος από τον παρεχόμενο φωτισμό, το οποίο είναι απαραίτητο για την εκτέλεση της ανάλυσης. Επιλέγοντας συγκεκριμένα μήκη κύματος, δίνεται η δυνατότητα να διερευνηθεί ενδελεχώς το φάσμα, καθώς αυτό αποτελείται από ποικίλες συνιστώσες που αντιστοιχούν σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Σε μια διαδικασία διέλευσης του φωτός μέσα από ένα δείγμα, ο επιλογέας μήκους κύματος παρέχει τη δυνατότητα να επιλεγεί ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος για περαιτέρω ανάλυση. Αυτή η επιλογή μήκους κύματος αποτελεί το κλειδί για την αναζήτηση και ανάλυση των στοιχείων που περιέχονται σε υγρά διαλύματα και δείγματα.

Με αυτόν τον τρόπο, ο επιλογέας μήκους κύματος αποτελεί κρίσιμο εργαλείο για την αποκωδικοποίηση των πληροφοριών που μπορεί να κρύβονται στο φάσμα του φωτός, προσφέροντας μια παράθυρο στον κόσμο των μοριακών και ατομικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων.

#### 3.3.2 Αρχή Λειτουργίας Μονοχρωμάτορα στη Φασματοφωτομετρία

##### Διασπορά και επιλογή μήκους κύματος

Οι μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούν την αρχή της διάχυσης για να διαχωρίσουν το πολυχρωματικό φως σε ταξινομημένα μήκη κύματος. Η διάχυση συμβαίνει όταν το φως αλληλεπιδρά με ένα στοιχείο διασποράς, όπως ένα πρίσμα ή φράγμα περίθλασης, προκαλώντας τα διάφορα μήκη κύματος να αποκλίνουν σε διάφορες γωνίες. Ο μονοχρωμάτορας κατευθύνει επιλεκτικά ένα επιθυμητό μήκος κύματος ή μία στενή περιοχή μηκών κύματος προς το δείγμα ή τον ανιχνευτή.

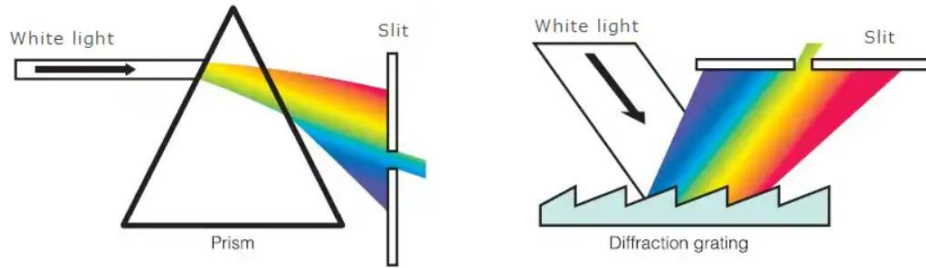
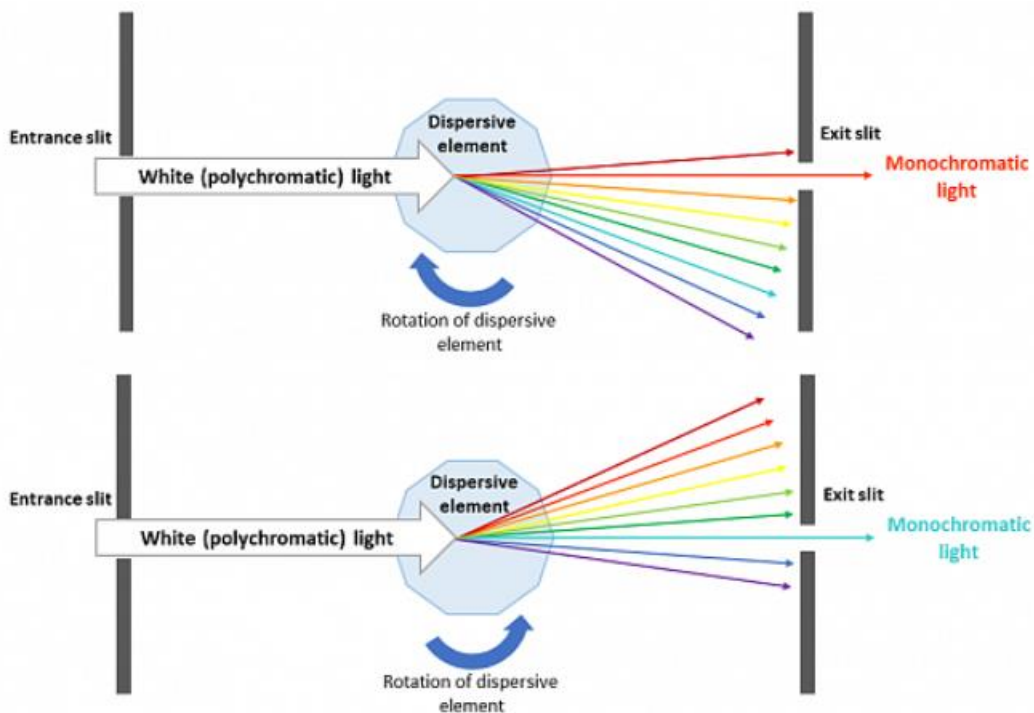


Fig. 1 Principles of Monochromators

Εικόνα 31 σχηματικά διαγράμματα μονοχρωμάτορα με βάση το πρίσμα και το φράγμα περίθλασης

### 3.3.3 Τα εξαρτήματα ενός μονοχρωμάτορα σε ένα φασματοφωτόμετρο

Ένας τυπικός μονοχρωμάτορας αποτελείται από τρία βασικά εξαρτήματα: μία σχισμή εισόδου, ένα στοιχείο διασποράς και μια σχισμή εξόδου. Η σχισμή εισόδου καθορίζει το πλάτος και το σχήμα της δέσμης του εισερχόμενου φωτός, εξασφαλίζοντας μία ελεγχόμενη είσοδο για φασματική ανάλυση. Το στοιχείο διασποράς, όπως ένα πρίσμα ή ένα φράγμα περίθλασης, διαχωρίζει το εισερχόμενο φως σε ταξινομημένα μήκη κύματος. Η σχισμή εξόδου επιτρέπει τη διέλευση μόνο του επιθυμητού μήκους κύματος (ή μηκών κύματος), ενώ αποκλείει τα ανεπιθύμητα μήκη κύματος. Η παρουσία ή απουσία της σχισμής εξόδου εξαρτάται από τον τύπο του ανιχνευτή και τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιείται ανιχνευτής εικόνας, η σχισμή εξόδου μπορεί να μην είναι απαραίτητη, καθώς ο ανιχνευτής μπορεί να ανιχνεύσει ολόκληρο το εύρος του φάσματος που εξετάζεται.

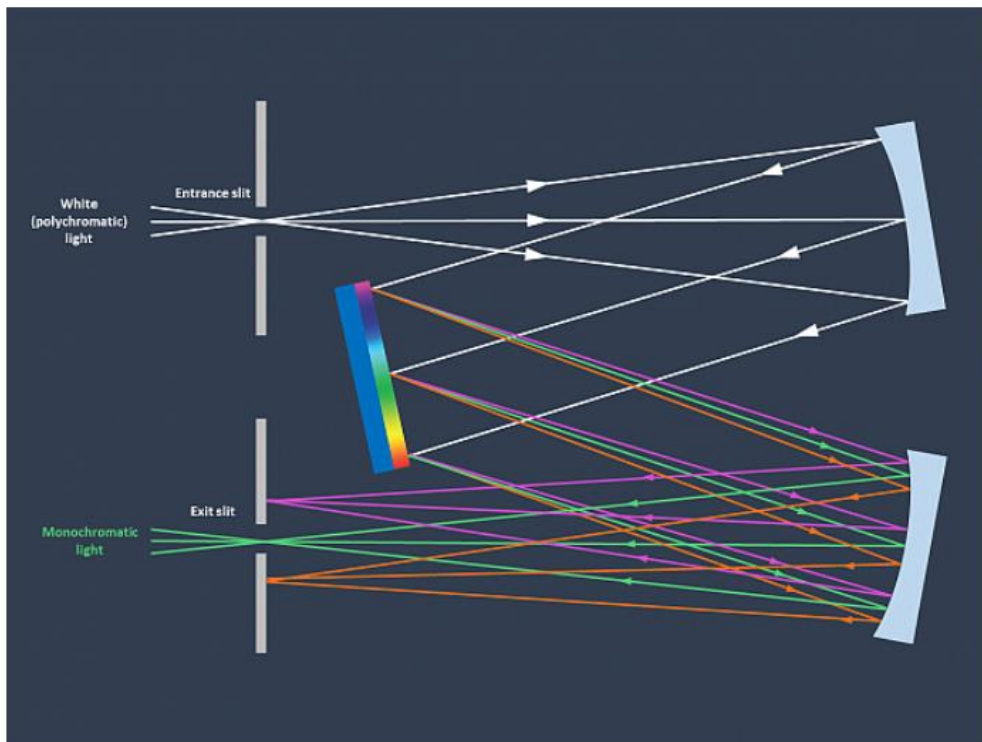


Εικόνα 32 Αρχή Λειτουργίας Μονοχρωμάτορα

## Σχισμή Εισόδου (Entrance Slit)

Η σχισμή εισόδου αποτελεί ένα κρίσιμο στοιχείο στη λειτουργία των φασματοφωτομέτρων, καθώς έχει ουσιαστική επίδραση στην ανάλυση της συσκευής. Σε βασικό επίπεδο, η σχισμή εισόδου είναι ένα στενό άνοιγμα στην είσοδο του φασματοφωτομέτρου, μέσω του οποίου το φως εισέρχεται στη συσκευή. Ωστόσο, η διάμετρος ή το πλάτος αυτής της σχισμής έχει σημαντικές συνέπειες για την ικανότητα της συσκευής να διακρίνει διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός, επομένως είναι ένας παράγοντας που καθορίζει και την ανάλυση του.

Η “ανάλυση” αναφέρεται στην ευκρίνεια με την οποία μια συσκευή μπορεί να διακρίνει μικρές διαφορές στα μήκη κύματος του φωτός. Σύμφωνα με την έρευνα που αναλύεται στο περιοδικό *Photonics*, «*The Evaluation of Spectral Resolution in the Optical Design of a Czerny-Turner Spectrometer*» η αξιολόγηση της φασματικής ανάλυσης σε έναν φασματοφωτόμετρο τύπου Czerny-Turner (αυτός ο τύπος φασματοφωτομέτρων είναι κοινός σε εργαστήρια χημείας, φαρμακευτικής και φυσικής για τη μέτρηση φασματικών δεδομένων και την πραγματοποίηση αναλύσεων) αποκαλύπτει τη σημαντικότητα του παράγοντα της σχισμής εισόδου στην επίτευξη υψηλής ανάλυσης και ακρίβειας στις μετρήσεις. [33]

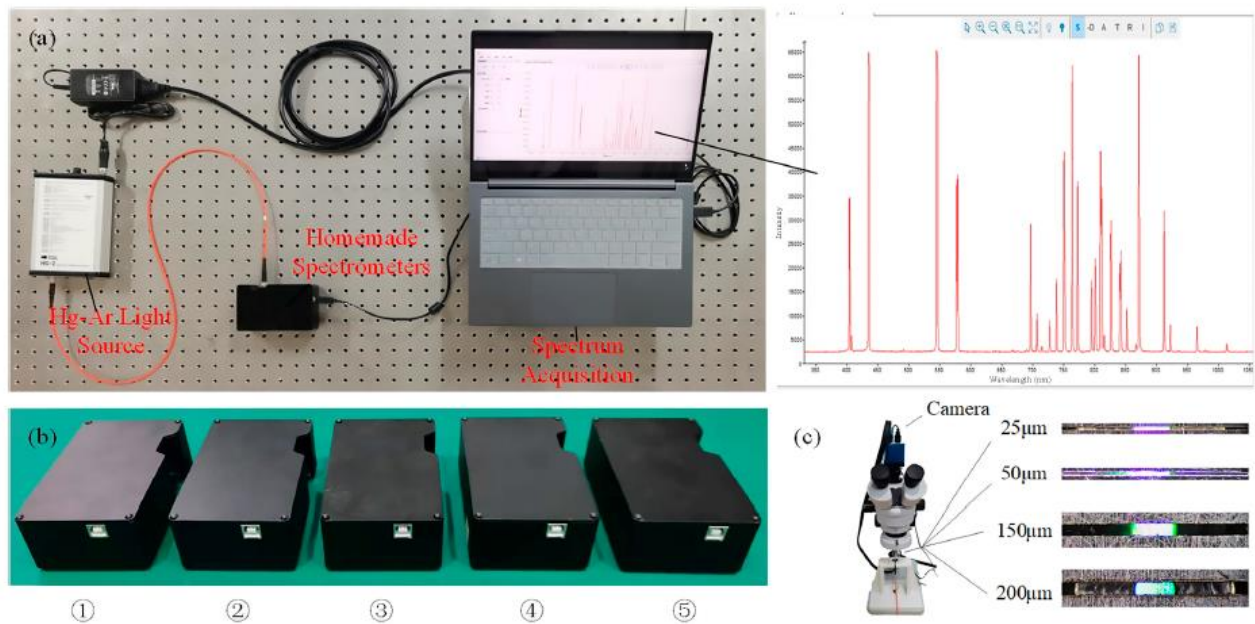


Εικόνα 33 Σχηματική Αναπαράσταση Czerny – Turner Φασματοφωτομέτρου

Η θεωρητική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την έρευνα βασίστηκε στην "Οπτική Συνάρτηση Μεταφοράς" (Optical Transfer Function - OTF). Η OTF είναι ένα μαθηματικό μοντέλο που χρησιμοποιείται για να προβλέπει την απόδοση ενός οπτικού συστήματος, όπως ένα φασματόμετρο, στη μέτρηση και ανάλυση φασμάτων. Η μέθοδος αυτή περιλάμβανε την χρήση τεσσάρων διαφορετικών μαθηματικών συναρτήσεων, προκειμένου να προβλεφθεί η επίδραση της σχισμής εισόδου στην ανάλυση του φάσματος. Οι τέσσερις συναρτήσεις που χρησιμοποιήθηκαν, για να περιγράψουν τον τρόπο με τον οποίο το φως διασχίζει τη σχισμή και επηρεάζει την ακρίβεια των μετρήσεων ήταν: η ορθογωνική συνάρτηση (Rectangular function), η συνέλιξη της συνάρτησης

σκέδασης σχισμής (Convolution of SSF) με συνάρτηση ορθογωνίου, η συνάρτηση Gauss (Gaussian function) και η συνάρτηση Lorentz (Lorentzian function). Τα μοντέλα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για να προβλέψουν τις αλλαγές στην απόκριση του φασματοφωτομέτρου χωρίς την ανάγκη πραγματικών μετρήσεων. [33]

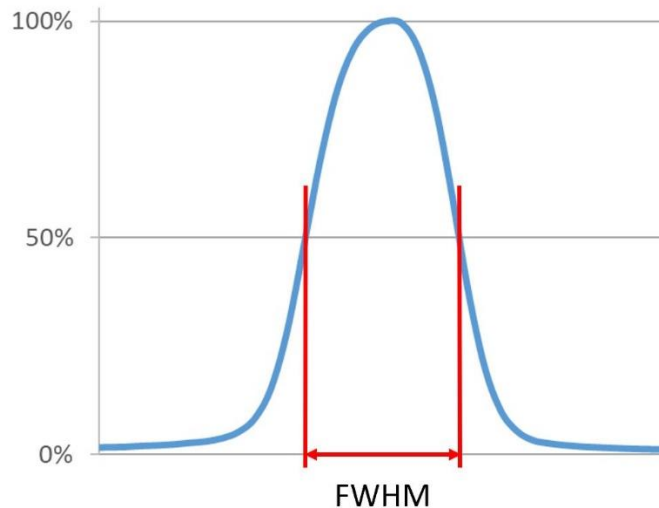
Για την πρακτική μέθοδο, χρησιμοποιήθηκαν πραγματικά φασματοφωτόμετρα. Δημιουργήθηκαν φασματοφωτόμετρα με διάφορα μεγέθη σχισμής εισόδου, και μετρήθηκε η πραγματική απόδοσή τους σε σχέση με την ανάλυση του φάσματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της θεωρητικής μεθόδου για την αξιολόγηση της ακρίβειας της θεωρητικής πρόβλεψης.



Εικόνα 34 (a) Πειραματική Διάταξη, (b) Φασματοφωτόμετρα με διαφορετικές σχισμές εισόδου, (c) τέσσερα μεγέθη σχισμών που χρησιμοποιούνται για το πείραμα.

Στην Εικόνα 36 παρατηρούνται τέσσερα διαφορετικά διαγράμματα, τα οποία αφορούν φασματοφωτόμετρα με σχισμές εισόδου διαφορετικού πλάτους (25µm, 50µm, 150µm και 200µm). Ο άξονας y των διαγραμμάτων αντιπροσωπεύει το FWHM, ενώ ο άξονας x τα μήκη κύματος.

Το FWHM (Full Width at Half Maximum) αποτελεί μια μέτρηση που χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία για να περιγράψει το εύρος ενός φάσματος. Αντιπροσωπεύει το πλάτος του φάσματος στο σημείο όπου η ένταση του φάσματος έχει μειωθεί στο μισό της μέγιστης τιμής της. Σκοπός του είναι να δώσει μια μέτρηση για το πόσο ευρύ ή στενό είναι το φάσμα, και αυτό βοηθά στην κατανόηση της ανάλυσης και της ακρίβειας του φασματομέτρου. Όταν το FWHM είναι μικρό, αυτό υποδεικνύει ότι η συσκευή έχει υψηλότερη ανάλυση, ενώ ένα μεγάλο FWHM υποδεικνύει χαμηλότερη ανάλυση.



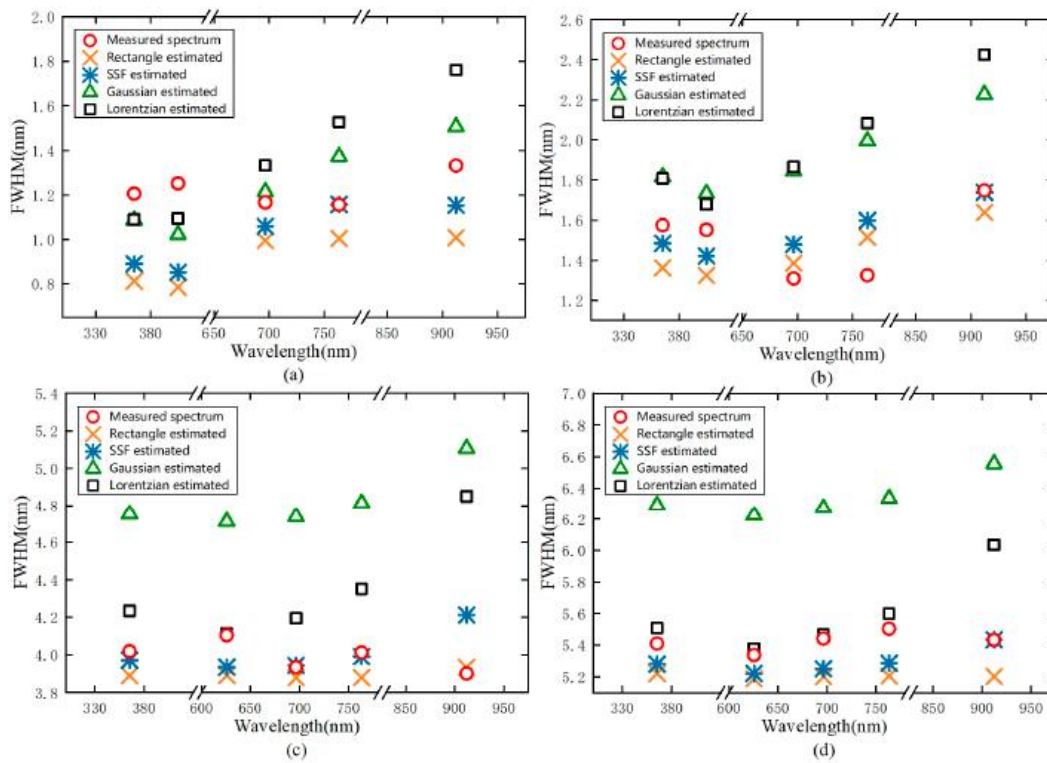
Εικόνα 35 Το FWHM χρησιμοποιείται στη φασματοσκοπία για να αξιολογηθεί η ακρίβεια και η ανάλυση του φασματόμετρου.

Οι διάφορες μέθοδοι ανάλυσης σχισμής, όπως η ορθογώνια συνάρτηση η συνέλιξη SSF, η συνάρτηση Gaussian και η συνάρτηση Lorentz, χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό του FWHM. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται για διάφορες μετρήσεις σχισμών (slits) και μήκη κύματος και συγκρίνονται με τις πειραματικές τιμές που συλλέχθηκαν.

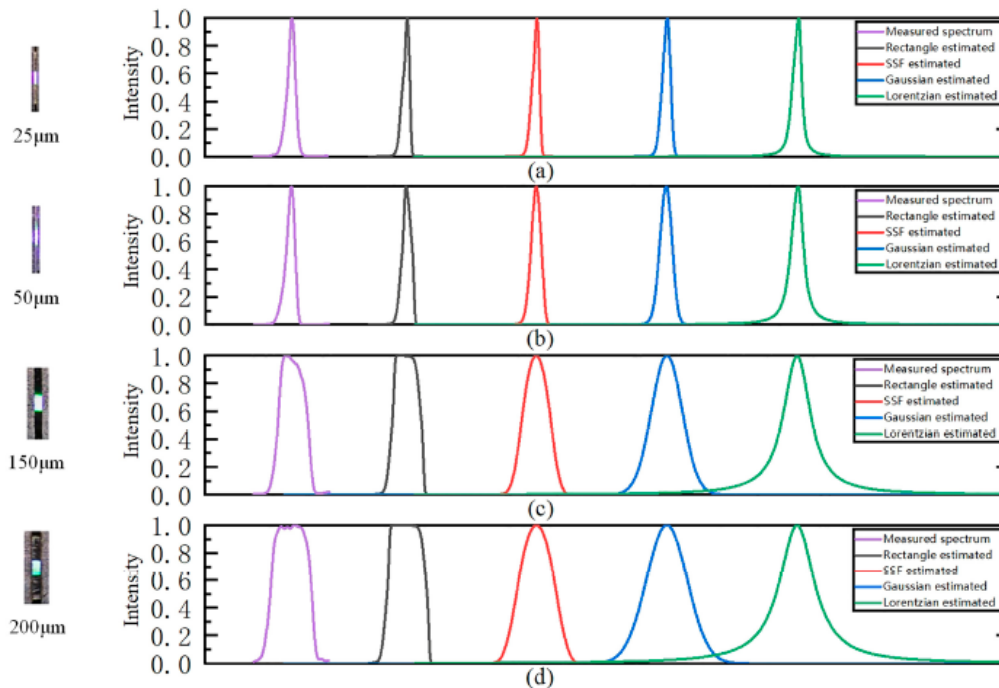
Στα φασματοφωτόμετρα με πλάτη σχισμής 25 $\mu\text{m}$  και 50 $\mu\text{m}$  επιλέχθηκαν τα μήκη κύματος 365.010 nm, 404.656 nm, 696.543 nm, 763.511 nm και 912.297 nm. Για το φασματοφωτόμετρο με πλάτος σχισμής 25 $\mu\text{m}$  παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο της συνάρτησης Gaussian προσέγγιζε καλύτερα τα αποτελέσματα των πραγματικών μετρήσεων. Από την άλλη για το φασματοφωτόμετρο με πλάτος σχισμής 150 $\mu\text{m}$ , τα αποτελέσματα της συνάρτησης τετραγωνικού παλμού και της συνέλιξης SSF αποδείχθηκαν πιο κοντά στις πραγματικές μετρήσεις που διεξήχθησαν.

Στα φασματοφωτόμετρα με πλάτη σχισμής 150 $\mu\text{m}$  και 200 $\mu\text{m}$  επιλέχθηκαν για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων τα μήκη κύματος 365.010 nm, 625.890 nm, 696.543 nm, 763.511 nm και 912.297 nm. Παρατηρήθηκε ότι και για τα δύο φασματοφωτόμετρα η συνάρτηση τετραγωνικού παλμού και η συνέλιξη SSF έδωσαν αποτελέσματα προσομοίωσης πολύ κοντά σε αυτά των πραγματικών μετρήσεων. Πιο συγκεκριμένα ο μέσος όρος σφάλματος της συνέλιξης (SSF) ήταν μικρότερος από 0,2 nm. Επιπλέον, η ανάλυση ορισμένων μήκων κύματος που προσομοιώθηκαν από το μοντέλο OTF με τη συνάρτηση Lorentz έδειξε ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ήταν σχεδόν πανομοιότυπα με αυτά των πραγματικών μετρήσεων, για το πλάτος σχισμής των 200  $\mu\text{m}$ .

Στην Εικόνα 37 φαίνεται η μετρούμενη κατανομή (για μήκος κύματος 696.543 nm) σε σύγκριση με τις κατανομές που έχουν προσομοιωθεί με τη βοήθεια του μοντέλου OTF για διαφορετικά πλάτη σχισμής. Για σχετικά μικρά πλάτη σχισμής (25 $\mu\text{m}$  και 50 $\mu\text{m}$ ), η Gaussian συνάρτηση προσομοιώνει επιτυχώς την κατανομή του μήκους κύματος, παρέχοντας ακριβείς εκτιμήσεις στην ανάλυση. Καθώς το πλάτος της σχισμής αυξάνεται, όπως στις περιπτώσεις 150  $\mu\text{m}$  και 200  $\mu\text{m}$ , η συνάρτηση τετραγωνικού παλμού ή η συνέλιξη SSF μπορούν να προσομοιώσουν καλύτερα την κατανομή του φωτός και να προσφέρουν αποτελέσματα που είναι πιο κοντά στις πραγματικές μετρήσεις.



Εικόνα 36 Αναλύσεις μήκους κύματος με πλάτη σχισμών (α) 25  $\mu\text{m}$ , (β) 50  $\mu\text{m}$ , (γ) 150  $\mu\text{m}$  και (δ) 200  $\mu\text{m}$ . Ο κύκλος αντιπροσωπεύει το μετρούμενο φάσμα και ο σταυρός, ο αστερίσκος, το τρίγωνο και το τετράγωνο αντιπροσωπεύουν τα αποτελέσματα εκτίμησης για την συνάρτηση τετραγωνικού παλμού, συνέλιξη SSF με συνάρτηση ορθογωνίου, Gaussian και συνάρτηση Lorentz, αντίστοιχα.



Εικόνα 37 Μετρούμενη και Προσομοιωμένη Κατανομή μήκους κύματος (696.543 nm) για διαφορετικά πλάτη σχισμών.

Με αυτόν τον τρόπο, οι ερευνητές αξιολόγησαν ποιο μοντέλο προσεγγίζει καλύτερα τη σχισμή εισόδου που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα, και ποιο μοντέλο προσφέρει τα πιο ακριβή αποτελέσματα σε σχέση με την πραγματική ανάλυση. Αυτή η σύγκριση βοήθησε να κατανοηθεί καλύτερα πώς η σχισμή εισόδου επηρεάζει την ανάλυση του φασματοφωτομέτρου και πώς μπορεί να επιλεγεί το κατάλληλο μοντέλο για τις συγκεκριμένες ανάγκες μιας εφαρμογής.

Συνολικά, η σχισμή εισόδου αντιπροσωπεύει έναν σημαντικό παράγοντα στη λειτουργία των φασματοφωτομέτρων, καθώς έχει σημαντική επίδραση στην ακρίβεια της ανάλυσης. Η σχισμή αυτή είναι ουσιαστικά μια πολύ λεπτή οπή μέσω της οποίας εισέρχεται το φως στη συσκευή. Ωστόσο, το πλάτος της σχισμής έχει σημαντικές επιπτώσεις στο πώς η συσκευή μπορεί να διαχωρίσει τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός, με αποτέλεσμα να καθορίζει την ακρίβεια της ανάλυσης.

Όταν η σχισμή έχει μεγάλο πλάτος, τα διάφορα μήκη κύματος του φωτός επικαλύπτονται κατά τη διάρκεια της διέλευσής τους μέσα από αυτήν. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η δυνατότητα αναγνώρισης και διάκρισης των διαφορετικών μηκών κύματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της ακρίβειας της συσκευής.

Αντίθετα, όταν η σχισμή έχει στενό πλάτος, αυξάνεται η δυνατότητα ακριβούς διάκρισης των διαφορετικών μηκών κύματος, επιτρέποντας την πιο ακριβή εντοπισμό των κεντρικών μηκών κύματος. Ωστόσο, πρέπει να γνωρίζουμε ότι η υπερβολική στενή σχισμή μπορεί να περιορίσει το ποσό φωτός που φθάνει στη συσκευή, με αποτέλεσμα να μειωθεί η ευαισθησία της συσκευής. Συνεπώς, είναι αναγκαίο να επιλεγεί ένα κατάλληλο πλάτος σχισμής που να ισορροπεί μεταξύ της αυξημένης δυνατότητας ανάλυσης και της διατήρησης της ευαισθησίας της συσκευής. [33]

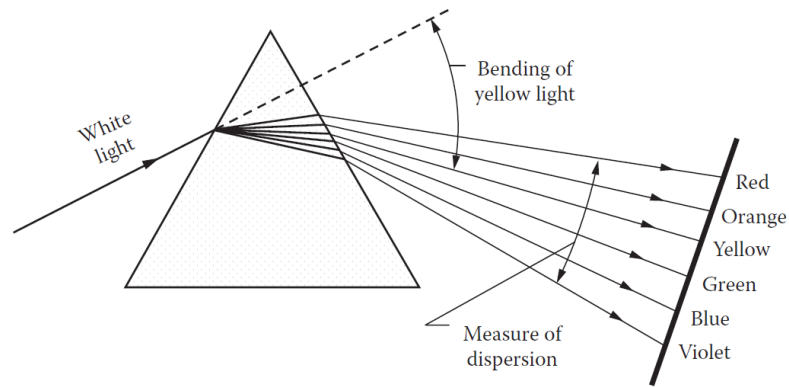
Η επιλογή του πλάτους της σχισμής είναι ένας σημαντικός συμβιβασμός μεταξύ της ανάλυσης και της ευαισθησίας. Για να επιτευχθεί υψηλή ανάλυση, προτιμάται στενή σχισμή, αλλά πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η μείωση της ευαισθησίας. Στην πράξη, είναι σημαντικό να επιλεγεί το κατάλληλο πλάτος σχισμής που θα παρέχει την επιθυμητή ισορροπία ανάμεσα στην ανάλυση και την ευαισθησία, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής.

### **Τύποι στοιχείων διάχυσης που χρησιμοποιούνται σε μονοχρωμάτορα φασματοφωτομέτρων**

Οι μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούν διάφορους τύπους στοιχείων διάχυσης, συμπεριλαμβανομένων πρισμάτων και φραγμάτων περίθλασης, για να διαχωρίσουν το φως σε διαφορετικά μήκη κύματος. Οι μονοχρωμάτορες με βάση το πρίσμα εκμεταλλεύονται τις διάθλαστικές ιδιότητες των πρισμάτων για να επιτύχουν αυτό το διαχωρισμό. Από την άλλη πλευρά, οι μονοχρωμάτορες που βασίζονται σε φράγματα περίθλασης αξιοποιούν το φαινόμενο της περίθλασης. Είτε με χρήση ενός "Ruled Grating" (Πλέγμα με αυλακώσεις), είτε με χρήση ενός "Holographic Grating" (Ολογραφικό Πλέγμα), το φως αλληλεπιδρά με το φράγμα για να την παραγωγή μοτίβων περίθλασης που εξαρτώνται από το μήκος κύματος. Επιπλέον, υπάρχουν και άλλοι τύποι στοιχείων διάχυσης, όπως etalons και φίλτρα αντιδιαστολής, που χρησιμοποιούνται σε εξειδικευμένες εφαρμογές. Κάθε τύπος στοιχείου προσφέρει μοναδικές δυνατότητες για τον διαχωρισμό και την ανάλυση του φωτός σε διαφορετικά μήκη κύματος, ανάλογα με τις απαιτήσεις κάθε εφαρμογής. [34]

### **Πρίσμα (Prism)**

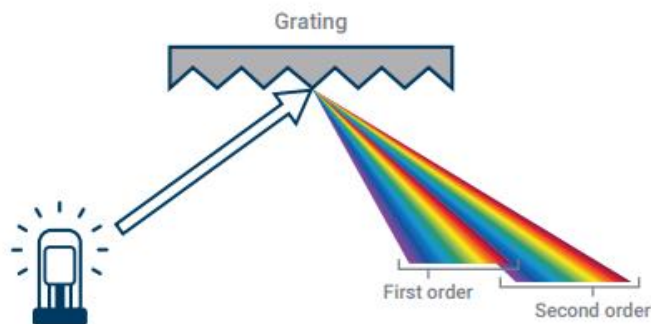
Το πρίσμα αποτελεί έναν τύπο στοιχείου διασποράς (διάθλασης) φωτός. Για την ορατή περιοχή του φάσματος (Vis spectrum) το πρίσμα είναι κατασκευασμένο από γυαλί, ενώ για την υπεριώδη περιοχή (UV spectrum) κατασκευάζεται από χαλαζία. [19]



Εικόνα 38 Διασπορά λευκού φωτός με τη χρήση πρίσματος [19]

### Φράγμα Περίθλασης (Diffraction Grating)

Το φράγμα (ή πλέγμα) περίθλασης χρησιμοποιείται στα σύγχρονα Φασματοφωτόμετρα. Η επιφάνεια του μοιάζει με αυτή του καθρέφτη, μόνο που πάνω του περιέχει επιπρόσθετα έναν μεγάλο αριθμό παράλληλων σχισμών (αυλακώσεων) σε ίση απόσταση μεταξύ τους, σε μία σκληρή γυάλινη, μεταλλική ή κεραμική επιφάνεια. Η επιφάνεια του μπορεί να είναι επίπεδη ή κοίλη και καλύπτεται από μία ανακλαστική επίστρωση. Το βασικό φαινόμενο στο οποίο στηρίζεται η αρχή λειτουργίας του φράγματος περίθλασης είναι η περίθλαση του φωτός, για αυτό το λόγο πήρε και τη συγκεκριμένη ονομασία.



