

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΘΕΜΑ:

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΜΑΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΤΟΠΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ
ΛΙΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΙΚΡΟΕΛΕΓΚΤΗ

ΛΕΛΕΔΑΚΗΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Καθηγητής Καλαϊτζακης Κωνσταντίνος(Επιβλέπων)

Καθηγητής Μπάλας Κωνσταντίνος

Λέκτορας Πεντάρη Δέσποινα

Χανιά, Δεκέμβριος 2015

ΑΦΙΕΡΩΣΗ

Στον Τάσο Τ. και την Κυριακή Σ.

Στον Δημήτρη Λ. και την Ελισάβετ Δ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	6
1. ΓΕΝΙΚΑ.....	6
2. ΣΚΟΠΟΣ-ΜΕΡΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΑΣΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΘΕΩΡΙΑ.....	8
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο.....	10
1.2 ΦΑΣΜΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΕΙΔΗ.....	10
1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ.....	11
1.4 Χρωματομετρία.....	12
1.5 Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην UV-VIS φασματοσκοπία.....	13
1.6 Ηλεκτρονικά όργανα(Χρωματοφωτομετρο, Φωτόμετρο,Φασματοφωτόμετρο).....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΝΟΜΩΝ ΜΕ ΤΟΥΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ ΤΟΥΣ.....	16
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
2.1 Απορρόφηση του φωτός.....	17
2.2 Διαπερατότητα - Οπτική Πυκνότητα.....	17
2.3 Νόμος του Lambert-Beer.....	18
2.4 Τρόπος χρήσης του νόμου Beer Lambert.....	19
2.5 Περιορισμοί της χρήσης του νόμου Beer Lambert.....	20
2.6 Πραγματικές αποκλίσεις-Φαινομενικές αποκλίσεις-Χημικές αποκλίσεις.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΦΩΣΦΟΡΟΣ -ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΜΑΤΙΣΜΟΥ -pH.....	24
3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	24
3.1 ΦΩΣΦΟΡΟΣ.....	25
3.2 Αναλυτικά τα ευεργετικά χαρακτηριστικά του Φωσφόρου.....	26
3.3 Ο κύκλος του φωσφόρου.....	27
3.4 Μορφές του φωσφόρου στο έδαφος.....	29
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη του Φωσφόρου.....	29
3.6 Τι εκφράζει το pH.....	30
3.7 Παραγωγή Χρώματος μέσω αντιδράσεων των Ορθοφωσφορικών.....	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΚΤΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΟΝΙΚΩΝ ΕΞΑΡΤΗΜΑΤΩΝ.....	34
4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	34
4.1 Συστήματα μέτρησης που βασίζονται σε μικροεπεξεργαστή.....	35
4.2 Διάφορες μεταξύ μικροεπεξεργαστή και μικροελεγκτή.....	36
4.3 Ο μικροελεγκτής beaglebone black και οι OCP συσκευές του.....	37
4.3.1 Ανάλυση των ακίδων (Pins) του beaglebone black.....	40
4.3.2 Βασικά χαρακτηριστικά των AIN pins του beaglebone.....	41
4.4 Ηλεκτρονικά εξαρτήματα.....	41
4.4.1 φωτοτρανζίστορ- Φωτοδιοδος.....	41
4.4.2 Πηγές μονοχρωματικού φωτός(leds).....	43
4.4.3 RGB leds.....	44
4.4.4 Metal film αντιστάσεις.....	45
4.4.5 Τελεστικοί ενισχυτές.....	45
4.4.6 Ηλεκτρόδιο.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	50
5. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	50
5.1 Κύκλωμα για το pH μετρό και διάγραμμα ροής του κωδικά.....	50

5.2 Φασματοφωτόμετρο.....	55
5.3 Εμφάνιση αποτελεσμάτων-Σύνδεση 16*2 lcd.....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	60
6. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	60
6.1 Μετρήσεις στο εργαστήριο χημείας.....	61
6.2 Θεωρία Ανάλυσης Σφαλμάτων.....	63
6.3 Έλεγχος αποκλίσεων του Phmeter μας.....	64
6.4 Επιπλέον πειραματικές δόκιμες (current sensor).....	65
6.5 Συμπεράσματα- μελλοντικές επεκτάσεις.....	66
Ανάλυση Σχημάτων.....	69
Βιβλιογραφία.....	71
Χρήσιμα links:.....	72

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία με θέμα “ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΥΤΟΜΑΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΕΠΙΤΟΠΙΑΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΛΙΠΑΝΣΗΣ ΕΛΑΦΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ

ΜΙΚΡΟΕΛΕΓΚΤΗ” έγινε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μου στη Σχολή των Ηλεκτρονικών Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, με την επίβλεψη του καθηγητή κ.Καλαϊτζακη Κωνσταντίνου.

Θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στον κ. Καλαϊτζακη για την άριστη καθοδήγηση που είχα εκ μέρους του από την διάρκεια εύρεσης μέχρι και υλοποίησης της διπλωματικής μας. Τον κ.Μπαλα όπου με δίδαξε οπτοηλεκτρονική, δίνοντας μου πρόσβαση στο εργαστήριο του για την διεξαγωγή απαραίτητων μετρήσεων, την κυρία Πεντάρη όπου προσπάθησε να μου διδάξει την διεξαγωγή χημικών αντιδράσεων εργαστηριακά και πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα στο εργαστήριο χημείας .

Ευχαριστούμε όσους μας διέθεσαν απαραίτητο εξοπλισμό για την κατασκευή του αισθητήρα μας, τον κ.Κομνίτσα για το ηλεκτρόδιο και τον κ.Γαλανοματη για τα δανεικά και αγύριστα αναλώσιμα.

Στους φίλους μου και συμφοιτητές μου Γιώργο Μεθενιτη, Δημο Σ. Χρηστο Τ. ,Βασιλη Π., Σταθη Κ., Δημητρη Μ., Κωστα Μ. και Μανωλη Π. ,περάσαμε ωραία στα χάνια.
Στην κοπέλα μου Χρύσα C. Σινιάρη .

Στην οικογένεια μου που έδειξε υπομονή όλα αυτά τα χρονιά και αν δεν με υποστήριζαν δεν θα είχα ολοκληρώσει τότε, τον πάτερα μου Μανώλη,την μητέρα μου Ευτυχία Τζελεπη και την αδερφή μου Κική.

ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ 2015
ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ

ΛΕΛΕΔΑΚΗΣ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΓΕΝΙΚΑ

Αναλογιζόμενοι τις εξελίξεις που διαδραματίζονται στην χώρα μας όχι τόσο σε οικονομικό πλαίσιο αλλά στην προέκταση, στο κοινωνικό και βιοποριστικό επίπεδο. Παρατηρούμε ότι μεγάλο κομμάτι τις νέας γενιάς στην οποία ανήκω κ προσωπικά πέραν της μερίδος που επέλεξαν την στην αναζήτηση της ευημερίας τους στο εξωτερικό υπάρχει και η άλλη όψη του ίδιου νομίσματος στην αντίστοιχη αναζήτηση ευημερίας μέσω της μετανάστευσης πάλι, αλλά εσωτερικής αυτής της φοράς. Μιας μεταφοράς από την πόλη στην επαρχία ή στο χωρίο, με λίγα λόγια επιστροφή στα πάτρια εδάφη.

Η στροφή αυτή είτε επιτυγχάνεται από νέους με συγκεκριμένη κατάρτιση είτε χωρίς, όμως όλοι παρουσιάζουν κάτι κοινό, την ενασχόληση τους με την γη ακόμα και σε ερασιτεχνικό επίπεδο.

Το αποτέλεσμα της πράξης αυτής είναι η ανάπτυξη των αντίστοιχων κοινωνιών τόσο κοινωνικά όσο και επιστημονικά διότι πλέον τίποτα δεν θα θυμίζει την παλιά παραδοσιακή μέθοδο εκμετάλλευσης του εδάφους. Ο λόγος κατανοητός διότι η νέα γενιά άθελα της έχει γεννηθεί πάνω στην ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη που παρουσιάζεται στον 21 αιώνα και πορεύεται μαζί της.

Σκεπτόμενοι την παραπάνω παρατήρηση θεωρήσαμε πρωταρχικό στόχο μας να συνδράμουμε στην κίνηση αυτή και από την πλευρά μας προσπαθήσαμε να αναπτύξουμε “ένα κουτάκι” κάτι που θα ανήκε στον τεχνολογικό τομέα και θα βελτίωνε την ήδη υπάρχων κατάσταση.

Επόμενη σκέψη ήταν τι θα είναι αυτό, αναλύσαμε ορισμένα δεδομένα, σχετικά με την απόδοση των καλλιεργειών, τις διαφορές που παρουσιάζουν τα φυτά στην ανάπτυξη τους ακόμα και αν βρίσκονται στο ίδιο χωρο κτλπ. Σκεφτήκαμε τι είναι αυτό που διαφοροποιείται για μια αποδοτική καλλιέργεια? Σίγουρα είναι το υψόμετρο και οι καιρικές συνθήκες άλλα αυτά είναι πράγματα τετριμμένα παρέχονται ακόμα και από τα δελτία καιρού, για αυτό τον λόγο παρατηρήσαμε τις επιπλέον συνθήκες που ευνοούν την ανάπτυξη ενός φυτού, δηλαδή τα αντίστοιχα συστατικά κάθε εδάφους ξεκινώντας από τα κυρία θρεπτικά μέχρι τα ιχνοστοιχεία.

Θωρήσαμε ευνοϊκό το έδαφος ώστε να ασχοληθούμε με το συγκεκριμένο αντικείμενο, την επιτόπια μέτρηση των συστατικών του εδάφους. Ευελπιστούμε ότι αυτή η γνώση θα δώσει αποτελέσματα θετικά όσο και οι νέες υδροπονικές μέθοδοι που εκμεταλλεύονται στο μέγιστο τον χώρο και τον χρόνο για την μεγιστοποίηση των παραγώγων τους.

Παρουσιάζουμε τις μέχρι τώρα μεθόδους για την μέτρηση της λίπανσης του εδάφους:

i) Η πιο διαδεδομένη η εδαφοανάλυση μέσω του χημείου όπου είναι μια αποτελεσματική μέθοδος

αρκετά ακριβή για το εισόδημα του γεωργού διότι για κάθε χωράφι θα κόστιζε τουλάχιστον 30 ευρώ, επιπλέον είναι αρκετή η απόσταση ενός χημείου από την πλειοψηφία των αγροτικών περιοχών.

ii) Ανάλυση XRF, μηχανήματα που εκμεταλλεύονται και αναλύουν τα εδάφη μέσω της φασματοσκοπίας, μιας έγκυρης μεθόδου αλλά τα αποτελέσματα μέτρησης των στοιχείων είναι συνολικά π.χ. η μέτρηση των συνολικών ορθοφωσφορικών που βρίσκονται σε ένα συγκεκριμένο χωράφι δεν σημαίνει ότι είναι και βιοδιαθεσιμα από το φυτό. Επιπλέον πέραν των αντίστοιχων χημικών εργαστηρίων χρήση τέτοιων μηχανημάτων κάνουν μεγάλες θερμοκηπιακές μονάδες διότι το κόστος αγοράς τους δεν είναι προσιτό από έναν μεμονωμένο αγρότη.

Iii) τελική μέθοδος μέσω της φασματοφωτομετρίας και της χρήσης αντίστοιχων οργάνων κάνοντας χρήση του νόμου Beer Lambert και δημιουργώντας την χαρακτηριστική καμπύλη Απορρόφησης -Συγκέντρωσης. Φυσικά υπάρχουν αντίστοιχα μηχανήματα που έχουν αυτοματοποίηση αυτή την διαδικασία αλλά επιτόπια όχι τόσο διαδεδομένα και οικονομικά.

2. ΣΚΟΠΟΣ-ΜΕΡΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Μέσω της μεθόδου της ενόργανης χημείας προσαρμόζουμε ένα ηλεκτρονικό σύστημα για την επίτευξη του στόχου μας.

Πρωταρχικός στόχος η αποτελεσματική εξαγωγή της συγκέντρωσης του φωσφόρου από ένα διηθημένο διάλυμα εδάφους. Περιλαμβάνοντας και μέτρηση pH του διαλύματος δηλαδή του εδάφους.

Στο πρώτο Κεφάλαιο αναλύουμε τις ιδιότητες του φωτός και την συμπεριφορά των φωτονίων σε συνδυασμό με βασικές αρχές και γνώσης για την εκμετάλλευση του.