Εικόνα 39 Holographic Grating Διασπορά Φάσματος [35]

Ανάλογα με την αρχιτεκτονική που χρησιμοποιείται με τη βοήθεια μίας μικρής σχισμής μπορεί να περιοριστεί σε πολύ μεγάλο βαθμό το εύρος του φάσματος της ακτινοβολίας που προσπίπτει πάνω στον περιέκτη (του δείγματος που εξετάζεται), ώστε να πραγματοποιηθούν στη συνέχεια οι μετρήσεις απορρόφησης (ή μετάδοσης). Για την υπεριώδη - ορατή περιοχή (UV-VIS) του φάσματος χρησιμοποιείται φράγμα περίθλασης με αυλακώσεις από 500 έως 5000 ανά mm (500 ~ 5000 grooves/mm). Δύο πολύ διαδεδομένοι τύποι φραγμάτων περίθλασης είναι τα λεγόμενα **Ruled** και **Holographic**. Στη φασματοφωτομετρία απορρόφησης τα περισσότερα φράγματα περίθλασης πλέον κατασκευάζονται με βάση την ολογραφική τεχνική. Το υπόστρωμα του πλέγματος καλύπτεται από ένα φωτοευαίσθητο πολυμερές φιλμ και για τη χάραξη των αυλακώσεων χρησιμοποιείται laser, που αποτελεί μία οικονομική λύση σε σχέση με τα παλαιότερα μηχανήματα χάραξης. Το μέγεθος ενός

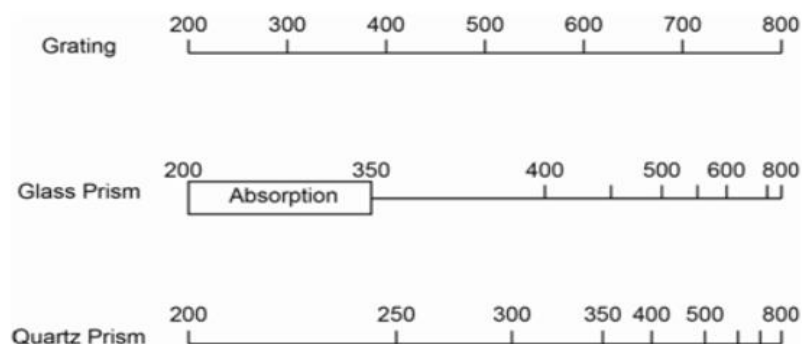
φράγματος ποικίλει ανάλογα με τον τύπο που χρησιμοποιείται αλλά και την εφαρμογή ( από 25 x 25 έως και 110 x 110 mm). [19]



Εικόνα 40 Φράγματα Περίθλασης Hitachi

Η τεχνολογία των περισσότερων φραγμάτων περίθλασης βασίζεται στην ανάκλαση του φωτός και όχι στη μετάδοση του, όπως συμβαίνει με ένα πρίσμα. Ωστόσο, υπάρχουν και φράγματα περίθλασης με δυνατότητα μετάδοσης του φωτός. Εφόσον ένα πρίσμα μεταδίδει την ακτινοβολία μπορεί ορισμένα μήκη κύματος να απορροφώνται περισσότερο σε σχέση με άλλα, επηρεάζοντας με αυτό τον τρόπο την ένταση της δέσμης που φτάνει στο εξεταζόμενο διάλυμα και κατ' επέκταση και το φασματικό διάγραμμα που σχηματίζεται στον ανιχνευτή. Το βασικότερο πλεονέκτημα όμως του φράγματος περίθλασης είναι ότι η διασπορά της ακτινοβολίας είναι γραμμική, επομένως στην έξοδο λαμβάνεται ένα πανομοιότυπο πακέτο μηκών κύματος κάθε φορά, το οποίο διασχίζει στη συνέχεια το δείγμα.

Συγκρίνοντας το διάγραμμα διασποράς του φωτός ενός φράγματος περίθλασης, ενός γυάλινου πρίσματος και ενός πρίσματος χαλαζία (Εικόνα 41), παρατηρούμε μεγάλη διαφορά στη διασπορά των μηκών κύματος. Το φράγμα περίθλασης προκαλεί διασπορά του φωτός με ομοιόμορφο τρόπο σε όλη την περιοχή του φάσματος, δημιουργώντας ένα ομοιογενές μοτίβο χρωμάτων. Το γεγονός αυτό το καθιστά πιο αποτελεσματικό και ακριβές μέσο, για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων. [36]



Εικόνα 41 Σύγκριση διασποράς πλέγματος περίθλασης, γυάλινου πρίσματος & πρίσματος από χαλαζία [36]

Η γενική εξίσωση του φράγματος περίθλασης γράφεται ως εξής:

$$n\lambda = d(\sin \theta_i \pm \sin \theta)$$

Όπου

$n$  είναι η τάξη της περίθλασης (0,1,2, 3, ...)

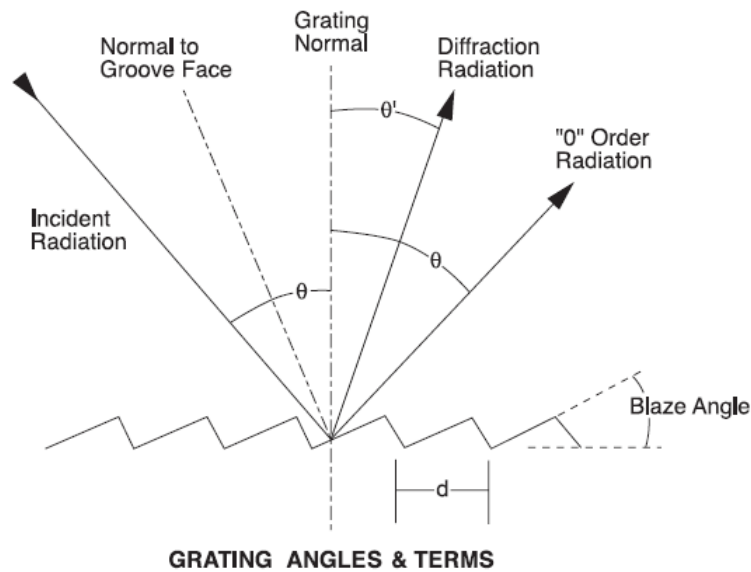
$\lambda$  είναι το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας

$d$  είναι η απόσταση μεταξύ των αυλακώσεων

$\theta_i$  είναι η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η οποία μετράται ως προς τον κάθετο άξονα του φράγματος περίθλασης

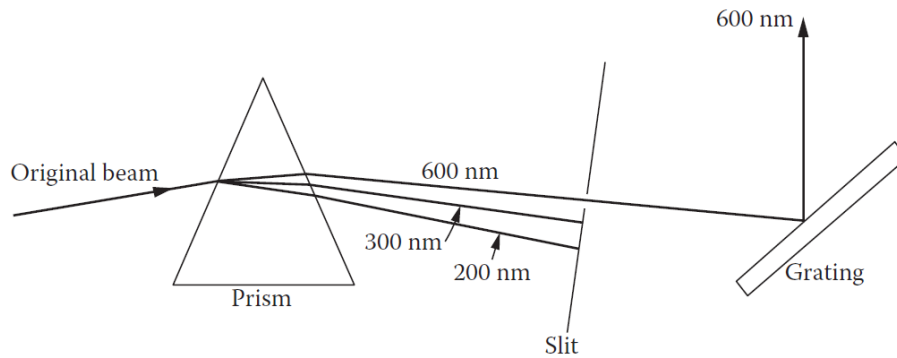
$\theta$  είναι η γωνία της διαθλώμενης ακτινοβολίας, η οποία μετράται ως προς τον κάθετο άξονα της επιφάνειας των αυλακώσεων [36] [19]

Η Εικόνα 42 που ακολουθεί απεικονίζει το διάγραμμα διατομής του φράγματος περίθλασης. Η γωνία της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και η γωνία της περιθλώμενης ακτινοβολίας μετριοούνται ως προς τον κάθετο άξονα του φράγματος. Για μία ορισμένη τάξη περίθλασης  $n$  και διαφορετικό μήκος κύματος  $\lambda$ , η γωνία διασποράς είναι διαφορετική. [19]



Εικόνα 42 Διάγραμμα διατομής φράγματος περίθλασης. [37]

Ένα από τα προβλήματα που μπορεί να προκύψουν κατά τη χρήση του φράγματος περίθλασης είναι όταν μήκη κύματος διαφορετικών τάξεων περίθλασης,  $n$  επικαλύπτουν το ένα το άλλο. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι για διαφορετικά  $n$ , αλλά ίδια μήκη κύματος μπορεί να έχουμε ίδια γωνία περίθλασης. Στα φασματοφωτόμετρα υψηλής ακρίβειας μαζί με το φράγμα περίθλασης χρησιμοποιείται επιπρόσθετα είτε ένα πρίσμα είτε μία διάταξη από φίλτρα ώστε να υπάρχει διαχωρισμός των τάξεων περίθλασης. [19]

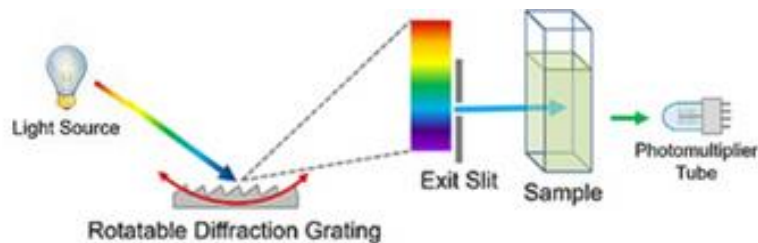


Εικόνα 43 Διαχωρισμός τάξεων περίθλασης με τη βοήθεια πρίσματος. [19]

### Διάταξη μονοχρωμάτορα με χρήση διαφορετικών Ανιχνευτών

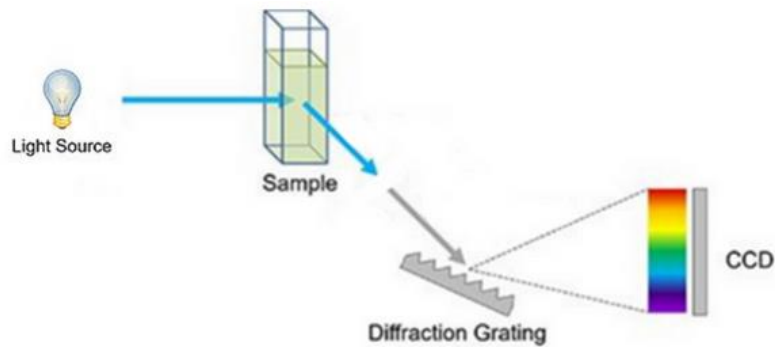
Στις δύο εικόνες που ακολουθούν παρατηρούνται δύο διαφορετικές απλοποιημένες διατάξεις ενός φασματοφωτομέτρου με φωτοπολλαπλασιαστή και CCD ανιχνευτή. Ανάλογα με τον ανιχνευτή που χρησιμοποιείται μπορούν να ακολουθηθούν δύο διαφορετικές διατάξεις για την λήψη των αποτελεσμάτων στον φασματογράφο. Αν και οι εικόνες απεικονίζουν το φράγμα περίθλασης, πρέπει να σημειωθεί ότι η ίδια ακριβώς λογική ισχύει και για τη χρήση πρίσματος.

Στην πρώτη περίπτωση χρησιμοποιείται σχισμή εξόδου μετά το φράγμα περίθλασης και πριν από το δείγμα. Καθώς είναι αδύνατο να «περάσουν» ταυτόχρονα όλα τα διαφορετικά μήκη κύματος της ακτινοβολίας μέσα από τη σχισμή, απαιτείται η περιστροφή του φράγματος περίθλασης. Αυτή η περιστροφή μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση βηματικού κινητήρα (stepper motor) που ελέγχεται με ακρίβεια για την ανακατεύθυνση της δέσμης ακτινοβολίας. Ο φωτοπολλαπλασιαστής (photomultiplier tube) είναι ο υπεύθυνος για την ανίχνευση του σήματος που φτάνει σε αυτόν.



Εικόνα 44 Απλοποιημένο διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου μονής δέσμης με φωτοπολλαπλασιαστή

Στην δεύτερη διάταξη με τη χρήση του ανιχνευτή CCD, το φράγμα περίθλασης παραμένει σταθερό, και το φάσμα διασπάται μετά το πέρασμα από το δείγμα. Ο ανιχνευτής CCD (Charge-Coupled Device) είναι ικανός να αποτυπώσει το φάσμα ταυτόχρονα, καθιστώντας περιττή τη χρήση σχισμής εξόδου καθώς και της χρήση βηματικού κινητήρα. Η χρήση ενός βηματικού κινητήρα μπορεί να αυξήσει την πολυπλοκότητα της διάταξης καθώς και το κόστος κατασκευής ενός φασματοφωτομέτρου.



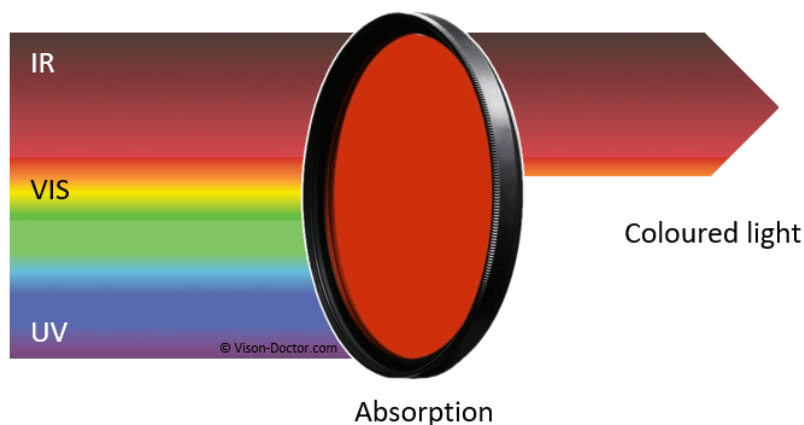
Εικόνα 45 Απλοποιημένο διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου μόνης δέσμης με ανιχνευτή CCD

### 3.3.4 Φίλτρα (Filters)

Τα φίλτρα αποτελούν σημαντικό στοιχείο στη λειτουργία ενός φασματοφωτομέτρου. Αυτά τα φίλτρα μπορούν να κατασκευαστούν από γυαλί ή πλαστικό και αποτελούν τον πιο οικονομικό τρόπο για την επιλογή μιας συγκεκριμένης περιοχής του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.

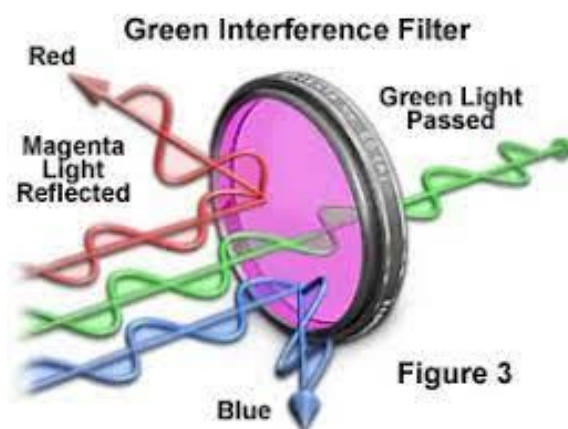
Τα φίλτρα μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες κατηγορίες: τα φίλτρα απορρόφησης και τα φίλτρα παρεμβολής, γνωστά και ως διχρωματικά φίλτρα. Η επιλογή του φίλτρου απορρόφησης γίνεται βάσει της περιοχής του φάσματος που επιθυμούμε να εξετάσουμε. Έτσι, διαλέγουμε ένα φίλτρο το οποίο απορροφά όλες τις ανεπιθύμητες ακτίνες, εκτός από ένα πολύ στενό εύρος που αντιστοιχεί στην περιοχή του φάσματος που μας ενδιαφέρει. Για παράδειγμα, ένα φίλτρο κόκκινου χρώματος απορροφά όλες τις ακτίνες εκτός από αυτές που αντιστοιχούν στο κόκκινο χρώμα, κάνοντας την κόκκινη ακτινοβολία διακριτή στην αποτύπωση.

Ωστόσο, η χρήση τους έχει ορισμένα μειονεκτήματα. Τα φίλτρα απορρόφησης παρουσιάζουν ευαισθησία στη θερμότητα και περιορίζονται μόνο στην ορατή περιοχή του φάσματος και στην περιοχή ακτίνων X. Επίσης, διαφορετικά φίλτρα πρέπει να χρησιμοποιούνται για διαφορετικά μήκη κύματος, ενώ μετά από παρατεταμένη χρήση καταστρέφονται.



Εικόνα 46 Φίλτρο Απορρόφησης

Τα φίλτρα παρεμβολής διαφέρουν σε σχέση με τα φίλτρα απορρόφησης, αφού αντανακλούν και παρεμβαίνουν καταστροφικά σε ανεπιθύμητα μήκη κύματος. Αποτελούνται από μία λεπτή μεμβράνη, της οποίας η κατασκευή προκύπτει από την εναπόθεση πολλών διαφορετικών στρώσεων διηλεκτρικής μεμβράνης στη μία πλευρά του φίλτρου. Όταν η ακτινοβολία προσπίπτει στην επικαλυπτόμενη πλευρά του φίλτρου, τα πολλαπλά στρώματα της μεμβράνης μεγεθύνουν και μεταδίδουν τα επιθυμητά μήκη κύματος, ενώ αντανακλούν και απορρίπτουν τα ανεπιθύμητα. Ανάμεσα στις στρώσεις της μεμβράνης υπάρχει μία σειρά από ανακλαστικές κοιλότητες, οι οποίες συντονίζονται με τις συχνότητες των μηκών κύματος που μεταδίδονται μέσα από το φίλτρο. Τα φίλτρα παρεμβολής μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην υπέρυθη, την ορατή και την υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Σε σχέση με τα φίλτρα απορρόφησης προσφέρουν μεγαλύτερη ακρίβεια και το φως που μεταδίδεται είναι περισσότερο. Δύο βασικά μειονεκτήματα που έχουν είναι ότι δεν μπορούν να μπλοκάρουν και να μεταδώσουν μεγάλες περιοχές του φάσματος και το κόστος παραγωγής τους είναι μεγαλύτερο. [19] [38]

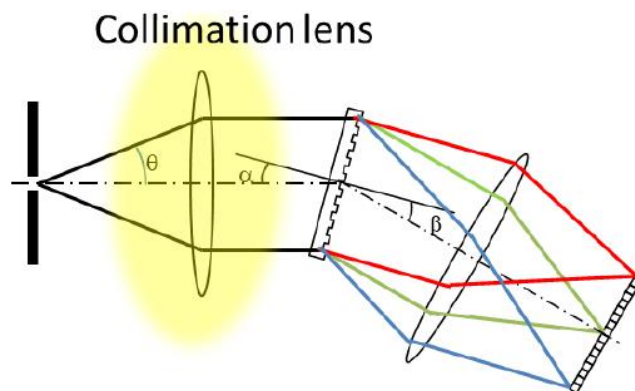


Εικόνα 47 Φίλτρο Παρεμβολής

### 3.3.5 Φακοί (Lenses)

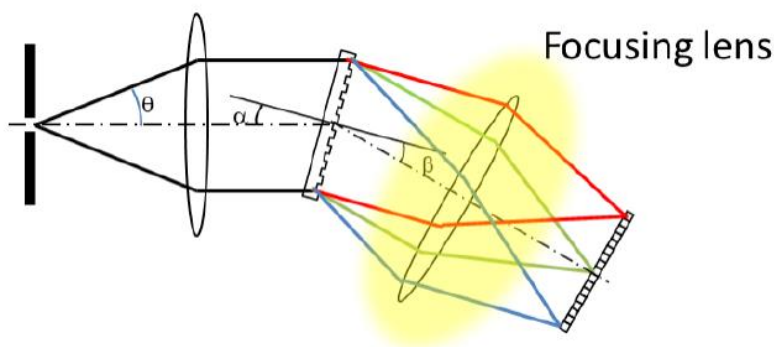
Σε φασματοφωτόμετρα UV-VIS, χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι φακών για τη διευκόλυνση της μέτρησης σε διάφορες περιοχές του φάσματος. Οι φακοί αυτοί σχεδιάζονται για να διορθώνουν παραμορφώσεις και να εστιάζουν το φως στο δείγμα ή τον ανιχνευτή. Οι βασικοί τύποι φακών που χρησιμοποιούνται σε φασματοφωτόμετρα UV-VIS είναι:

**Collimation Lens (Φακός Ευθυγράμμισης):** Ο φακός ευθυγράμμισης, γνωστός και ως collimation lens, χρησιμοποιείται για να διατηρήσει τη δέσμη του φωτός παράλληλη και ομοιόμορφη καθ' όλη τη διαδρομή της. Με άλλα λόγια ο φακός ευθυγράμμισης συμβάλλει στο να μεταδίδεται η φωτεινή δέσμη χωρίς να υποστεί απόκλιση ή διάχυση, επιτρέποντας έτσι την ακριβή εστίαση και τη σωστή ανάλυση του φωτός. Αυτό βοηθά στην εξασφάλιση σωστής ακτινοβολίας στο δείγμα και τη μείωση παραμορφώσεων. [39]



Εικόνα 48 Φακός Ευθυγράμμισης Φωτεινής Δέσμης [39]

**Focusing Lens (Φακός Εστίασης):** Ο φακός εστίασης, γνωστός και ως focusing lens, χρησιμοποιείται για να εστιάσει το φως πάνω στον ανιχνευτή μετά τη διέλευσή του από το δείγμα. Αυτό βελτιώνει την ευαισθησία και την ακρίβεια των μετρήσεων. Οι φακοί που χρησιμοποιούνται σε φασματοφωτόμετρα UV-VIS συνήθως είναι σχεδιασμένοι για να λειτουργούν στο εύρος μήκους κύματος του ορατού και υπεριώδους φάσματος. Η επιλογή τους εξαρτάται από την εφαρμογή και τις απαιτήσεις της μέτρησης που διεξάγεται. [39]

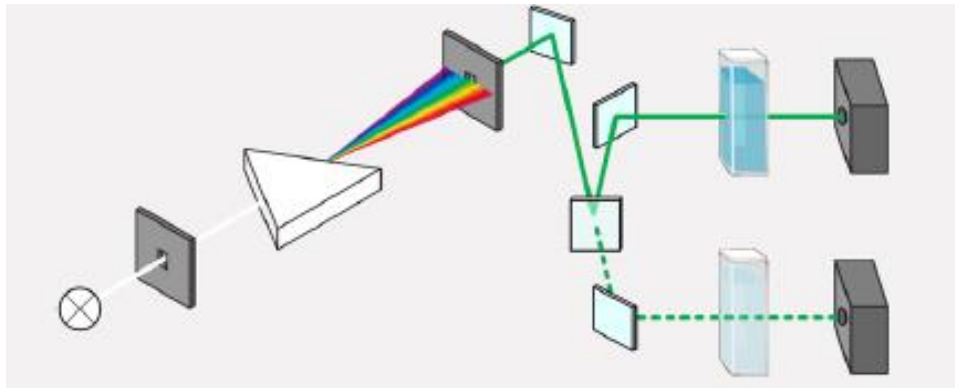


Εικόνα 49 Φακός Εστίασης Φωτεινής Δέσμης [39]

### 3.3.6 Καθρέπτες (Mirrors)

Οι καθρέπτες είναι αποτελεσματικά οπτικά μέσα που ανακλούν το φως και αλληλεπιδρούν με αυτό για να διαμορφώσουν το προσδιορισμένο μονοπάτι του. Στα φασματοφωτόμετρα, οι καθρέπτες έχουν σημαντικό ρόλο:

1. **Διακλάδωση του Φωτός:** Οι καθρέπτες μπορούν να ανακλάσουν το φως σε διάφορες κατευθύνσεις, καθοδηγώντας το μέσα στο φασματοφωτόμετρο.
2. **Ρύθμιση της Διαδρομής του Φωτός:** Οι καθρέπτες μπορούν να αλλάξουν την κατεύθυνση του φωτός, προσαρμόζοντας τον διαδρομή του μέσα στο φασματοφωτόμετρο.
3. **Δημιουργία Πολλαπλών Διαδρομών:** Με τη χρήση καθρεπτών, μπορούν να δημιουργηθούν διάφορες πολλαπλές διαδρομές φωτός, επιτρέποντας περισσότερες μετρήσεις ή αναλύσεις σε διάφορες συνθήκες. [40]

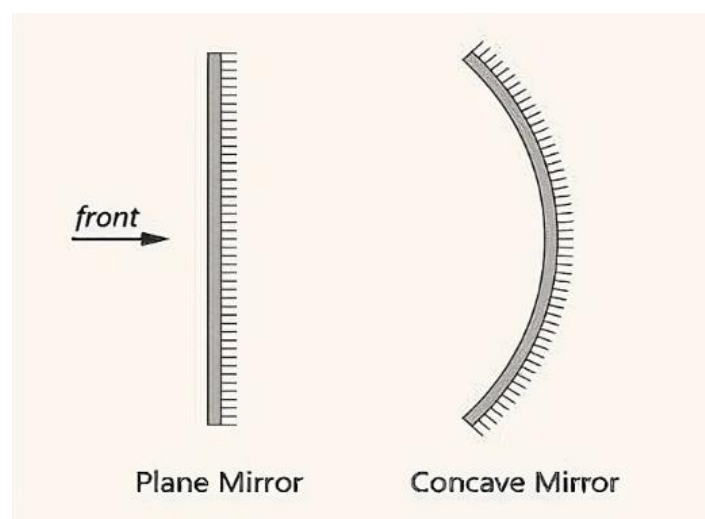


Εικόνα 50 Δημιουργία πολλαπλών διαδρομών με τη χρήση καθρεπτών [40]

Για να πραγματοποιήσουμε την ανακλαστική διάσπαση του φωτός στο φασματοφωτόμετρο, χρησιμοποιούνται καθρέπτες που είναι σχεδιασμένοι ειδικά για αυτό το σκοπό. Δύο από τους βασικούς τύπους καθρεπτών που χρησιμοποιούνται σε φασματοφωτόμετρα είναι οι «Επίπεδοι Καθρέφτες» (Plane Mirror) και οι «Κοίλοι Καθρέπτες» (Concave Mirror).

**A) Επίπεδος Καθρέπτης (Plane Mirror):** Οι επίπεδοι καθρέπτες ανακλούν το φως χωρίς να το διαμορφώνουν με κάποιον ιδιαίτερο τρόπο. Χρησιμοποιούνται συνήθως για τη δημιουργία μιας οριζόντιας βάσης για την κατανομή του φωτός προς τον ανιχνευτή ή για την ανακλαστική διάσπαση προς τον διαχωρισμό του φάσματος. [41]

**B) Κοίλος Καθρέπτης (Concave Mirror):** Οι κοίλοι καθρέπτες έχουν εσωτερική επιφάνεια που καμπυλώνεται προς το μέσα του καθρέπτη. Αυτοί οι καθρέπτες χρησιμοποιούνται για τη συγκέντρωση του φωτός ή την ανακλαστική διάσπαση, ανάλογα με την καμπυλότητα της επιφάνειας. [42]



Εικόνα 51 Σχηματική Αναπαράσταση Επίπεδου & Κοίλου Καθρέφτη

### **3.4 Περιέκτης Δείγματος (Κυβέτα/Κυψελίδα)**

#### **3.4.1 Εισαγωγή**

Οι περιέκτες δείγματος, επίσης γνωστοί ως κυβέτες ή κυψελίδες, αποτελούν κρίσιμα εξαρτήματα στον χώρο της φασματοφωτομετρίας UV-Vis. Είναι μικρά δοχεία που κατασκευάζονται για τη φιλοξενία δειγμάτων και τη δυνατότητα ανάλυσης τους με σκοπό την πραγματοποίηση μετρήσεων απορρόφησης ή διέλευσης/μετάδοσης φωτός στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος. Αποτελούν σημαντικό εργαλείο στη φασματοφωτομετρία, επιτρέποντας την προετοιμασία και την ανάλυση δειγμάτων με ακρίβεια και αξιοπιστία.

#### **3.4.2 Ορισμός και Χρήση των Περιεκτών Δείγματος για UV-Vis Φασματοφωτόμετρα**

Οι περιέκτες δείγματος, επίσης γνωστοί ως κυβέτες ή κυψελίδες, αποτελούν ουσιώδες στοιχείο στην τεχνική της φασματοφωτομετρίας UV-Vis και διαδραματίζουν καίριο ρόλο στην προετοιμασία και μέτρηση δειγμάτων. Αυτά τα διαφανή δοχεία χρησιμοποιούνται για την εισαγωγή δειγμάτων προς ανάλυση στα φασματοφωτόμετρα UV-Vis. Διατίθενται σε διάφορα σχήματα και όγκους, κατασκευασμένα από διάφορα υλικά, τα οποία πρέπει να διαθέτουν διαφάνεια στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος. [43]

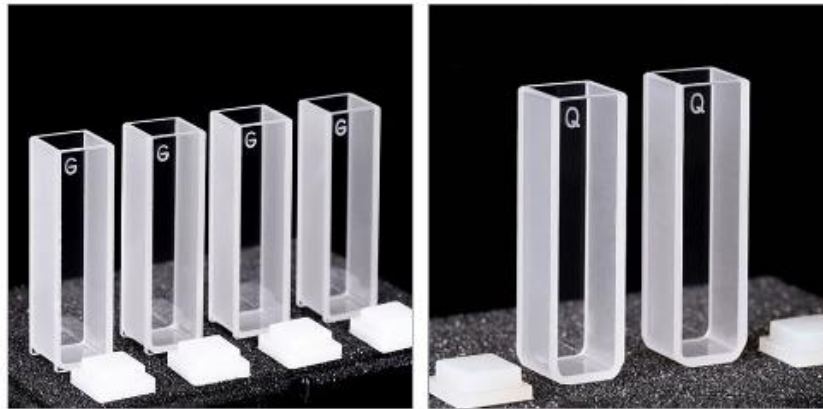
Ιδανικά, ένας περιέκτης δείγματος δεν πρέπει να αλληλεπιδρά με το φως που τον διαπερνάει. Στην πράξη, όμως, οι περιέκτες έχουν διαφορετικό δείκτη διάθλασης από τον αέρα και τα διαλύματα, ο οποίος πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Επίσης, φυσικές φθορές, όπως γρατζουνιές, μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα των μετρήσεων και απαιτούν αντικατάσταση του περιέκτη. [43]

Καθώς οι περιέκτες δείγματος αποτελούν κρίσιμο στοιχείο για την πραγματοποίηση ακριβών και αξιόπιστων μετρήσεων, η επιλογή τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η φύση του δείγματος, οι απαιτήσεις της ανάλυσης και τα χημικά χαρακτηριστικά του υλικού του περιέκτη. Το υλικό κατασκευής πρέπει να επιλέγεται προσεκτικά, με βάση τη διαφάνειά του στο επιθυμητό εύρος μήκους κύματος, την αντοχή του σε χημικά διαλύματα και την ανθεκτικότητά του σε φθορές. Συνήθως, οι περιέκτες κατασκευάζονται από χαλαζία λόγω της υψηλής διαφάνειάς τους στο εύρος UV-Vis, της αντοχής τους σε χημικά διαλύματα και της ανθεκτικότητάς τους σε φθορές.

Επιπλέον, η καθαρότητα των περιεκτών δείγματος είναι ζωτικής σημασίας. Πριν τη χρησιμοποίηση ενός περιέκτη, πρέπει να διασφαλίσουμε ότι είναι καθαρός και απαλλαγμένος από οποιαδήποτε ρύπανση που μπορεί να επηρεάσει την ακρίβεια και την αξιοπιστία των μετρήσεων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω διαδικασιών καθαρισμού και απολύμανσης πριν από την τοποθέτηση του δείγματος.

#### **3.4.3 Τύποι Περιεκτών Δείγματος στη Φασματοσκοπία UV-VIS**

Κάθε τύπος περιέκτη έχει τις δικές του χαρακτηριστικές ιδιότητες και χρησιμοποιείται για συγκεκριμένες εφαρμογές και απαιτήσεις. Δύο δημοφιλείς επιλογές για φασματοσκοπικές εφαρμογές στην περιοχή υπεριώδους – ορατής ακτινοβολίας είναι οι οπτικοί γυάλινοι περιέκτες (optical glass cuvettes) και οι περιέκτες από χαλαζία (quartz cuvettes). Και οι δύο παρέχουν μοναδικές ιδιότητες και εφαρμογές, αλλά διαφέρουν σημαντικά σε ορισμένες πτυχές. [44]

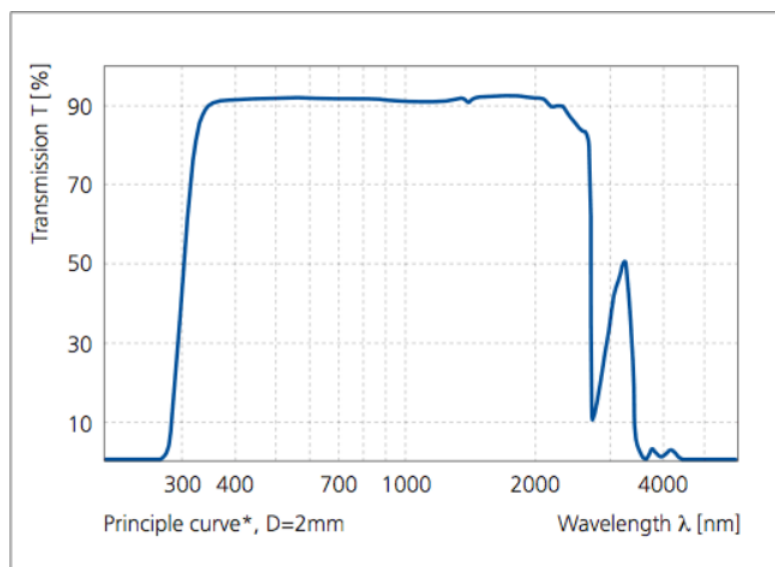


Εικόνα 52 Στα αριστερά απεικονίζονται οι οπτικοί γυάλινοι περιέκτες ενώ στα δεξιά οι περιέκτες από χαλαζία

### Περιέκτες από Οπτικό Γυαλί (Optical Glass Cuvettes)

Οι περιέκτες από οπτικό γυαλί προσφέρουν αξιόλογη διαφάνεια στο ορατό φάσμα του φωτός. Αυτό σημαίνει ότι επιτρέπουν τη διέλευση του φωτός σε μια ευρεία περιοχή του φάσματος, επιτρέποντας την ανίχνευση και τη μέτρηση της απορρόφησης από δείγματα σε αυτήν την περιοχή.

Οι οπτικοί γυάλινοι περιέκτες κατασκευάζονται από γυαλί υψηλής ποιότητας. Το γυαλί αυτό επιλέγεται προσεκτικά για να παρέχει εξαιρετική διαφάνεια και ελάχιστη παραμόρφωση του φωτός σε ολόκληρο το φάσμα. Οι περιέκτες από οπτικό γυαλί προσφέρουν αξιόλογη διαφάνεια στο ορατό φάσμα του φωτός (από 340nm έως 2.500nm). [45] Οι υψηλές οπτικές τους ιδιότητες περιλαμβάνουν την χαμηλή απορρόφηση καθώς και ελάχιστες ανεπιθύμητες παρεμβολές φωτός. Σχεδιάζονται έτσι ώστε να έχουν ελάχιστη επίδραση στην συνολική απορρόφηση του δείγματος και ελάχιστες ανεπιθύμητες παρεμβολές φωτός. Με αυτό τον τρόπο παρέχουν ακριβή και αξιόπιστες μετρήσεις. [44]



Εικόνα 53 Διάγραμμα Μετάδοση περιέκτη από οπτικό γυαλί

## Περιέκτες από Χαλαζία (Quartz Cuvettes)

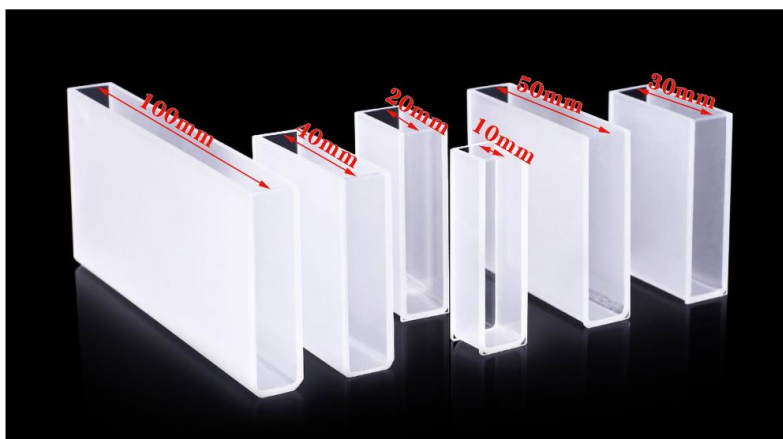
Οι περιέκτες χαλαζία, επίσης γνωστοί ως quartz cuvettes (κυψελίδες χαλαζία), αποτελούν μια σημαντική επιλογή στον κόσμο της φασματοσκοπίας και των χημικών αναλύσεων. Αυτοί οι περιέκτες είναι κατασκευασμένοι από υλικό χαλαζία, το οποίο αντιπροσωπεύει μια διαφανή κρυσταλλική μορφή του πυριτίου (χαλαζίας) και διακριτικά υψηλές οπτικές ιδιότητες. [45]

Μία από τις σημαντικότερες χρήσεις των περιεκτών χαλαζία είναι στη φασματοσκοπία UV-Vis, όπου επιτρέπουν τη μέτρηση της απορρόφησης του φωτός σε δείγματα με υψηλή ακρίβεια. Αυτό το κρυσταλλικό υλικό διαθέτει εξαιρετική μετάδοση στο φάσμα της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) (από 190nm έως 200nm), και καλύπτει και την ορατή περιοχή του φάσματος VIS. Αυτό τους καθιστά κατάλληλους για χρήση σε φασματοσκοπία UV-Vis, όπου επιτρέπουν την αξιόπιστη μέτρηση της απορρόφησης του φωτός σε ευρύ φάσμα μήκους κύματος, περιλαμβανομένης και της ορατής περιοχής του φάσματος.

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των περιεκτών χαλαζία είναι η χαμηλή απορρόφηση υποβάθρου, γνωστή και ως "Low Background Absorbance". Αυτό σημαίνει ότι απορροφούν ελάχιστη ποσότητα φωτός όταν ο περιέκτης είναι κενός (δηλαδή δεν περιέχει κάποιο διάλυμα), εξασφαλίζοντας την ακρίβεια των μετρήσεων της απορρόφησης του δείγματος. Αυτό είναι κρίσιμο στη φασματοσκοπία, καθώς εξασφαλίζει ότι οι μετρήσεις αντικατοπτρίζουν ακριβώς την απορρόφηση του δείγματος και όχι την απορρόφηση από τον περιέκτη.

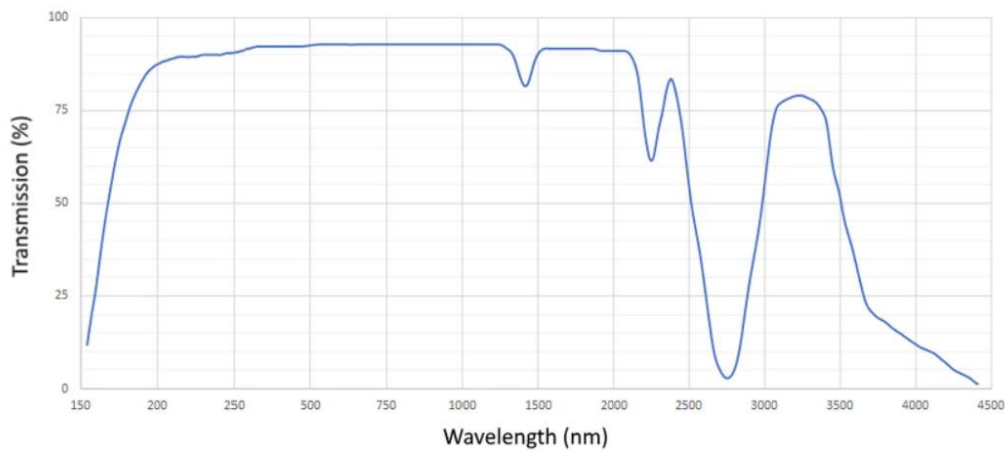
Ένα ακόμα βασικό πλεονέκτημα είναι η χημική τους αντοχή. Δεν υφίστανται φθορά ή απελευθέρωση ακαθαρσιών στο δείγμα που αναλύεται, διασφαλίζοντας ότι δεν θα υπάρξουν αλλαγές στη δομή ή στις ιδιότητες του δείγματος λόγω του περιέκτη. Αυτό εξασφαλίζει ακριβείς και αξιόπιστες μετρήσεις. Επιπλέον, οι περιέκτες χαλαζία αντέχουν σε ευρύ φάσμα διαλυτών, οξέων και βάσεων χωρίς αποικοδόμηση ή απελευθέρωση ρύπων στο δείγμα, κάνοντάς τους ιδανικούς για πειράματα σε σκληρά χημικά περιβάλλοντα.

Υπάρχουν διαθέσιμοι σε διάφορα «μήκη διαδρομής» (path length) και σχέδια για να ικανοποιούν διαφορετικές πειραματικές απαιτήσεις. Το πιο συνηθισμένο μήκος διαδρομής για quartz cuvette είναι 1 cm, παρ' όλα αυτά υπάρχουν διαθέσιμοι για μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη διαδρομής. Είναι σημαντική η επιλογή του κατάλληλου μήκους διαδρομής με βάση το συγκεκριμένο πείραμα και την επιθυμητή ευαισθησία μέτρησης.



Εικόνα 54 Περιέκτες Δείγματος Διαφορετικών Μεγεθών

Οι εξαιρετικές οπτικές τους ιδιότητες και η χημική τους αντοχή, τους καθιστούν μία πολύ πιο ακριβή επιλογή σε σχέση με αυτούς που κατασκευάζονται από άλλα υλικά, όπως πλαστικό ή γυαλί. Ωστόσο, η υψηλότερη απόδοσή και αντοχή τους δικαιολογούν το μεγάλο κόστος σε εφαρμογές που απαιτείται ακρίβεια και μία λεπτομέρεια μπορεί να κάνει τη διαφορά.



Εικόνα 55 Διαπερατότητα μέσω γυαλιού χαλαζία UV μεταξύ 150 nm και 4500 nm

### 3.4.4 Επίδρασης του Διαλύτη στο φασματογραφικό προφίλ των δειγμάτων

Στην φασματοσκοπία, οι περιέκτες χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν ένα περιβάλλον όπου μπορούν να τοποθετηθούν τα δείγματα που μελετώνται. Ωστόσο, η επιλογή του διαλύτη είναι κρίσιμη. Ο διαλύτης πρέπει να είναι επιλεγμένος έτσι ώστε να μην απορροφάται σημαντική ποσότητα ακτινοβολίας στο εύρος του φάσματος που αφορά τη μελέτη. Αυτό διασφαλίζει ότι η απορρόφηση που καταγράφεται κατά τη μέτρηση ανήκει αποκλειστικά στη διαλυμένη ουσία που είναι αντικείμενο της μελέτης.

Σε ένα φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης οι μέτρηση πραγματοποιούνται δύο φορές. Αρχικά μόνο με τον διαλύτη μέσα στην κυψελίδα και στη συνέχεια μαζί με τη διαλυμένη ουσία. Εφόσον οι απορροφήσεις προστίθενται, το μόνο που απαιτείται για να βρεθεί η απορρόφηση της διαλυμένης ουσίας είναι να αφαιρεθεί η απορρόφηση του διαλύτη από την συνολική απορρόφηση. [1]

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την απορρόφηση της διαλυμένης ουσίας φαίνεται παρακάτω:

Έστω:

$A_{sample}$ , η απορρόφηση της διαλυμένης ουσίας

$A_{total}$ , η συνολική απορρόφηση

$A_{solvet}$ , η απορρόφηση του διαλύτη χωρίς τη διαλυμένη ουσία

Τότε:  $A_{sample} = A_{total} - A_{solvet}$

### 3.5 Ανιχνευτής Ακτινοβολίας (Detector):

#### 3.5.1 Εισαγωγή

Τα φασματοφωτόμετρα είναι απαραίτητα όργανα που χρησιμοποιούνται σε διάφορα επιστημονικά και αναλυτικά πεδία για τη μέτρηση της απορρόφησης και της μετάδοσης του φωτός από ουσίες. Αυτά τα όργανα βασίζονται στη χρήση ανιχνευτών φωτός (light detectors) για τη μετατροπή των οπτικών σημάτων σε ηλεκτρικά σήματα, τα οποία μπορούν να υποστούν περαιτέρω επεξεργασία και ανάλυση. Η επιλογή και τα χαρακτηριστικά των ανιχνευτών φωτός παίζουν κρίσιμο ρόλο στον προσδιορισμό της ευαισθησίας, της ακρίβειας και της συνολικής απόδοσης των φασματοφωτομέτρων. Σε αυτό το κεφάλαιο, διερευνώνται οι διαφορετικοί τύποι ανιχνευτών φωτός που χρησιμοποιούνται συνήθως στα φασματοφωτόμετρα, οι αρχές λειτουργίας, τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί τους.

#### 3.5.2 Θεμελιώδη Χαρακτηριστικά Φωτοανιχνευτών (Photodetector)

Οι φωτοανιχνευτές χαρακτηρίζονται από ορισμένες κύριες παραμέτρους. Ανάμεσα σε αυτές είναι:

**1. Φασματική απόκριση (Spectral Response):** Η ικανότητα του φωτοανιχνευτή να ανταποκρίνεται σε διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος. [46]

**2. Φωτοευαισθησία (Photosensitivity):** Η ικανότητα του φωτοανιχνευτή να παράγει ηλεκτρικό σήμα ανάλογα με την ένταση του εισερχόμενου φωτός. [46]

**3. Ποσοστό κβαντικής απόδοσης (Quantum Efficiency):** Η αναλογία του αριθμού των ηλεκτρονίων που δημιουργούνται από το εισερχόμενο φως σε σχέση με τον συνολικό αριθμό των φωτονίων που έφθασαν στον αισθητήρα. [46]

Η εξίσωση της κβαντικής απόδοσης EQ δίνεται με δύο τρόπους:

**A. Πρώτος τρόπος:**  $QE = \frac{N_e}{N_{ph}} \times 100\%$  [47]

Όπου:

- $N_e$ , ο αριθμός των ηλεκτρονίων που παράγονται κατά την πρόσπτωση της ακτινοβολίας στον αισθητήρα.
- $N_{ph}$ , ο αριθμός των φωτονίων που προσπίπτουν στον αισθητήρα κατά την έκθεση του στο φως.

Ο τύπος αυτός χρησιμοποιείται για να υπολογίσει την κβαντική απόδοση (QE) ενός φωτοανιχνευτή με βάση την αναλογία του αριθμού των φωτονίων που μετατρέπονται σε ηλεκτρόνια καθώς αυτά προσπίπτουν στον αισθητήρα.

**B. Δεύτερος Τρόπος:**  $QE = \frac{SR(\lambda)}{\lambda} \times \frac{hc}{e} = \frac{1240 \times SR(\lambda)}{\lambda} \times 100\%$  [48]

Όπου:

- $h$ , η σταθερά του Planck
- $c$ , η ταχύτητα του φωτός
- $e$ , η τιμή του μικρότερου δυνατού φορτίου που μπορεί να έχει ένα ηλεκτρόνιο ( $1,602 \times 10^{-19}$ ), η οποία χρησιμοποιείται για να μετρήσουμε το φορτίο των ηλεκτρονίων που παράγονται από τη μετατροπή των φωτονίων σε ηλεκτρόνια. [49] [50]

- 1240, η σταθερά για τη μετατροπή του μήκους κύματος από νανόμετρα σε ενέργεια ηλεκτρονιοβολτ (eV). [49]
- $SR(\lambda)$ , η ευαισθησία του φωτοανιχνευτή σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. [48]

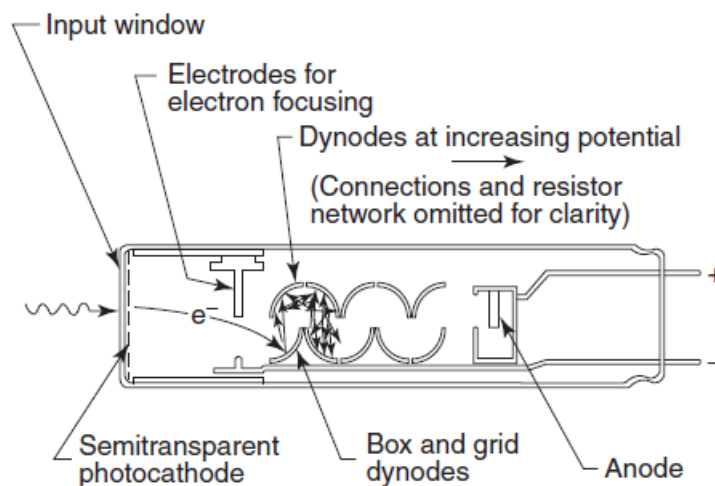
Ο τύπος αυτός χρησιμοποιείται επίσης για να υπολογίσει την κβαντική απόδοση (QE), αλλά αποτελεί μια διαφορετική προσέγγιση. Σε αυτήν την περίπτωση, η εξίσωση χρησιμοποιεί την ευαισθησία του φωτοανιχνευτή ( $SR(\lambda)$ ) σε συνάρτηση με το μήκος κύματος ( $\lambda$ ) του φωτονίου που πέφτει πάνω στον αισθητήρα.

*Χαρακτηριστικά απόδοσης του φωτοανιχνευτών:*

1. **Σκοτεινό ρεύμα (Dark Current):** Το ρεύμα που δημιουργείται στον φωτοανιχνευτή όταν δεν υπάρχει εισερχόμενο φως. [46]
2. **Θόρυβος ορθής πόλωσης (Forward-Biased Noise):** Ο θόρυβος υπό ορθή πόλωση (Forward-Biased Noise) αφορά τον θόρυβο που παράγεται κατά την λειτουργία ενός φωτοανιχνευτή υπό ορθή πόλωση (εφαρμογή εξωτερικής τάσης). [46]
3. **Ισοδύναμη ισχύς θορύβου (Noise Equivalent Power):** Η ελάχιστη ισχύς του εισερχόμενου φωτός που είναι απαραίτητη για να κυριαρχήσει το σήμα έναντι του θορύβου. [46]
4. Χωρητικότητα τερματικού (Terminal Capacitance): Η χωρητικότητα της ένωσης p-n του φωτοανιχνευτή μπορεί να επηρεάσει την ταχύτητα ανάγνωσης, την απόδοση και την ακρίβεια του αισθητήρα. [46]
5. **Χρονική απόκριση (Timing Response):** Η χρονική απόκριση (Timing Response) ενός φωτοανιχνευτή αναφέρεται στον χρόνο που απαιτείται για την άνοδο (rise time) και την κάθοδο (fall time) του ηλεκτρικού σήματος του αισθητήρα κατά την επίδραση του φωτός. [46]
6. **Εύρος συχνοτήτων (Frequency Bandwidth):** Το εύρος των συχνοτήτων για τις οποίες ο φωτοανιχνευτής μπορεί να λειτουργήσει αποτελεσματικά. [46]
7. **Συχνότητα αποκοπής (Cutoff Frequency):** Η μέγιστη συχνότητα στην οποία ο φωτοανιχνευτής μπορεί να παράγει αποτελεσματικό σήμα (δηλαδή εμφανίζει μέγιστη ευαισθησία). [46]

### 3.5.3 Φωτοπολλαπλασιαστές / Photomultiplier Tubes (PMTs):

Οι φωτοπολλαπλασιαστές χρησιμοποιούνται ευρέως ως ανιχνευτές φωτός στα φασματοφωτόμετρα λόγω της εξαιρετικής ευαισθησίας τους και της ευρείας φασματικής περιοχής τους (εύρος ευαισθησίας 110nm έως 1100nm). Αποτελούνται από ένα σωλήνα κενού με φωτοκάθοδο, έναν πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων και μια άνοδο. Όταν τα φωτόνια προσκρούσουν στη φωτοκάθοδο, εκπέμπονται ηλεκτρόνια και στη συνέχεια αυτά τα ηλεκτρόνια πολλαπλασιάζονται μέσω μιας σειράς δυνόδων (dynodes), με αποτέλεσμα ένα ενισχυμένο ηλεκτρικό σήμα στην άνοδο. Τα PMTs προσφέρουν υψηλό κέρδος, χαμηλό θόρυβο και γρήγορους χρόνους απόκρισης, καθιστώντας τα κατάλληλα για απαιτητικές εφαρμογές που απαιτούν ακριβείς μετρήσεις. [51] [52]



Εικόνα 56 Σχηματική Αναπαράσταση Φωτοπολλαπλασιαστή [53]

### Βασικά Χαρακτηριστικά και Πλεονεκτήματα των Φωτοπολλαπλασιαστών

Οι φωτοπολλαπλασιαστές (Photomultiplier Tubes, PMTs) αποτελούν σημαντικούς ανιχνευτές για την φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού φάσματος (UV-Vis). Αυτοί οι ανιχνευτές παρουσιάζουν ορισμένα σημαντικά χαρακτηριστικά που τους καθιστούν κατάλληλους για αυτήν την εφαρμογή.

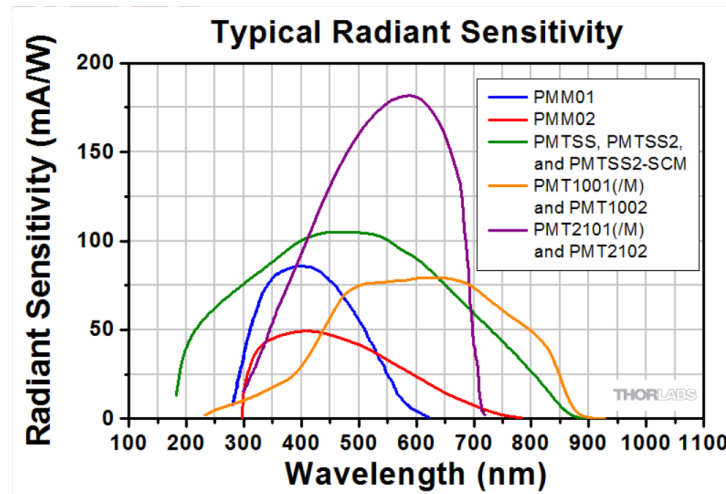
1. **Ευρύ φάσμα ανίχνευσης:** Οι PMTs καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα υπεριώδους και ορατού φωτός, από τις υψηλές ενεργειακές περιοχές του υπεριώδους μέχρι τα χαμηλά ενεργειακά επίπεδα του ορατού φάσματος. [53]
2. **Υψηλή ευαισθησία:** Οι PMTs έχουν υψηλή ευαισθησία σε μεμονωμένα φωτόνια, καθιστώντας τους κατάλληλους για την ανίχνευση ακόμη και μικρότερων ποσοτήτων φωτός. [53]
3. **Καλή χρονική απόκριση:** Οι PMTs έχουν πολύ μικρούς χρόνους απόκρισης, της τάξεως των νανοδευτερολέπτων. [53] Αυτό τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται για την καταγραφή και μελέτη γρήγορων φαινομένων, όπως οι μεταβολές των φασμάτων σε χρονοαναλυτικές μετρήσεις (μετρήσεις κατά τις οποίες παρακολουθείται η εξέλιξη κάποιας διεργασίας κατά τη διάρκεια του χρόνου, time-resolved spectroscopy). [54]
4. **Χαμηλός θόρυβος (low dark current):** Οι PMTs διαθέτουν χαμηλό θόρυβο ανά μονάδα επιφάνειας ανίχνευσης, επιτρέποντας την ανίχνευση ακόμη και των χαμηλότερων επιπέδων φωτός. [53]

Ως εκ τούτου, οι φωτοπολλαπλασιαστές αποτελούν προτιμώμενους ανιχνευτές για τις μετρήσεις φασματοσκοπίας UV-Vis, επιτρέποντας την ανίχνευση ακόμη και μικρών ποσοτήτων φωτός και παρέχοντας πλούσιες πληροφορίες σχετικά με τις ιδιότητες των δειγμάτων σε διάφορες εφαρμογές, όπως χημική ανάλυση, βιοχημεία, και φυσική.

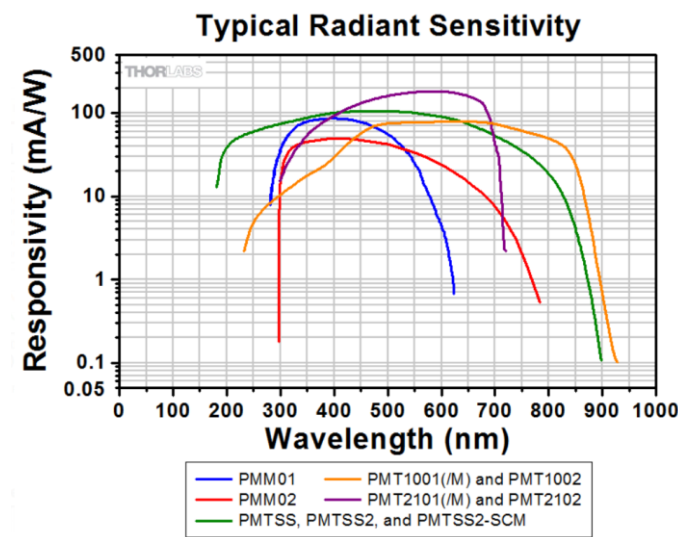
### Διαγράμματα Φασματικής Απόκρισης και Ευαισθησίας των PMTs

Στο παρακάτω διάγραμμα παρατηρούμε το διάγραμμα ευαισθησίας διαφορετικών φωτοπολλαπλασιαστών σε ένα εύρος φάσματος από 100nm έως 1100nm.

Λαμβάνοντας υπόψη το διάγραμμα ευαισθησίας, για ένα UV-VIS φασματοφωτόμετρο οι PMTSS, PMTSS2 και PMTSS2-SCM έχουν σχετικά πιο ομοιόμορφη κατανομή στο φάσμα, καλύπτοντας ταυτόχρονα ένα μεγάλο εύρος από 180nm έως 900nm. Επίσης, η ευαισθησία τους παρουσιάζει ομαλή καμπύλη σε όλο το εύρος λειτουργίας τους με μέγιστη ευαισθησία στα 450nm (105 mA/W). [48] Επομένως, βάσει αυτών των χαρακτηριστικών θα μπορούσαν να θεωρηθούν μία καλή επιλογή.



Εικόνα 57 Διάγραμμα Φασματικής Ευαισθησίας – Γραμμική Κλίμακα [36]



Εικόνα 58 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης – Λογαριθμική Κλίμακα [36]

### Απαιτήσεις και Μειονεκτήματα Φωτοπολλαπλασιαστών

Οι Φωτοπολλαπλασιαστές (Photomultiplier Tubes PMTs) παρουσιάζουν ορισμένες απαιτήσεις όπως:

**1. Σταθεροποιημένη Παροχή Υψηλής Τάσης:** Οι PMTs απαιτούν μια παροχή υψηλής τάσης για να λειτουργήσουν αποτελεσματικά. [53] Αυτή η παροχή ισχύος πρέπει να είναι προσεκτικά σταθεροποιημένη και ρυθμισμένη για να παρέχει μια σταθερή τάση στους PMTs. Οποιοσδήποτε αλλαγές ή αστάθειες στην παροχή ισχύος μπορεί να επηρεάσουν αρνητικά την απόδοσή τους. [55]

**2. Ψύξη του Ανιχνευτή για Εφαρμογές Μέτρησης Φωτονίων:** Σε εφαρμογές μέτρησης φωτονίων, όπου ανιχνεύονται μεμονωμένα φωτόνια, η θερμοκρασία του PMT μπορεί να επηρεάσει το σκοτεινό ρεύμα του (το ρεύμα που παράγεται όταν δεν υπάρχει φως). Η ψύξη του PMT είναι συχνά απαραίτητη για τη μείωση του σκοτεινού ρεύματος και τη βελτίωση της λόγου σήματος προς θόρυβο, ειδικά όταν ασχολούμαστε με φωτεινές πηγές χαμηλής έντασης. [53]

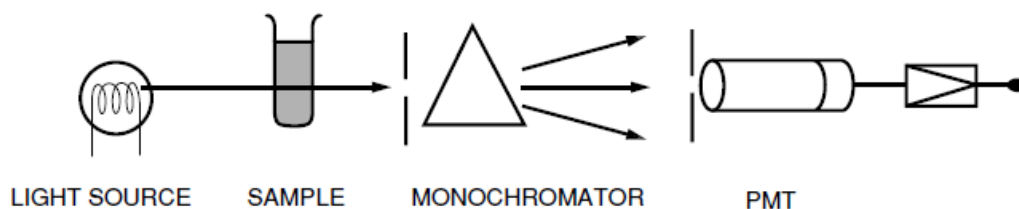
**3. Προστασία από Υπερέκθεση στο Φως για Αποφυγή Εξάντλησης:** Οι PMTs είναι ευαίσθητες συσκευές και μπορούν να υποστούν ζημιά ή εξάντληση εάν εκτίθενται σε πολύ υψηλά επίπεδα φωτός. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιούνται κατάλληλα φίλτρα θωράκισης και φωτός για την προστασία τους από υπερέκθεση, ειδικά σε καταστάσεις μέτρησης έντονου φωτός. [56]

**4. Προστασία από Μαγνητικά Πεδία:** Οι PMTs είναι ευαίσθητοι στα μαγνητικά πεδία, τα οποία μπορούν να παραμορφώσουν την απόδοσή τους. Για να διασφαλιστούν ακριβείς μετρήσεις, οι PMTs πρέπει να προστατεύονται από μαγνητικές παρεμβολές ή να τοποθετούνται σε περιβάλλοντα με ελάχιστη επίδραση μαγνητικού πεδίου. [55]

**5. Χωρική Ευαισθησία:** [53] Η χωρική ευαισθησία των PMTs αναφέρεται στην ικανότητά τους να ανιχνεύουν διακυμάνσεις στην ένταση του φωτός σε όλη την επιφάνειά τους. Εξαιτίας αυτής της ευαισθησίας μπορεί να είναι περισσότερο ευαίσθητοι στο φως σε ορισμένες περιοχές της επιφάνειάς τους. [56]

Συνολικά, ενώ οι φωτοπολλαπλασιαστές προσφέρουν πολλά πλεονεκτήματα, απαιτούν προσεκτικό χειρισμό και κατάλληλη διαμόρφωση για να αντιμετωπιστούν οποιεσδήποτε προκλήσεις. Εφαρμόζοντας τις αντίστοιχες λύσεις, οι PMTs μπορούν να παρέχουν αξιόπιστες και ακριβείς μετρήσεις σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών, συμπεριλαμβανομένης της φασματοσκοπίας.

#### Μέθοδοι και Τεχνικές για την Ανίχνευση Φωτονίων



Εικόνα 59 Διάταξη Φασματοφωτομέτρου Απορρόφησης με PMTs [57]

Στη φασματοσκοπία απορρόφησης, οι photomultiplier tubes (PMTs) χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση της απορρόφησης φωτός από δείγματα σε διαφορετικά μήκη κύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. [57]

Ανάλογα με το επίπεδο φωτεινότητας της ακτινοβολίας που χρησιμοποιούμε μπορούμε να ακολουθήσουμε τρεις διαφορετικές μεθόδους:

**1. Μέθοδος DC (Direct Current):** Αντιστοιχεί κυρίως στη λειτουργία γραμμικής απόκρισης των PMTs και χρησιμοποιείται όταν τα επίπεδα φωτός είναι υψηλά

**2. Μέθοδος AC (Alternating Current):** Αντιστοιχεί κυρίως στη λειτουργία με κορεσμό και χρησιμοποιείται όταν τα επίπεδα φωτός είναι χαμηλά.

**3. Μέθοδος Μέτρησης Φωτονίων:** Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για μέτρηση της φωτεινότητας ή της ενέργειας των φωτονίων που εκπέμπονται ή απορροφώνται από το δείγμα. Αποτελεί συνδυασμό των μεθόδων DC και AC.

### **Μέθοδος DC**

Είναι μία από τις τρεις βασικές μεθόδους λειτουργίας που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση φωτός με τη χρήση φωτοπολλαπλασιαστών (photomultiplier tubes, PMTs). Σε αυτήν τη μέθοδο, οι PMTs συνδέονται με κυκλώματα ανίχνευσης τα οποία επιτρέπουν την ανίχνευση των συνισταμένων DC στην έξοδο τους. [57]

Στον απλούστερο τύπο του, το σήμα που παράγεται από το φωτοπολλαπλασιαστή είναι μια συνεχής κυματομορφή που περιλαμβάνει τόσο τη συνιστώσα εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) όσο και τη συνιστώσα συνεχούς ρεύματος (DC). Η συνιστώσα DC αντιστοιχεί στον μέσο όρο του ρεύματος που παράγεται από το PMT και είναι ανάλογη με την ένταση του φωτός που φτάνει στον φωτοπολλαπλασιαστή.

Για να ανιχνεύσουμε τη συνιστώσα DC, χρησιμοποιούμε έναν ενισχυτή και ένα φίλτρο χαμηλών συχνοτήτων. [57] Ο ενισχυτής αυξάνει το σήμα ώστε να μπορεί να ανιχνευθεί και να επεξεργαστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία. Στη συνέχεια, το σήμα διέρχεται από ένα φίλτρο χαμηλών συχνοτήτων, το οποίο αφαιρεί τη συνιστώσα AC του σήματος, αφήνοντας πίσω μόνο τη συνιστώσα DC.

Η μέθοδος DC είναι κατάλληλη για ανίχνευση σχετικά υψηλών επιπέδων φωτεινότητας, [57] καθώς οι συνιστώσες DC είναι ευκολότερο να ανιχνευθούν σε αυτά τα επίπεδα. Ωστόσο, για χαμηλότερα επίπεδα φωτεινότητας, η μέθοδος DC δεν είναι τόσο αποτελεσματική, καθώς το σήμα που παράγεται μπορεί να είναι πολύ μικρό και να δυσκολεύει την ανίχνευση λόγω θορύβου.

Για χαμηλότερα επίπεδα φωτεινότητας, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι άλλες δύο μέθοδοι λειτουργίας, η μέθοδος AC και η μέθοδος μέτρησης φωτονίων. [57] Αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν την ανίχνευση φωτός σε πολύ χαμηλά επίπεδα και χρησιμοποιούνται όταν το σήμα εξόδου του φωτοπολλαπλασιαστή είναι πολύ αδύναμο για να ανιχνευτεί αποτελεσματικά με τη μέθοδο DC.

### **Μέθοδος AC (Αναλογική Μέθοδος)**

Στη μέθοδο AC, οι PMTs συνδέονται με κυκλώματα ανίχνευσης που λειτουργούν σαν αναλογικοί ανιχνευτές. Η βασική ιδέα είναι να εξάγουν μόνο τα AC (εναλλασσόμενα) σήματα που προέρχονται από την έξοδο του φωτοπολλαπλασιαστή, αγνοώντας τα DC (συνεχή) σήματα. [57]

Για να επιτευχθεί αυτό, χρησιμοποιούνται κεραμικοί πυκνωτές (Capacitance) που λειτουργούν ως φίλτρα χαμηλού περάσματος. [57] Οι κεραμικοί πυκνωτές επιτρέπουν τη διέλευση των εναλλασσόμενων σημάτων (AC) μέσω του κυκλώματος, αλλά απομονώνουν τις συνιστώσες συνεχούς ρεύματος (DC) καθώς αυτές δεν μπορούν να διαφύγουν από το φίλτρο.

Στη συνέχεια, τα AC σήματα που έχουν περάσει από το φίλτρο αντιστοιχίζονται με τις εναλλασσόμενες διακυμάνσεις στην έξοδο του φωτοπολλαπλασιαστή. Αυτά τα σήματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διάφορους σκοπούς, όπως μέτρηση της αντίδρασης σε διαφορετικά μήκη κύματος φωτός ή μετατροπή τους σε ψηφιακά σήματα για περαιτέρω επεξεργασία.

Η μέθοδος AC χρησιμοποιείται κυρίως σε πειράματα ή εφαρμογές όπου το φως που ανιχνεύεται είναι σε χαμηλά ή μέτρια επίπεδα φωτεινότητας. [57] Εντούτοις, σε περιπτώσεις πολύ χαμηλών επιπέδων

φωτεινότητας, όπου το σήμα εξόδου είναι πολύ αδύναμο, η μέθοδος AC μπορεί να μην είναι αρκετά ευαίσθητη και να απαιτείται η χρήση της μεθόδου μέτρησης φωτονίων.

### Μέθοδος Μέτρησης Φωτονίων

Η μέθοδος μέτρησης φωτονίων με τη χρήση φωτοπολλαπλασιαστών (Photomultiplier Tubes, PMTs) χρησιμοποιείται κυρίως σε πειράματα ή μελέτες φασματοσκοπίας απορρόφησης που απαιτούν την ανίχνευση φωτονίων σε πολύ χαμηλά επίπεδα φωτεινότητας. [57] Σε αυτά τα επίπεδα, το φως που παράγεται είναι πολύ αδύναμο, και η μέθοδος μέτρησης φωτονίων μετατρέπει τα εισερχόμενα φωτόνια σε ηλεκτρικούς παλμούς. Κάθε εισερχόμενο φωτόνιο παράγει έναν διακριτό ηλεκτρικό παλμό με πλάτος ανάλογο της ενέργειας του φωτονίου.