Δεύτερο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση των όρων της Απορρόφησης και της συσχέτισης της με την επιζητούμενη Συγκέντρωση μέσω του νόμου Beer-Lambert παραθέτοντας περιορισμούς και αποκλίσεις τόσο χημικές όσο φαινομενικές .

Τρίτο κεφάλαιο παρουσιάζουμε και αναλύουμε ένα από τα 3 κυρία θρεπτικά χαρακτηριστικά του εδάφους, τον Φωσφόρο , τις μορφές που βρίσκετε στο έδαφος και τον αντίστοιχο κύκλο μεταφοράς του μέσα στο έδαφος. Ακόμα παρουσιάζουμε τις τις μεθόδους χρωματισμού του δηλαδή χημικές αντιδράσεις για την ανίχνευση.

Τέταρτο κεφάλαιο αναφέρουμε τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα που χρησιμοποιήσαμε με την βασική τους θεωρία ώστε να έχουμε το επιστημονικό υπόβαθρο για την επεξήγηση του επόμενου κεφαλαίου. Επίσης συνοπτικά παρουσιάζουμε των μικροελεγκτή μας διότι η χρήση του θεωρείτε τετριμμένη.

Πέμπτο κεφάλαιο γίνεται λεπτομερής ανάλυση των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων που υλοποιήσαμε και η παρουσίαση των διαγραμμάτων ροής που βασίστηκε η δομή του κώδικας μας , ώστε να

γίνεται κατανοητή η συστοιχία των εξαρτημάτων που χρησιμοποιήθηκε για την συγκεκριμένη εφαρμογή.

Τελευταίο το έκτο κεφάλαιο όπου παρουσιάζονται οι μετρήσεις- αποκλίσεις και σφάλματα ώστε να μπορεί να βελτιωθεί στο μέλλον και να γίνει πιο αποδοτική η συσκευή μας. Καθώς εξαρτήματα και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν άλλα απορρίφθηκαν λόγω αυξήσεις των εξόδων κατασκευής και μείωσης της αποδοτικότητας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΒΑΣΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΘΕΩΡΙΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

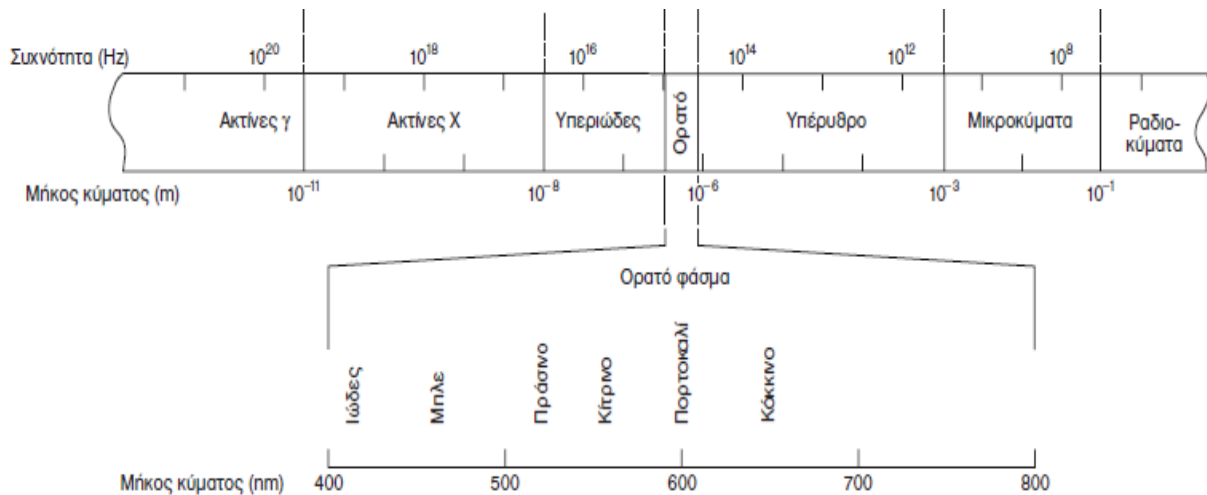
Οπτική ακτινοβολία ονομάζεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή μηκών κύματος μεταξύ 100nm και 1mm. Το φάσμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας φαίνεται στο Σχήμα 1-1. Η οπτική ακτινοβολία αποτελείται από την υπεριώδη ακτινοβολία(100nm- 400nm), την ορατή ακτινοβολία (380nm – 780nm) και την υπέρυθρη ακτινοβολία(780nm -1mm). Η ορατή ακτινοβολία είναι το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας το οποίο διεγείρει το ανθρώπινο μάτι και προκαλεί την αίσθηση της όρασης. Η υπέρυθρη ακτινοβολία χρησιμοποιείται ευρύτατα σε αισθητήρες ανίχνευσης αντικειμένων.

Με τον όρο **φως** ορίζεται η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που μπορεί να ανιχνευθεί από το ανθρώπινο μάτι. Συχνά όμως, ο όρος αυτός χρησιμοποιείται για την αναφορά σε οπτική ακτινοβολία, ανεξάρτητα το μήκος κύματος της.

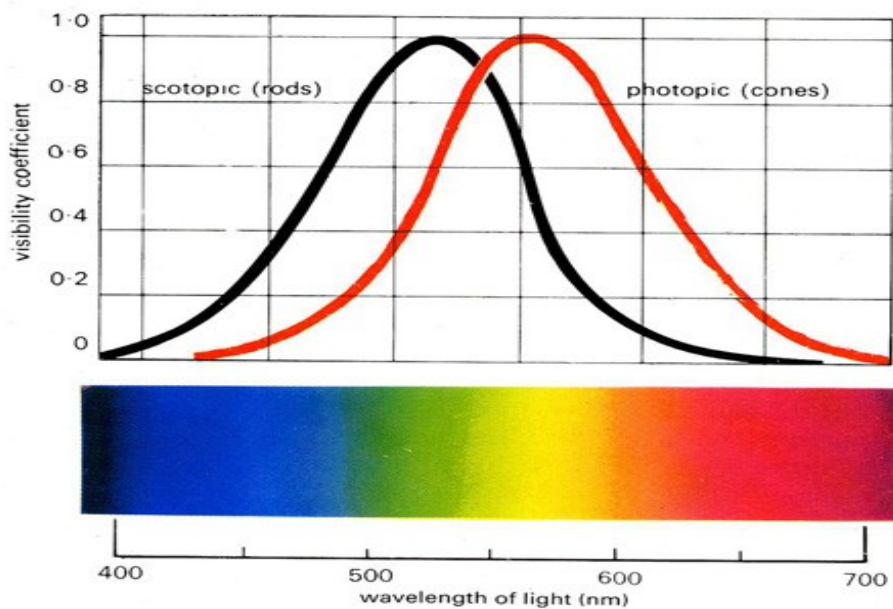
Η **ραδιομετρία** είναι ο επιστημονικός κλάδος που ασχολείται με την μέτρηση μεγεθών όπως η ισχύς, η ισχύς ανά μονάδα επιφανείας κλπ της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με οποιαδήποτε μήκος κύματος.

Η **φωτομετρία** είναι η επιστήμη όπου μετράει το φως δηλαδή πόση φωτεινότητα αισθάνεται το μάτι. Οι μετρήσεις αυτές αφορούν μόνο την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με μήκος κύματος στην περιοχή του ορατού φάσματος της οπτικής ακτινοβολίας. Η σχετική φασματική ευαισθησία του ανθρώπινου ματιού σε συνθήκες φωτισμού περιγράφεται από την πρότυπη φωτοπική καμπύλη

η οποία συμβολίζεται ως $V(\lambda)$. η σχετική φασματική ευαισθησία του ανθρώπινου ματιού στο σκοτάδι περιγράφεται από την πρότυπη σκοτοπική καμπύλη η οποία συμβολίζεται ως $V'(\lambda)$. οι αποκρίσεις $V(\lambda)$ και $V'(\lambda)$ φαίνονται στο σχήμα 1-2. [1][2]



Σχήμα 1-1



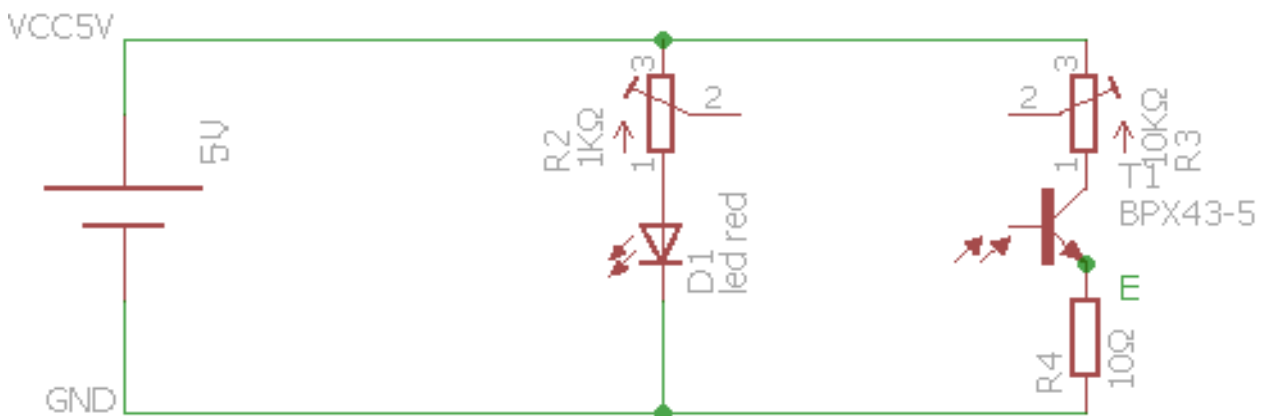
Σχήμα 1-2

1.1 Το φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Είναι μια κβαντική διεργασία κατά την οποία απελευθερώνονται ηλεκτρόνια από μια επιφάνεια αγωγού όταν προσπέσει σε αυτή ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας τέτοιας ώστε τα ηλεκτρόνια να κατορθώσουν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικής ενέργειας που τα συγκρατεί στην επιφάνεια αυτή. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να παραχθεί ηλεκτρικό ρεύμα.

Εφαρμογές του φωτοηλεκτρικού φαινομένου απαντώνται σε Φωτομετρικές διατάξεις, σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, ηλιακά στοιχεία κ.ά.

Ο συνδυασμός εκ πομπού (led) και ανιχνευτή (photo-transistor) αποτελούν μια φωτομετρική διάταξη βλέπε σχήμα 1-3



Σχήμα 1-3

1.2 ΦΑΣΜΑ-ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΚΑΙ ΕΙΔΗ

Γενικά με τον όρο **φάσμα** χαρακτηρίζεται κάθε τι που φαίνεται. Επίσης πολλές φορές αποδίδεται και με την έννοια ενός συνόλου γεγονότων, θεωριών, αιτημάτων κ.λπ.

Ειδικότερα στην οπτική χαρακτηρίζεται το οπτικό φαινόμενο που προκύπτει κατά την αποσύνθεση ή ανάλυση μιας φωτεινής δέσμης στα επιμέρους συστατικά μήκη κύματος (ή χρώματα) αυτής, δηλαδή του φωτός.

Η ανάλυση αυτή που λέγεται επίσης και χρωματική διασπορά του φωτός, επιτυγχάνεται με πρίσματα και γενικά με συστήματα διάθλασης του φωτός, οφείλεται δε στο γεγονός ότι, το

διαθλαστικό σώμα (μέσον) παρουσιάζει διαφορετικό δείκτη διάθλασης στα διάφορα μήκη κύματος του φωτός. Έτσι οι φωτεινές ακτίνες που έχουν μεγάλο μήκος κύματος είναι και οι λιγότερο εκτρεπόμενες.

Η **Φασματοσκοπία** είναι κλάδος της Φυσικής και ιδιαίτερα της Οπτικής ή Κυματικής οπτικής που ασχολείται με την έρευνα και τη μελέτη της δομής, της σύστασης και των ιδιοτήτων των φασμάτων της ύλης καθώς και των διαφόρων ακτινοβολιών.