Ο τρόπος λειτουργίας της μεθόδου μέτρησης φωτονίων είναι ο εξής:

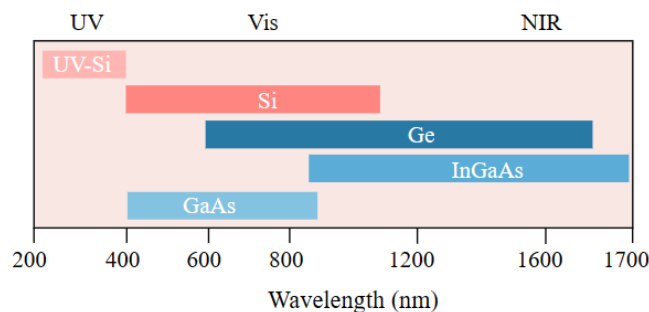
Τα φωτόνια προσπίπτουν στην φωτοκάθοδο του φωτοπολλαπλασιαστή απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια. Στη συνέχεια τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται και πολλαπλασιάζονται μέσω μίας σειράς δυνόδων. Κάθε ένα ηλεκτρόνιο που φτάνει στην άνοδο του PMT παράγει έναν ηλεκτρικό παλμό.

Οι επιμέρους παλμοί μετρώνται με χρήση ηλεκτρονικών κυκλωμάτων μέτρησης (FPGA, TAC, TDC κλπ.). Ο συνολικός αριθμός παλμών παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον αριθμό των φωτονίων που ανιχνεύονται κατά τη διάρκεια ενός συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος.

Αυτό το είδος ανιχνευτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πειράματα που απαιτούν μέτρηση χαμηλών επιπέδων φωτεινότητας, όπως σε μελέτες φασματοσκοπίας απορρόφησης που εστιάζουν σε χημικές αντιδράσεις ή σε μελέτες που απαιτούν μεγάλη ευαισθησία στην ανίχνευση φωτονίων.

### 3.5.4 Φωτοдиодοι Πυριτίου (Silicon Based Photodiodes)

Οι φωτοдиодοι πυριτίου είναι συσκευές ημιαγωγών που μπορούν να μετατρέψουν το φως σε ηλεκτρικό ρεύμα. Χρησιμοποιούνται ευρέως ως φωτοανιχνευτές σε συστήματα απεικόνισης και οπτικής επικοινωνίας λόγω της απλότητας, της υψηλής ευαισθησίας και του γρήγορου χρόνου απόκρισης.

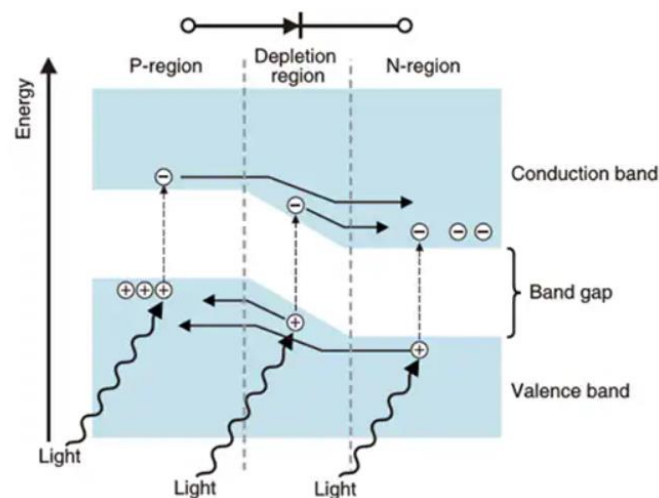


Εικόνα 60 Εύρος Λειτουργίας Διαφορετικών Φωτοдиодών

## Αρχή Λειτουργίας

Οι φωτοдиодοι πυριτίου λειτουργούν με βάση την αρχή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Όταν το φως προσπίπτει πάνω στον ημιαγωγό και έχει ενέργεια υψηλότερη από αυτή του απαγορευμένου ή αλλιώς ενεργειακού χάσματος (ενεργειακό διάκενο  $E_g$ ), τότε τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους διεγείρονται στη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Αυτή η διαδικασία δημιουργεί ένα φωτορεύμα ανάλογο με την ένταση του προσπίπτοντος φωτός, καθιστώντας τις φωτοδιόδους εξαιρετικούς αισθητήρες φωτός. [50]

Το πυρίτιο, ως υλικό ημιαγωγών έχει μέτρια τιμή ενεργειακού διακένου (περίπου 1,1 eV σε θερμοκρασία δωματίου). Για την παραγωγή φωτορεύματος θα πρέπει τα μήκη κύματος τα οποία προσπίπτουν να έχουν οπτική ενέργεια μεγαλύτερη από 1,1 eV. [50] Οι φωτοдиодοι πυριτίου μπορούν να φτάσουν μέγιστο εύρος ανίχνευσης έως και 1100nm, ενώ παρουσιάζουν μέγιστη ευαισθησία στην περιοχή NIR (Near Infrared), συνήθως 800 ~ 900nm. [50] [58]



Εικόνα 61 Ενεργειακό Μοντέλο της Φωτοδιόδου Πυριτίου

## Βασικά Χαρακτηριστικά Φωτοδιόδων Πυριτίου

### 1. Ευαισθησία

Οι φωτοдиодοι πυριτίου παρουσιάζουν υψηλή ευαισθησία, επιτρέποντάς τους να ανιχνεύουν με ακρίβεια ακόμη και χαμηλά επίπεδα έντασης φωτός. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι απαραίτητο στη φασματοφωτομετρία, όπου απαιτούνται ακριβείς μετρήσεις απορρόφησης ή μετάδοσης φωτός. [50]

### 2. Γραμμικότητα

Οι φωτοдиодοι πυριτίου προσφέρουν εξαιρετική γραμμικότητα μεταξύ της έντασης του προσπίπτοντος φωτός και του παραγόμενου φωτορεύματος (ή τάσης εξόδου), διασφαλίζοντας ακριβή ποσοτικοποίηση των φωτεινών σημάτων σε ένα ευρύ δυναμικό εύρος. [59] [50]

### 3. Ταχύτητα

Οι σύγχρονες φωτοдиодοι πυριτίου μπορούν να επιτύχουν γρήγορους χρόνους απόκρισης, επιτρέποντας τη γρήγορη απόκτηση δεδομένων σε κρίσιμες για το χρόνο φασματοσκοπικές εφαρμογές. [50]

### 4. Εύρος Μήκους Κύματος

Οι φωτοдиодοι πυριτίου είναι πιο ευαίσθητες στις ορατές και υπέρυθρες περιοχές, καθιστώντας τις κατάλληλες για πολλές φασματοφωτομετρικές αναλύσεις εντός αυτού του φασματικού εύρους. [50]

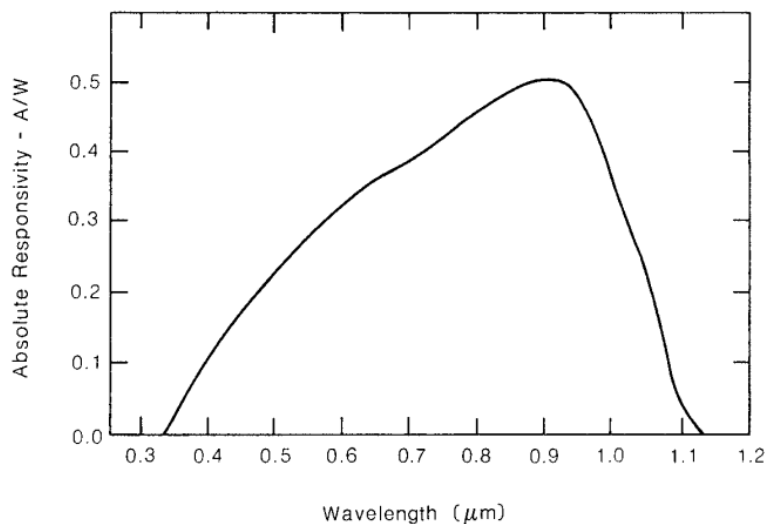
## Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης Φωτοδιόδου Πυριτίου

Στην παρακάτω Εικόνα 62 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης Φωτοδιόδου Πυριτίου παρατηρούμε το διάγραμμα φασματικής απόκρισης μίας φωτοδιόδου πυριτίου. Η απόκριση του αισθητήρα παρουσιάζεται σε μορφή φασματικής ευαισθησίας, μετρούμενη σε απόλυτη φωτεινή ισχύ (Watt) ανά Αμπέρ (W/A). Αυτό σημαίνει ότι για κάθε μονάδα ρεύματος (Αμπέρ) που παράγεται από τον αισθητήρα όταν εκτίθεται σε φωτόνια συγκεκριμένου μήκους κύματος, μπορούμε να υπολογίσουμε την ισχύ του φωτός (Watt) που προκάλεσε αυτό το ρεύμα.

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την απόκριση μίας φωτοδιόδου R είναι:

$$R = \frac{I_{out}}{P_w} \text{ (amperes/watts) [46]}$$

Όπου  $I_{out}$ , το ρεύμα εξόδου που παράγεται και  $P_w$ , η οπτική ισχύς εισόδου.



Εικόνα 62 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης Φωτοδιόδου Πυριτίου [59]

## Τύποι Φωτοανιχνευτών Πυριτίου

### Φωτοδιόδοι Πυριτίου

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι φωτοδιόδοι πυριτίου χρησιμοποιούνται ευρέως και είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους τύπους φωτοδίοδων. Έχουν μεγάλο εύρος φασματικής απόκρισης που ξεκινάει από 200 nm και φτάνει έως τα 1100nm. [60] Μέγιστη ευαισθησία παρουσιάζουν στην περιοχή μεταξύ ορατού και υπέρυθρου (NIR) φάσματος, συνήθως περίπου από 800 έως 900 nm. Αυτό σημαίνει ότι οι φωτοδιόδοι πυριτίου είναι πιο ευαίσθητες στο φως με μήκη κύματος στην περιοχή από 800 έως 900 nm. Το πυρίτιο είναι διαφανές στο φως με μεγαλύτερα μήκη κύματος (πάνω από 1,1 μm), γεγονός που περιορίζει την ευαισθησία του στην υπέρυθρη περιοχή πέρα από αυτό το σημείο. [50]

### Φωτοδιόδοι Πυριτίου - Γερμανίου

Το πυρίτιο μπορεί να συνδυαστεί με το γερμάνιο, του οποίου η περιοχή ευαισθησίας εκτείνεται από 900 nm έως 1600 nm (με μέγιστη απόδοση μεταξύ 1400 nm – 1500 nm) προκειμένου να επεκτείνουμε τα ανιχνεύσιμα μήκη κύματος και στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. [58] Ωστόσο, σε συνθήκες

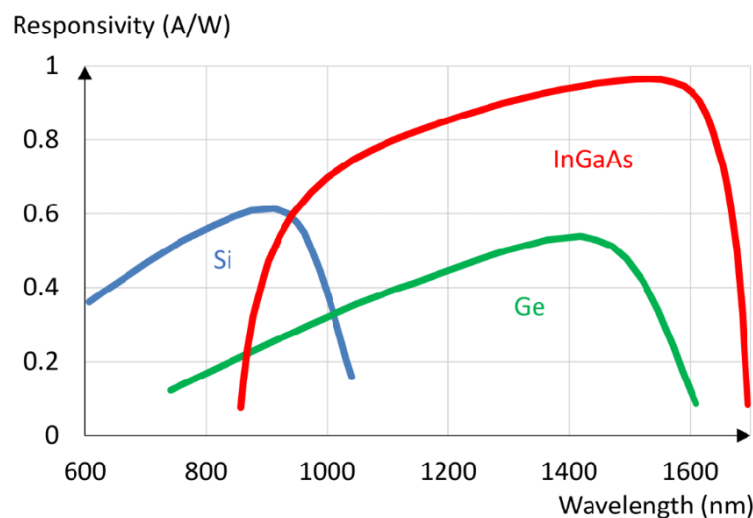
χαμηλού φωτισμού οι φωτοдиодοι γερμανίου έχουν υψηλό σκοτεινό ρεύμα (ή αλλιώς ρεύμα υποβάθρου), το οποίο περιορίζει την απόδοση τους. [60]

#### Φωτοдиодοι InGaAs

Οι φωτοдиодοι InGaAs (Indium Gallium Arsenide) παρουσιάζουν μεγάλη ευαισθησία στην υπέρυθρη περιοχή του φάσματος από 800 nm έως 1700 nm, (με μέγιστη ευαισθησία μεταξύ 1300 nm - 1600 nm). [60] Χρησιμοποιούνται συνήθως σε εφαρμογές που απαιτούν ανίχνευση υπέρυθρου φωτός, όπως οι επικοινωνίες οπτικών ινών και η φασματοσκοπία. [61]

#### Φωτοдиодοι GaAs

Οι φωτοдиодοι GaAs (Gallium Arsenide) σε αντίθεση με τις InGaAs παρουσιάζουν ευαισθησία και στο ορατό μέρος του φάσματος (VIS), ξεκινώντας από 400 nm έως 900 nm (NIR). Χρησιμοποιούνται σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές, όπως συστήματα υψηλής ταχύτητας επικοινωνίας, ηλιακά κύτταρα και συσκευές εικόνας. [60]



Εικόνα 63 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης Si, Ge & InGaAs φωτοδιόδων [46]

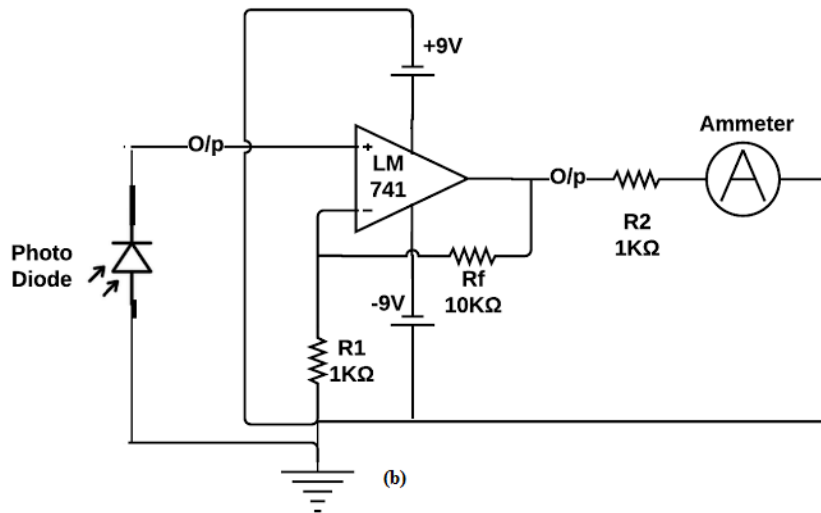
### Κύκλωμα Ανάγνωσης και Επεξεργασίας Σήματος: Από Φωτορεύμα σε Ψηφιακό Σήμα

#### Επισκόπηση στα στοιχεία ενός κυκλώματος Φωτοδιόδου

- 1) Φωτοδιόδος:** Η ίδια η φωτοδιόδος είναι το φωτοευαίσθητο στοιχείο που δημιουργεί φωτορεύμα όταν εκτίθεται στο φως.
- 2) Λειτουργικός ενισχυτής (Op-Amp):** Ο λειτουργικός ενισχυτής είναι υπεύθυνος για την ενίσχυση του φωτορεύματος. Είναι ένα βασικό εξάρτημα που σε συνδυασμό με την αντίσταση ανάδρασης παρέχει το απαιτούμενο κέρδος.
- 3) Αντίσταση ανάδρασης (Feedback Resistor):** Καθορίζει το ποσοστό ενίσχυσης του εισερχόμενου σήματος, μέσω του κέρδους. Το κέρδος είναι ανάλογο με την τιμή της αντίστασης ανάδρασης και χρησιμοποιείται για τη ρύθμιση της ευαισθησίας του κυκλώματος ανάγνωσης.
- 4) Στάδιο εξόδου:** Το στάδιο εξόδου του κυκλώματος ανάγνωσης μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με την εφαρμογή. Μπορεί να περιλαμβάνει πρόσθετο φιλτράρισμα, προσωρινή αποθήκευση ή μετατροπή του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (ADC) για περαιτέρω επεξεργασία και μέτρηση.

### Κύκλωμα Ενίσχυσης Σήματος Φωτοδιόδου

Το βασικό κύκλωμα φωτοδιόδου αποτελείται από μια φωτοδίοδο και ένα κύκλωμα ενισχυτή. Οι φωτοδιόδοι είναι συσκευές ημιαγωγών που ανταποκρίνονται στο προσπίπτον φως παράγοντας φωτορεύμα ανάλογο με την ένταση του. Το ρεύμα που παράγεται είναι συνήθως αρκετά μικρό και ανεπαρκές για πολλές εφαρμογές. Για τον λόγο αυτό, το σήμα από τη φωτοδίοδο εισάγεται σε ένα κύκλωμα ενισχυτή. [62]



Εικόνα 64 Κύκλωμα Φωτοδιόδου [62]

### Ανάγνωση Σήματος Φωτοδιόδου

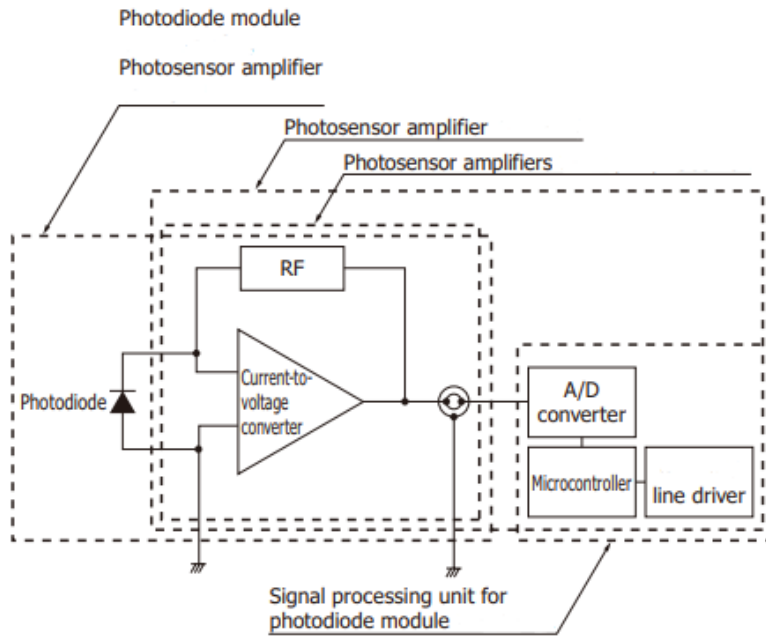
Μια από τις συνηθέστερες τεχνικές ανάγνωσης του σήματος (φωτός) είναι η μέτρηση του ρεύματος εξόδου της φωτοδιόδου. Στην παραπάνω εικόνα η φωτοδίοδος είναι συνδεδεμένη με ένα κύκλωμα ενισχυτή. [62] Ο ενισχυτής που χρησιμοποιείται στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι ο LM741, [63] και η φωτοδίοδος συνδέεται στη μη-αναστρέφουσα είσοδο του. Οι αντιστάσεις  $R_f$  και  $R_1$  συνθέτουν το κέρδος του ενισχυτή και καθορίζουν το ποσοστό ενίσχυσης του εισερχόμενου σήματος. [63]

$$Gain (A) = 1 + \frac{R_f}{R_1} \quad 3.1$$

Το ρεύμα εξόδου του κυκλώματος ενίσχυσης μετράται πάνω στην αντίσταση  $R_2$  με τη βοήθεια ενός αμπερομέτρου. [63] [62]

Μετρώντας το ρεύματος εξόδου πριν και μετά την προσθήκη της αναλυόμενης ουσίας, και με τη βοήθεια της μαθηματικής εξίσωσης:  $A = \log\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$  [14] μπορούμε να υπολογίσουμε την συνολική απορρόφηση του δείγματος.

Για τη χρήση του φωτορεύματος σε διάφορες εφαρμογές, είναι απαραίτητο ένα κύκλωμα ανάγνωσης για τη μετατροπή του αναλογικού σήματος σε μορφή κατάλληλη για περαιτέρω επεξεργασία. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως ένας μετατροπέας αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (Analog to Digital Converter, ADC).



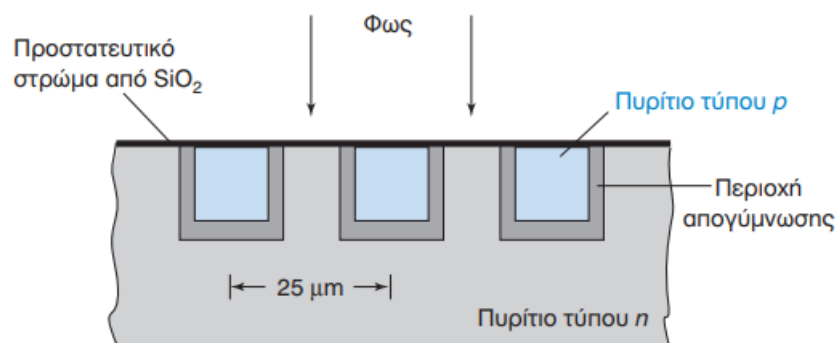
Εικόνα 65 Μπλοκ Διάγραμμα Ανιχνευτή Φωτοδιόδου με A/D μετατροπή [64]

### 3.5.5 Ανιχνευτής Συστοιχίας Φωτοδιόδων (Photodiode Array Detector PDA)

Οι ανιχνευτές συστοιχίας φωτοδιόδων χρησιμοποιούνται ευρέως στη φασματοσκοπία UV-Vis (Ultraviolet-Visible). Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενα κεφάλαια στη φασματοσκοπία UV-Vis, μια δέσμη UV ή ορατού φωτός Vis διέρχεται από ένα δείγμα και μετράται η ποσότητα φωτός που απορροφάται ή μεταδίδεται μέσα από το δείγμα. Ο ανιχνευτής συστοιχίας φωτοδιόδων παίζει καθοριστικό ρόλο σε αυτή τη διαδικασία.

#### Δομή και Αρχή Λειτουργίας

Αποτελείται από πολλαπλές μεμονωμένες φωτοδιόδους διατεταγμένες σε γραμμική μορφή πίνακα. Κάθε φωτοδίοδος αντιστοιχεί σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος φωτός [65] και όλες καλύπτουν ένα εύρος από 128 nm έως 1024 nm ή και μεγαλύτερο. [66] Αυτές οι φωτοδιόδους συνήθως κατασκευάζονται από υλικά ημιαγωγών, όπως το πυρίτιο ή το αρσενίδιο του γαλλίου (InGaAs) για εφαρμογές UV-Vis.



Εικόνα 66 Σχηματική Απεικόνιση Συστοιχίας Φωτοδιόδων [67]

## **Ανάλυση Φάσματος και Πλεονεκτήματα**

Καθώς το φως διέρχεται από ένα δείγμα, διαφορετικά μήκη κύματος απορροφώνται ή μεταδίδονται σε διάφορους βαθμούς. Η διάταξη φωτοдиодων ανιχνεύει αυτά τα διαφορετικά μήκη κύματος ταυτόχρονα επειδή κάθε φωτοδιόδος είναι ευαίσθητη σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. [67]

*Οι κύριοι λόγοι που η ταυτόχρονη ανάλυση όλων των μηκών κύματος είναι σημαντική:*

**1) Γρήγορη Απόκριση:** Η ταυτόχρονη ανάλυση επιτρέπει την αμεσότερη συλλογή και επεξεργασία δεδομένων από πολλά μήκη κύματος, εξοικονομώντας χρόνο σε εφαρμογές που απαιτούν γρήγορη ανίχνευση και ανάλυση. [67]

**2) Απεικόνιση Αποτελεσμάτων:** Με την ταυτόχρονη ανάλυση, μπορούμε να απεικονίζουμε τα αποτελέσματα από διαφορετικά μήκη κύματος ταυτόχρονα, καθώς και το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης, [66] δίνοντας έτσι μια ολοκληρωμένη εικόνα ή αναπαράσταση της πληροφορίας. [67]

**3) Βελτίωση Λόγου Σήματος προς Θόρυβο (Signal-to-Noise Ratio, SNR):** Με τη συλλογή και ανάλυση πολλαπλών μηκών κύματος, μπορούμε να βελτιώσουμε την ποιότητα των δεδομένων, καθώς μπορούμε να απομονώσουμε το σήμα από τον περιβάλλοντα θόρυβο. [67]

Τα ηλεκτρικά σήματα που παράγονται από κάθε φωτοδιόδο της συστοιχίας, μετατρέπονται στη συνέχεια σε ψηφιακά δεδομένα. Αυτά τα σημεία δεδομένων αντιπροσωπεύουν την ένταση του εκπεμπόμενου ή απορροφούμενου φωτός σε διάφορα μήκη κύματος.

## **Διαδικασία Ανάγνωσης Φωτός από μια Συστοιχία Φωτοдиодων**

Η διαδικασία ανάγνωσης του φωτός από μια συστοιχία φωτοдиодων επιτρέπει την ταυτόχρονη ανίχνευση πολλών φωτονίων σε διάφορες θέσεις (ταυτόχρονη ανάγνωση πολλών μηκών κύματος), καθιστώντας τους πολύ χρήσιμους σε φασματοφωτομετρικές εφαρμογές και άλλα πεδία όπου απαιτείται η συλλογή και ανάλυση μεγάλου όγκου δεδομένων.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τέσσερα βασικά βήματα:

### **1. Εισαγωγή του φωτός:**

Αρχικά, το φως προσπίπτει στην συστοιχία φωτοдиодων, αφού έχει πρώτα διασχίσει το δείγμα. Το φως μπορεί να προέρχεται από διάφορες πηγές, όπως λάμπες ή λέιζερ.

### **2. Απορρόφηση του φωτός:**

Οι φωτοδιόδοι απορροφούν το φως που προσπίπτει πάνω τους. Όταν το φως χτυπά την φωτοδιόδο, δημιουργείται ένα φωτορεύμα (photo current) λόγω του φωτοηλεκτρικού φαινομένου.

### **3. Μετατροπή του φωτορεύματος σε σήμα:**

Το φωτορεύμα που δημιουργείται από κάθε φωτοδιόδο μετατρέπεται σε μια μετρήσιμη τάση ή ρεύμα από τα κυκλώματα ενίσχυσης (transimpedance amplifiers) που χρησιμοποιούνται συνήθως. Με αυτό τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα για περαιτέρω επεξεργασία του σήματος.

### **4. Επιλογή και αποθήκευση δεδομένων:**

Ενώ η τεχνολογία των PDA επιτρέπει την ανίχνευση σε μεγάλο εύρος φάσματος, μια κοινή πρόκληση είναι η αποτελεσματική ανάγνωση των σημάτων που λαμβάνονται από τις φωτοδιόδους.

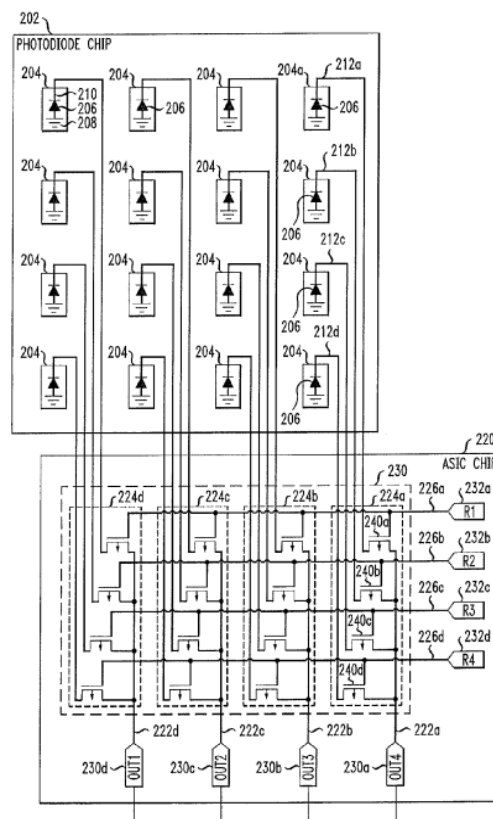
## Χρήση πολυπλεκτών για ανίχνευση και επεξεργασία του φωτός

Για να επιτευχθεί η διαδικασία της ανάγνωσης, που αναλύθηκε παραπάνω, οι πολυπλέκτες αποδεικνύονται ιδιαίτερα χρήσιμοι. Ο πολυπλέκτης λειτουργεί ως ένας διακόπτης που επιτρέπει την επιλογή συγκεκριμένων φωτοδίοδων για ανάγνωση σε διαδοχική βάση. Κατά τη λειτουργία του, ο πολυπλέκτης συνδέει κάθε φωτοδίοδο με μια ενιαία γραμμή ανάγνωσης, μειώνοντας έτσι τον αριθμό των απαιτούμενων εξόδων. Κατά αυτόν τον τρόπο, μπορεί να γίνει ανάγνωση και απεικόνιση αποτελεσμάτων μόνο για επιλεγμένες φωτοδιόδους, παρέχοντας μεγαλύτερη ευελιξία στη διαδικασία της ανίχνευσης φωτός και ανάλυσης των δεδομένων. [68]

Η χρήση πολυπλέκτη μειώνει τον αριθμό των απαιτούμενων προενισχυτών, απλοποιώντας το κύκλωμα επεξεργασίας, που σχετίζεται με τη διάταξη της συστοιχίας φωτοδίοδων. Ωστόσο, από την άλλη πλευρά μπορεί να αυξήσει την πολυπλοκότητα του συστήματος, διότι αυτό μπορεί να απαιτήσει επιπλέον προσοχή και μελέτη κατά τη διάρκεια του σχεδιασμού και της κατασκευής του. [68]

Η προσθήκη ενός πολυπλέκτη στο κύκλωμα της συσκευής «Photodiode Array» απαιτεί περισσότερα στοιχεία στο σύστημα. Αυτό αυξάνει την πολυπλοκότητα της κατασκευής και της διαμόρφωσης του κυκλώματος. Αυξάνεται η ανάγκη για προσθήκη επιπλέον ηλεκτρονικών στοιχείων, συνδέσεων και ενδεχομένως πολύπλοκων συστημάτων ελέγχου [68]. Αυτό μπορεί να κάνει τόσο τον σχεδιασμό όσο και την κατασκευή της συσκευής πιο δύσκολα και απαιτητικά σε χρόνο και πόρους.

Επιπλέον, λόγω της κοντινής απόστασης μεταξύ των διακοπών του πολυπλέκτη και των φωτοδίοδων, το φως που προέρχεται από τις φωτοδιόδους μπορεί να φτάσει στους διακόπτες και να επηρεάσει την ορθή λειτουργία τους. [68]



Εικόνα 67 Συστοιχία Φωτοδίοδων με Πολυπλέκτη [68]

Στην συνέχεια οι έξοδοι του πολυπλέκτη συνδέονται με έναν ψηφιακό μετατροπέας αναλογικού σήματος (Analog to Digital Converter, ADC).

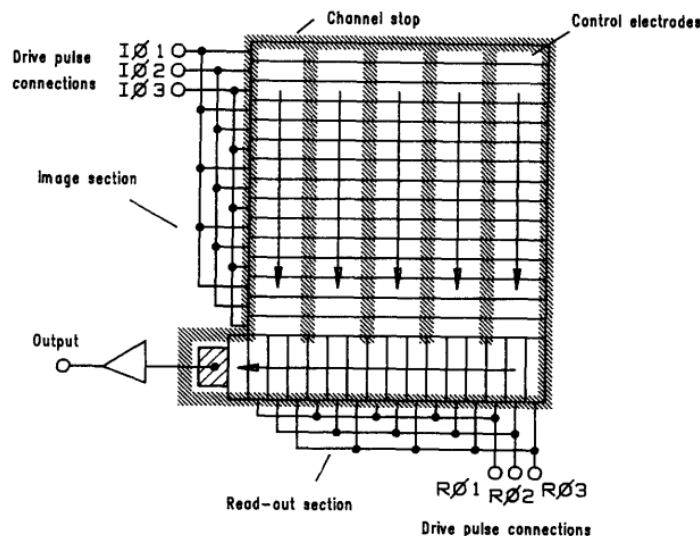
### 3.5.6 CCD & CMOS Αισθητήρες

#### Βασική Αρχή Λειτουργίας Αισθητήρων CCD & CMOS

Οι αισθητήρες CCD (Charge-Coupled Device) και CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) αποτελούν δύο εξαιρετικά σημαντικές και ευέλικτες τεχνολογίες που εφαρμόζονται με επιτυχία στον τομέα της φασματοφωτομετρίας. Με την αυξανόμενη ανάγκη για ακρίβεια, ταχύτητα και αξιοπιστία στην ανάλυση φασμάτων φωτός, αυτοί οι αισθητήρες έχουν επιδειχθεί ως αξιόπιστες επιλογές για τις φασματοφωτομετρικές εφαρμογές.