Είδη φασματοσκοπίας

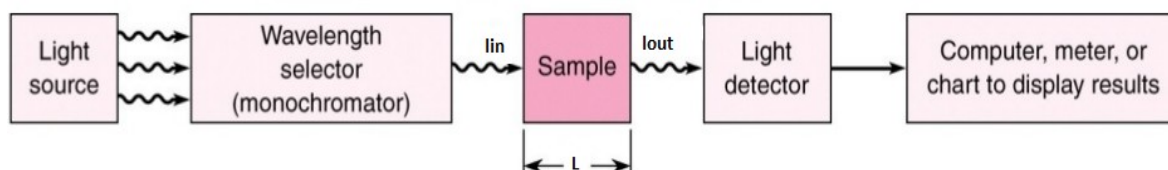
Υπάρχουν τρεις κατηγορίες φασματοσκοπίας: Απορρόφησης, εκπομπής και σκέδασης.

Ανάλογα με την ακτινοβολία παρατήρησης και τον τρόπο μέτρησης, υπάρχουν οι εξής μέθοδοι φασματοσκοπίας:

- Φθορισμού
- Ακτίνων Χ
- Φλογοφωτομετρία
 - Ατομικής Εκπομπής
 - Ατομικής Απορρόφησης
- Υπέρυθρη
- Πυρηνική μαγνητική φασματοσκοπία συντονισμού και άλλες.[3][4]

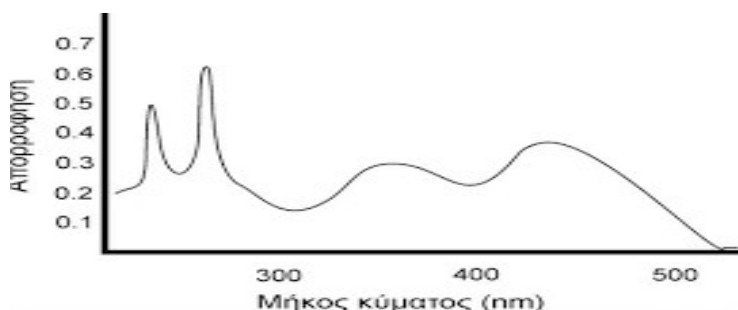
1.3 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

Η **Φασματοφωτόμετρία** είναι το τμήμα της φασματοσκοπίας που ασχολείται με την ποσοτική μέτρηση της μετάδοσης ιδιοτήτων ενός υλικού ως συνάρτηση του μήκους κύματος. Ασχολείται με το ορατό φως σχεδόν υπεριώδες. Χρησιμοποιεί φωτόμετρα που μετράνε την ένταση της δέσμης φωτός ως συνάρτηση του χρώματος(μήκος κύματος) γνωστά ως spectrophotometers. Χαρακτηριστικά είναι το εύρος φάσματος(το φάσμα των χρωμάτων που μπορεί να μεταδώσει μέσω του δείγματος δοκιμής) ,το ποσοστό του δείγματος μετάδοσης και η λογαριθμική σειρά δείγματος απορρόφησης και μερικές φορές ένα ποσοστό μέτρησης της ανάκλασης.



Σχήμα 1-3

Αναλύοντας ένα νέο δείγμα χημικά πρώτα καθορίζουμε το φάσμα απορρόφησης του δείγματος. Το φάσμα απορρόφησης είναι μια γραφική παράσταση μεταξύ της απορρόφησης και του μήκους κύματος και δείχνει πως η απορρόφηση του φωτός εξαρτάτε από το μήκος κύματος. Το φάσμα απορρόφησης χαρακτηρίζεται από το μήκος της μεγίστης απορρόφησης στο οποίο η απορρόφηση είναι μεγίστη(η τιμή του λ είναι σημαντική για πολλούς λόγους). Χρησιμοποιείται προκειμένου να ληφθεί η υψηλότερη ευαισθησία και να ελαχιστοποιηθούν οι αποκλίσεις του νόμο Beer Lambert. Είναι χαρακτηριστικό της κάθε μοναδικής ένωσης που σχηματίζουν και μας παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την ηλεκτρονική δομή της ένωσης.



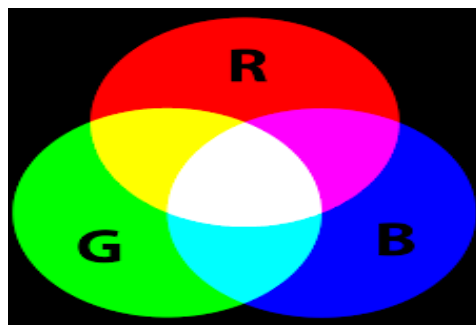
Σχήμα 1-3.1

Η φασματική περιοχή στην οποία είναι ευαίσθητο ένα φασματομετρο , εξαρτάται από το εύρος του ενεργειακού χάσματος του φωτοευαίσθητου υλικού(φωτοδιοδοι, φωτοτρανζίστορ κ.α.)[5][6]

1.4 Χρωματομετρία

Colorimetry: Είναι η επιστήμη και η τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση για να περιγράψει φυσικά την ανθρώπινη αντίληψη των χρωμάτων. Είναι παρόμοια με τη φασματοφωτομετρία αλλά διακρίνεται από το ενδιαφέρον της για τη μείωση των φασμάτων με τους φυσικούς συσχετισμούς της αντίληψης των χρωμάτων[8] , ένα παράδειγμα:

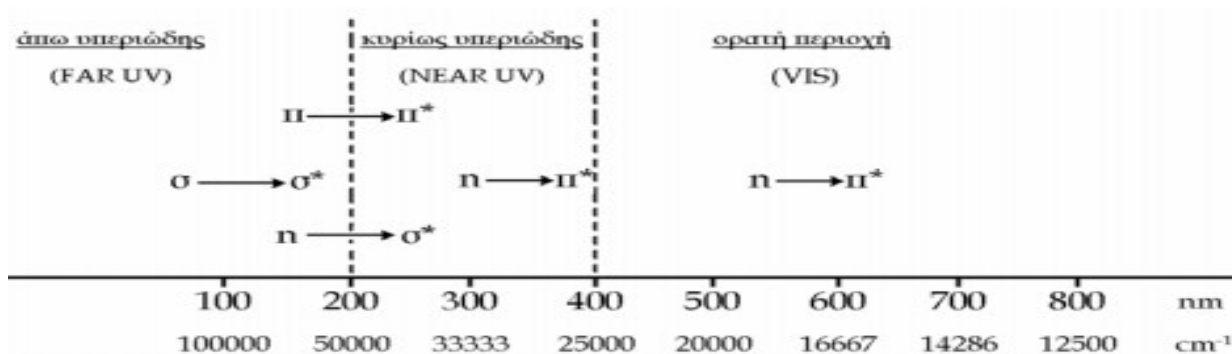
Το χρωματικό μοντέλο RGB βασίζεται στα τρία βασικά χρώματα: Κόκκινο (R), Πράσινο (G) και Μπλε (B) και στο γεγονός πως προσθέτοντας στις κατάλληλες αναλογίες τα τρία αυτά χρώματα μπορούμε να πάρουμε οποιοδήποτε άλλο. Ειδικά συνδυάζοντάς τα ανά δύο παίρνουμε τα τρία δευτερεύοντα χρώματα, Κίτρινο (Y) (Κόκκινο και Πράσινο) , Κυανούν (C) (Πράσινο και Μπλε) και Ιώδες (M) (Μπλε και Κόκκινο) όπως φαίνεται και στο σχήμα 1.4



Σχήμα 1.4

1.5 Ηλεκτρονικές μεταβάσεις στην UV-VIS φασματοσκοπία

Για την πλειοψηφία των οργανικών μορίων τα ηλεκτρόνια κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες: τα σ -ηλεκτρόνια, τα π -ηλεκτρόνια και τα n -ηλεκτρόνια ή μη δεσμικά (non bonding) που δεν παίρνουν μέρος σε δεσμούς και συγκρατούνται ασθενέστερα, ώστε να μπορούν να υποστούν μεταβάσεις. Τα σ -ηλεκτρόνια είναι πιο σταθερά, προσκολλημένα στους πυρήνες και απαιτούν μεγαλύτερη ενέργεια για να μεταβούν σε άλλα ενεργειακά επίπεδα, ενώ για τα π - και τα n -ηλεκτρόνια απαιτείται μικρότερη ενέργεια. Συνήθως, αλλά όχι πάντοτε, τα n -απαιτούν μικρότερη ενέργεια από τα π -ηλεκτρόνια. Η ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για τη διέγερση των ηλεκτρονίων ανταποκρίνεται στην εμφάνιση απορροφήσεων στην περιοχή UV και VIS. Έτσι η μετάβαση $\sigma \rightarrow \sigma^*$ (από ένα δεσμικό σ -ηλεκτρόνιο σε ένα μη δεσμικό σ^* -ηλεκτρόνιο) απαιτεί ενέργεια της οποίας το μήκος κύματος πέφτει στην άπω υπεριώδη περιοχή, οι μεταβάσεις $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$ εμφανίζονται στη διαχωριστική γραμμή της άπω UV και κυρίως UV και η μετάβαση $n \rightarrow \pi^*$ στην υπεριώδη και ορατή περιοχή.




Σχήμα 1-5

Όπως φαίνεται, οι πιο ενδιαφέρουσες απορροφήσεις είναι για τις μεταβάσεις $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ και $n \rightarrow \pi^*$. Οι

κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, που έχουν μόνο σ σ^* μεταβάσεις, δίνουν απορροφήσεις στην άπω UV, που είναι μικρής πρακτικής σημασίας από αναλυτικής πλευράς, όπως το CH_4 και το CH_3CH_3 που απορροφούν στα 122 και 135 nm αντίστοιχα. Η εισαγωγή ομάδας που περιέχει μη δεσμικά ηλεκτρόνια, όπως για παράδειγμα η ομάδα NH_2 , επιτρέπει επιπλέον τη μετάβαση n σ^* και ως αποτέλεσμα τείνει να αυξήσει το μήκος κύματος της μετάβασης σ σ^* . Έτσι, στην ένωση CH_3NH_2 η σ σ^* μετάβαση εμφανίζεται στα 170 nm και η n σ^* στα 213 nm. Για αυτό το λόγο οι ακόρεστες οργανικές ενώσεις δίνουν τα πιο ποικίλα και ενδιαφέροντα UV-VIS φάσματα [7]

Ένωση	λ_{\max} (nm)	ϵ
$-\text{C}=\text{C}-$	170	16000
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	220	21000
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	260	35000

$\pi \rightarrow \pi$ μετάβαση

Ένωση	$\lambda_{\max} \pi$ (nm)	π^*	$\lambda_{\max} n$ (nm)	n^*
$-\text{C}=\text{O}$	166		280	
$-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{O})-$	240		320	
 (p-βενζοκινόνη)	245		435	

Σχημα1-5.1

1.6 Ηλεκτρονικά όργανα(Χρωματοφωτομετρο, Φωτόμετρο,Φασματοφωτόμετρο)

Το **χρωματοφωτόμετρο** είναι όργανο μέτρησης της έντασης του χρώματος ενός υλικού. Υπάρχουν δύο τύποι:

Ο τύπος που μετρά το χρώμα με ανάκλαση του προσπιπτόμενου φωτός. Ο τύπος αυτός εκτιμά το χρώμα όπως το ανθρώπινο μάτι. Χρησιμοποιείται στον έλεγχο των ελαιοχρωμάτων, των τροφίμων και γενικά αδιαφανών υλικών. Η οργανολογία του είναι απλή. Μια δέσμη λευκού φωτός προσπίπτει στο εξεταζόμενο αντικείμενο και κάποια φωτόμετρα ευαίσθητα σε διάφορα μήκη κύματος (χρώματα) μετράνε το ποσοστό ανάκλασης του κάθε χρώματος.

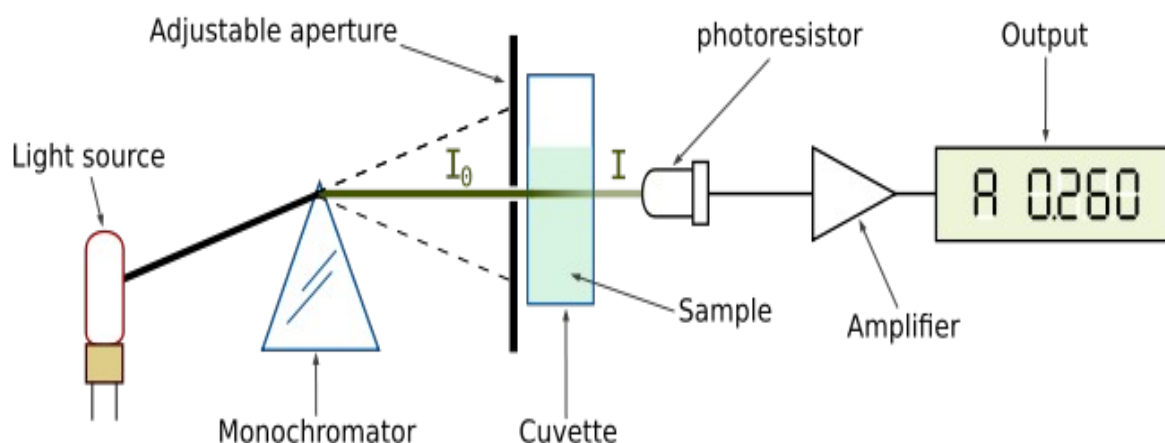
Ο τύπος που μετρά το φως που διαπερνά το εξεταζόμενο υλικό. Ο τύπος αυτός είναι ιδιαίτερος χρήσιμος στα χημικά εργαστήρια, διότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μετρήσει την περιεκτικότητα εγχρώμων διαλυμάτων, αν και για ακριβέστερα αποτελέσματα χρησιμοποιείται το φασματοφωτόμετρο. Η οργανολογία του είναι πολύ απλή: Ένας λαμπτήρας που έχει σε σειρά ένα φίλτρο, συνήθως χρωματιστό γυαλί, ώστε να παρέχει χρωματιστό φως κατ' επιλογή του χειριστή, φωτίζει το προς εξέταση αντικείμενο. Πίσω από το αντικείμενο βρίσκεται ένα φωτόμετρο που μετρά πόσο φως πέρασε από το εξεταζόμενο σώμα.

Το **Φωτόμετρο** χρησιμοποιείται για την μέτρηση της πυκνότητας φωτεινής ακτινοβολίας της οπτικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από μια πηγή φωτός. Αποτελείται συνήθως από μια φωτοδιοδο μπροστά από την οποία τοποθετούνται κατάλληλα οπτικά φίλτρα, έτσι ώστε η σχετική φασματική ευαισθησία του συστήματος η οποία προκύπτει να είναι ίδια με αυτή του ανθρώπινου ματιού, η οποία ονομάζεται πρότυπη φωτοπική καμπύλη και συμβολίζεται ως $V(\lambda)$. **Σχήμα 1-2**

Το **Φασματοφωτόμετρο** (αγγλ. spectrophotometer) είναι όργανο το οποίο μετρά την ένταση μιας επιλεγμένης συχνότητας ακτινοβολίας. Χρησιμοποιείται κυρίως στην Αναλυτική χημεία, αλλά και σε άλλες θετικές επιστήμες (αστρονομία, φυσική κλπ)

Σε ότι αφορά την αναλυτική χημεία το φασματοφωτόμετρο είναι εξέλιξη του χρωματοφωτομέτρου. Το πρώτο τμήμα του φασματοφωτομέτρου, αποτελείται από την πηγή παραγωγής ακτινοβολίας. Το δεύτερο τμήμα είναι αυτό που διαχωρίζει το επιθυμητό μήκος κύματος (συχνότητα) από τα υπόλοιπα που παράγει η πηγή, παρέχοντας έτσι στο τρίτο μέρος μονοχρωματική ακτινοβολία. Το τρίτο είναι αυτό που τοποθετείται το προς μέτρηση δείγμα και το τελευταίο είναι ο μετρητής της ακτινοβολίας που τελικά "περνά" (δεν απορροφάται) από το δείγμα.

Η πιο απλή μορφή φασματοφωτομέτρου είναι το φασματοφωτόμετρο ορατού φάσματος (VIS από το Visible). Σε αυτό η πηγή είναι μια κοινή λάμπα πυράκτωσης. Το σύστημα διαχωρισμού είναι ένα κοινό πρίσμα ή συνηθέστερα ένα παραθλαστικό φράγμα το οποίο απομονώνει την επιθυμητή μονοχρωματική ακτινοβολία (μία συχνότητα ορατή σαν κόκκινο, πράσινο, κίτρινο κλπ φως). Η ακτινοβολία αυτή περνάει μέσα από μια κυψελίδα δηλ. διαφανές άχρωμο δοχείο που περιέχει το προς εξέταση δείγμα και όσο φως δεν απορροφά το διάλυμα μετρείται από ένα κοινό φωτόμετρο που βρίσκεται από την απέναντι πλευρά της κυψελίδας. [9][1][10]



Σχήμα 1-6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΙΚΩΝ ΝΟΜΩΝ ΜΕ ΤΟΥΣ ΠΕΡΙΟΡΙΣΜΟΥΣ ΤΟΥΣ

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αρχική προσέγγιση της διπλωματικής είναι να ερευνήσουμε την απορρόφηση του ορατού φωτός σε υδατίνο διάλυμα που του έχουμε προκαλέσει τον χρωματισμό του βιοδιαθεσιμου Φωσφόρου και να καθορίσουμε την μεγίστη κυματομορφή απορρόφησης ώστε να συσχετιστεί η Απορρόφηση με την Συγκέντρωση για άγνωστα διαλύματα όπως ορίζεται από τον νόμο του Beer Lambert.

Η περιγραφή του φωτός μπορεί να γίνει , χρησιμοποιώντας τόσο τη σωματιδιακή όσο και την κυματική θεωρία. Τα κύματα φωτός αποτελούνται από παλλόμενα ηλεκτρικά και μαγνητικά πεδία, κάθετα μεταξύ τους. Το ηλεκτρικό πεδίο βρίσκεται στο επίπεδο xy και το μαγνητικό πεδίο βρίσκεται στο επίπεδο xz . Μήκος κύματος, είναι η απόσταση των μεγίστων μεταξύ δύο συνεχόμενων κυμάτων. Συχνότητα, είναι ο αριθμός των ταλαντώσεων που ολοκληρώνει το κύμα ανά δευτερόλεπτο. Οι μονάδες συχνότητας είναι το Hz.

Η σχέση συχνότητας και μήκους κύματος έχει ως εξής :

$$\underline{\nu\lambda=c}$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός ($2,998 \cdot 10^{10}$ cm/sec). Για ορατά μήκη κύματος, για τις περισσότερες ουσίες, άρα το ορατό φως ταξιδεύει με μικρότερη ταχύτητα σε αυτές απ' ό,τι στο κενό. Όταν το φως κινείται διαμέσου ουσιών με διαφορετικούς δείκτες διάθλασης, η συχνότητα παραμένει ίδια, αλλά το μήκος κύματος αλλάζει. Όσον αφορά την ενέργεια, είναι πιο εύκολο να προσεγγίσουμε το φως ως ένα σύνολο σωματιδίων, που ονομάζονται φωτόνια.

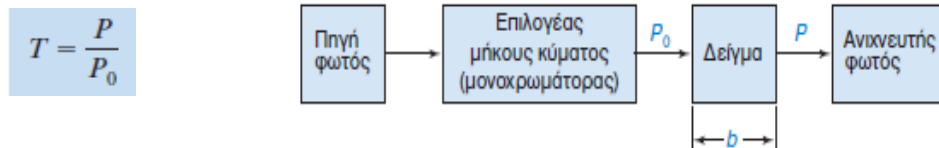
Κάθε φωτόνιο μεταφέρει ενέργεια, E , η οποία δίνεται από τη σχέση: $E=hf$

όπου h είναι η σταθερά του Planck $=6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$) [11][12]

2.1 Απορρόφηση του φωτός

Όταν ένα μόριο απορροφά ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου αυτού αυξάνεται και το μόριο προωθείται σε μια διεγερμένη κατάσταση. Εάν ένα μόριο εκπέμπει ένα φωτόνιο, η ενέργεια του μορίου μειώνεται. Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση του μορίου ονομάζεται θεμελιώδης ή βασική κατάσταση.

Όταν το φως απορροφάται από το δείγμα, η ισχύς της ακτινοβολίας της δέσμης του φωτός μειώνεται. Η ένταση (ισχύς) της ακτινοβολίας, P , είναι η ενέργεια ανά δευτερόλεπτο ανά μονάδα επιφανείας της δέσμης του φωτός. Το φως περνά μέσω ενός μονοχρωμάτορα (ένα πρίσμα, ένα φράγμα ή και ένα φίλτρο) για να επιλεγεί ένα μήκος κύματος. Το φως ενός μήκους κύματος λέγεται ότι είναι μονοχρωματικό. Το μονοχρωματικό φως, με ισχύ ακτινοβολίας, διαπερνά δείγμα πάχους b . Η ισχύς της δέσμης ακτινοβολίας που εξέρχεται από την άλλη πλευρά του δείγματος είναι P . Μέρος του φωτός μπορεί να έχει απορροφηθεί από το δείγμα, επομένως. Ως διαπερατότητα, T , ορίζεται το κλάσμα του φωτός που διαπερνά το δείγμα.



Σχήμα 2-1

2.2 Διαπερατότητα - Οπτική Πυκνότητα

Για τον λόγο αυτό, το T έχει εύρος από 0 έως 1. Η επί τοις εκατό διαπερατότητα είναι απλώς $100 T$ και έχει εύρος από 0 μέχρι 100%. Η απορρόφηση ορίζεται ως

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

Σχήμα 2-2

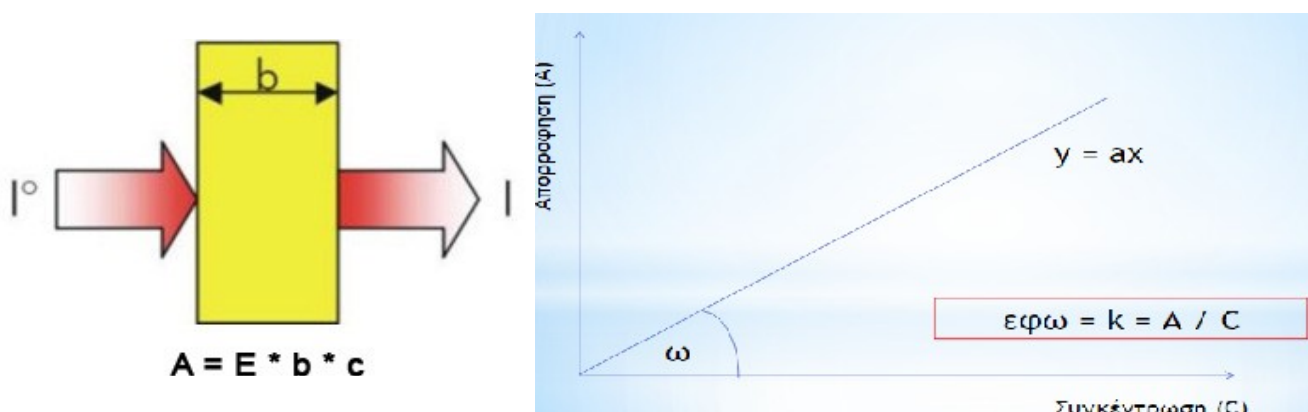
Η απορρόφηση (στην οπτική) ονομάζεται μερικές φορές και οπτική πυκνότητα. Η απορρόφηση είναι πολύ σημαντική διότι είναι ευθέως ανάλογη με τη συγκέντρωση, c , της ουσίας που απορροφά το φως στο δείγμα

$$A = \epsilon bc$$

2.3 Νόμος του Lambert-Beer

Η εξίσωση είναι και η καρδιά της φασματοφωτομετρίας όπως αυτή εφαρμόζεται στην αναλυτική χηρεία, ονομάζεται νόμος των Beer-Lambert. Η απορρόφηση δεν έχει μονάδες (είναι αδιάστατη). Η συγκέντρωση ενός δείγματος, c , δίνεται συνήθως σε μονάδες mol/L (M). Η οπτική διαδρομή, b , δίνεται συνήθως σε εκατοστόμετρα. Η ϵ ποσότητα ονομάζεται γραμμομοριακή απορροφητικότητα (ή συντελεστής απόσβεσης, σε παλαιότερη βιβλιογραφία) και έχει μονάδες, ώστε το πολλαπλάσιο να γίνει αδιάστατο. Η γραμμομοριακή απορροφητικότητα είναι το χαρακτηριστικό της ουσίας που δηλώνει πόσο φως απορροφάται σε συγκεκριμένο μήκος κύματος.