#### CCD - Δομή και Αρχή Λειτουργίας

Οι συσκευές σύζευξης φορτίου CCD (Charge-Coupled Devices) είναι αισθητήρες ημιαγωγών μετάλλου – οξειδίου που μετατρέπουν τα εισερχόμενα φωτόνια σε φορτισμένα πακέτα σε ένα πλέγμα πυριτίου (silicon), το οποίο είναι χωρισμένο σε πολλές μικρές μονάδες φόρτισης ή pixel. [65] [67] Οι φωτοδιόδοι του CCD συνδέονται μεταξύ τους και μεταφέρουν το φορτίο από τη μια φωτοδίοδο στην άλλη, σχηματίζοντας έναν πίνακα φορτισμένων κυττάρων. Τα φορτισμένα πακέτα που μεταφέρονται μέσω του πλέγματος CCD, αναγνωρίζονται ηλεκτρονικά και η ανάγνωση αυτών παράγει το ηλεκτρονικό σήμα που αντιπροσωπεύει την εικόνα ή το σήμα που ανιχνεύτηκε. [69]



Εικόνα 68 Διάγραμμα Συσκευής Σύζευξης Φωτοδιόδου CCD [69]

*Η λειτουργία του CCD από την είσοδο προς την έξοδο του μπορεί να χωριστεί σε τρεις κύριες φάσεις:*

#### 1. Παραγωγή σήματος από την εισερχόμενη ακτινοβολία: [69]

Όταν ο CCD εκτίθεται στο φως, οι φωτοαισθητήρες του αντιδρούν και δημιουργούν ηλεκτρικά φορτία. Κάθε φωτοαισθητήρας, αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη περιοχή της εικόνας και όλοι μαζί σχηματίζουν έναν πίνακα από pixel. Τα ηλεκτρικά φορτία που δημιουργούνται παραμένουν προσωρινά αποθηκευμένα στα pixel, μέχρι να μεταφερθούν προς στην έξοδο για ανάγνωση και επεξεργασία σήματος. [69] [59]

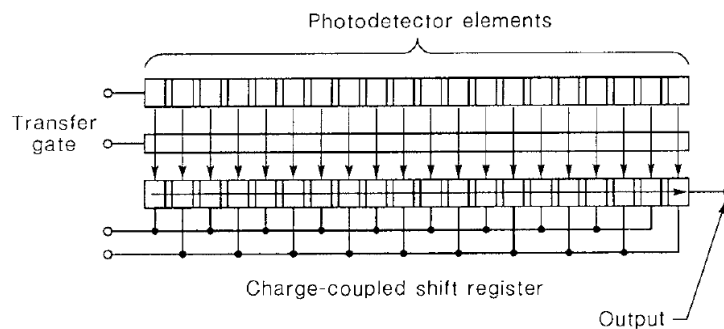
## 2. Μεταφορά του σήματος προς την έξοδο: [69]

Μέσω των ηλεκτροδίων, που περιλαμβάνουν τις οριζόντιες και κατακόρυφες πύλες (gates) μεταφέρονται τα ηλεκτρικά φορτία από την εικονική περιοχή στον τομέα ανάγνωσης. Οι πύλες ελέγχονται από κατάλληλες χρονοθυρίδες, που επιτρέπουν την προγραμματισμένη μεταφορά των φορτίων μέσα στο CCD. Αυτή η μεταφορά των φορτίων στον τομέα ανάγνωσης γίνεται σειριακά, μια γραμμή φορτίων κάθε φορά, και τα φορτία αυτά αναγνωρίζονται ηλεκτρονικά. [59] [69]

## 3. Ανίχνευση του φορτίου στην έξοδο: [69]

Στην τρίτη φάση της λειτουργίας του CCD αισθητήρα, τα φορτία που παράγονται από την εισερχόμενη ακτινοβολία μεταφέρονται προς την έξοδο για να αναγνωριστούν και να μετατραπούν σε ηλεκτρονικό σήμα. Αυτή η μεταφορά γίνεται σειριακά και οριζόντια σε μια ξεχωριστή περιοχή που ονομάζεται "Output Register". Η περιοχή αυτή αποτελεί μία ξεχωριστή σειρά, κάθετη στην υπόλοιπη ενεργό περιοχή του CCD. [69] [59]

Αυτός ο ξεχωριστός χώρος λειτουργεί σειριακά, σε αντίθεση με τις υπόλοιπες περιοχές του CCD που λειτουργούν παράλληλα. Για αυτόν τον λόγο, τον ονομάζουμε "σειριακό καταχωρητή". Όταν τα φορτία φτάνουν στον Output Register, ο ενισχυτής εξόδου αναλαμβάνει να τα μετατρέψει σε ένα ηλεκτρονικό σήμα, το οποίο στη συνέχεια μπορεί να αποθηκευτεί ή να μεταδοθεί για περαιτέρω επεξεργασία ή εμφάνιση της ανιχνευμένης εικόνας. [69] [59]

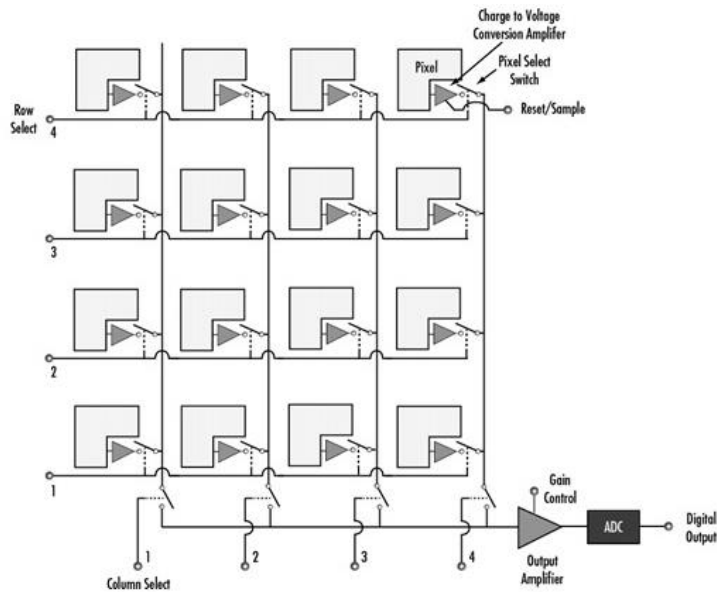


Εικόνα 69 Διάταξη αισθητήρα CCD [59]

## CMOS – Δομή και Αρχή Λειτουργίας

Η λειτουργία των CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) αισθητήρων, παρόμοια με αυτήν των CCD, ακολουθεί μια διαδικασία βηματικής μετατροπής του οπτικού σήματος σε ηλεκτρικό. Παρόλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές που τον ξεχωρίζουν.

Ο αισθητήρας CMOS όπως και ο CCD, αποτελείται από ένα πλήθος μικρών φωτοδιόδων ή φωτοευαίσθητων κυψελίδων, τα pixels. Κάθε pixel αντιστοιχεί σε μια μικρή περιοχή της εικόνας και παράγει ηλεκτρόνια όταν εκτίθεται στο φως. Η ποσότητα του φωτός που απορροφάται από κάθε pixel επηρεάζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που απελευθερώνονται, καθώς και την ένταση του σήματος που παράγεται. [70]



Εικόνα 70 Διάγραμμα Αισθητήρα CMOS

Όταν το φως πέφτει στην επιφάνεια του αισθητήρα CMOS, τα φωτόνια προκαλούν την έκλυση ηλεκτρονίων από τη φωτοδίοδο. Η ποσότητα των ηλεκτρονίων που παράγονται εξαρτάται από την ένταση του φωτός που πέφτει στην περιοχή του pixel. [71] [70]

Ενώ στους CCD αισθητήρες το φορτίο μεταφέρεται σειριακά μέσω δομών shift-register προς την έξοδο, στους CMOS αισθητήρες το σήμα αναγνωρίζεται και μετατρέπεται απευθείας από την ίδια τη φωτοδίοδο και τον τρανζίστορ φόρτισης σε αναλογική τάση, επιτρέποντας πιο γρήγορη και αποδοτική επεξεργασία του σήματος. [70]

Κάθε pixel σε έναν αισθητήρα CMOS διαθέτει το δικό του τρανζίστορ φόρτισης, που λειτουργεί ως καταχωρητής (δηλαδή σαν μια μικρή αποθήκη ηλεκτρονίων). Αυτός ο καταχωρητής αποθηκεύει το φορτίο των ηλεκτρονίων που δημιουργήθηκε από το προσπίπτον φως. Στη συνέχεια, αυτό το φορτίο μετατρέπεται αμέσως σε αναλογικό ηλεκτρικό σήμα, όπως τάση ή ρεύμα, μέσω της χρήσης πυκνωτών. [71] [70]

Μετά την καταγραφή του ηλεκτρικού σήματος από κάθε pixel, το σήμα ενισχύεται και μετατρέπεται σε ψηφιακή μορφή μέσω ενός κατάλληλου μετατροπέα. Οι ψηφιακές τιμές των pixel σχηματίζουν την τελική εικόνα που αποθηκεύεται και επεξεργάζεται από τη συσκευή ή τον υπολογιστή. [71] [70]

### Τύποι Αισθητήρων CCD & Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Οι αισθητήρες CCD (Charge-Coupled Devices) αποτελούν ουσιαστικό κομμάτι της φασματοφωτομετρίας UV-VIS, επιτρέποντας την ανίχνευση και την ανάλυση του φωτός σε διάφορες περιοχές μήκους κύματος. Οι κατηγορίες που χαρακτηρίζουν τον τρόπο λειτουργίας των αισθητήρων CCDs είναι: α) Αισθητήρες Εμπρόσθιου Φωτισμού (Front-Illuminated, FI CCDs), β) Αισθητήρες Οπίσθιου Φωτισμού (Back-Illuminated, BI CCDs) και γ) Αισθητήρες Οπίσθιας Αραίωσης (Back-Thinned BI CCDs).

### A) Αισθητήρες Εμπρόσθιου Φωτισμού, FI CCDs)

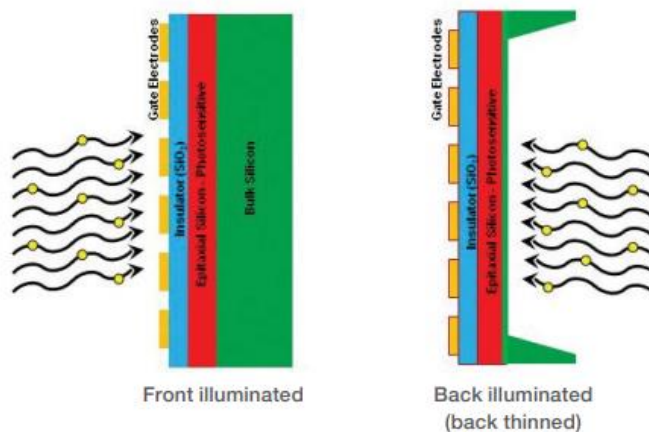
Οι αισθητήρες Front-Illuminated CCDs αποτελούν μία από τις βασικές κατηγορίες αισθητήρων CCD. Σε αυτούς τους αισθητήρες, η ευαίσθητη περιοχή βρίσκεται στο μπροστινό μέρος του αισθητήρα. Η ευαίσθητη περιοχή περιλαμβάνει την δομή πύλης (gate structure), η οποία απαρτίζεται από μια λεπτή στρώση από φωσφοπυριτικό γυαλί Boron (Boron Phosphosilicate Glass, BPSG), ηλεκτρόδια από πολυπυρίτιο (poly-silicon electrodes) και μια διηλεκτρική στρώση [72], που ονομάζεται gate oxide film. Η συγκεκριμένη κατηγορία αισθητήρων δεν είναι τόσο ευαίσθητη όσο οι αισθητήρες Back-Illuminated, καθώς το φως που εισέρχεται από την μπροστινή επιφάνεια αντανακλάται και απορροφάται από τα στοιχεία που τη συνθέτουν. [73] Η κβαντική τους απόδοση συνήθως περιορίζεται στο 50% με 60%. [74]

### B) Αισθητήρες Οπίσθιου Φωτισμού (Back-Illuminated CCDs, BI CCDs)

Σε αυτούς τους αισθητήρες, το φως εισέρχεται από την οπίσθια πλευρά του αισθητήρα, δηλαδή από την πλευρά του αισθητήρα που δεν περιέχει τα ηλεκτρόδια πύλης. Αυτή η δομή επιτρέπει στο φως να διαπερνά απευθείας το πυρήνα του CCD χωρίς να αντιμετωπίσει εμπόδια, βελτιώνοντας την ευαισθησία σε χαμηλότερα μήκη κύματος όπως το UV. Οι BI-CCDs είναι ιδιαίτερα χρήσιμοι για την φασματοφωτομετρία σε υπεριώδη και ορατά φάσματα. [74]

### Γ) Αισθητήρες Οπίσθιας Αραίωσης, Back-Thinned CCDs, BT)

Οι αισθητήρες Back-Thinned CCDs είναι η τρίτη βασική κατηγορία των αισθητήρων CCD και βασίζονται στην ίδια φιλοσοφία με τους αισθητήρες οπίσθιου φωτισμού. Στους συμβατικούς αισθητήρες CCD, η ευαίσθητη περιοχή περιλαμβάνει τη δομή της πύλης, η οποία χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της μεταφοράς των φορτίων κατά μήκος των διαφόρων σταδίων του CCD. Ωστόσο, η ευαίσθητη περιοχή των Back-Thinned CCDs δεν περιλαμβάνει κανένα από τα στοιχεία που συνθέτουν τη δομή της πύλης (gate structure) [73], με αποτέλεσμα το φως να διαπερνά λιγότερα επίπεδα υλικού πριν φτάσει στις φωτοδιόδους, αυξάνοντας την ευαισθησία και την απόδοση. [73] Αυτοί οι αισθητήρες είναι ιδανικοί για τη φασματοφωτομετρία UV-VIS όπου απαιτείται υψηλή ευαισθησία.

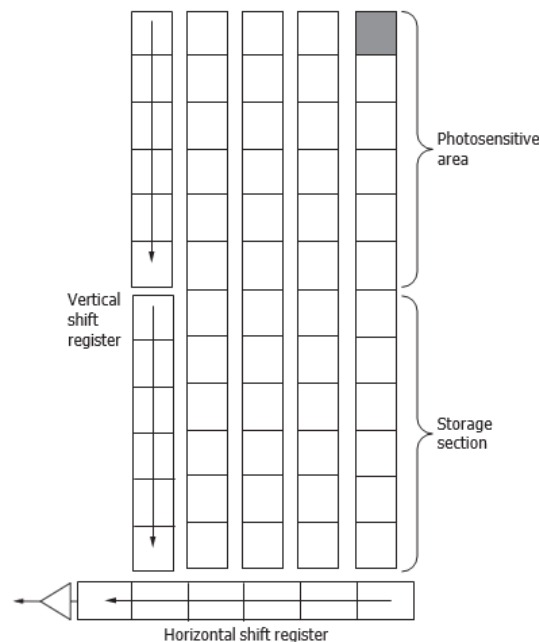


Εικόνα 71 Αισθητήρες Οπίσθιου VS Εμπρόσθιου Φωτισμού

Με βάση την αρχιτεκτονική των αισθητήρων CCDs, δύο βασικές κατηγορίες, αποτελούν: α) Frame Transfer CCD (FT - CCD) και β) Interline Transfer CCD (IT - CCD).

**A) Frame Transfer CCD (FT-CCD):** Σε αυτούς τους αισθητήρες, η εικόνα καταγράφεται στην φωτοευαίσθητη περιοχή του αισθητήρα, και στη συνέχεια μεταφέρεται σε μια περιοχή αποθήκευσης

προτού διαβαστεί. Η φωτοευαίσθητη περιοχή μαζί με την περιοχή προσωρινής αποθήκευσης αποτελούνται από δύο κάθετους καταχωρητές μετατόπισης (Vertical Shift Registers), ενώ το τμήμα ανάγνωσης από έναν οριζόντιο ή αλλιώς σειριακό καταχωρητή (Horizontal Shift Register). [73]

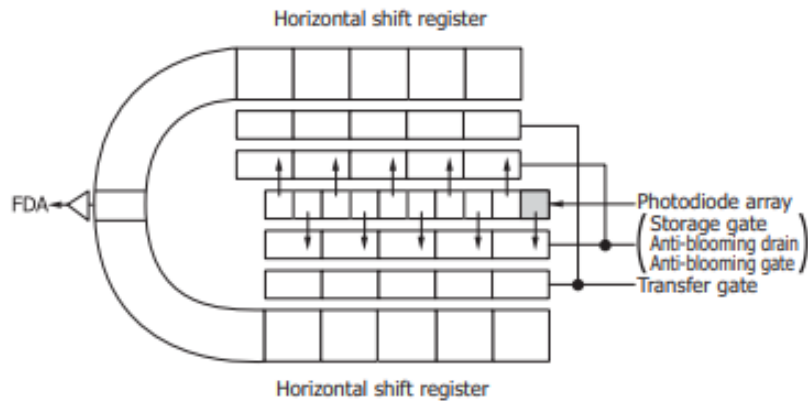


Εικόνα 72 Εσωτερικό Διάγραμμα FT – Type CCDs [73]

**B) Interline Transfer CCD (IT-CCD):** Οι αισθητήρες Interline Transfer CCD (IT-CCD) είναι εξελιγμένα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται στη φασματοφωτομετρία. Στον τύπο αυτό, το φορτίο που παράγεται από το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο σε μια φωτοδίοδο μαζεύεται και αποθηκεύεται σε μια γειτονική "πύλη". Έπειτα, το φορτίο μεταφέρεται μέσω μιας πύλης μεταφοράς στον καταχωρητή οριζόντιας μετατόπισης (Horizontal Shift Register). Αυτή η διαδικασία μεταφοράς επιτρέπει την καταγραφή των διαφορετικών ποσοτήτων φωτεινότητας που έχουν μετατραπεί σε φορτία από τη φωτοδίοδο. [73]

Σε αντίθεση με την προηγούμενη κατηγορία, όπου όλα τα φορτία από τα pixel μεταφέρονται ταυτόχρονα, στους αισθητήρες IT-CCD, τα φορτία από τα περιττά pixel μεταφέρονται σε μια κατεύθυνση (πάνω) και τα φορτία από τα ζυγά pixel μεταφέρονται σε μια άλλη κατεύθυνση (κάτω). Αυτή η ξεχωριστή μεταφορά των φορτίων σήματος επιτρέπει την επεξεργασία των δεδομένων από διαφορετικά pixel με τρόπο που βοηθάει στην αποφυγή της "blooming" (υπερχείλιση των φορτίων από ένα pixel σε γειτονικά pixel). Τα φορτία σήματος από τα περιττά και τα ζυγά pixel στους αισθητήρες Interline Transfer CCD (IT-CCD) ανιχνεύονται εναλλάξ από έναν μόνο ενισχυτή διάχυσης (Floating Diffusion Amplifier, FDA). [73]

Οι IT-CCD αισθητήρες βοηθούν στην ακριβή μέτρηση της φωτεινότητας σε διάφορες πηγές φωτός, καθιστώντας τους χρήσιμους για εφαρμογές φασματοφωτομετρίας.



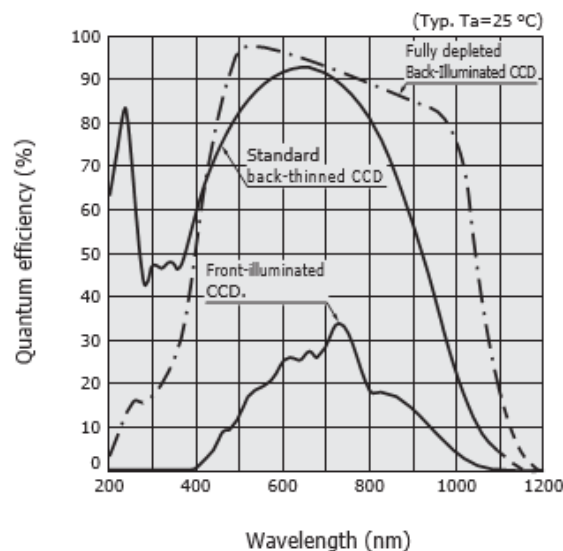
Εικόνα 73 Εσωτερικό Διάγραμμα IT - Type CCDs [73]

### Φασματική Απόκριση CCDs

Το παρακάτω διάγραμμα απεικονίζει την κβαντική απόδοση των αισθητήρων εμπρόσθιου φωτισμού, οπίσθιου φωτισμού και οπίσθιας αραίωσης.

Όπως παρατηρείται το μέγιστο ποσοστό απόδοσης των Front-Illuminated αισθητήρων διακρίνεται κοντά στα 730 nm, δηλαδή στην ορατή (VIS) προς κοντινή υπέρυθρη (Near Infrared, NIR) περιοχή του φάσματος και δεν ξεπερνάει σε ποσοστό το 35%. Επίσης, δεν καλύπτει την υπεριώδη (UV) περιοχή, που είναι απαραίτητη για ένα UV-VIS φασματοφωτόμετρο. [73]

Οι αισθητήρες οπίσθιου φωτισμού και οπίσθιας αραίωσης καλύπτουν ένα πολύ μεγαλύτερο εύρος του φάσματος, συμπεριλαμβανομένων των περιοχών υπεριώδους UV και ορατής VIS ακτινοβολίας. Η μέγιστη κβαντική απόδοση των Back-Illuminated παρατηρείται κοντά στα 500nm και προσεγγίζει σε ποσοστό το 100%. Οι αισθητήρες οπίσθιας αραίωσης (Back-Thinned) έχουν μέγιστη κβαντική απόδοσης κοντά στα 650 nm και ξεπερνάει σε ποσοστό το 90%. Επίσης, στην υπεριώδη περιοχή 200nm ~ 300 nm έχουν καλύτερη απόδοση σε σχέση με τους Back-Illuminated CCDs. [73]



Εικόνα 74 Διάγραμμα QE (%) Back-Illuminated, Front-Illuminated & Standard Back-Thinned CCDs [73]

Η επιλογή του κατάλληλου τύπου αισθητήρα CCD εξαρτάται από τις απαιτήσεις της εφαρμογής φασματοφωτομετρίας UV-VIS, όπως το εύρος μήκους κύματος, η ευαισθησία και ο φωτισμός, προσφέροντας ποικίλες επιλογές για ακριβή και αξιόπιστη ανάλυση φωτομετρικών δεδομένων.

### **Τύποι Αισθητήρων CMOS & Φασματοφωτομετρία UV-VIS**

*Οι CMOS αισθητήρες χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες:*

**A) Αισθητήρες Εικόνας «Περιοχής» (Area Image Sensors, AIS):** με εικονοστοιχεία που είναι τοποθετημένα σε δύο διαστάσεις. [70]

**B) Αισθητήρες Εικόνας Γραμμικού Τύπου (Linear Image Sensors, LIS):** με εικονοστοιχεία που είναι τοποθετημένα σε μία διάσταση. [70]

Οι αισθητήρες εικόνας περιοχής (Area Image CMOS Sensors) συχνά σχεδιάζονται για να καλύπτουν εφαρμογές που απαιτούν την καταγραφή πλήρων εικόνων, όπως οι κάμερες και οι φωτογραφικές μηχανές. Αυτό σημαίνει ότι οι αισθητήρες αυτοί είναι βελτιστοποιημένοι για να παράγουν εικόνες με υψηλή ανάλυση και λεπτομέρεια, αλλά μπορεί να περιορίζεται το εύρος των μηκών κύματος που μπορούν να ανιχνεύσουν αποτελεσματικά. [70]

Στην φασματοσκοπία, είναι συχνό να χρειάζεται να ανιχνεύσουμε φωτόνια σε ένα μεγαλύτερο εύρος μηκών κύματος (όπως η υπέρυθη ή υπεριώδης περιοχή), για να εξάγουμε κατάλληλα αποτελέσματα για τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων μέσω των οποίων διέρχεται το φως. Οι CMOS αισθητήρες AIS με δισδιάστατη διάταξη είναι σχεδιασμένοι κυρίως για την καταγραφή εικόνων σε οπτικό φάσμα, που καλύπτει το ορατό εύρος της φωτεινότητας, γεγονός που τους καθιστά λιγότερο κατάλληλους για εφαρμογές φασματοφωτομετρίας. [70]

Οι CMOS αισθητήρες εικόνας γραμμικού τύπου (Linear CMOS Image Sensors) είναι σχεδιασμένοι για τη μέτρηση του φωτισμού κατά μήκος μιας γραμμικής διάταξης εικονοστοιχείων. Αυτό είναι ιδανικό για εφαρμογές φασματοφωτομετρίας, όπου απαιτείται η ακριβής μέτρηση της φωτεινότητας ή της έντασης του φωτός σε διαφορετικά μήκη κύματος. Οι αισθητήρες αυτοί επιτρέπουν την παρακολούθηση των αλλαγών στο φάσμα του φωτισμού σε συγκεκριμένες περιοχές, δίνοντας τη δυνατότητα ανίχνευσης ουσιών με βάση την φασματική τους ταυτότητα. [70]

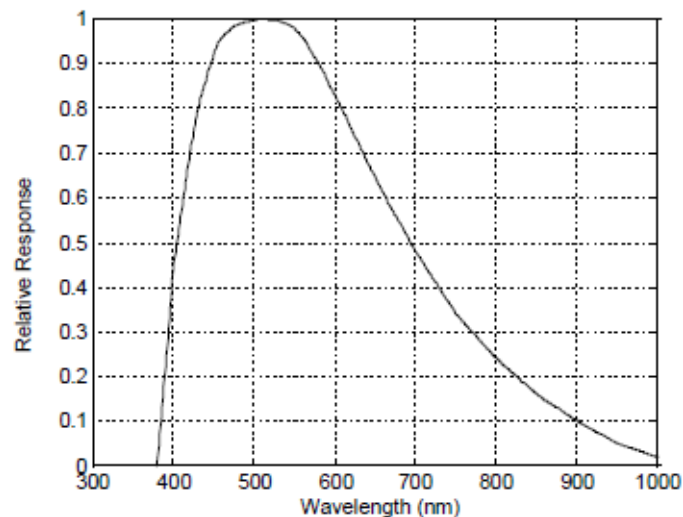
*Οι Linear CMOS Image Sensors χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:*

**A) Passive Pixel Sensors (PPS)** - Οι αισθητήρες PPS χρησιμοποιούν έναν κοινό ενισχυτή για όλα τα εικονοστοιχεία. Σε συνδυασμό με έναν πυκνωτή υψηλής χωρητικότητας παρέχει μεγάλη χωρητικότητα, γραμμικό σήμα εξόδου και υψηλή απόδοση. Είναι κατάλληλοι για εφαρμογές που απαιτούν χαμηλή κατανάλωση ενέργειας και μεγάλη ακρίβεια στη μέτρηση του φωτός. [70]

**B) Active Pixel Sensors (APS)** - Οι αισθητήρες APS έχουν έναν ενισχυτή σε κάθε εικονοστοιχείο (pixel), ο οποίος ενισχύει και μεταφέρει το σήμα. Η σύντομη καλωδίωση μεταξύ της διόδου και του ενισχυτή μειώνει την παρασιτική χωρητικότητα, ευνοώντας τη χρήση του σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ταχύτητα ανάγνωσης και χαμηλό θόρυβο. [70]

Και οι δύο κατηγορίες αισθητήρων CMOS γραμμικού τύπου έχουν την πλεονεκτική ικανότητα να μετρούν το φάσμα του φωτισμού με υψηλή ανάλυση και ακρίβεια, κάνοντας τους ιδανικούς για εφαρμογές που απαιτούν ακριβή μέτρηση του φωτισμού σε διάφορα μήκη κύματος, όπως η φασματοφωτομετρία. [70]

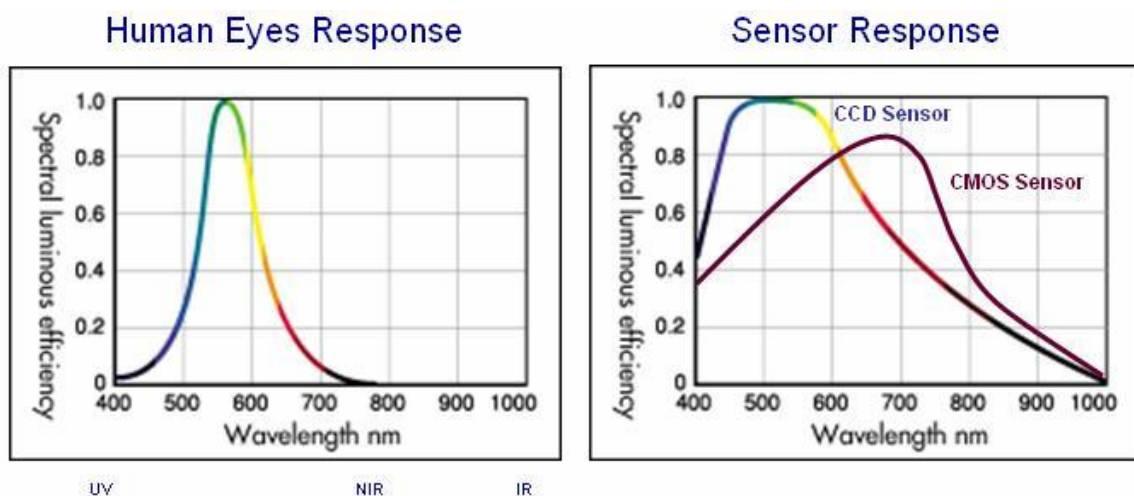
Στην παρακάτω Εικόνα 75 παρατηρούμε το διάγραμμα φασματικής απόκρισης ενός Front-illuminated CCD. Το διάγραμμα φασματικής απόκρισης (Spectral Response Diagram) απεικονίζει την απόκριση ενός αισθητήρα σε διάφορα μήκη κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Ο άξονας x αντιπροσωπεύει τα διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος στο οποίο αποκρίνεται ένας CCD, ενώ ο άξονας y το ποσοστό της απόκρισης του αισθητήρα, ανάλογα με το μήκος κύματος που προσπίπτει στην επιφάνειά του.



Εικόνα 75 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης [75]

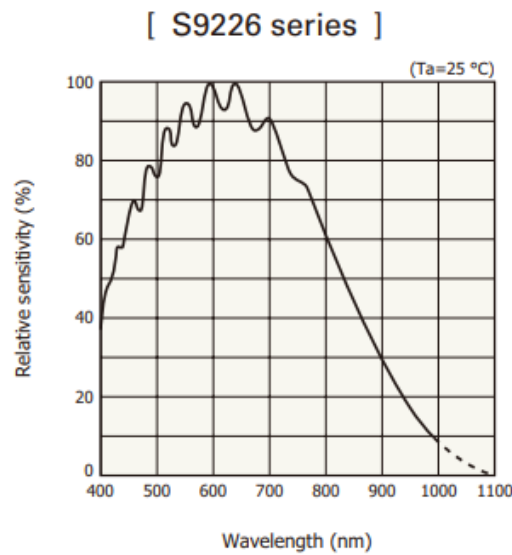
Στην παρακάτω Εικόνα 76 απεικονίζεται η φασματική απόκριση των δύο αισθητήρων CCD και CMOS. Στο διάγραμμα αυτό, φαίνεται το πώς αλλάζει η ευαισθησία των αισθητήρων CCD και CMOS σε διαφορετικά μήκη κύματος του φωτός.

Η καμπύλη της φασματικής απόκρισης έχει διαφορετικό σχήμα για τους δύο αισθητήρες. Οι CCD παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στο ορατό φάσμα, με μέγιστη ευαισθησία κοντά στα 500nm, ενώ οι CMOS στο Near IR κομμάτι του φάσματος, με μέγιστη ευαισθησία κοντά στα 700nm.

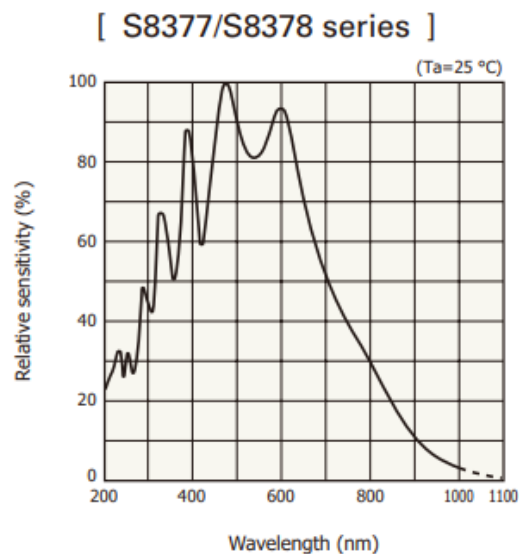


Εικόνα 76 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης CCD & CMOS

Ωστόσο, παρακάτω παρατίθενται μερικά ακόμα διαγράμματα φασματικής απόκρισης διαφορετικών CMOS αισθητήρων, που αποτελούν κατάλληλη επιλογή στον τομέα της φασματοφωτομετρίας.



Εικόνα 77 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης CMOS αισθητήρα S9226



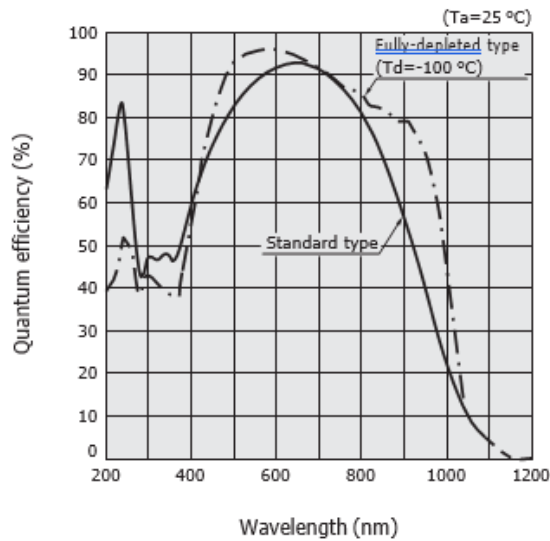
Εικόνα 78 Διάγραμμα Φασματικής Απόκρισης CMOS αισθητήρα S8377/S8378

### Ευαισθησία CCD & CMOS - Οι Κύριοι Παράγοντες

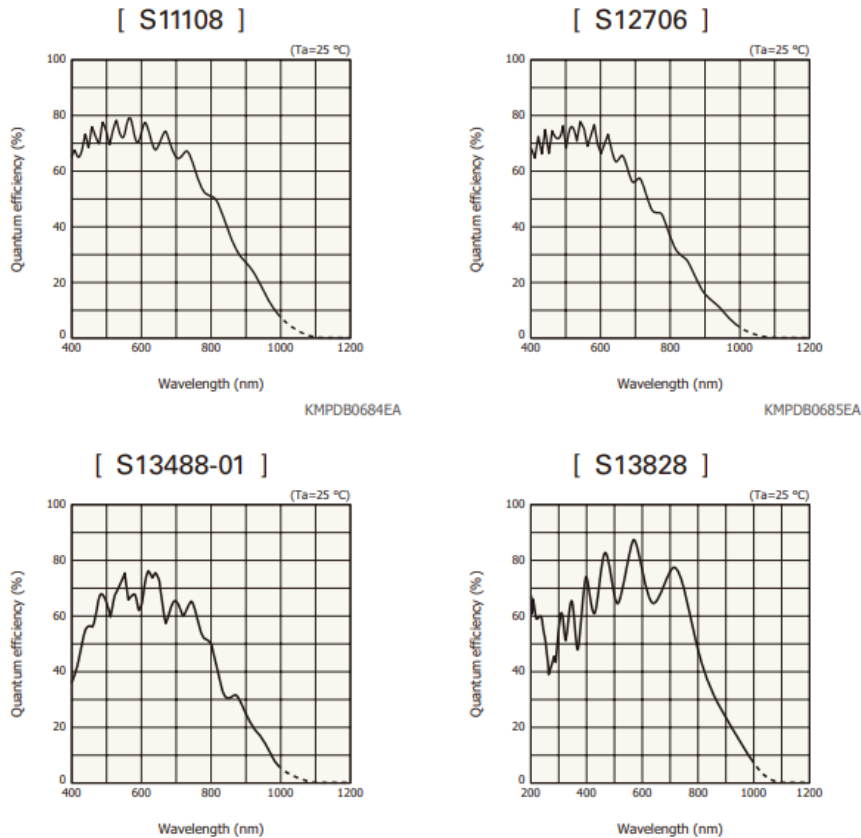
*Η ευαισθησία των αισθητήρων CCD και CMOS βασίζεται σε τρεις κύριους παράγοντες:*

**Υλικό του αισθητήρα:** Το υλικό που χρησιμοποιείται για την κατασκευή των CCD & CMOS παίζει κρίσιμο ρόλο στην ευαισθησία του. Συνήθως χρησιμοποιείται πυρίτιο (silicon) λόγω της καλής απόδοσής του στην μετατροπή του φωτός σε φορτίο. [69]

**Συντελεστής κβαντικής απόδοσης (Quantum Efficiency - QE):** Ο συντελεστής κβαντικής απόδοσης αναφέρεται στην ποσότητα παραγωγής ηλεκτρονίων κατά τη πρόσπτωση φωτονίων στην επιφάνειά του CCD ή CMOS. [76] Αυτό αντιπροσωπεύει την αποτελεσματικότητα του φωτοευαίσθητου στοιχείου να μετατρέπει το εισερχόμενο φως σε σήμα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής κβαντικής απόδοσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ευαισθησία των αισθητήρων.



Εικόνα 79 Κβαντική Απόδοση Standard Type CCD [73]



Εικόνα 80 Κβαντική Απόδοση διαφόρων αισθητήρων CMOS υψηλής ευαισθησίας [77]

**Θερμικός θόρυβος (θόρυβος υποβάθρου):** Ο θερμικός θόρυβος είναι αποτέλεσμα της κίνησης των ηλεκτρονίων στο υλικό των CCD και CMOS (προκαλείται από θερμικά παραγόμενα ελεύθερα ηλεκτρόνια), λόγω της θερμότητας. Όσο χαμηλότερος είναι ο θερμικός θόρυβος, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια και η ευαισθησία των αισθητήρων κατά την καταγραφή των φωτονίων. [78]

## Σύγκριση CCD & CMOS Αισθητήρων

### Πλεονεκτήματα CCD Αισθητήρων

Οι φωτοανιχνευτές CCD (Charge-Coupled Devices) αποτελούν μια ισχυρή τεχνολογία στον τομέα της φασματοφωτομετρίας, παρουσιάζοντας σημαντικά πλεονεκτήματα για τις εφαρμογές που απαιτούν ακρίβεια και ευαισθησία στην ανίχνευση του φωτός.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των φωτοανιχνευτών CCD είναι η υψηλή τους ευαισθησία, ή αλλιώς, η κβαντική τους απόδοση, [71] το δυναμικό τους εύρος και η γραμμικότητα. [79] Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες ενότητες η κβαντική απόδοση αντιπροσωπεύει το ποσοστό των φωτονίων που ανιχνεύονται από τον φωτοαισθητήρα σε σχέση με αυτά που έπεσαν πάνω του. Η κβαντική απόδοση εξαρτάται από τον τύπο του φωτοαισθητήρα και τις συνθήκες λειτουργίας του. Οι φωτοαισθητήρες CCD, που σχεδιάζονται για υψηλή απόδοση μπορούν να φτάσουν και πάνω από 90% απόδοση. Αυτό επιτρέπει την αποτελεσματική ανίχνευση και καταγραφή του φωτός, ιδίως σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού.

Επιπλέον, οι φωτοαισθητήρες CCD είναι ευαίσθητοι σε μια ευρεία περιοχή μηκών κύματος, και μπορούν να ανιχνεύσουν ακόμη και μικρές ποσότητες φωτός που πέφτουν πάνω τους. [69] Είναι εξαιρετικά ευαίσθητοι στο κόκκινο φως, καταγράφοντας αποτελεσματικά το φάσμα σε αυτή την περιοχή, ενώ η απόκρισή τους στο μπλε και υπεριώδες φως είναι πιο περιορισμένη. [79]

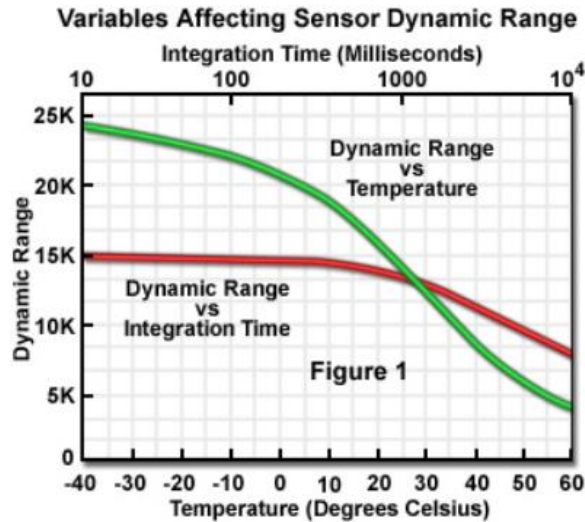
Ένα ακόμα σημαντικό πλεονέκτημα των φωτοαισθητήρων CCD είναι η εξαιρετικά μεγάλη δυναμική περιοχή τους. Αυτή είναι η ικανότητά τους να ανιχνεύουν ταυτόχρονα φωτεινά και ασθενή σήματα με ακρίβεια, με αποτέλεσμα να μπορούν να παρέχουν ακριβείς μετρήσεις και αναλύσεις φασμάτων. [79]

$$\text{Δυναμικό Εύρος (dB)} = 20 * \log_{10} (N_{sat} / N_{noise}) \quad 3.2$$

Η εξίσωση που δίνεται χρησιμοποιεί τη λογαριθμική κλίμακα (dB) για να εκφράσει το δυναμικό εύρος του αισθητήρα. Η λογαριθμική κλίμακα χρησιμοποιείται για να μετατρέψει μια σχετικά μεγάλη αναλογία σε έναν αριθμό που είναι πιο εύκολο να κατανοηθεί.

Η δυναμική περιοχή εκφράζεται ως αναλογία του μέγιστου επιτυχημένου σήματος  $N_{sat}$  (δηλαδή τη μέγιστη ένταση φωτός που μπορεί να ανιχνεύσει ο αισθητήρας χωρίς να καταστραφεί) προς τον συνολικό θόρυβο  $N_{noise}$ . Όταν αυτή η αναλογία μετρηθεί σε λογαριθμική κλίμακα, το αποτέλεσμα είναι ένας αριθμός σε dB (decibels). Τα dB είναι μια μονάδα μέτρησης που χρησιμοποιείται για να εκφράσει την αναλογία μεταξύ δύο ποσοτήτων, όπως στην περίπτωση του δυναμικού εύρους.

Στην πράξη, ο αριθμός που προκύπτει από τη λογαριθμική κλίμακα (σε dB) μας δίνει μια πιο κατανοητή εικόνα για το εύρος των εντάσεων που μπορεί να ανιχνεύσει ο αισθητήρας. Όσο μεγαλύτερο είναι το δυναμικό εύρος σε dB, τόσο πιο μεγάλη είναι η αναλογία του μέγιστου επιτυχημένου σήματος προς τον συνολικό θόρυβο, και το αποτέλεσμα είναι ότι ο αισθητήρας μπορεί να ανιχνεύσει μεγαλύτερες διαφορές φωτεινότητας στην εικόνα.



Εικόνα 81 Δυναμικό Εύρος CCD [80]

Στο παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε το δυναμικό εύρος ενός αισθητήρα CCD σε συνάρτηση με διάφορες μεταβλητές, οι οποίες το επηρεάζουν. Ο άξονας y εκφράζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων που μπορεί να συλλέξει ο αισθητήρας σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Temperature) και με τον χρόνο ολοκλήρωσης (integration time).

#### A) Επίδραση της θερμοκρασίας

Το σκοτεινό ρεύμα (dark current) του CCD επηρεάζεται δραστικά από τη θερμοκρασία. Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, το σκοτεινό ρεύμα αυξάνεται και αυτό, με αποτέλεσμα τον περιορισμό του δυναμικού εύρους του αισθητήρα. Σε υψηλές θερμοκρασίες, το σκοτεινό ρεύμα κυριαρχεί και μειώνει την ικανότητα του αισθητήρα να ανιχνεύσει διαφορές φωτεινότητας. [80]

#### B) Επίδραση Χρόνου Ολοκλήρωσης

Ο χρόνος ολοκλήρωσης αναφέρεται στο χρονικό διάστημα κατά το οποίο το CCD αισθητήριο συλλέγει τα φωτόνια και τα μετατρέπει σε ηλεκτρόνια. Ωστόσο, αυτή η επίδραση εμφανίζεται μόνο για χρόνους που υπερβαίνουν τα 5 λεπτά. Δηλαδή, για σύντομους χρόνους ολοκλήρωσης, η επίδραση του σκοτεινού ρεύματος είναι αμελητέα και δεν επηρεάζει σημαντικά το δυναμικό εύρος του αισθητήρα. Για εφαρμογές όμως με μεγαλύτερους χρόνους ολοκλήρωσης, πρέπει να ληφθεί υπόψη αυτή η επίδραση για να διατηρηθεί η υψηλή ποιότητα εικόνας και το δυναμικό εύρος. [80]

Τέλος, η γραμμικότητα αφορά την ιδιότητα ενός αισθητήρα να ανταποκρίνεται γραμμικά στην εισερχόμενη ακτινοβολία. Η ένταση του σήματος που παράγεται από τον αισθητήρα είναι ανάλογη με τον αριθμό των φωτονίων που ανιχνεύονται και καταγράφονται. Εντός του δυναμικού εύρους των CCD, η απόκριση τους είναι πραγματικά γραμμική, που σημαίνει ότι η ένταση του σήματος εξαρτάται γραμμικά από τον αριθμό των φωτονίων που ανιχνεύονται. Αυτό επιτρέπει μια απλή βαθμονόμηση του αισθητήρα και την εύκολη μετατροπή των μετρήσεων σε φωτεινότητες. [79]

### Πλεονεκτήματα - CMOS Αισθητήρων

Ένα από τα βασικά πλεονεκτήματα των αισθητήρων CMOS είναι η χαμηλή τους τιμή, [71] [81] που τους καθιστά ευρέως προσβάσιμους και οικονομικούς για διάφορες εφαρμογές. Επιπλέον, οι

αισθητήρες αυτοί καταναλώνουν λιγότερη ενέργεια [50] [81] σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες, προσφέροντας εξοικονόμηση ενέργειας και αυξημένη διάρκεια ζωής μπαταριών. Επιπλέον, η τεχνολογία CMOS επιτρέπει υψηλές ταχύτητες ανάγνωσης [50] [81] και επεξεργασίας εικόνων, οδηγώντας σε γρήγορες χρόνους απόκρισης και εξαιρετική απόδοση σε περιβάλλοντα υψηλής κίνησης.

### **Μειονεκτήματα Αισθητήρων**

Η σύγκριση μεταξύ των τεχνολογιών CCD (Charge-Coupled Device) και CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) αισθητήρων εικόνας αναδεικνύει μια σειρά από μειονεκτήματα που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την επιλογή τους για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Κατανοώντας αυτά τα μειονεκτήματα, μπορεί να αξιολογηθεί καλύτερα ποια τεχνολογία είναι η πιο κατάλληλη για τις αντίστοιχες απαιτήσεις.

### **Μειονεκτήματα CCD**

**1. Υψηλή Κατανάλωση Ενέργειας:** [70] Οι CCD αισθητήρες απαιτούν συνήθως περισσότερη ισχύ για τη λήψη και επεξεργασία δεδομένων σε σύγκριση με τους CMOS, καθιστώντας τους λιγότερο αποδοτικούς σε ό,τι αφορά την κατανάλωση ενέργειας και τη διάρκεια ζωής της μπαταρίας, ιδίως σε φορητές συσκευές.

**2. Υψηλό Κόστος:** Οι αισθητήρες CCD είναι συνήθως πιο ακριβοί σε σχέση με άλλους αισθητήρες, όπως CMOS και PDA, λόγω της σύνθετης δομής τους και των εξωτερικών ηλεκτρονικών κυκλωμάτων [77] που απαιτούνται.

**3. Χαμηλότερη Ταχύτητα Επεξεργασίας:** Οι CCD αισθητήρες χρησιμοποιούν ένα ενιαίο ηλεκτρονικό κύκλωμα για όλα τα pixels, [73] ενώ οι CMOS διαθέτουν ανεξάρτητα κυκλώματα ενίσχυσης και μετατροπής σε κάθε pixel, με αποτέλεσμα η ταχύτητα επεξεργασίας των CCD να είναι περιορισμένη σε σχέση με αυτή των CMOS. [70]

### **Μειονεκτήματα CMOS**

**1. Περιορισμένο Δυναμικό Εύρος:** [81] Οι αισθητήρες CMOS τείνουν να έχουν πιο περιορισμένο δυναμικό εύρος σε σύγκριση με τους αισθητήρες CCD. Αυτό σημαίνει ότι μπορεί να δυσκολεύονται να καταγράψουν τόσο φωτεινές όσο και σκοτεινές περιοχές την ίδια στιγμή, με αποτέλεσμα την απώλεια λεπτομερειών. [77]

**2. Χαμηλότερη Ποιότητα Εικόνας:** Οι CMOS αισθητήρες μπορεί να παρουσιάζουν χαμηλότερη ποιότητα εικόνας σε σύγκριση με τους CCD, ειδικά σε συνθήκες χαμηλού φωτισμού, με αποτέλεσμα να περιορίζονται σε ορισμένες εφαρμογές που απαιτούν υψηλή ποιότητα στην εικόνα. [81]

**3. Πολύπλοκα Κυκλώματα Ανάγνωσης:** Οι αισθητήρες CMOS έχουν πιο σύνθετα κυκλώματα ανάγνωσης σε σύγκριση με τους αισθητήρες CCD, τα οποία μπορεί να εισάγουν επιπλέον ηλεκτρονικό θόρυβο [81] και να επηρεάσουν την ποιότητα της εικόνας, ιδίως σε περιπτώσεις υψηλής ανάλυσης και χαμηλού φωτισμού. [73] [70]

Συνοψίζοντας, η επιλογή ανάμεσα σε CCD και CMOS αισθητήρες εξαρτάται από τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής, όπως η ποιότητα εικόνας, η κατανάλωση ενέργειας και η απόδοση σε διάφορες συνθήκες φωτισμού.

# Κεφάλαιο 4ο: Μέθοδος Φασματοφωτομέτρου

## Βαθμονόμησης

## UV-VIS

### 4.1 Εισαγωγή

Η φασματοφωτομετρία UV-VIS αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο στην ανάλυση και τη χαρακτηριστική αναγνώριση χημικών ενώσεων. Μέσω της μέτρησης της απορρόφησης φωτός από δείγματα σε διαφορετικά μήκη κύματος, εξάγονται πολλές πληροφορίες σχετικά με τη δομή και τη σύνθεση των χημικών ενώσεων. Ωστόσο, η αξιοπιστία και η ακρίβεια των μετρήσεων εξαρτώνται σημαντικά από τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου.

Η βαθμονόμηση είναι η διαδικασία ρύθμισης του φασματοφωτομέτρου έτσι ώστε να παράγει αξιόπιστα αποτελέσματα. Ο σκοπός της βαθμονόμησης είναι να καθορίσει τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης του δείγματος, δημιουργώντας ένα μαθηματικό μοντέλο για τη μετατροπή των μετρήσεων σε ποσοτικά δεδομένα.

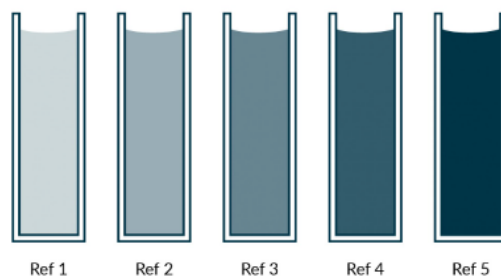
Η μέθοδος της καμπύλης βαθμονόμησης (Calibration Curve Method) αποτελεί μια βασική τεχνική στο χώρο της αναλυτικής χημείας, ιδίως στο πλαίσιο της φασματοφωτομετρίας UV-VIS. Αυτό το κεφάλαιο εμβαθύνει στις ιδιαιτερότητες της μεθόδου καμπύλης βαθμονόμησης όπως εφαρμόζεται στα φασματοφωτόμετρα UV-VIS, διερευνώντας τις αρχές, τα βήματα, τα πλεονεκτήματα, τους περιορισμούς και τις πρακτικές εφαρμογές της.

### 4.2 Αρχές της Μεθόδου Καμπύλης Βαθμονόμησης

Η μέθοδος καμπύλης βαθμονόμησης περιστρέφεται γύρω από τη γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης ενός αναλύτη (της ουσίας που εξετάζεται μέσα στο διάλυμα) και του αντίστοιχου αναλυτικού σήματος, συνήθως της απορρόφησης, που λαμβάνεται από ένα φασματοφωτόμετρο UV-VIS. Η βασική αρχή αυτής της μεθόδου εκφράζεται μέσω της εξίσωσης ενός ευθύγραμμου γραφήματος, το οποίο έχει τη μορφή  $y = mx + b$ . Σε αυτήν την εξίσωση, το 'y' αντιπροσωπεύει τη μέτρηση που λαμβάνεται από το φασματοφωτόμετρο, που στην περίπτωση αυτή είναι συνήθως η απορρόφηση (Absorbance) του φωτός από το δείγμα, το 'x' αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση του αναλύτη που εξετάζεται, το 'm' αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας και το 'b' αντιπροσωπεύει την τομή της ευθείας γραμμής με τον άξονα των 'y'. Πρακτικά, το 'b' είναι η τιμή της απορρόφησης, όταν η συγκέντρωση, δηλαδή το x είναι μηδέν.

### 4.3 Κατασκευή Καμπύλης Βαθμονόμησης και Ποσοτικοποίηση Άγνωστων Δειγμάτων

**Προετοιμασία πρότυπων διαλυμάτων:** Μια σειρά πρότυπων διαλυμάτων (τουλάχιστον πέντε) με γνωστές συγκεντρώσεις του αναλύτη προετοιμάζεται σχολαστικά, καλύπτοντας ένα εύρος που περιλαμβάνει τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις των άγνωστων δειγμάτων.

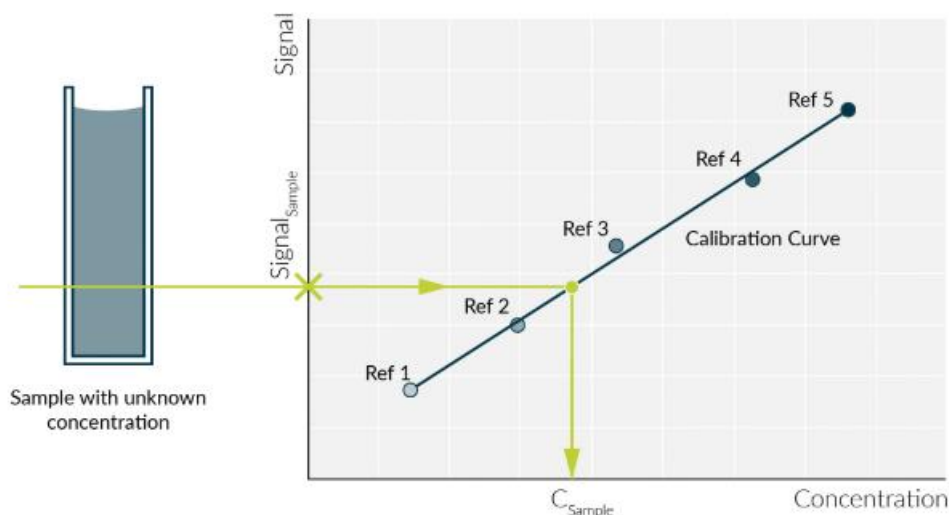


Εικόνα 82 Πρότυπα Διαλύματα Διαφορετικών Συγκεντρώσεων

**Μέτρηση Απορρόφησης:** Το φασματοφωτόμετρο UV-VIS χρησιμοποιείται για τη μέτρηση του αναλυτικού σήματος, συνήθως της απορρόφησης, για κάθε πρότυπο διάλυμα. Αυτά τα σημεία δεδομένων αποτελούν τη βάση για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης.

**Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης:** Οι μετρούμενες τιμές απορρόφησης τοποθετούνται σε σχέση με τις αντίστοιχες γνωστές συγκεντρώσεις για τη δημιουργία της καμπύλης βαθμονόμησης. Χρησιμοποιείται ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης για τον προσδιορισμό της κλίσης και της τομής της γραμμής.

**Ποσοτικοποίηση άγνωστων δειγμάτων:** Η διαδικασία του να προσδιορίσουμε τη συγκέντρωση ενός άγνωστου δείγματος βασίζεται στην αντίστοιχη απορρόφησης του στην καμπύλη βαθμονόμησης. Αυτό σημαίνει ότι, χρησιμοποιώντας τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και της απορρόφησης που έχει καταγραφεί στην καμπύλη βαθμονόμησης, μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για την αναμενόμενη συγκέντρωση του άγνωστου δείγματος.



Εικόνα 83 Κατασκευή Καμπύλης Βαθμονόμησης για Πρότυπα Διαλύματα και Ποσοτικοποίηση Άγνωστων Δειγμάτων

#### 4.4 Προσαρμογές και Ανάλυση Καμπύλης Βαθμονόμησης στη Φασματοφωτομετρία UV-VIS

Οι καμπύλες βαθμονόμησης δεν είναι πάντα γραμμικές λόγω διάφορων παραμέτρων και παραγόντων που επηρεάζουν την απόκριση του φασματοφωτομέτρου. Όταν τα ληφθέντα σήματα δεν ακολουθούν μια απόλυτα γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση της αναλυόμενης ουσίας (αναλύτη), τότε μιλάμε για μη γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης.

Η ουσιώδης διαφορά μεταξύ μη γραμμικών καμπυλών βαθμονόμησης και γραμμικών καμπυλών είναι ότι οι μη γραμμικές καμπύλες δεν μπορούν να περιγραφούν από μια απλή γραμμική εξίσωση του τύπου  $y = mx + b$ , όπου 'y' είναι η απορρόφηση, 'x' είναι η συγκέντρωση και 'm' και 'b' είναι οι παράμετροι της γραμμικής εξίσωσης. Αντ' αυτού, η μη γραμμική καμπύλη απαιτεί πιο περίπλοκες μαθηματικές εξισώσεις ή μοντέλα που να αντιπροσωπεύουν τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης και του μετρημένου σήματος.

Ο απόλυτος όρος 'b' αντιπροσωπεύει την τιμή της απορρόφησης 'y' όταν η συγκέντρωση 'x' είναι μηδέν. Σε μη γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης, αυτή η τιμή μπορεί να είναι ιδιαίτερα μεγάλη, υποδεικνύοντας ότι η απόκριση του φασματοφωτομέτρου δεν ξεκινά από το μηδέν.

Όταν το εύρος συγκεντρώσεων δεν εμπίπτει σε μια γραμμική σχέση, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μια προσαρμογή με γραμμική εξίσωση που να περιλαμβάνει μόνο ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων. Ωστόσο, αν η συγκέντρωση υπερβεί το εύρος αυτό, μπορεί να προκύψουν σημαντικά σφάλματα στην πρόβλεψη της συγκέντρωσης του άγνωστου δείγματος. Για τις μη γραμμικές καμπύλες βαθμονόμησης, πρέπει να χρησιμοποιηθούν πιο περίπλοκες μη γραμμικές συναρτήσεις ή μοντέλα προσαρμογής για την ακριβή πρόβλεψη των συγκεντρώσεων των δειγμάτων.

#### 4.5 Μέθοδοι Βαθμονόμησης & Μέτρηση Αβεβαιότητας

Στην παρούσα ενότητα, παρουσιάζεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το πείραμα που διεξήχθη βάσει του επιλεγμένου άρθρου «*The effect of calibration equations on the uncertainty of UV – Vis spectrophotometric measurements*» [82]. Το πείραμα είχε ως στόχο να αξιολογήσει την αβεβαιότητα των μετρήσεων [83] συγκέντρωσης γλυκόζης χρησιμοποιώντας ένα φασματοφωτόμετρο UV-Vis.

Η "αβεβαιότητα μέτρησης" αφορά την εκτίμηση του πιθανού σφάλματος μέτρησης. Με άλλα λόγια, πρόκειται για μια ποσοτική εκτίμηση του εύρους των δυνατών τιμών που μπορεί να πάρει το σφάλμα για μια συγκεκριμένη μέτρηση. [83] Οι αναλύσεις που ακολουθούν παρέχουν μια συνοπτική εικόνα του πειράματος και των συσχετισμένων αποτελεσμάτων, ενώ αναλύονται επίσης τα ευρήματα σχετικά με τη γραμμική και μη γραμμική βαθμονόμηση.

##### *Πείραμα και Μεθοδολογία*

Στο πείραμα που περιγράφεται στο άρθρο [82], εκτελέστηκε μια σειρά από δοκιμές με σκοπό την εκτίμηση της αβεβαιότητας και των σφαλμάτων που επηρεάζουν τις μετρήσεις της συγκέντρωσης γλυκόζης. Η ανάλυση καλύπτει διάφορες παραμέτρους, όπως η καθαρότητα της γλυκόζης, ο όγκος των φιαλών (κυψελίδων) των 100 mL, η μάζα του δείγματος και οι εξισώσεις βαθμονόμησης.

Χρησιμοποιήθηκε ένα καινούριο φασματοφωτόμετρο UV – Vis του μοντέλου UV-7504C που λειτουργεί στο εύρος 200–1000 nm για την καταγραφή των μετρήσεων απορρόφησης. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε μια ζυγαριά Sartorius BJ-1505 από τη Γερμανία για τη μέτρηση του βάρους του

δείγματος, με εύρος μέτρησης από 0 g έως 150 g και ακρίβεια 0.001 g. Η χρήση φιαλών (κυψελίδων) 100 mL από την εταιρεία Hinchu Glass Company, Taiwan ήταν επίσης αναγκαία.

Χρησιμοποιήθηκε σκόνη γλυκόζης που παρήχθη από την εταιρεία Sigma Ltd. για την παρασκευή της πρότυπης διάλυσης γλυκόζης για τη βαθμονόμηση. Η καθαρότητα αυτής της σκόνης γλυκόζης ήταν 99.9%.

#### Διαδικασία Εκτίμησης της Αβεβαιότητας

Η διαδικασία εκτίμησης της αβεβαιότητας συμβάλει στην κατανόηση του ποσοστού της «αστάθειας» μίας μέτρησης, λόγω των διάφορων παραγόντων που επηρεάζουν την ακρίβεια της. Κάθε παράγοντας συνεισφέρει σε μια ορισμένη «ποσότητα αβεβαιότητας», και ο υπολογισμός αυτών των ποσοτήτων δίνει μια εκτίμηση του πόση μπορεί να είναι η διακύμανση της τελικής μετρούμενης τιμής από την πραγματική τιμή της συγκέντρωσης γλυκόζης.

Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της γλυκόζης χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

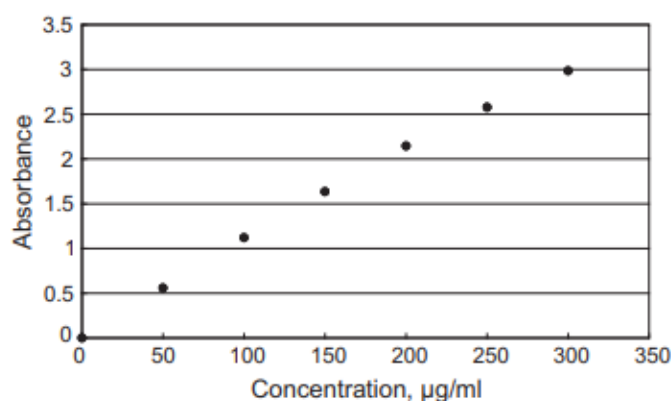
$$C_{gl} = (mP/V)1000$$

Όπου,

- $C_{gl}$  είναι η συγκέντρωση της γλυκόζης σε mg/L.
- m είναι η μάζα της γλυκόζης.
- P είναι η καθαρότητα της γλυκόζης.
- V είναι ο όγκος της φιάλης των 100 mL.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος, διεξήχθησαν μετρήσεις της απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας από δείγματα που περιείχαν γλυκόζη σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η απορρόφηση μετρήθηκε σε διαφορετικά μήκη κύματος και χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στα δείγματα.

Η σχέση ανάμεσα στην απορρόφησης του UV-Vis φασματοφωτομέτρου και της συγκέντρωσης γλυκόζης πρότυπου διαλύματος απεικονίζεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Εικόνα 84 Διάγραμμα Συγκέντρωσης – Απορρόφησης [82]

Προκειμένου να κατανοηθεί καλύτερα την επίδραση της γραμμικής και μη γραμμικής βαθμονόμησης στην αβεβαιότητα των μετρήσεων, εξετάστηκαν οι πιθανοί παράγοντες που επηρεάζουν την

αβεβαιότητα και προσδιορίστηκαν τα στοιχεία που συνεισφέρουν στο συνολικό σφάλμα των μετρήσεων.

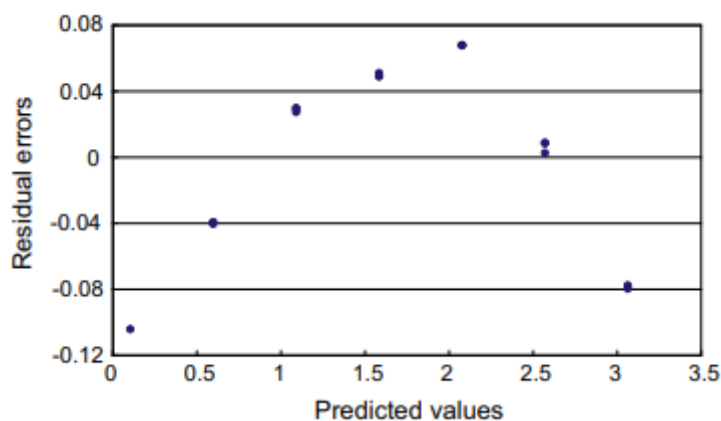
#### Αποτελέσματα Μελέτης

Όπως αναφέρθηκε και πριν κατά τη διαδικασία εκτίμησης της αβεβαιότητας των μετρήσεων, λαμβάνονται υπόψη τρεις βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη μέτρηση: η καθαρότητα της γλυκόζης, η μάζα της γλυκόζης και ο όγκος της χρησιμοποιούμενης φιάλης. Η καθαρότητα της γλυκόζης είναι σημαντική, καθώς η ποιότητά της μπορεί να επηρεάσει το αποτέλεσμα της μέτρησης. Επίσης, η μάζα της γλυκόζης που χρησιμοποιείται επηρεάζει τη συγκέντρωση των διαλυμάτων. Τέλος, ο όγκος της φιάλης είναι επίσης σημαντικός, καθώς επηρεάζει τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (γλυκόζης).

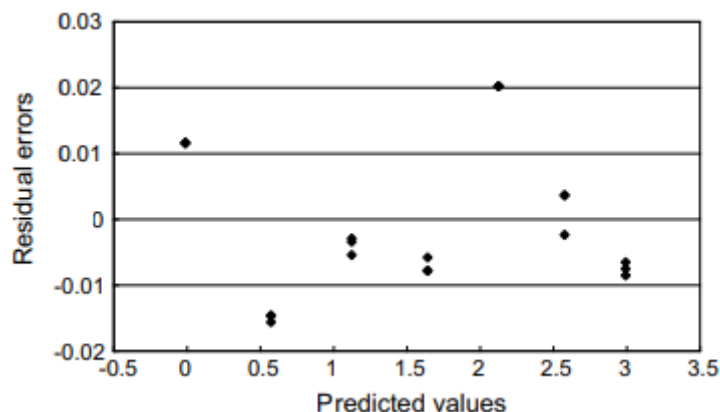
Οι εξισώσεις βαθμονόμησης αποτελούν ένα βασικό μέρος της διαδικασίας μέτρησης με φασματοφωτόμετρο UV-Vis, καθώς επιτρέπουν την σύνδεση της απορρόφησης του δείγματος με τη συγκέντρωση της.

Στο πλαίσιο της μελέτης που παρουσιάζεται στο άρθρο [82], διερευνάται ο τρόπος με τον οποίο οι εξισώσεις βαθμονόμησης επηρεάζουν την αβεβαιότητα των μετρήσεων. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές χρησιμοποίησαν δύο διαφορετικές εξισώσεις βαθμονόμησης: μία γραμμική εξίσωση, η οποία αφορά στην γραμμική βαθμονόμηση και μία εξίσωση πολυωνυμικού βαθμού, που αναφέρεται στην μη γραμμική βαθμονόμηση. Οι εξισώσεις αυτές αντιπροσωπεύουν τη σχέση μεταξύ της απορρόφησης του δείγματος και της συγκέντρωσης της γλυκόζης στο διάλυμα. Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή αυτών των εξισώσεων αποκαλύπτουν σημαντικές διαφορές στην προβλεπτική ικανότητα των δύο μεθόδων.

Στις παρακάτω εικόνες παρατηρούμε τα διαγράμματα υπολοίπων (Residual Plot) των δύο εξισώσεων βαθμονόμησης για το UV-Vis φασματοφωτόμετρο. Ο άξονας x αντιπροσωπεύει τις προβλεπόμενες τιμές των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων και ο άξονας y αναπαριστά το υπόλοιπο, δηλαδή τη διαφορά μεταξύ της πραγματικής μετρηθείσας συγκέντρωσης γλυκόζης και της συγκεντρώσεως που προβλέφθηκε για κάθε μοντέλο.



Εικόνα 85 Γραμμική Εξίσωση Βαθμονόμησης [82]



Εικόνα 86 Πολυωνυμική Εξίσωση Βαθμονόμησης [82]

Τα δύο μοντέλα αφού αξιολογήθηκαν, προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:

Η γραμμική εξίσωση προκάλεσε έναν σημαντικό βαθμό αβεβαιότητας στις μετρήσεις (59,39%), καθώς οι αποκλίσεις των προβλέψεων από τις πραγματικές τιμές ήταν σημαντικές. Αντίθετα, η εξίσωση πολυωνυμικού βαθμού παρουσίασε μικρότερο βαθμό αβεβαιότητας (30,34%), με τις προβλέψεις να πλησιάζουν πιο κοντά στις πραγματικές τιμές. Αυτή η διαφορά στην ποιότητα της πρόβλεψης είχε σημαντικό αντίκτυπο στη μέτρηση αβεβαιότητας των μετρήσεων.

Ο συντελεστής καθορισμού  $R$  και η τυπική απόκλιση  $s$  αποτελούν δύο κρίσιμες παραμέτρους για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων. Ο συντελεστής καθορισμού  $R$  μετρά το ποσοστό της συνολικής διακύμανσης στις μετρήσεις που εξηγεί το μοντέλο. Όσον αφορά στην τυπική απόκλιση  $s$ , αντιπροσωπεύει τον μέσο βαθμό διασποράς των μετρήσεων από το μοντέλο, με άλλα λόγια αποτελεί το μέτρο για το πόσο ακριβής είναι η πρόβλεψη του μοντέλου σε σχέση με τις παρατηρηθείσες τιμές. Στην περίπτωση αυτή, παρατηρήθηκε ότι η χρήση της εξίσωσης πολυωνυμικού βαθμού οδήγησε σε βελτιωμένες τιμές του  $R$  και μειωμένη τιμή του  $s$ , υποδεικνύοντας μεγαλύτερη ακρίβεια και αξιοπιστία στις μετρήσεις.