θα μπορούσε να έχει γραφεί επειδή το A και το εξαρτώνται από το μήκος κύματος του φωτός. Η ποσότητα είναι απλώς ένας συντελεστής αναλογίας μεταξύ της απορρόφησης και του γινομένου $b \cdot c$. Όσο μεγαλύτερη η γραμμομοριακή απορροφητικότητα τόσο μεγαλύτερη είναι η απορρόφηση. Ένα φάσα απορρόφησης είναι ένα γράφημα που δείχνει πώς το A (ή το ϵ) μεταβάλλεται με το μήκος κύματος.[16]



Σχήμα 2-3

2.4 Τρόπος χρήσης του νόμου Beer Lambert

Όπως έχουμε αναφέρει η ποσότητα του φωτός που απορροφάται από ένα δείγμα σχετίζεται με την συγκέντρωση, την πυκνότητα από την απορρόφηση των ειδών. Όσο πιο συμπυκνωμένο είναι ένα δείγμα τόσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα του φωτός απορρόφησης. Αρχικά έχοντας γνώση των συγκεντρώσεων μπορούμε να κάνουμε την γραφική παράσταση με την μετρούμενο απορρόφηση και το αποτέλεσμα θα είναι μια γραφική καμπύλη. Η καμπύλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μια καμπύλη βαθμονόμησης η οποία στην συνέχεια χρησιμοποιείτε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης αγνώστων δειγμάτων αυτής της ουσίας. **(Σχημα2-3)**

Θεωρητικά είναι δυνατός ο υπολογισμός της συγκέντρωσης c με βάση τα A και b που μετρήθηκαν και την τιμή της ϵ από τη βιβλιογραφία. Αυτό όμως είναι πρακτικά ανεφάρμοστο (διαφορά της ϵ με διάφορα φασματοφωτόμετρα) και γιαυτό στην πράξη χρησιμοποιείται πάντοτε καμπύλη αναφοράς A ως συνάρτηση της c , που λαμβάνεται με σειρά πρότυπων διαλυμάτων. Όλες οι μετρήσεις της απορρόφησης γίνονται με τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η κλίση της καμπύλης αναφοράς που αναφέρεται και ως διάγραμμα του νόμου του Beer, ισούται με ϵb , και από αυτή μπορεί να υπολογιστεί η τιμή της ϵ , αφού το b είναι γνωστό.

Η μέτρηση της απορρόφησης γίνεται στο λ_{\max} , για δύο λόγους:

- i) την επίτευξη μέγιστης ευαισθησίας, αφού δεδομένη συγκέντρωση θα δώσει τη μέγιστη απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος, και
- ii) την ελαχιστοποίηση της μεταβολής της απορρόφησης, λόγω μικρών μεταβολών του μήκους κύματος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

Όταν δεν απαιτείται μεγάλη ακρίβεια, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης αγνώστου διαλύματος c_x στην περιοχή ισχύος του νόμου του Beer, μπορεί να γίνει και με την απλουστευμένη 'τεχνική του ενός σημείου' με μέτρηση της απορρόφησης A_s ενός μόνο προτύπου διαλύματος συγκέντρωσης c_{π} .

[13][14]

Μήκος κύματος του μεγίστου απορρόφησης (nm)	Χρώμα που απορροφάται	Χρώμα που παρατηρείται
380—420	Ιώδες	Πράσινο-κίτρινο
420—440	Ιώδες-μπλε	Κίτρινο
440—470	Μπλε	Πορτοκαλί
470—500	Μπλε-πράσινο	Κόκκινο
500—520	Πράσινο	Μοβ
520—550	Κίτρινο-πράσινο	Ιώδες
550—580	Κίτρινο	Ιώδες-μπλε
580—620	Πορτοκαλί	Μπλε
620—680	Κόκκινο	Μπλε-πράσινο
680—780	Κόκκινο	Πράσινο

Σχήμα 2-4

2.5 Περιορισμοί της χρήσης του νόμου Beer Lambert

- I. Η ακτινοβολία να είναι μονοχρωματική
- II. Μοναδικό φαινόμενο η απορρόφηση
- III. Ομοιόμορφος όγκος του διαλείμματος
- IV. Κάθε σωματίδιο να απορροφά ανεξάρτητα και να μην αλληλεπιδρά με τα άλλα σωματίδια του διαλύματος.

Η γραμμική σχέση μεταξύ απορρόφησης A και μήκους διαδρομής b για δεδομένη συγκέντρωση c αποτελεί κανόνα χωρίς εξαίρεση. Αντίθετα, σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση από τη γραμμική σχέση μεταξύ A και c στις υψηλές συγκεντρώσεις. Οι αποκλίσεις μπορεί να είναι θετικές ή αρνητικές και περιορίζουν τη δυναμική περιοχή συγκεντρώσεων για την οποία 'ισχύει' ο νόμος του Beer. Μερικές από τις αποκλίσεις αυτές είναι πραγματικές και καθορίζουν τους πραγματικούς περιορισμούς κατά τη χρησιμοποίηση του νόμου του Beer, ενώ άλλες είναι φαινομενικές και οφείλονται, είτε στα χρησιμοποιούμενα όργανα και τον τρόπο διεξαγωγής των μετρήσεων απορρόφησης (αποκλίσεις των οργάνων) είτε σε χημικούς παράγοντες (χημικές αποκλίσεις).[13]
[14]

2.6 Πραγματικές αποκλίσεις-Φαινομενικές αποκλίσεις-Χημικές αποκλίσεις

Πραγματικές αποκλίσεις

Ο νόμος του Beer δεν ισχύει για πυκνά διαλύματα ($c > 0.01M$), διότι σε αυτά οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων που απορροφούν γίνονται τόσο μικρές, ώστε καθένα από αυτά να επηρεάζει την κατανομή φορτίου στα γειτονικά σωματίδια και συνεπώς και την ικανότητά τους να απορροφούν ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος. Σε πυκνά διαλύματα δεν παραμένει σταθερή η μοριακή απορροφητικότητα ϵ , αλλά ο όρος $\epsilon n/(n^2+2)^2$, όπου n είναι ο δείκτης διάθλασης του διαλύματος. Στην πράξη το είδος αυτό της απόκλισης από τον νόμο του Beer σπανίως δημιουργεί πρόβλημα, γιατί συνήθως μετρείται η απορρόφηση αραιών διαλυμάτων.

Φαινομενικές αποκλίσεις

1) Αποκλίσεις των οργάνων

Μη-γραμμική σχέση μεταξύ λαμβανομένου σήματος και ισχύος ακτινοβολίας, συνεπάγεται απόκλιση από το νόμο του Beer που ελαχιστοποιείται με τη χρησιμοποίηση φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης. Αποκλίσεις είναι δυνατόν να προκύψουν και από τους εξής παράγοντες.

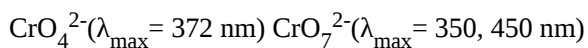
Πολυχρωματική ακτινοβολία: Ο νόμος του Beer ισχύει αυστηρά μόνο για μονοχρωματική ακτινοβολία. Τέτοια όμως ακτινοβολία δεν είναι δυνατόν να επιτευχθεί με τις συνήθως χρησιμοποιούμενες μονοχρωματικές διατάξεις, διότι οι πηγές εκπέμπουν πολυχρωματική ακτινοβολία, ο δε μονοχρωμάτορας μπορεί να διακρίνει ορισμένο εύρος ταινίας από το συνεχές φάσμα της πηγής. Η χρησιμοποίηση πολυχρωματικής δέσμης ακτινοβολιών συνεπάγεται αρνητική απόκλιση από το νόμο του Beer, εκτός από τη μοναδική περίπτωση, στην οποία οι μοριακές απορροφητικότητες όλων των ακτινοβολιών της δέσμης είναι ίσες. Γι'αυτό κατά τις φασματοφωτομετρικές μετρήσεις επιδιώκεται η χρησιμοποίηση στενής δέσμης ακτινοβολιών (π.χ. με ελάττωση του εύρους σχισμής του μονοχρωμάτορα). Απεριόριστη όμως ελάττωση του ονομαστικού εύρους ταινίας δεν είναι δυνατή, διότι συνεπάγεται μείωση της ισχύος της χρησιμοποιούμενης ακτινοβολίας, ενώ απαιτείται ισχύς μεγαλύτερη από μία ελάχιστη τιμή για να αποκρίνεται ο ανιχνευτής. Επιπλέον οι μετρήσεις εκτελούνται στο λ_{\max} , όπου παρατηρείται 'πλατώ' στο φάσμα απορρόφησης και η ϵ για την περιοχή αυτή είναι σχετικά σταθερή.

Παρασιτική ακτινοβολία: Ως παρασιτική ακτινοβολία (stray light) χαρακτηρίζεται το (ανεπιθύμητο) σύνολο των ακτινοβολιών, που φθάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να ανήκουν στην επιλεγμένη από τον μονοχρωμάτορα δέσμη. Αν P_o , P και P_s είναι οι ισχείς της προσπίπτουσας, της διερχόμενης και της παρασιτικής ακτινοβολίας αντίστοιχα, η πραγματική απορρόφηση είναι $A_{\pi\rho} = \log(P_o/P)$, ενώ η πειραματικά μετρούμενη απορρόφηση είναι $A_{\pi\epsilon\rho} = \log[(P_o + P_s)/(P + P_s)]$.

Επειδή $A_{\text{πειρ}} < A_{\text{πρ}}$ παρατηρείται αρνητική απόκλιση από το νόμο του Beer. Φαινομενικές αποκλίσεις μπορεί να προκαλέσει και ανακλώμενη ακτινοβολία, που διέρχεται από το διάλυμα πολλές φορές και συνεπώς απορροφάται ισχυρότερα, καθώς και ακτινοβολία σκεδαζόμενη από θολά διαλύματα ή εκπεμπόμενη από φθορίζοντα δείγματα.