Για τη γραμμική εξίσωση - συντελεστής καθορισμού και τυπική απόκλιση:

- Συντελεστής καθορισμού ( $R^2$ ): 0.9965
- Τυπική απόκλιση ( $s$ ): 6.1946

Για τη πολυωνυμική εξίσωση - συντελεστής καθορισμού και τυπική απόκλιση:

- Συντελεστής καθορισμού ( $R^2$ ): 0.9997
- Τυπική απόκλιση ( $s$ ): 1.8174

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα η προβλεπόμενη αβεβαιότητα της εξίσωσης βαθμονόμησης για συγκεκριμένη τιμή της απορρόφησης ( $Y = 1.2$ ), υπολογίστηκε για την γραμμική εξίσωση 0.063957  $\mu\text{g/mL}$  και για την μη-γραμμική (πολυωνυμική) 0.0191366  $\mu\text{g/mL}$ . Οι τιμές αυτές αντιπροσωπεύουν το εκτιμώμενο εύρος αβεβαιότητας για τις προβλέψεις που προέκυψαν από τα δύο μοντέλα.

Όπως αναφέρθηκε και πριν η εξίσωση βαθμονόμησης έχει σημαντικό αντίκτυπο στη μέτρηση αβεβαιότητας. Επιλογές μοντέλων που παρουσιάζουν καλύτερη πρόβλεψη μπορούν να οδηγήσουν σε μειωμένη αβεβαιότητα των μετρήσεων, κάτι που είναι ουσιώδες για την αξιοπιστία και την ακρίβεια

των αποτελεσμάτων. Συνεπώς, η επιλογή της κατάλληλης εξίσωσης βαθμονόμησης είναι κρίσιμη για τη σωστή εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων σε φασματοφωτομετρία UV-Vis.

Source	Linear equation		Polynomial equation	
	Relative standard uncertainty	Uncertainty contribution (%)	Relative standard uncertainty	Uncertainty contribution (%)
P: purity	$5.78078 \times 10^{-4}$	5.42	$5.78078 \times 10^{-4}$	9.25
m: mass	$2.97105 \times 10^{-3}$	27.83	$2.97105 \times 10^{-3}$	47.84
V: volume	$7.85830 \times 10^{-4}$	7.36	$7.85830 \times 10^{-4}$	12.57
Y: calibration equation	$6.33932 \times 10^{-3}$	59.39	$1.89678 \times 10^{-3}$	30.34

Εικόνα 87 Ο πίνακας παρουσιάζει τις συνεισφορές των διαφόρων πηγών αβεβαιότητας κατά τη μέτρηση της συγκέντρωσης της γλυκόζης με γραμμική και πολυωνυμική βαθμονόμηση & δείχνει πόσο αβέβαιη είναι η μέτρηση σε σχέση με τον μέσο όρο των μετρήσεων [82]

Αναλύοντας τον παραπάνω πίνακα, μπορούμε να δούμε συγκεντρωτικά πώς κάθε πηγή αβεβαιότητας συντελεί στο συνολικό ποσοστό αβεβαιότητας, εφαρμόζοντας αντίστοιχα τις δύο εξισώσεις βαθμονόμησης (γραμμική και πολυωνυμική).

A) Για τη γραμμική εξίσωση βαθμονόμησης:

- Η πηγή αβεβαιότητας P (purity) συνεισφέρει στο 5.42% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας m (mass) συνεισφέρει στο 27.83% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας V (volume) συνεισφέρει στο 7.36% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας Y (calibration equation) συνεισφέρει στο 59.39% της συνολικής αβεβαιότητας.

B) Για την πολυωνυμική εξίσωση βαθμονόμησης:

- Η πηγή αβεβαιότητας P (purity) συνεισφέρει στο 9.25% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας m (mass) συνεισφέρει στο 47.84% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας V (volume) συνεισφέρει στο 12.57% της συνολικής αβεβαιότητας.
- Η πηγή αβεβαιότητας Y (calibration equation) συνεισφέρει στο 30.34% της συνολικής αβεβαιότητας.

Επίσης, ο πίνακας στην Εικόνα 87 δίνει πληροφορίες σχετικά με την σχετική πρότυπη αβεβαιότητα για κάθε παράγοντα που εξετάζεται. Η σχετική πρότυπη αβεβαιότητα είναι ένας τρόπος ώστε να μετρηθεί ο βαθμός της αβεβαιότητας ή αλλιώς της ανακρίβειας σε μία μέτρηση σε σχέση με την ίδια τη μέτρηση. Όσο μικρότερη είναι η σχετική πρότυπη αβεβαιότητα, τόσο πιο ακριβής θεωρείται η μέτρηση. Για παράδειγμα, στην προκειμένη περίπτωση εφαρμόζοντας δύο διαφορετικές βαθμονομήσεις ο παράγοντας των εξισώσεων έχει διαφορετική σχετική πρότυπη αβεβαιότητα. Από τα αποτελέσματα του πίνακα φαίνεται ξεκάθαρα η πολυωνυμική να είναι πολύ πιο ακριβής σε σχέση με την γραμμική. Επιπρόσθετα, πρέπει να σημειωθεί ότι οι μετρήσεις των υπόλοιπων παραγόντων είναι ανεξάρτητες από τη διαδικασία της βαθμονόμησης, επομένως η σχετική πρότυπη αβεβαιότητα είναι η ίδια και για τις δύο περιπτώσεις.

Το συμπέρασμα που προκύπτει από αυτήν την ανάλυση είναι ότι η μάζα της γλυκόζης που χρησιμοποιείται είναι η πιο σημαντική πηγή αβεβαιότητας και για και τις δύο εξισώσεις

βαθμονόμησης. Επομένως, η διαφορά στις μετρήσεις αβεβαιότητας δείχνει πόσο επηρεάζεται η αβεβαιότητα από τη μεταβολή της μάζας της γλυκόζης. Αυτό το διαφορικό αποτέλεσμα μας δίνει μία εκτίμηση του ποσοστού συνεισφοράς αυτού του παράγοντα στην αβεβαιότητα.

#### **4.6 Βαθμονόμηση και Μέθοδος Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων**

Η παρούσα ερευνητική εργασία «*A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater*» [84] είχε ως στόχο την ακριβή και αξιόπιστη μέτρηση διαφόρων παραμέτρων, για τη λήψη σημαντικών δεδομένων σχετικά με την ποιότητα του νερού στο δίκτυο αποχετεύσεων. Οι παράγοντες που μετρήθηκαν ήταν ο COD (Chemical Oxygen Demand), ο φιλτραρισμένος COD, ο TSS (Total Suspended Solids) και η συγκέντρωση νιτρικού αζώτου ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ).

Οι παράγοντες COD και “φιλτραρισμένος” COD αφορούν παρόμοιες μετρήσεις, οι οποίες δίνουν μία εικόνα σχετικά με το επίπεδο της ρύπανσης στο νερό, καθώς η υψηλή τιμή COD υποδηλώνει υψηλή περιεκτικότητα σε ρύπους. Ο TSS παράγοντας αναφέρεται στο σύνολο των αιωρούμενων σωματιδίων μέσα σε ένα δείγμα νερού. Μπορεί να περιλαμβάνει σκουριά, άμμο, πηλό και άλλα στερεά σωματίδια. Τέλος, η μέτρηση της συγκέντρωσης νιτρικού αζώτου αναφέρεται στα άλατα του νιτρικού ιόντος ( $\text{NO}_3^-$ ) που βρίσκονται στο νερό. Η ποσότητα τους μπορεί να δώσει πληροφορίες για το επίπεδο της ρύπανσης από θρεπτικά άλατα στο νερό. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελούν τα νιτρικά άλατα (όπως το νιτρικό νάτριο, το νιτρικό κάλιο, το νιτρικό ασβέστιο κλπ.), τα οποία μπορεί να προέρχονται από διάφορες πηγές, όπως γεωργική δραστηριότητα, απόβλητα ή άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες, και μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα του νερού και το οικοσύστημα των υδάτων.

Για τη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ένα υποβρύχιο φασματοφωτόμετρο με εύρος 200nm έως 750nm, το οποίο μπορεί να πραγματοποιήσει μετρήσεις χωρίς την ανάγκη για δειγματοληψία, προετοιμασία δείγματος ή χρήση αντιδραστήρων. Για την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων προβλέπεται μια γενική βαθμονόμηση, η οποία ονομάζεται «Παγκόσμια Βαθμονόμηση» (Global Calibration). Αυτή η βαθμονόμηση παρέχει μία γενική βαθμονόμηση για τις παραμέτρους που μελετώνται, χωρίς να λαμβάνει υπόψη τις συγκεκριμένες συνθήκες ή τοπικούς παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν τις μετρήσεις.

Ωστόσο, το παρόν άρθρο επικεντρώνεται στην αξιολόγηση μιας βελτιωμένης μεθόδου, την λεγόμενη «Τοπική Βαθμονόμηση» (Local Calibration), η οποία βασίζεται σε τοπικά δείγματα αναφοράς που έχουν αναλυθεί για τις παραμέτρους ενδιαφέροντος. Αυτή η διαδικασία συνδέει τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων με τις μετρήσεις που πραγματοποιούνται στον τόπο της δειγματοληψίας. Η βαθμονόμηση αυτή προσφέρει πιο ακριβή αποτελέσματα για τις συγκεκριμένες συνθήκες ή τοπικούς παράγοντες που επηρεάζουν τις μετρήσεις. Με τη χρήση αυτής της μεθόδου ο στόχος ήταν τη βελτίωση της ακρίβειας, της αξιοπιστίας και της μακροπρόθεσμης σταθερότητας των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.

Η διαδικασία της βαθμονόμησης για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού και άλλων υγρών απαιτεί τη χρήση πολύπλοκων τεχνικών που επιτρέπουν την ακριβή μέτρηση πολλών χημικών συστατικών στο υγρό που εξετάζεται. Μία από αυτές τις τεχνικές είναι η πολυμεταβλητή βαθμονόμηση, γνωστή και ως μέθοδος των μερικών ελαχίστων τετραγώνων (Partial Least Squares, PLS). Η μέθοδος αυτή αποτελεί μια στατιστική μέθοδο που επιτρέπει τη δημιουργία προγνωστικών μοντέλων από πολυδιάστατα δεδομένα.

### Περιγραφή Μεθόδου

Η ερευνητική διαδικασία ξεκίνησε με τη συλλογή δειγμάτων από υδάτινα περιβάλλοντα, με στόχο να περιλαμβάνουν μεγάλη ποικιλία παραμέτρων. Τα δείγματα αυτά μετρήθηκαν με κλασικές αναλυτικές μεθόδους σε εργαστήρια για να χρησιμοποιηθούν ως δεδομένα αναφοράς. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας το υποβρύχιο φασματοφωτόμετρο UV-VIS, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για τον προσδιορισμό των φασματικών δεδομένων των δειγμάτων. Στόχος ήταν να προσδιοριστεί η απορρόφηση του φωτός σε διάφορα μήκη κύματος.

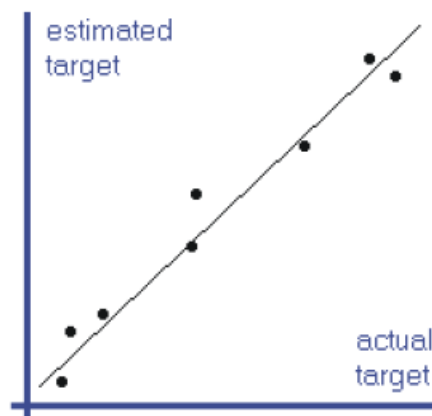
Στη συνέχεια, εφαρμόστηκε η μέθοδος μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS) για τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου. Αυτή η μέθοδος συνδέει τα φασματικά δεδομένα με τις ποσοτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια έγκυρων αναλυτικών μεθόδων, επιτρέποντας τη δημιουργία ενός προγνωστικού μοντέλου. Αυτό το μοντέλο βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για να προβλέψει τις ποσότητες των παραμέτρων για άγνωστα δείγματα.

Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS) για τη βαθμονόμηση του φασματοφωτομέτρου. Αυτή η μέθοδος συνδέει τα φασματικά δεδομένα με τις ποσοτικές μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε εργαστήριο με τη βοήθεια αναλυτικών μεθόδων, επιτρέποντας τη δημιουργία ενός προγνωστικού μοντέλου. Αυτό το μοντέλο βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε για να προβλέψει τις ποσότητες των παραμέτρων για άγνωστα δείγματα.

Κατά τη μέτρηση των άγνωστων δειγμάτων με το φασματοφωτόμετρο, η απορρόφηση του φωτός μετρήθηκε σε διάφορα μήκη κύματος και συγκρίθηκε με το μαθηματικό μοντέλο βαθμονόμησης. Από αυτήν τη σύγκριση, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα της εκάστοτε παραμέτρου για τα άγνωστα δείγματα.

Κατά τη μέτρηση των άγνωστων δειγμάτων με το φασματοφωτόμετρο, η απορρόφηση του φωτός μετρήθηκε σε διάφορα μήκη κύματος και συγκρίθηκε με το μαθηματικό μοντέλο βαθμονόμησης. Από αυτήν τη σύγκριση, μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα της κάθε παραμέτρου για τα άγνωστα δείγματα.

Για τον έλεγχο της απόδοσης του μοντέλου, δημιουργήθηκε η συνάρτηση ανάκτησης (Recovery Function). Αυτή η συνάρτηση συνδυάζει τις πραγματικές τιμές (actual targets) με τις εκτιμώμενες τιμές (estimated targets) που προκύπτουν με τη βοήθεια του μαθηματικού μοντέλου. Επιπλέον, συμβάλει στην αξιολόγηση της αποδοτικότητας του μαθηματικού μοντέλου για την πρόβλεψη των πραγματικών αποτελεσμάτων.



Εικόνα 88 Συνάρτηση Ανάκτησης [84]

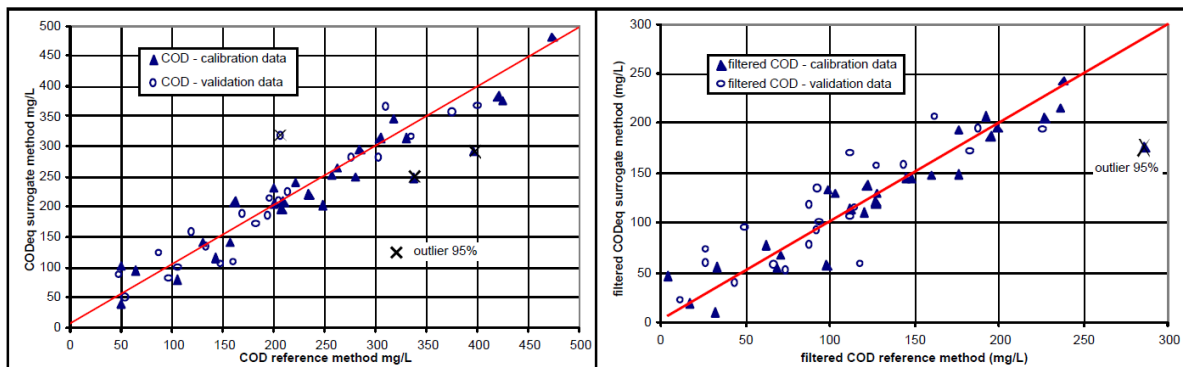
Ο άξονα x (οριζόντιος άξονας), αντιπροσωπεύει τις πραγματικές, γνωστές ποσότητες των παραμέτρων από τις αναλυτικές μεθόδους αναφοράς. Αυτές είναι οι τιμές είναι σωστές, καθώς προήλθαν από αξιόπιστες αναλυτικές τεχνικές.

Ο άξονα y (κατακόρυφος άξονας), αντιπροσωπεύει τις προβλεπόμενες ποσότητες (συγκεντρώσεις) που προκύπτουν από το μαθηματικό μοντέλο που δημιουργήθηκε με τη χρήση των φασματικών δεδομένων που συλλέχθηκαν από το φασματοφωτόμετρο. Αυτές είναι οι προβλεπόμενες τιμές που το μοντέλο υπολόγισε σε σχέση με τα φασματικά δεδομένα των δειγμάτων.

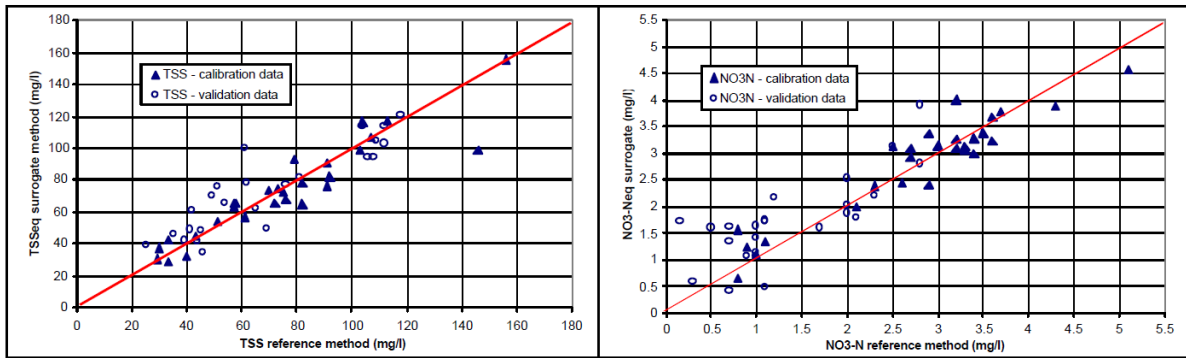
Το διάγραμμα της ανάκτησης συγκρίνει αυτές τις δύο «ποσότητες» (πχ. Συγκέντρωση) για το κάθε άγνωστο δείγμα. Αν το μαθηματικό μοντέλο είναι ακριβές και αξιόπιστο, τότε τα σημεία θα βρίσκονται πολύ κοντά στην ευθεία γραμμή που θα συνδέει τις πραγματικές ποσότητες με τις προβλεπόμενες ποσότητες. Αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο μπορεί να προβλέψει τις πραγματικές ποσότητες με ακρίβεια.

#### Αποτελέσματα

Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης για τις παραμέτρους που εξετάστηκαν (COD, Filtered COD, TSS, NO<sub>3</sub>-N). Σύμφωνα με τη μελέτη του Winkler και των συνεργατών του το 2002, τα δεδομένα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια των τεσσάρων πρώτων μηνών χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση, καταγράφοντας 28 σύνολα δεδομένων (συλλογές μετρήσεων ή παραμέτρων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης), ενώ οι τελευταίοι δύο μήνες αφιερώθηκαν στον έλεγχο της ακρίβειας του μοντέλου με 24 επιπλέον σύνολα δεδομένων.



Εικόνα 89 Αποτελέσματα Βαθμονόμησης COD & Filtered COD [84]



Εικόνα 90 Αποτελέσματα Βαθμονόμησης TSS & NO<sub>3</sub>-N [84]

Στον παρακάτω πίνακα συνοψίζονται τα αποτελέσματα της τοπικής βαθμονόμησης (local calibration) με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων.

- **«Coefficient of determination» (Συντελεστής προσδιορισμού):** Αυτός ο συντελεστής (που κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1) μετρά το πόσο καλά το μοντέλο προβλέπει τα πραγματικά δεδομένα. Ένας υψηλός συντελεστής προσδιορισμού υποδεικνύει ότι το μοντέλο είναι καλό στο να προβλέπει τα δεδομένα επικύρωσης.
- **«Upper limit» (Ανώτατο όριο) και «Lower limit» (Κατώτατο όριο):** Αυτά τα όρια δείχνουν το εύρος των προβλέψεων που μπορεί να παράγει το μοντέλο. Το «Upper limit» είναι το μέγιστο επιτρεπόμενο εύρος των προβλέψεων, ενώ το «Lower limit» είναι το ελάχιστο. Αυτά τα όρια μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εκτιμήσουμε την ακρίβεια των προβλέψεων σε σχέση με τα πραγματικά δεδομένα. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της COD, το μοντέλο μπορεί να προβλέπει τιμές από 38 mg/L έως 568 mg/L, όπως προκύπτει από τη μέθοδο βαθμονόμησης, ενώ στην πραγματικότητα το εύρος κυμαίνεται από 0 έως 600 mg/L.
- **«Standard error of prediction» (Τυπικό σφάλμα πρόβλεψης):** Αυτό το μέτρο δείχνει πόσο κοντά είναι οι προβλέψεις του μοντέλου στα πραγματικά δεδομένα. Ένα χαμηλότερο τυπικό σφάλμα πρόβλεψης υποδεικνύει μικρότερη διασπορά και, συνεπώς, καλύτερη ακρίβεια.
- **Mean residual (Μέσο υπολοιπόμενο):** Αντιπροσωπεύει το μέσο όρο των διαφορών μεταξύ των προβλέψεων που παρέχει το μοντέλο και των πραγματικών δεδομένων.. Ένα χαμηλό μέσο υπολοιπόμενο υποδεικνύει ότι το μοντέλο προβλέπει συνήθως πολύ κοντά στα πραγματικά δεδομένα.

Parameter	COD	filtered COD	NO <sub>3</sub> -N	TSS
Detailed results of the multivariate calibration procedure				
Coefficient of determination	0.91	0.86	0.90	0.92
Upper limit *	600 (568)	400 (344)	10 (7)	250 (188)
Lower limit *	0 (38)	0 (3)	0 (0)	0 (20)
Standard error of prediction	23.5	16.9	0.29	5.98
Mean residual	28.0	20.2	0.37	7.75

\* Values in brackets are given by the calibration procedure

#### Εικόνα 91 Αποτελέσματα Τοπικής Βαθμονόμησης [84]

Αυτά τα αποτελέσματα παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την απόδοση της τοπικής βαθμονόμησης με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την επισήμανση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας του μοντέλου στην ανασκόπηση των αποτελεσμάτων.

#### 4.7 Μέθοδος Αυτόματης Βαθμονόμησης με τη Χρήση Κάμερας

Η ακρίβεια και η αξιοπιστία της φασματοφωτομετρίας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα και τη φύση της πηγής ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται. Η επιλογή της κατάλληλης πηγής ακτινοβολίας έχει καθοριστική σημασία για την επίτευξη ακριβών μετρήσεων, καθώς επηρεάζει το εύρος του φάσματος, την ένταση, και τη σταθερότητα της ακτινοβολίας που εισέρχεται στο φασματοφωτόμετρο. Οι πηγές ακτινοβολίας μπορούν να είναι ποικίλες ανάλογα με το εύρος του φάσματος που μελετάται. Μια καλή πηγή ακτινοβολίας πρέπει να έχει σταθερή και προβλέψιμη φασματική κατανομή, έτσι ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων από διάφορες μετρήσεις. Οι πηγές ακτινοβολίας συνήθως υπόκεινται σε βαθμονόμηση, καθώς η συνολική αξιοπιστία της φασματοφωτομετρίας εξαρτάται από την επακριβή εκτέλεση αυτής της διαδικασίας.

Σε ένα ερευνητικό άρθρο με τίτλο "Auto-calibration of emission spectra of light sources captured using camera spectrometer", παρουσιάζεται μια καινοτόμος μέθοδος βαθμονόμησης φασματομέτρου, η οποία αξιοποιεί μια webcam για την ανάλυση των φασματικών χαρακτηριστικών των πηγών ακτινοβολίας. [85] Αυτή η μέθοδος παρέχει μια απλή και αποτελεσματική προσέγγιση για την αξιολόγηση και βαθμονόμηση των φασματοφωτομέτρων, αποφεύγοντας την ανάγκη για προκαθορισμένες πηγές ακτινοβολίας.

Ο στόχος της έρευνας ήταν η αξιολόγηση της αξιοπιστίας της μεθόδου αυτής, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ως μέσο βαθμονόμησης ενός φασματοφωτομέτρου. Παραδοσιακά, η βαθμονόμηση γίνεται με τη χρήση προκαθορισμένων πηγών ακτινοβολίας, όπως λάμπες υδραργύρου. Αυτές οι πηγές παρέχουν γνωστά φασματικά χαρακτηριστικά, τα οποία χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση. Ωστόσο, αυτή η προσέγγιση απαιτεί την κατοχή αξιόπιστων πηγών και μπορεί να είναι χρονοβόρα και δαπανηρή.

Η διαδικασία της μεθόδου βασίζεται στο διεθνές χρωματικό μοντέλο CIE RGB. Το CIE RGB αντιπροσωπεύει τα χρώματα ως συνδυασμό τριών βασικών χρωματικών συνιστωσών: κόκκινο (R),

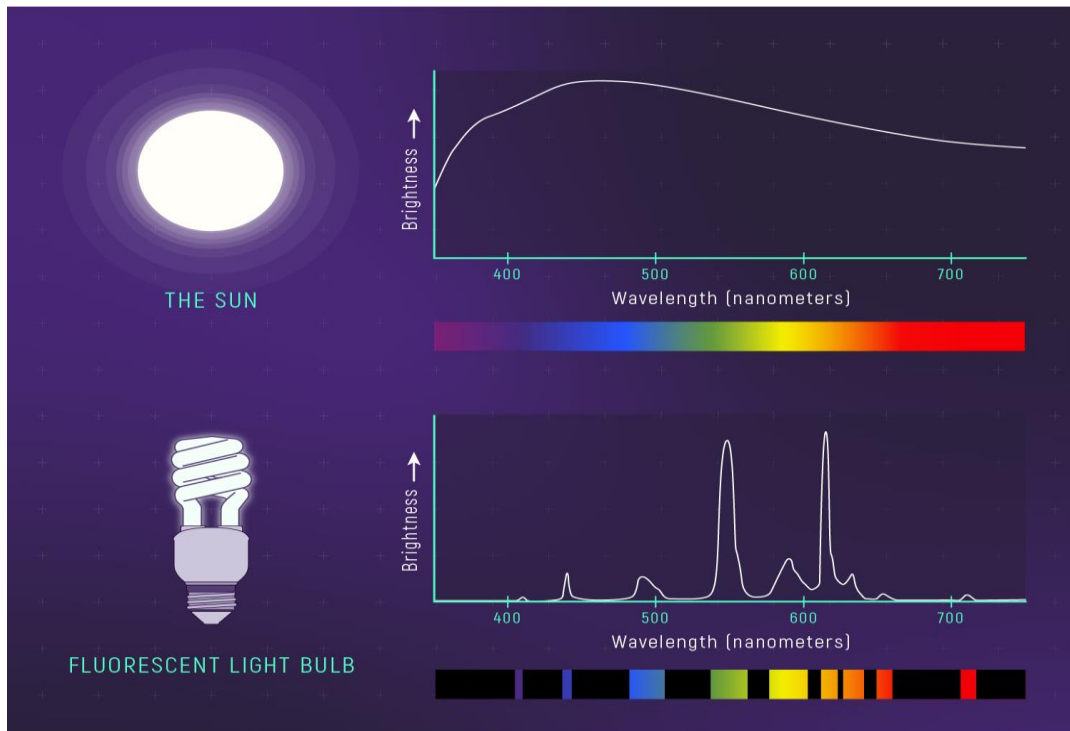
πράσινο (G) και μπλε (B). Αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται ευρέως για την αναγνώριση, την αναπαράσταση και τον έλεγχο των χρωμάτων σε συστήματα εικόνας ή φωτισμού.

Η μελέτη ξεκίνησε με την κατασκευή ενός φασματογράφου βασισμένου σε μια webcam (Logitech C170) και ως φράγμα περίθλασης χρησιμοποιήθηκε κομμάτι από ένα DVD-R.. Αυτός ο φασματογράφος χρησιμοποιήθηκε για την καταγραφή του φάσματος εκπομπής (φωτογραφική απεικόνιση) από διάφορες πηγές φωτός.



Εικόνα 92 Webcam Logitech και DVD-R Φράγμα Περίθλασης

Ως δοκιμαστική πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε μία λάμπα CFL (Compact Fluorescent Lamp, CFL) και με τη βοήθεια της webcam έγινε καταγραφή του φάσματος εκπομπής.

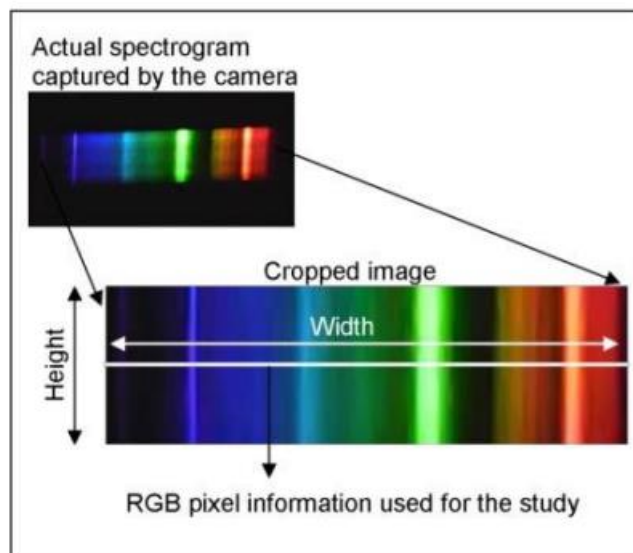


Εικόνα 93 Φασματική Κατανομή Λάμπας Φθορισμού vs Κατανομή Ηλιακής Ακτινοβολίας.

Στην παρακάτω Εικόνα 94 φαίνεται το φάσμα της λάμπας φθορισμού όπως καταγράφηκε από την webcam. Συγκεκριμένα πάνω αριστερά φαίνεται το φάσμα που λαμβάνεται μέσω της κάμερας στον

υπολογιστή και ακριβώς από κάτω η διαδικασία περικοπής της εικόνας για την σωστή απομόνωση του φάσματος. Η απομόνωση της περιοχής ενδιαφέροντος είναι πολύ σημαντική, καθώς η προβολή των φασματικών γραμμών στον αισθητήρα της κάμερας δεν είναι πάντα απόλυτα κάθετη ή απόλυτα ευθεία. Επίσης, η αφαίρεση των σκοτεινών περιοχών καθίσταται πολύ σημαντικό βήμα σε αυτή τη διαδικασία, διότι δεν προσφέρουν τίποτα περισσότερο παρά θόρυβο στο τελικό φασματογράφημα. Το κομμάτι της εικόνας που επιλέχθηκε για την ανάλυση των δεδομένων RGB εικονοστοιχείων (pixel) ήταν η περιοχή ακριβώς στη μέση της εικόνας (μία ευθεία γραμμή), ώστε οι τιμές των RGB να είναι παρόμοιες σε όλο το μήκος της σειράς.

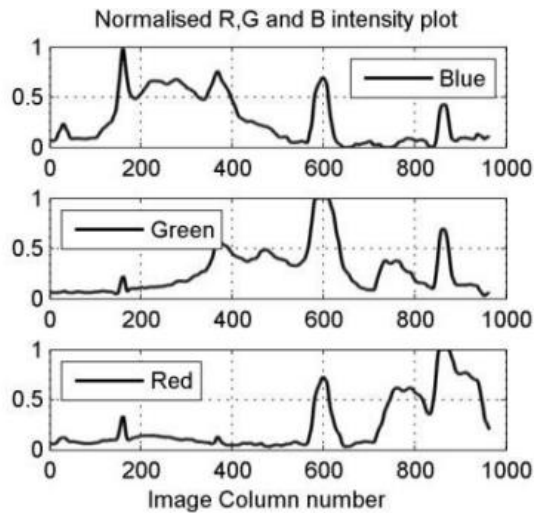
Μία άλλη μέθοδος που προτείνεται για την λήψη των RGB τιμών είναι να υπολογιστεί ο μέσος όρος των τιμών από πολλές διαφορετικές σειρές της εικόνας. Αυτός ο μέσος όρος αντιπροσωπεύει τη μέση ένταση των χρωμάτων στην εικόνα, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία ενός γραφήματος που δείχνει πώς αυτή η μέση ένταση αλλάζει σε σχέση με τον αριθμό των στηλών της εικόνας.



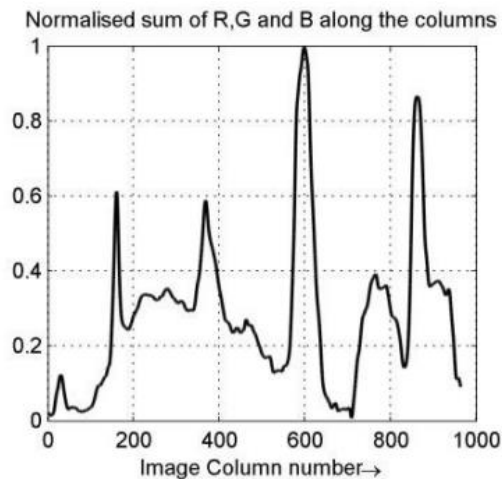
Εικόνα 94 Διαδικασία Περικοπής Εικόνας για τη Λήψη του Φάσματος

Η παρακάτω Εικόνα 95 δείχνει τη διαδικασία εξαγωγής των τιμών των RGB pixel από τη μέση σειρά της εικόνας. Με άλλα λόγια παρουσιάζει την εξαγωγή των τιμών κόκκινου (R), πράσινου (G) και μπλε (B) χρώματος από τη σειρά των pixel που βρίσκεται στο κέντρο του πλάτους της εικόνας. Οι τιμές αυτές κανονικοποιούνται, πράγμα που σημαίνει ότι προσαρμόζονται έτσι ώστε να είναι σε μια συγκεκριμένη κλίμακα ή εύρος τιμών που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση. Αυτές οι γραφικές παραστάσεις δείχνουν πώς μεταβάλλονται οι κανονικοποιημένες τιμές των συνιστωσών R, G και B καθώς διασχίζουν το πλάτος της εικόνας από αριστερά προς τα δεξιά. Αυτό σας δίνει μια εικόνα του πώς αλλάζουν τα χρώματα καθώς μετακινούνται από το αριστερό άκρο της εικόνας προς το δεξί.

Στη συνέχεια η Εικόνα 96 δείχνει τις συνολικές τιμές RGB που προκύπτουν από την πρόσθεση των τιμών R, G & B κατά μήκος των στηλών της εικόνας. Αυτό δημιουργεί ένα φασματογράφημα ή αλλιώς φασματικό διάγραμμα της δοκιμαστικής πηγής φωτός.



Εικόνα 95 Παρουσιάζονται οι κανονικοποιημένες τιμές των συνιστωσών R, G και B συναρτήσει του αριθμού της στήλης της εικόνας, δείχνοντας πώς μεταβάλλονται τα χρώματα καθώς διασχίζουν το πλάτος της εικόνας.