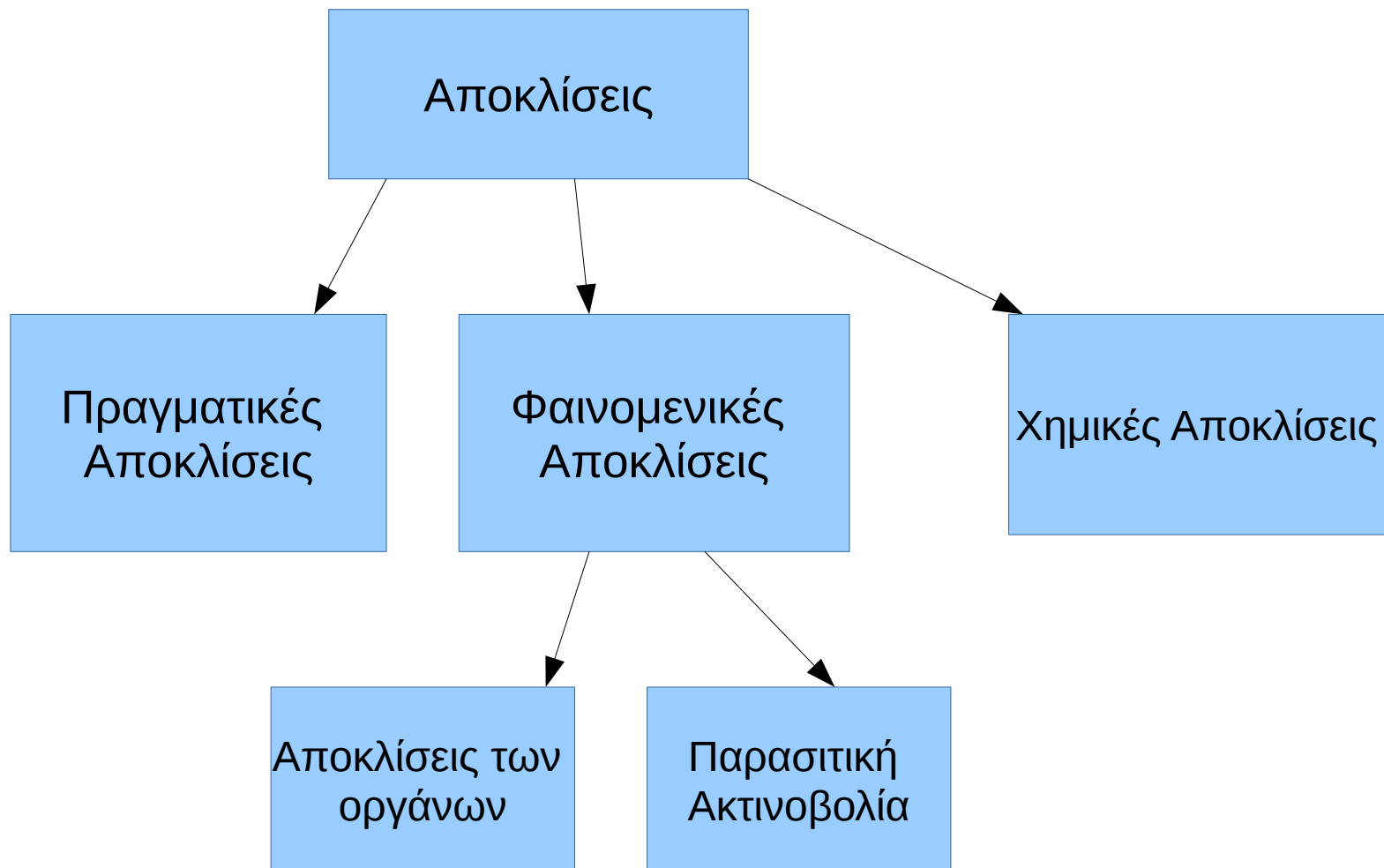
Χημικές αποκλίσεις

Η καμπύλη αναφοράς είναι ευθεία γραμμή, όταν το σύνολο της ουσίας που απορροφά βρίσκεται με την ίδια χημική μορφή ή όταν η σχετική αναλογία δύο ή περισσότερων χημικών σωματιδίων της δε μεταβάλλεται με την αναλυτική συγκέντρωση της ουσίας. Η συγκέντρωση c παριστάνει την αληθινή συγκέντρωση των σωματιδίων που απορροφούν η οποία συμπίπτει με την αναλυτική συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας, μόνο όταν τα σωματίδια που απορροφούν δε συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες. Αν όμως αυτά συμμετέχουν σε χημικές ισορροπίες, όπως π.χ. ισορροπίες διάστασης ασθενών οξέων ή βάσεων, πολυμερισμού, σχηματισμού συμπλόκων κ.λπ., οποιαδήποτε μετατόπιση στη θέση ισορροπίας κατά τη μεταβολή της αναλυτικής συγκέντρωσης συνεπάγεται φαινομενική απόκλιση από το νόμο του Beer. Τυπικό παράδειγμα τέτοιας φαινομενικής χημικής απόκλισης αποτελεί το σύστημα διχρωμικών-χρωμικών ιόντων για το οποίο έχουμε την ισορροπία



Κατά την αραίωση υδατικών προτύπων διαλυμάτων χρωμικών ή διχρωμικών αλάτων με νερό, η θέση ισορροπίας μετατοπίζεται και εξαιτίας αυτού παρατηρείται φαινομενική απόκλιση από το νόμο του Beer (θετική απόκλιση σε 350 ή 450 nm και αρνητική απόκλιση σε 372 nm). Για τον προσδιορισμό της αναλυτικής συγκέντρωσης του Cr(VI) η δυσκολία υπερνικάται με προσθήκη ισχυρής βάσης στα πρότυπα διαλύματα, οπότε το Cr(VI) βρίσκεται πρακτικά όλο με τη μορφή χρωμικών ιόντων, και μέτρηση της απορρόφησης σε 372 nm.

Παρόμοιο πρόβλημα προκύπτει κατά το φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό της αναλυτικής συγκέντρωσης ασθενούς οξέος HX, οπότε παρατηρείται θετική ή αρνητική απόκλιση, ανάλογα με το αν η απορρόφηση μετρείται στο μέγιστο της απορρόφησης των αδιάστατων μορίων ή των ανιόντων. Για την άρση της δυσκολίας, η ισορροπία μετατοπίζεται ποσοτικά προς όφελος των ανιόντων X^- με αύξηση του pH κα7619i μετρείται η απορρόφηση στο λ_{max} των ανιόντων. Η δυσκολία αίρεται και με μέτρηση της απορρόφησης στο ισοσβεστικό σημείο, δηλαδή σε μήκος κύματος λισ στο οποίο $\epsilon_{\text{HX}} = \epsilon_{X^-}$. Ανάλογοι συλλογισμοί ισχύουν και για ισορροπίες που περιλαμβάνουν σύμπλοκα ιόντα. [13][14][15]



Σχήμα 2.6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΦΩΣΦΟΡΟΣ -ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΧΡΩΜΜΑΤΙΣΜΟΥ -pH

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από το σύνολο των χημικών στοιχείων τα οποία βρίσκονται στο έδαφος, ελάχιστα μόνο θεωρούνται ως απαραίτητα για την ανάπτυξη των φυτών. Τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται και ως θρεπτικά. Τα στοιχεία, τα οποία προσλαμβάνει το φυτό από το έδαφος ταξινομούνται σε 3 ομάδες. Η πρώτη περιλαμβάνει το Κάλιο(K), το Άζωτο(N) και τον Φωσφόρο(P). Είναι τα βασικότερα θρεπτικά στοιχεία και είναι απαραίτητα σε σχετικές μεγάλες ποσότητες. Η συνήθεις περιεκτικότητα φωσφόρου στα εδάφη ποικίλοι, χαρακτηριστικά έχουμε για τα οπωροφόρα δένδρα κρίσιμες περιεκτικότητες σε φωσφόρο μεταξύ 0,12% και 0,15%, τα χόρτα 0,20% έως 0,25%, ενώ τα λαχανικά φθάνουν τα 0,25% ως τα 0,30%

Η Δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει τα δευτερεύοντα στοιχεία όπου είναι σημαντικά άλλα χρειάζονται σε μικρότερες ποσότητες από την πρώτη ομάδα και είναι το Ασβέστιο, το Μαγνήσιο και το Θείο.

Η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει τα ιχνοστοιχεία όπου είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες και είναι ονομάστηκα ο Σίδηρος(Fe), το Μαγγάνιο(Mn), ο Ψευδάργυρος(Zn), το Βόριο(B), το Μολυβδαίνιο(Mo), ο Χαλκός(Cu), το Νάτριο(Na) και το Χλώριο(CL).

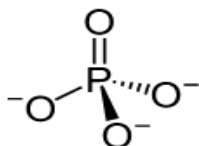
Εκτός των στοιχείων αυτών ως απαραίτητα χαρακτηρίζονται και ο Άνθρακας(C) ,το Οξυγόνο(O) και το Υδρογόνο(H). Τα οποία προσλαμβάνονται από το νερό και το έδαφος.

Για τον καθορισμό ενός στοιχείου ως απαραίτητο απαιτούνται τα ακόλουθα κριτήρια

- i. Η έλλειψη του στοιχείου πρέπει να καθιστά αδύνατη την κανονική ανάπτυξη των φυτών
- ii. Τα συμπτώματα που οφείλονται στην έλλειψη του στοιχείου πρέπει να εξαφανίζονται κατόπιν κατάλληλης χορηγήσεως
- iii. Τα στοιχεία αυτά δεν γίνεται να αντικατασταθούν από άλλα για την ανάπτυξη των φυτών
- iv. Ο ρόλος του στοιχείου αυτού θα πρέπει να προσδιορίζεται επακριβώς επί του μεταβολισμού του.

3.1 ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Ο Φωσφόρος είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο P, ατομικό αριθμό 15 και ατομικό βάρος 30,97376 amu. Είναι χημικό στοιχείο που βρίσκεται σε δυο κύριες αλλομορφές, το λευκό φωσφόρο και τον ερυθρό φωσφόρο, αλλά εξαιτίας της μεγάλης του δραστηριότητας, ο φωσφόρος δεν έχει βρεθεί ποτέ ως ελεύθερο χημικό στοιχείο στη Γη. Αντίθετα, ο φωσφόρος περιέχεται σε ορυκτά και σχεδόν παντα βρίσκεται στην ανώτερη οξειδωτική βαθμίδα του, δηλαδή στην +5, σε ανόργανα φωσφορικά πετρώματα.



Όταν παράγεται στη στοιχειακή αλλομορφή του λευκού φωσφόρου εκπέμπει μια αχνή ανταύγεια κατά την έκθεσή του στο οξυγόνο, από όπου προέρχεται και η ονομασία του, που προήλθε από την ελληνική μυθολογία. Στα ελληνικά «φωσφόρος» σημαίνει «αυτός που φέρει φως», και αναφέρεται στον αυγερινό, δηλαδή στον πλανήτη Αφροδίτη (κατ' άλλους στον Ερμή). Από τη λέξη φωσφόρος προέρχεται και ο όρος «φωσφορισμός», που σημαίνει την εκπομπή φωτός από ένα σώμα, μετά από το φωτισμό του για ένα χρονικό διάστημα, παρόλο που ενίοτε η λέξη αυτή αναφέρεται και σε περιπτώσεις της αυτοτελούς παραγωγής λάμψης. Ο φωσφορισμός από τον ίδιο το φωσφόρο συμβαίνει κατά την οξείδωση του λευκού φωσφόρου (αλλά όχι και του ερυθρού), μια διεργασία που έχει τον όρο «χημειοφωτισμός». Μαζί με το άζωτο (N), το αρσενικό (As), το αντιμόνιο (Sb) και το βισμούθιο (Bi), ο φωσφόρος ανήκει στην ομάδα του αζώτου ή «πνικτογόνα», δηλαδή στην ομάδα 15 (πρώην VA) του περιοδικού συστήματος.

Ο φωσφόρος είναι απαραίτητο χημικό στοιχείο για τη ζωή. Η χαμηλή συγκέντρωση φωσφορικών αποτελεί σημαντικό περιορισμό ανάπτυξης για κάποια υδάτινα οικοσυστήματα. Σε οικονομική κλίμακα η μεγάλη πλειοψηφία των φωσφορούχων ενώσεων καταναλώνονται ως λιπάσματα. Τα

φωσφορούχα λιπάσματα χρειάζονται για να αναπληρώσουν το φωσφόρο που τα φυτά αφαιρούν από το έδαφος. Η ετήσια ζήτησή τους αυξάνει με διπλάσιο ρυθμό από την αντίστοιχη αύξηση του ανθρώπινου πληθυσμού. Άλλες εφαρμογές περιλαμβάνουν το ρόλο κάποιων οργανοφωσφορικών ενώσεων ως απορρυπαντικά, εντομοκτόνα και αέρια νεύρων.

Φωσφόρος (P) είναι ένα ουσιώδες στοιχείο που κατατάσσεται ως μακροθρεπτικό συστατικό, λόγω των σχετικά μεγάλων ποσοτήτων του P που απαιτούνται από τα φυτά. Ο φωσφόρος είναι ένα από τα τρία θρεπτικά συστατικά γενικά προστίθενται στα εδάφη ως λιπάσματα. Ένας από τους κύριους ρόλους του P σε ζωντανούς οργανισμούς είναι στη μεταφορά της ενέργειας. Οι οργανικές ενώσεις που περιέχουν P χρησιμοποιούνται για να μεταφέρουν ενέργεια από μια αντίδραση ώστε να οδηγηθεί σε άλλη αντίδραση εντός των κυττάρων. Η επαρκής διαθεσιμότητα του Φωσφόρου για τα φυτά σημαίνει ανάπτυξη και επιτάχυνση της ωριμότητας του φυτού.

3.2 Αναλυτικά τα ευεργετικά χαρακτηριστικά του Φωσφόρου

- I. ευνοεί την άνθηση και καρποφορία,
- II. ευνοεί την ωρίμανση και αναστέλλει δυσμενείς επιδράσεις της υπερβολικής αζωτούχου λίπανσης,
- III. βελτιώνει την ποιότητα των προϊόντων,
- IV. ευνοεί την ανάπτυξη των ριζών,
- V. αυξάνει την ανθεκτικότητα στις ασθένειες

Ο Φωσφόρος είναι απαραίτητος για την ανάπτυξη των φυτών, αλλά αν η συγκέντρωση του φωσφόρου που βρίσκεται στο έδαφος αυξηθεί ραγδαία μπορεί να αποτελέσει απειλή για την ποιότητα των υδάτων. Χαρακτηριστικό στο πόσιμο νερό η συγκέντρωση του Φωσφόρου είναι αρκετά μικρή ώστε να αποφεύγεται η ανάπτυξη της Άλγης.



Σχήμα 3.2

3.3 Ο κύκλος του φωσφόρου

Η συνεχής ανταλλαγή ενός ορυκτού ή στοιχειακών θρεπτικών συστατικών μεταξύ των οργανισμών και του φυσικού περιβάλλοντος ονομάζεται βιογεωχημικός κύκλος. Μαζί με τον κύκλο του άνθρακα και στον κύκλο του οξυγόνου, μία από τις πιο σημαντικές βιογεωχημικών κύκλων είναι ότι τα φωσφόρου στοιχείου.

Πολλά από τα χημικά στοιχεία που βρίσκονται στη γη είναι ζωτικής σημασίας για τις διαδικασίες και τα συστήματα των ζωντανών οργανισμών. Σε αντίθεση με το οξυγόνο και τον άνθρακα, ο φωσφόρος έχει τις εξής πολύπλοκες διαδρομές.