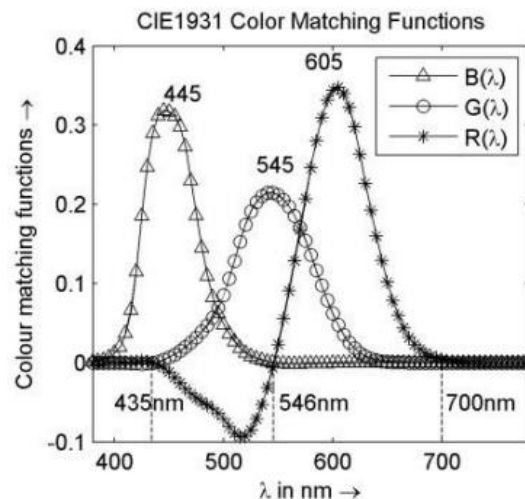


Εικόνα 96 Τελικό φασματικό διάγραμμα της πηγής φωτός με βάση τις τιμές RGB σε σχέση με τον αριθμό των στηλών.

Παρόλο που το διάγραμμα της Εικόνα 96 δείχνει πώς η συνολική ένταση του φωτός μεταβάλλεται σε σχέση με τον αριθμό των στηλών της εικόνας, δεν παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα μήκη κύματος (ή τα χρώματα) που αντιστοιχούν σε αυτές τις τιμές. Έτσι, πρέπει να αντικατασταθούν οι αριθμοί των στηλών με τα μήκη κύματος για να γίνει αναπαράσταση του πραγματικού φασματογραφήματος της πηγής φωτός.

Για την αντιστοίχιση των τιμών των pixel του φάσματος με τα αντίστοιχα μήκη κύματος, η διαδικασία βασίζεται στη χρήση των CIE RGB Color Matching Functions (CMFs). Οι CIE RGB Color Matching Functions αντιπροσωπεύουν συναρτήσεις που χρησιμοποιούνται στο πλαίσιο της χρωματομετρίας για να περιγράψουν τον τρόπο με τον οποίο το ανθρώπινο μάτι αντιδρά σε διαφορετικές μονοχρωματικές συνιστώσες ή μήκη κύματος (single-wavelength). Συγκεκριμένα, οι CIE RGB Color Matching Functions περιγράφουν πώς το ανθρώπινο μάτι αντιλαμβάνεται τα χρώματα και πώς αντιδρά σε αυτά.

Οι συναρτήσεις αυτές έχουν προκαθορισμένα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στα τρία πρωτεύοντα χρώματα που χρησιμοποιούνται με βάση το διεθνές χρωματικό μοντέλο CIE RGB, τα οποία είναι το κόκκινο (700nm), το πράσινο (546.1 nm) και το μπλε (435.8 nm). Αυτές οι συναρτήσεις παρέχουν τις απαραίτητες πληροφορίες για την προσέγγιση της ανθρώπινης αντίληψης των χρωμάτων και χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της εικόνας, και των οπτικών τεχνολογιών για τον έλεγχο και την αναπαράσταση των χρωμάτων.



Εικόνα 97 Χρωματικές συνιστώσες με βάση το μοντέλο CIE RGB (700nm, 546.1nm 435.8nm)

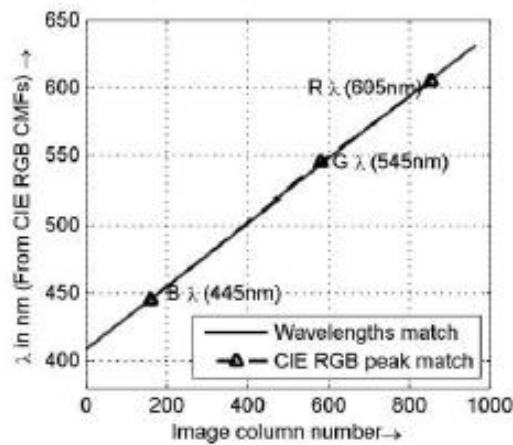
Οι συνιστώσες του CIE RGB χρωματικού μοντέλου αντιστοιχούν στις κορυφές των καναλιών RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στο διάγραμμα της Εικόνα 98. Αυτή η διαδικασία αποτελεί τον πυρήνα της μεθόδου που ακολουθείται και μπορεί να εφαρμοστεί για την ανάκτηση του φάσματος οποιασδήποτε πηγής.

Στο διάγραμμα αυτό ο άξονας x αντιστοιχεί στο "image column number" (δηλαδή στον αριθμό της στήλης της εικόνας), ενώ ο άξονας y αντιστοιχεί στα μήκη κύματος "λ". Το "wavelengths match" αντιπροσωπεύει μια γραμμή στο διάγραμμα που συνδέει τα μήκη κύματος στα δύο διαφορετικά συστήματα, δηλαδή τα μήκη κύματος που μετρούνται με βάση το χρωματικό μοντέλο CIE RGB (Color Matching Functions) και τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στα κανάλια RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής φωτός.

Ουσιαστικά, αυτή η γραμμή "wavelengths match" δείχνει πώς τα μήκη κύματος που καταγράφονται από το χρωματικό μοντέλο CIE RGB συνδέονται με τα αντίστοιχα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις συνιστώσες RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής. Αυτό είναι σημαντικό για τη σωστή αντιστοίχιση των δεδομένων της εικόνας με τα μήκη κύματος και την ανάκτηση του φάσματος της πηγής φωτός.

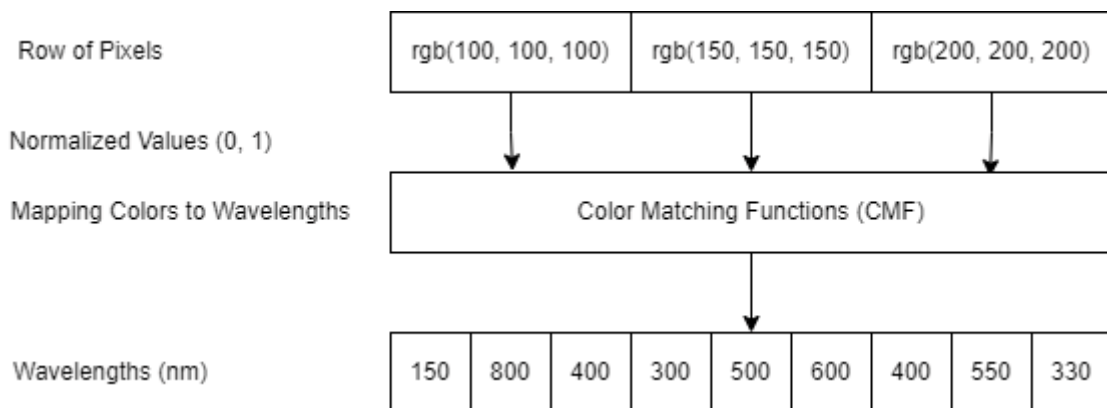
Τα τρία σημεία που φαίνονται στην ευθεία "wavelengths match" είναι τα "CIE RGB Peak Match." Αυτά τα σημεία υποδεικνύουν τα σημεία στα οποία τα peaks (μέγιστες τιμές) των CIE RGB Color Matching Functions αντιστοιχούν με τις κορυφές των αντίστοιχων καναλιών RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής φωτός.

Συνοψίζοντας, αυτό το διάγραμμα καταγράφει τη σχέση μεταξύ των μηκών κύματος των CIE RGB Color Matching Functions και των καναλιών RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής φωτός. Οι συνιστώσες των καναλιών RGB αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, και αυτή η αντιστοίχιση είναι σημαντική για την ανάκτηση του φάσματος της πηγής φωτός από τα δεδομένα της εικόνας.



Εικόνα 98 Διάγραμμα σύγκρισης των κορυφών των συναρτήσεων CIE RGB CMFs με τις κορυφές των καναλιών RGB του φάσματος της δοκιμαστικής πηγής

Στην παρακάτω Εικόνα 99 φαίνεται ο μηχανισμός που χρησιμοποιεί η μέθοδος για την αντιστοίχιση των R, G και B συνιστωσών για κάθε στήλη της εικόνας με τα αντίστοιχα μήκη κύματος. Όπως αναφέρθηκε και πιο πριν για πιο ακριβή αποτελέσματα συνίσταται η συλλογή δεδομένων από περισσότερες από μία σειρές της εικόνας και ο υπολογισμός του μέσου όρου για κάθε τιμή R, G και B.



Εικόνα 99 Μηχανισμός Αντιστοίχισης Μεθόδου

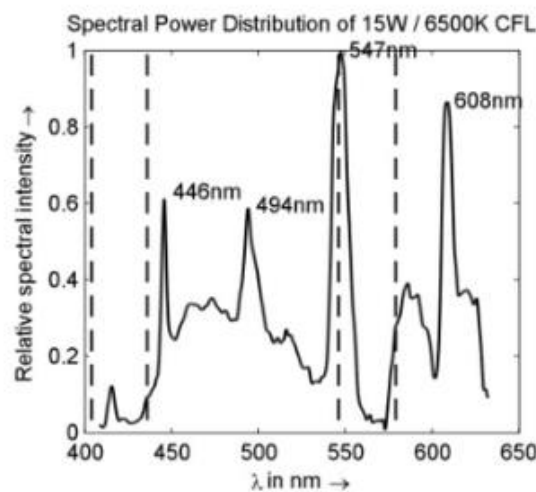
Για την επαλήθευση της αξιοπιστίας της μεθόδου, πραγματοποιήθηκαν πειράματα με τη χρήση διάφορων πηγών φωτός, συμπεριλαμβανομένων λαμπτήρων φθορίου, λαμπτήρων πυρακτώσεως, λευκού LED, και του ηλιακού φάσματος κατά τη διάρκεια της νύχτας. Οι εντάσεις των

εικονοστοιχείων RGB για κάθε μία από αυτές τις πηγές μετατράπηκαν στα αντίστοιχα μήκη κύματος τους μέσω της μεθόδου που αναλύθηκε προηγουμένως.

Αρχικά, εξετάστηκε το φάσμα της λάμπας CFL στα 15W (Εικόνα 100). Τα μέγιστα ποσοστιαία σφάλματα στα μήκη κύματος, σε σχέση με τα μήκη κύματος της λάμπας υδραργύρου (Hg), η οποία χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά, παρατηρήθηκαν κάτω από 3%, που είναι ένα αποδεκτό εύρος. Το σχετικά μεγάλο σφάλμα στα άκρα του φάσματος (κοντά στα 400nm) οφείλεται σε κακή εστίαση των φασματικών γραμμών στον αισθητήρα της κάμερας, το οποίο μπορεί να διορθωθεί με μία πιο σωστή εστίαση. Η συνολική ανάλυση δειγματοληψίας για αυτό το φασματογράφημα εκτιμήθηκε ότι είναι 0,2318 nm ανά pixel, που σημαίνει ότι κάθε pixel στο φασματογράφημα αντιστοιχεί σε ένα εύρος μήκους κύματος περίπου 0,2318 nm.

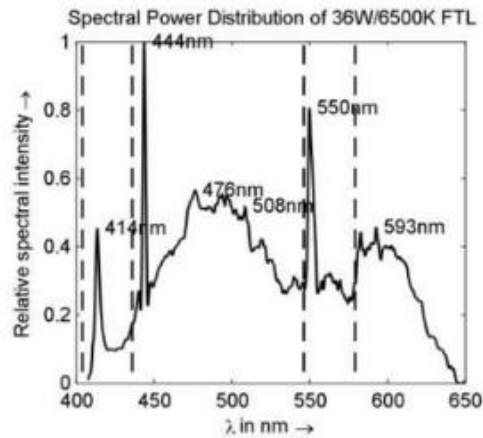
Για τον παραδοσιακό λαμπτήρα φθορισμού στα 36W (Εικόνα 101), τα ποσοστιαία σφάλματα παρατηρήθηκαν κάτω από +2,5% για τα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στις αναφορικές τιμές του υδραργύρου (Hg), ενώ για τον λαμπτήρα φθορισμού στα 90W (Εικόνα 102), το μέγιστο ποσοστιαίο σφάλμα ήταν +2,7%. Και στις δύο περιπτώσεις το σφάλμα δεν ξεπέρασε το 3%, γεγονός που επιβεβαίωσε την αξιοπιστία της μεθόδου.

Τέλος, η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε με αρκετά μεγάλη επιτυχία για λευκό LED, λάμπα πυρακτώσεως 100W καθώς και για το ηλιακό φάσμα τη νύχτα.



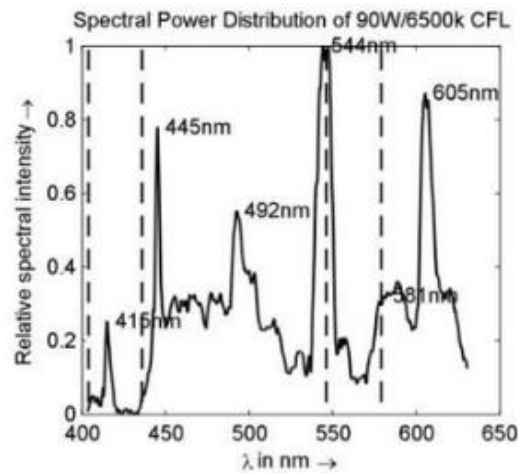
Reference Hg – (λ)	Spectrogram – (λ)	%age deviation
404 nm	416 nm	+2.97%
435 nm	446 nm	+2.52 %
546 nm	547 nm	+0.18%
579 nm	581 nm	+0.34%

Εικόνα 100 Φασματογράφημα Λάμπας CFL 15W & Ανάλυση Αποκλίσεων φασματικές γραμμές αναφοράς της λάμπας υδραργύρου (Hg)



Reference Hg – (λ)	Spectrogram – (λ)	%age deviation
404 nm	414 nm	+2.47%
435 nm	444 nm	+2.06 %
546 nm	550 nm	+0.73%
579 nm	583 nm	+0.69%

Εικόνα 101 Φασματογράφημα Λάμπας Φθορισμού 36W & Ανάλυση Αποκλίσεων με βάση τις φασματικές γραμμές αναφοράς της λάμπας υδραργύρου (Hg)



Reference Hg – λ in nm	Spectrogram – λ in nm	%age deviation
404 nm	415 nm	+2.72%
435 nm	445 nm	+2.29 %
546 nm	544 nm	-0.36%
579 nm	581 nm	+0.34%

Εικόνα 102 Φασματογράφημα Λάμπας Φθορισμού 90W & Ανάλυση Αποκλίσεων με βάση τις φασματικές γραμμές αναφοράς της λάμπας υδραργύρου (Hg)

Συνοπτικά, αυτή η έρευνα ανέπτυξε μια μέθοδο για τον προσδιορισμό των φασμάτων εκπομπής φωτός από διάφορες πηγές ακτινοβολίας χρησιμοποιώντας μια webcam. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την μετατροπή των συνιστωσών RGB στα αντίστοιχα μήκη κύματος για την ανάκτηση του φασματικού προφίλ μίας πηγής. Δοκιμάστηκε επιτυχώς σε διάφορες πηγές και παρείχε ακριβή αποτελέσματα χωρίς την ανάγκη για πρότυπα ή θεωρητικές αναφορές. Αποδείχθηκε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αυτόματη βαθμονόμηση σε φασματοφωτόμετρα με βάση μία webcam, αφού αξιολογήθηκε με βάση τις αναφορικές τιμές του φάσματος μίας λάμπας υδραργύρου. Ακόμη, παρατηρήθηκε ότι η κάμερα δεν είναι σε θέση να καταγράψει εικόνες εκτός της ορατής περιοχής του φάσματος, με αποτέλεσμα τη μείωση της φασματικής πυκνότητας (δηλαδή της φωτεινότητας του φάσματος) μετά τα 700 nm, που αντιστοιχεί στην υπέρυθη περιοχή (IR).

## **Κεφάλαιο 5ο: Συμπεράσματα**

Ο σχεδιασμός ενός UV-VIS φασματοφωτομέτρου αποτελεί μια πολύπλοκη και δύσκολη διαδικασία που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Στον τομέα αυτόν, η μελέτη αποκτά ιδιαίτερη σημασία, καθώς η σωστή σχεδίαση του φασματοφωτομέτρου επηρεάζει την ακρίβεια και την απόδοση των μετρήσεων.

Οι δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη σχεδίαση είναι η ακρίβεια και η αξιοπιστία των μετρήσεων. Η επιλογή των κατάλληλων φωτοανιχνευτών, φακών, πηγών φωτός και φίλτρων είναι κρίσιμη, καθώς πρέπει να εξασφαλίζεται η ακρίβεια των μετρήσεων σε διάφορες συνθήκες.

Επιπλέον, η διαδικασία σχεδίασης πρέπει να λαμβάνει υπόψη τις διάφορες εφαρμογές του φασματοφωτομέτρου, καθώς οι απαιτήσεις μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τον τομέα, όπως η χημεία, η βιολογία, η υγεία, κλπ.

Ο προγραμματισμός και η εκτέλεση των μετρήσεων απαιτούν εξειδικευμένες γνώσεις και πείρα. Κατά την διάρκεια αυτών των εργασιών, πρέπει να επιτυγχάνεται η διαχείριση πολλών παραγόντων, συμπεριλαμβανομένων της θερμοκρασίας, της υγρασίας και της ατμοσφαιρικής πίεσης. Επιπλέον, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση αυτών των παραγόντων στα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Εν κατακλείδι, η διαδικασία σχεδίασης UV-VIS φασματοφωτομέτρου απαιτεί τη συνεργασία πολλών επιστημόνων από διάφορους τομείς και επιστημονικά πεδία. Η εξερεύνηση και η αντιμετώπιση των πολλών παραμέτρων που επηρεάζουν τη σχεδίαση αποτελεί μια πρόκληση, αλλά παράλληλα και μια ευκαιρία για τη βελτίωση της τεχνολογίας και της ανακάλυψης νέων εφαρμογών. Έτσι, η μελέτη σχεδίασης των UV-VIS φασματοφωτομέτρων αναδεικνύει τη σημασία της επιστήμης και της τεχνολογίας στην πρόοδο και την καινοτομία.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B. P. Kafle, *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, Dhulikhel, Kavre, Nepal: Elsevier, 2019.
- [2] K. Wagatsuma, *Spectroscopy for Materials Analysis*, Sendai, Japan: Springer, 2021.
- [3] Θ. Σπανός, «Ατομική Φασματοσκοπία, Ατομική Απορρόφηση (AAS),» 17 Απρίλιος 2018. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://eclass.emt.ihu.gr/modules/document/file.php/MSC-RETROT139/7%20%26%208.N.N.-Atomiki.%20%26%20AAS.75-85...pdf>.
- [4] J. Andrade-Garda, "1.2 Atomic Optical Spectrometry," in *Basic Chemometric Techniques in Atomic Spectroscopy 2nd Edition*, Oviedo, Spain, Royal Society of Chemistry, 2013, p. 430.
- [5] ΑΘ.Π.ΒΑΛΑΒΑΝΙΔΗΣ, ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ - ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ-ΟΡΑΤΟΥ, RAMAN, ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟΥ ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ, Αθήνα: Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2006.
- [6] D. M. Royer, «Spectral Power Distribution The Building Block of Applied Lighting,» United States, 16 November 2016.
- [7] H. D. Young, Πανεπιστημιακή Φυσική - University Physics, ΠΑΠΑΖΗΣΗΣ, 1994.
- [8] L. H. Lajunen, *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*, Oulu, Finland: The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, The Science.
- [9] D. Garyfallidou. [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.garyfallidou.org/energeia4/level\\_1/fosforesence\\_fluoresence\\_mechanism.html](https://www.garyfallidou.org/energeia4/level_1/fosforesence_fluoresence_mechanism.html).
- [10] «Κεφάλαιο 7ο: Περίθλαση του Φωτός,» σε *Μαθήματα Οπτικής με Εισαγωγή στην Κυματική*, Θεσσαλονίκη, 2021.
- [11] «Φυσική Γ' Λυκείου,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.youtube.com/watch?v=-gHoHAz\\_pC8](https://www.youtube.com/watch?v=-gHoHAz_pC8).
- [12] R. Kakkar, *Atomic and Molecular Spectroscopy (Basic Concepts and Applications)*, Cambridge University Press is part of the University of Cambridge., 2015.
- [13] Θ. Σπανός, «Φασματομετρία Υπεριώδους & Ορατού Φάσματος (UV - Vis),» σε *Μοριακή Φασματομετρία*, 2018.
- [14] C. Tsuji, «Derivation of The Beer-Lambert Law Chisato Tsuji,» σε *IB Higher Level Maths Exploration*.
- [15] G. Coleman, «Integration as summation,» σε *Engineering Maths First Aid and the Algebra Refresher*, the authors, 2003.

- [16] D. H.-H. Perkampus, *UV - VIS Spectroscopy and Its Applications*, 1 ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992, p. 251.
- [17] D. C. Harris, «Analytical Chemistry,» σε *Quantitative Chemical Analysis*, Chine Lake, California, Clancy Marshall (W. H. Freeman and Company), 2010.
- [18] Θ. Ν. (. Κ. Π. Α. -. Τ. Χημείας), «Ενότητα 3: Νόμος Του Beer και εφαρμογές του,» σε *Ενόργανη Ανάλυση II*, 2015.
- [19] E. M. S. F. G. M. R. J. W. Frame, *Undergraduate Instrumental Analysis*, 7η Έκδοση επιμ., Boca Raton: CRC PRESS (Taylor & Francis Group), 2014, p. 1204.
- [20] B. Welz, *Atomic & Absorption Spectroscopy*, 1999.
- [21] J. F. Clare, "Calibration of UV–vis spectrophotometers," 5 May 2005.
- [22] Quantum Design Europe, «Quantum Design,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://qd-europe.com/at/en/product/deuterium-light-sources/>.
- [23] «Wikipedia,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen\\_lamp](https://en.wikipedia.org/wiki/Halogen_lamp).
- [24] X. W. X. R. Xiaping Fu, "An LED-based spectrally tuneable light source for visible and near-infrared spectroscopy analysis:A case study for sugar content estimation of citrus," *Biosystems Engineerings*, pp. 87-93, 2017.
- [25] «Superior Lighting,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.superiorlighting.com/lighting-resources/light-bulb-learning-center/halogen-light-bulbs/what-are-the-disadvantages-of-halogen-bulbs/>.
- [26] «ZEISS (Education in Microscopy and Digital Imaging),» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://zeiss-campus.magnet.fsu.edu/articles/lightsources/tungstenhalogen.html>.
- [27] «“Grating Spectrum.” An Overview | ScienceDirect Topics,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/grating-spectrum>.
- [28] F. A. A. M. A. B. G. P. A. D. Andrea Presciutti, «Sun Simulators: Development of an Innovative Low Cost Film Filter,» 2014.
- [29] C. L. a. T. L. Qian Zhang, «Rapid Photocatalytic Degradation of Methylene Blue under High Photon Flux UV Irradiation: Characteristics and Comparison with Routine Low Photon Flux,» 2012.
- [30] H. Alexander, *Handbook of machine vision*, Wiley Online Books, 2006.
- [31] J. Heathcote, «Eminence UV (Shining Light of Big Ideas),» 07 August 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.eminenceuv.com/post/spectral-output-for-mercury-lamps-and-led>.
- [32] C. H. K. O. A. X. S. Y. G. M. S. J. A. H.-L. T. K. N. B. S. O. Meiwei Kong, «Survey of energy-autonomous solar cell receivers for satellite–air–ground–ocean optical wireless communication,» *Progress in Quantum Electronics*, 14 October 2020.
- [33] W. Shi, L. Gao, L. Zhang, Z. Feng, F. Fang και G. Xia, «The Evaluation of Spectral Resolution

in the Optical Design of a Czerny-Turner Spectrometer,» *Photonics*, 21 September Photonics.

- [34] J. H. G. T. John Lindon, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, Academic Press, 2000.
- [35] Agilent Technologies, «The Basics of UV-Vis Spectrophotometry,» Agilent Technologies, USA, 2021.
- [36] Department of Education Open Textbook Pilot Project, the UC Davis Office of the Provost, the UC Davis Library, the California State University Affordable Learning Solutions Program, and Merlot, «LibreTexts Chemistry,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Molecular\\_and\\_Atomic\\_Spectroscopy\\_\(Wenzel\)/1:\\_General\\_Background\\_on\\_Molecular\\_Spectroscopy/1.3:\\_\\_\\_Instrumental\\_Setup\\_of\\_a\\_Spectrophotometer/1.3B:\\_Monochromators](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Molecular_and_Atomic_Spectroscopy_(Wenzel)/1:_General_Background_on_Molecular_Spectroscopy/1.3:___Instrumental_Setup_of_a_Spectrophotometer/1.3B:_Monochromators).
- [37] Thornlabs, «[https://www.thorlabs.com/images/Catalog/V19\\_08\\_Optics.pdf](https://www.thorlabs.com/images/Catalog/V19_08_Optics.pdf),» Thornlabs, [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.thorlabs.com/images/Catalog/V19\\_08\\_Optics.pdf](https://www.thorlabs.com/images/Catalog/V19_08_Optics.pdf).
- [38] «[www.globalspec.com](http://www.globalspec.com),» Powered by Global Engineering 360, [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.globalspec.com/learnmore/optical\\_components\\_optics/optical\\_components/optical\\_filters](https://www.globalspec.com/learnmore/optical_components_optics/optical_components/optical_filters).
- [39] Thomas Rasmussen, Ibsen Photoncs, *The Ultimate Guide to Spectrometer Integration*, Ibsen Photoncs.
- [40] Biochrom, *UV-VIS Spectroscopy (A Brief Background of Spectroscopy)*.
- [41] Thornlabs, «Thornlabs (Pano Mirrors),» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=3831](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=3831).
- [42] THORNLABS, «Thornlabs (Concave Mirrors),» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.thorlabs.com/navigation.cfm?guide\\_id=2183](https://www.thorlabs.com/navigation.cfm?guide_id=2183).
- [43] I. G. Zygunt (Karol) Gryczynski, *Practical Fluorescence Spectroscopy*, Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [44] biochrom , *UV-VIS Spectrophotometry A Brief Background to Spectrophotometry*.
- [45] ISOLAB, «[www.isolab.de](http://www.isolab.de),» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://isolab.de/englishcatalog/#182/z>.
- [46] S. v. Kartalopoulos, «PHOTODETECTORS,» σε *INTRODUCTION TO DWDM TECHNOLOGY (Data in a Rainbow)*, New York, A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION (The Institute of Electrical and Electronics Engineers).
- [47] ENLITECH, «ENLITETECHNOLOGY,» [Online]. Available: <https://enlitechnology.com/blog/qe/quantum-efficiency-01/>.
- [48] THORNLABS, «THORNLABS (Photomultiplier Modules (PMTs)),» THORNLABS, [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup\\_id=2909](https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=2909).
- [49] WIKIPEDIA, «WIKIPEDIA (QUANTUM EFFICIENCY),» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum\\_efficiency](https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_efficiency).

- [50] P. K. B. M. JAMAL DEEN, *Silicon Photonics Fundamentals and Devices*, John Wiley & Sons, 2012.
- [51] C. P. M.J. Pelletier, «RAMAN SPECTROSCOPY | Instrumentation,» σε *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005.
- [52] HAMAMATSU, «BASIC PRINCIPALS OF PHOTOMULTIPLIER TUBES,» σε *PHOTOMULTIPLIER TUBES BASICS AND APPLICATIONS*, FOURTH EDITION επιμ., pp. 14-21.
- [53] C. Burgess, «OPTICAL SPECTROSCOPY | Detection Devices,» σε *Encyclopedia of Analytical Science*, Elsevier, 2005.
- [54] M. A. B. V. a. N. B. Martin vandeVen, «Pitfalls and Their Remedies in Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy and Microscopy,» αρ. *Journal of Fluorescence*, Vol. 15, 2005.
- [55] H. Photonics, *Photomultiplier tube basics and applications*, Hamamatsu Photonics, 1999.
- [56] T. U. o. Chicago, *Photomultiplier tube basics*.
- [57] HAMAMATSU PHOTONICS, "Basic Operating Methods of Multiplier Tubes," in *PHOTOMULTIPLIER TUBES (Basics and Applications)*, Third Edition ed., Hamamatsu Photonics K.K. Electron Tube Division, 2006, pp. 21 - 28.
- [58] (. i. S. SHIMADZU, "Analytical and Measuring Instruments," North America.
- [59] P. Hariharan, "Photodetectors," in *Basics of interferometry*, Sydney, Australia, Academic Press, 2012, 2007, pp. 49-56.
- [60] MEETOPTICS, «MEETOPTICS (PHOTODIODES),» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.meetoptics.com/academy/photodiodes#photodiodes-by-semiconductor-material-type-packaging-and-application>.
- [61] S. M. V.F. Andrievski, «High speed InGaAs photodetector modules for fibre optic communications».
- [62] M. R. I. Ashfaque Alam, «Development and validation of a low-cost visible light spectrophotometer,» 2017.
- [63] TEXAS INSTRUMENTS, «LM741 OPERATIONAL AMPLIFIER».
- [64] HAMAMATSU, *Photosensor Amplifier, Photodiode Modules*, HAMAMATSU PHOTONICS K.K..
- [65] J. M. Hollas, *Basic Atomic and Molecular Spectroscopy*, Royal Society of Chemistry, 2002, p. 194.
- [66] E. Zarrin, "Photodiode Array Detection in Clinical Applications; Quantitative Analyte Assay Advantages, Limitations and Disadvantages," in *Photodiodes - Communications, Bio-Sensings, Measurements and High-Energy Physics*, InTech, 2011.
- [67] H. C. DANIEL, «ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΑ,» σε *ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ* , ΠΕΚ

(ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΕΣ ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΚΡΗΤΗΣ), 2010.

- [68] K. (. Mikko Juntunen, «PHOTODODE ARRAY OUTPUT SIGNAL,» 2008.
- [69] D. .. Burt, «CCD performance limitations: theory and practice,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, pp. 564 - 574, 2002.
- [70] H. P. K.K., *CMOS linear image sensors*, HAMAMATSU PHOTONICS K.K..
- [71] A. P. J. M. Sanket Mehta, “CCD or CMOS Image Sensor For Photography,” in *International Conference on Communications and Signal Processing (ICCSP)*, Melmaruvathur, India , 2015.
- [72] «Wikipedia,» [Ηλεκτρονικό]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Gate\\_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Gate_oxide).
- [73] HAMAMATSU, "CCD IMAGE SENSORS," [Online]. Available: [www.hamamatsu.gr](http://www.hamamatsu.gr).
- [74] Robert Heintz, «Back illuminated vs. front illuminated CCD-based imaging sensors and how it impacts Raman spectra,» Thermoscientific, 2019. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/MSD/Reference-Materials/WP53197-front-illuminated-vs-back-illuminated-CCDs-raman-spectra.pdf>.
- [75] Y. Y. Y. L. G. & R. Huang, «On-line flicker measurement of gaseous flames by image processing and spectral analysis,» *Measurement Science & Technology*, pp. 727 - 728, 1999.
- [76] HAMAMATSOU , IMAGE SENSORS FOR SCIENTIFIC MEASUREMENTS AND INDUSTRIAL EQUIPMENT, HAMAMATSU, 2023.
- [77] HAMAMATSU PHOTONICS K.K., “HAMAMATSU - PHOTONICS (CCD/CMOS IMAGE SENSORS),” [Online]. Available: [https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99\\_SALES\\_LIBRARY/ssd/image\\_sensor\\_kmpd0002e.pdf](https://www.hamamatsu.com/content/dam/hamamatsu-photonics/sites/documents/99_SALES_LIBRARY/ssd/image_sensor_kmpd0002e.pdf).
- [78] R. Hui, "Photodetectors," in *Introduction to Fiber-Optic Communications*, Katey Birtcher, 2019.
- [79] G. P. & M. T. A.C. Davenhall, "Overview of CCD Detectors," in *The 2-d CCD Data Reduction Cookbook*, Starlink Cookbook 5, 2001.
- [80] Kenneth R. Spring, Michael W. Davidson, "HAMAMATSU (Concepts in Digital Imaging Technology - Dynamic Range)," [Online]. Available: <https://hamamatsu.magnet.fsu.edu/articles/dynamicrange.html>.
- [81] E. C. J. F. J. S. M. Bigasa, «Review of CMOS image sensors,» *Microelectronics Journal*, p. 433–451, 2006.
- [82] C. C. Kang-Hung Hsu, "The effect of calibration equations on the uncertainty of UV–Vis spectrophotometric measurements," *Measurement*, pp. 1525-1531, 7 December 2010.
- [83] Δ. Κουγιουμτζής, «Κεφάλαιο 4 Αβεβαιότητα και σφάλμα,» 2019-2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://users.auth.gr/dkugiu/Teach/DataAnalysis/index.html#notes>.
- [84] N. F. a. F. H. G. Langergraber, «A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater,» *Water Science & Technology* ;

February 2003.

- [85] C. P. K. a. S. G. K. Shailesh K R, "Auto-Calibration of Rmission Spectra of Light Captured using Camera Spectrometer," in *International Conference on Smart Sensors and Systems (IC-SSS)*, Udupi, India, 2015.
- [86] A. Hornberg, *Handbook of Machine Vision*, Weinheim, Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co KGaA., 2006.
- [87] David González-Morales, Asmilly Valencia, Astrid Díaz-Nuñez, Marcial Fuentes-Estrada, Oswaldo López-Santos, Olimpo García-Beltrán, *Development of a Low-Cost UV-Vis Spectrophotometer and Its Application for the Detection of Mercuric Ions Assisted by Chemosensors*, MDPI, 2020.
- [88] D. M. W. F. J. H. S. R. C. Douglas A. Skoog, "Atomic Mass Spectrometry," in *Fundamentals of Analytical Chemistry 10th Edition*, Cengage Learning, August 4, 2021, p. 1072.
- [89] P. A. M. Dirac, "The quantum theory of the emission and absorption of radiation," *THE ROYAL SOCIETY*, 01/01/1997.
- [90] M. A. v. K. P. C. J. T. M. J.-P. K. E. T. Khater, «Comparison between Intensified Photodiode Array and Charge-Coupled Device Detectors in the Vacuum Ultraviolet for Laser-Induced Plasma Spectroscopy,» 2001.
- [91] J. V. S. P. M. E. a. M. B. D. R. B. BILHORN, «Charge Transfer Device Detectors for Analytical Optical,» 1987.
- [92] R. MENZEL, «Spectral Sensitivity and Color Vision in Invertebrates,» σε *Handbook of Sensory Physiology*, 1979, pp. 507-508.
- [93] R. Hui, "Photodetectors," in *Introduction to Fiber-Optic Communications*, Katey Birtcher, p. 132.
- [94] R. M. C. Alberto Carrasco-Casado, «Free-space optical links for space communication networks,» σε *Space Optical Links for Communication Networks*, 2020.
- [95] R. Bandara, *A Music Keyboard with Gesture Controlled Effects Based on Computer Vision*, University of Sri Jayewardenepura, 2011.
- [96] X. Ξανθοπούλου, «ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ,» σε *Εργαστηριακές Σημειώσεις Χημείας* .