Κυκλοφορεί μέσω της γης εδάφη, πετρώματα, νερά, και την ατμόσφαιρα και μέσω των οργανισμών που ζουν σε ένα οικοσυστήματα.

Τα στοιχεία ή τα μέταλλα που αποθηκεύονται σε διακριτά τμήματα των οικοσυστημάτων της Γης, ονομάζεται διαμερίσματα. Τα διαμερίσματα εννοούμε π.χ. όλα τα φυτά σε ένα δάσος, ακόμα και τα φύλλα ή οι βελόνες ενός δέντρου.

Για τα φυτά, ο Φωσφόρος είναι ζωτικής σημασίας θρεπτικό συστατικό. Τα φυτά απορροφούν φωσφορικά μέσω των τριχών της ρίζας. Φώσφορος περνά στη συνέχεια μέσω της τροφικής αλυσίδας, όταν τα φυτά καταναλώνονται από άλλους οργανισμούς.

Η μέση περιεκτικότητα των εδαφών σε φώσφορο κυμαίνεται συνήθως γύρω από το 0,5% αλλά συχνά είναι δυνατόν να είναι πολύ μεγαλύτερη ή μικρότερη. Στα ανώτερα στρώματα, συνήθως ένα ποσοστό λίγο μεγαλύτερο του 50% του ολικού φωσφόρου είναι σε ανόργανη μορφή. Τα φωσφορούχα συστατικά είναι – γενικώς – δυσδιάλυτα ή αδιάλυτα, έτσι ο φώσφορος εντοπίζεται κυρίως στη στερεή φάση. Οι συγκεντρώσεις φωσφόρου στο εδαφικό διάλυμα (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} -κλπ – ή σύμπλοκα π.χ. $\text{FeH}_2\text{PO}_4^{+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{CaH}_2\text{PO}_4^{+}$ - ανάλογα με το pH και άλλες παραμέτρους ισορροπίας) είναι χαμηλές (τυπικά $<1\text{ppm}$).

Στη στερεή φάση, ο φώσφορος απαντάται κυρίως σε ανόργανες ενώσεις προσροφημένες στην άργιλο ή σε κρυστάλλους CaCO_3 , σε κρυστάλλους φωσφορούχων ορυκτών όπως π.χ. του φθοριοαπατίτη $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (κάποιες φορές μικρές ποσότητες είναι ενσωματωμένες στο κρυσταλλικό πλέγμα και αργιλοπυριτικών ορυκτών) και σε φωσφορούχες οργανικές ενώσεις. Ποσότητες φωσφορικών ανιόντων προσροφώνται στην επιφάνεια αργιλικών κόκκων σε ισορροπία με το εδαφικό διάλυμα.

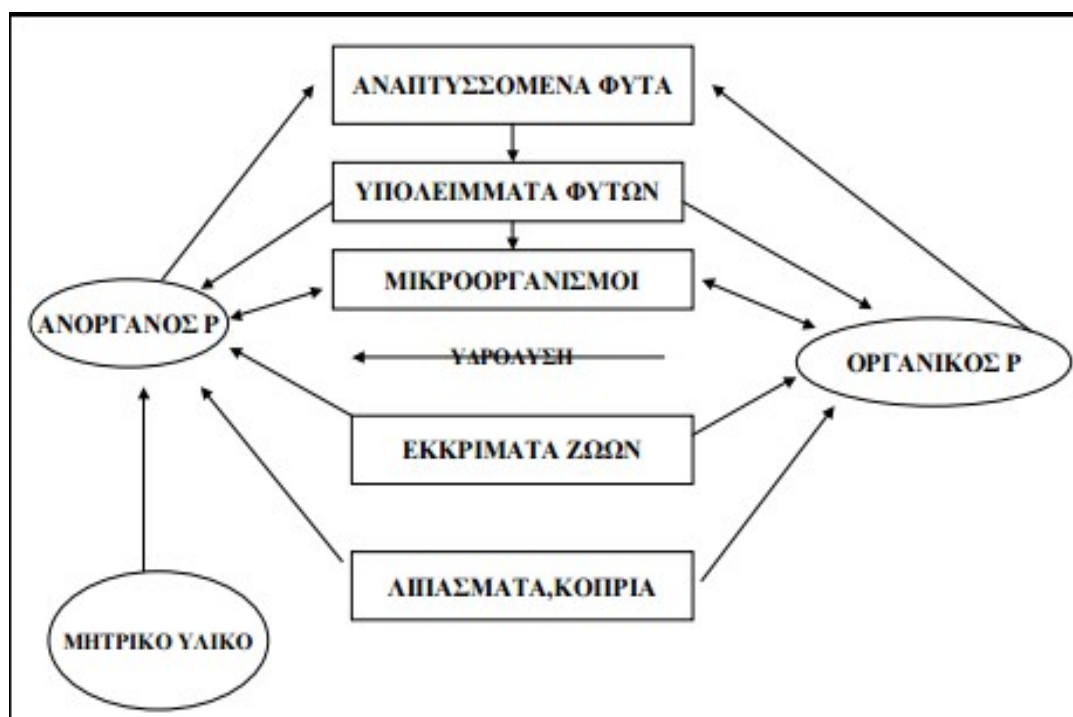
Σε αντίθεση με το άζωτο, η μοναδική φυσική πηγή φωσφόρου για το έδαφος είναι τα φωσφορικά ορυκτά των μητρικών υλικών και ιδιαίτερα το αφθονότερο από αυτά, ο φθοριοαπατίτης. Ο φώσφορος είναι ένα από τα βασικά θρεπτικά συστατικά του εδάφους, απαραίτητος για την ανάπτυξη και τη γενικότερη υγεία των φυτών και την αυξημένη απόδοση των καλλιεργειών.

Οι ρίζες προσλαμβάνουν τον φώσφορο υπό τη μορφή των ιόντων H_2PO_4^- και HPO_4^{2-} -εξαντλώντας γρήγορα το εδαφικό διάλυμα, καθώς η αναπλήρωση του διαλυτού φωσφόρου μέσω εκρόφησης

ή/και αναδιαλύτωσης είναι σχετικά αργή (μόνο ένα μέρος του φωσφόρου της στερεής φάσης είναι εύκολα κινητοποιήσιμος φώσφορος).

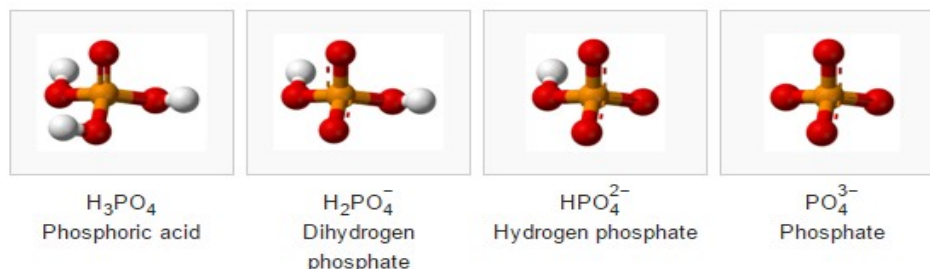
Τα φωσφορούχα λιπάσματα περιέχουν κατά κύριο λόγο δισόξινο φωσφορικό ασβέστιο $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ το οποίο είναι ευδιάλυτο και εμπλουτίζει άμεσα το εδαφικό διάλυμα σε φώσφορο, αλλά ο φώσφορος αντιδρά σχετικά γρήγορα με τα ανόργανα συστατικά του εδάφους και ακινητοποιείται καθώς μετατρέπεται σε δυσδιάλυτες-αδιάλυτες μορφές.

Απώλειες φωσφόρου από το έδαφος πραγματοποιούνται λόγω της πρόσληψής του από τα φυτά, μέσω έκπλυσης και λόγω διάβρωσης. Λόγω της μικρής συγκέντρωσής του στο εδαφικό διάλυμα, η συγκέντρωση φωσφόρου στο έδαφος μειώνεται με πολύ αργό ρυθμό όταν δεν αναπτύσσονται φυτά σε αυτό.



Σχήμα 3-3

3.4 Μορφές του φωσφόρου στο έδαφος



Σχήμα 3-4

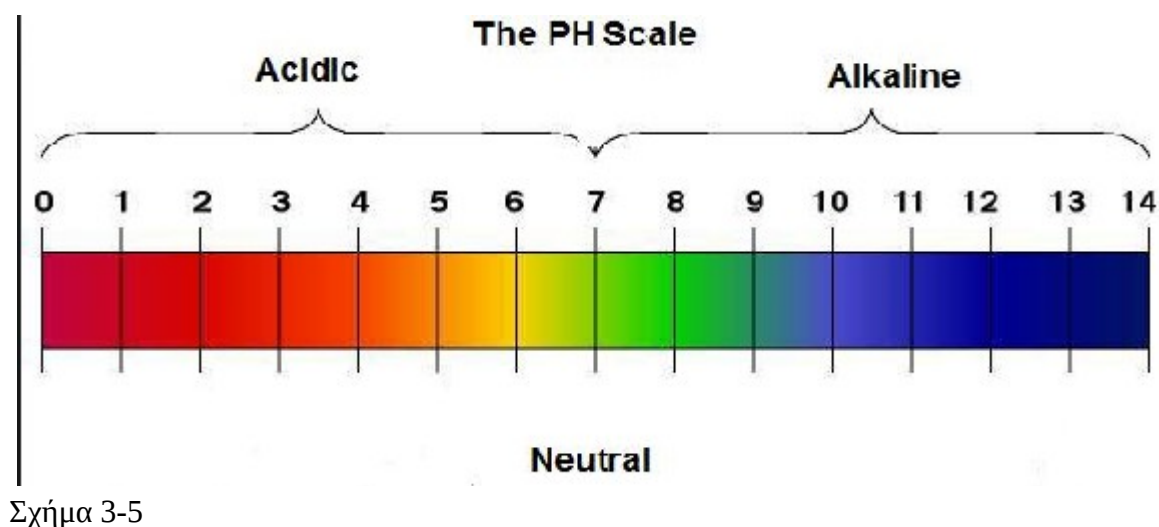
Ο φωσφόρος στο έδαφος βρίσκεται κυρίως υπό την μορφή ανόργανων φωσφορικών ορυκτών. Μικρότερες ποσότητες φωσφόρου απαντώνται στην οργανική ουσία και πολύ μικρές έως αμελητέες στο εδαφικό διάλυμα

Ο Φωσφόρος μπορεί να προσληφθεί από τα φυτά παθητικά, με διάχυση και με ενεργητική πρόσληψη. Απαντάται σε 3 ιονικές μορφές, H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} ανάλογα με το pH. Σε γεωργικά εδάφη υπερισχύουν οι μορφές H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} [30]

3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την πρόσληψη του Φωσφόρου

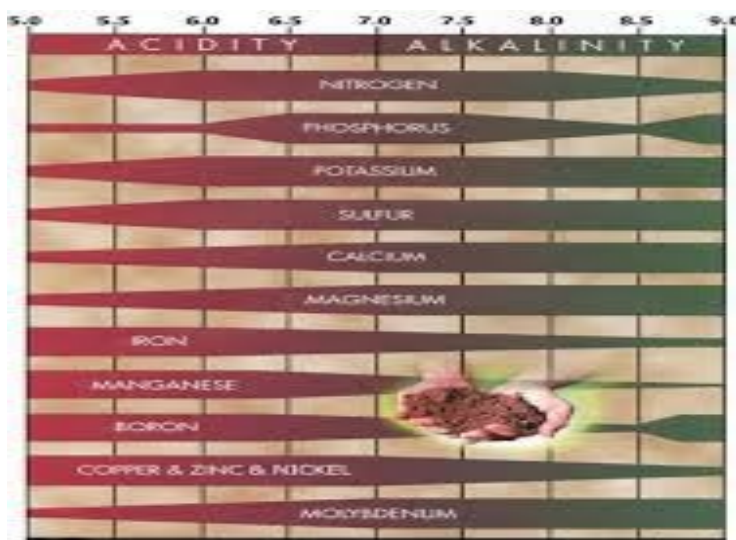
- i. Η παρουσία κατιόντων (όσο μεγαλύτερο σθένος του κατιόντος στο διάλυμα, τόσο μεγαλύτερη είναι πρόσληψη P)
- ii. Υδατική καταπόνηση
- iii. Η συγκέντρωση (υψηλή συγκέντρωση Φωσφόρου αυξάνει την πρόσληψη).

Η διαθεσιμότητα των φωσφορικών ιόντων επηρεάζεται από το pH του εδάφους, με αποτέλεσμα σε τιμές pH μικρότερες από το 7 να είναι διαθέσιμα τα μονοσθενή φωσφορικά ιόντα, ενώ σε τιμές pH πάνω από 7 να είναι διαθέσιμα τα δισθενή φωσφορικά ιόντα. Η μονοσθενής μορφή είναι αυτή που κυρίως απορροφάται από τα φυτά (Salisbury and Ross, 1992).



3.6 Τι εκφράζει το pH

Η διαλυτότητα των θρεπτικών στοιχείων ή διαφορετικά η ικανότητα των φυτών για να τα απορροφήσει, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του pH. Επίσης η μικροβιολογική δραστηριότητα στο έδαφος εξαρτάται από το pH. Τα περισσότερα βακτήρια, ειδικά αυτά που κάνουν διαθέσιμα τα θρεπτικά συστατικά στα φυτά, προτιμούν μέτρια όξινες ή ελαφρώς αλκαλικές συνθήκες. Ως εκ τούτου, όπως μπορούμε να καταλάβουμε, το επίπεδο του pH επηρεάζει, τη γονιμότητα του εδάφους. Στον παρακάτω πίνακα μπορούμε να δούμε τη σχέση του pH και της διαθεσιμότητας των θρεπτικών στοιχείων.



Σχήμα 3-6

Όσο πιο φαρδύ είναι το χρωματικό πεδίο που αντιστοιχεί σε κάθε στοιχείο, τόσο πιο μεγάλη είναι η

διαθεσιμότητα του στοιχείου στα φυτά, για τη συγκεκριμένη τιμή του pH.

Η μέτρηση της τιμής του pH έχει ιδιαίτερη σημασία και όταν φτιάχνουμε το δικό μας κομπόστ, όπου συνήθως επιδιώκουμε τιμές μέσης οξύτητας (pH 5,5-7,5).

Οι μετρήσεις μας γίνονται είτε απευθείας στο έδαφος, σε διάφορα σημεία του κήπου ή του χωραφιού μας, είτε μετρώντας δείγμα χώματος που παίρνουμε από το χωράφι μας, αναμιγνύοντας δείγματα από διάφορα σημεία του.

pH είναι ένας εύχρηστος τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου πιο σωστά των κατιόντων υδροξονίου (H_3O^+) σε ένα υδατικό διάλυμα.

Πιο συγκεκριμένα, με "pH" συμβολίζεται ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των ιόντων υδροξονίου(κατιόντα υδρογόνου) στο διάλυμα. Δηλαδή:

$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ Ακριβέστερος είναι ο ορισμός που δίνεται με χρήση της ενεργότητας, a_{H^+} , των ιόντων H^+ :

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}) = \log\left(\frac{1}{a_{\text{H}^+}}\right)$$

Η ενεργότητα είναι πάντα μικρότερη από τη συγκέντρωση και ορίζεται ως η συγκέντρωση (σε mol/L) ενός ιόντος πολλαπλασιασμένη με το συντελεστή ενεργότητας.

Το pH αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας μιας χημικής ουσίας, εξ ου και αναφέρεται ως ενεργός οξύτητα

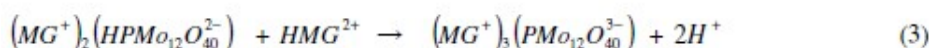
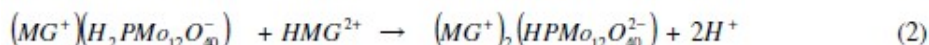
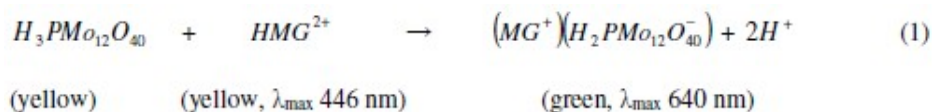
3.7 Παραγωγή Χρώματος μέσο αντιδράσεων των Ορθοφωσφορικών

Γίνεται με 3 τρόπους παράγωγης χρώματος : την μολυβδενική(molybdenum) μπλε μέθοδο, την μέθοδο κίτρινου μολυβδαινικού βαναδίου(vanadomolybdate) και την πράσινη μέθοδο του μαλαχίτη(malachite)

Του **πράσινου μαλαχίτη η μέθοδος** έχει αποδειχθεί ότι ενισχύει ευαισθησία κατά περίπου 4 φορές σε σχέση με τις προαναφερθείσες μεθόδους. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα της μεθόδου πράσινου μαλαχίτη είναι η έλλειψη ευαισθησίας σε πειραματικές συνθήκες, όπως αλλαγές στη θερμοκρασία, Πρόσθετα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν μεγαλύτερη ευαισθησία σε σύγκριση με την μολυβδαίνιο μπλε μέθοδο και βέλτιστο μήκος κύματος ανίχνευσης σε σχέση με το κίτρινο σύμπλεγμα.

Του πράσινου μαλαχίτη, η μέθοδος βασίζεται στην αντίδραση με χαμηλό pH μεταξύ μολυβδαινικού

αμμωνίου, πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και πράσινο του μαλαχίτη (MG) όπως στις ακόλουθες εξισώσεις



Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε είναι του **μολυβδαινικού βαναδίου**(vanadomolybdate) όπου έχει εύρος μέτρησης της συγκέντρωσης του Φωσφόρου από 0,0 έως 70,0 ppm το ορθοφωσφαιρικό(orthophosphate) αντιδρά κάτω από καθορισμένες συνθήκες με Αμμωνικό μολυβδαινικό βανάδιο (ammonium vanadomolybdate) όπου το κίτρινο χρώμα που παράγεται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των orthophosphate και μπορεί να μετρηθεί χρωμομετρικά(430nm). Θα αναλυθεί λεπτομερώς στο κεφάλαιο διεξαγωγής των πειραμάτων μας.

Η **μολυβδενική(molybdenum) μπλε μέθοδος** παρασκευάζεται με ορισμένη ποσότητα (50 mg) ξηρού δείγματος φέρεται στον πυθμένα ενός σωλήνα καύσης και καίγεται με θειικό οξύ και υπεροξείδιο του υδρογόνου. Το διαυγές υγρό που προκύπτει αραιώνεται σε ορισμένο όγκο με νερό (10 mL). Λαμβάνεται ορισμένη ποσότητα από το διάλυμα αυτό (1 mL) και προστίθενται H_2SO_4 και μολυβδαινικό αμμώνιο, οπότε σχηματίζεται φωσφορομολυβδαινικό αμμώνιο. Στη συνέχεια προστίθεται χλωριούχος κασσίτερος, οπότε το φωσφορομολυβδαινικό αμμώνιο ανάγεται προς μπλέ του μολυβδαινίου. Το έγχρωμο διάλυμα αραιώνεται κατάλληλα (25 mL) και μετρείται η απορρόφηση σε φασματοφωτόμετρο στα 660 nm. Για την μετατροπή της ένδειξης του οργάνου σε συγκέντρωση φωσφόρου (ppm) κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς. Στη συνέχεια υπολογίζεται η ποσότητα του φωσφόρου που περιέχεται ανά γραμμάριο ξηρής ουσίας ή η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε φωσφόρο.

Διάλυμα H_2SO_4 10N

278 mL πυκνού H_2SO_4 95-97% αραιώνονται σε 1 L με απεσταγμένο νερό υπό ψύξη.

Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου 8.3%

1.g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ αραιώνονται με απεσταγμένο νερό στα 100 mL.

Διάλυμα 0.2% $SnCl_2$

1.g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ αραιώνονται σε 100 mL με απεσταγμένο νερό. Επειδή το χλωρίδιο του κασσιτέρου είναι δυσδιάλυτο στο νερό, η διάλυση γίνεται πρώτα σε 0.5 mL HCl και ακολουθεί αρραίωση με απεσταγμένο νερό στα 100 mL.

Διαδικασία

Από το διάλυμα φωσφόρου λαμβάνεται 1 mL και μεταφέρεται σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL. Προσθέτουμε 1.3 mL διαλύματος H_2SO_4 10N και 0.5 mL διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου.

Προστίθεται απεσταγμένο νερό μέχρι περίπου τον λαιμό της φιάλης και 0.5 mL διαλύματος SnCl_2 και συμπληρώνουμε με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή. Πωματίζουμε την φιάλη, ανακινούμε και στη συνέχεια αφήνουμε σε ηρεμία για 20 min. Αναπτύσσεται χρώμα του οποίου μετράμε την απορρόφηση σε φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 660 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΚΤΗΣΗΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΟΝΙΚΩΝ ΕΞΑΡΤΙΜΑΤΩΝ

4. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα συστήματα απόκτησης και επεξεργασίας δεδομένων μέτρησης εκτελούν τη διαδικασία της μέτρησης, επεξεργασίας και καταγραφής των φυσικών μεγεθών που λαμβάνουν μέρος σε ένα σύστημα. Επιτυγχάνουν την διασύνδεση του αναλογικού (αισθητήρες των φυσικών μεγεθών) και του ψηφιακού κόσμου(μετατροπείς A/D, μικροελεγκτής κτλπ).

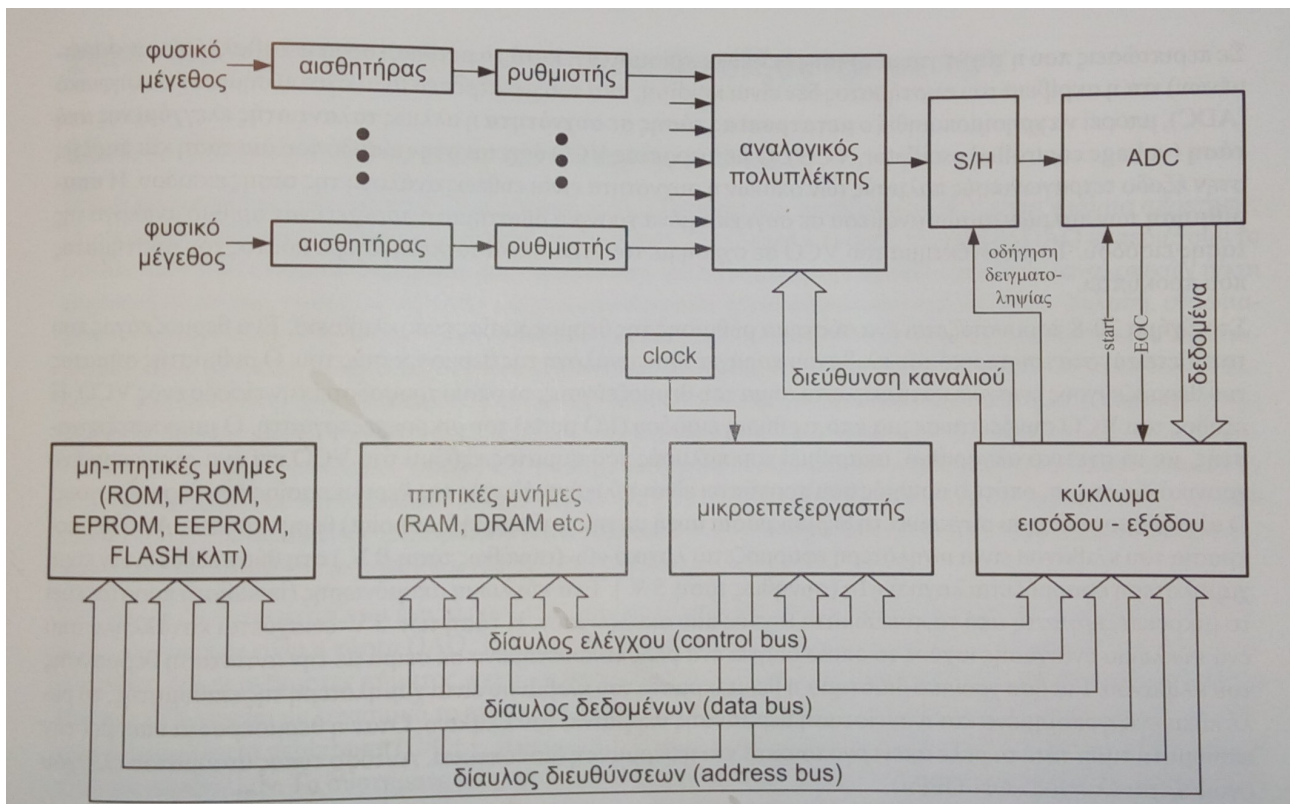
Η αρχιτεκτονική ενός συστήματος αποκτήσεις δεδομένων εξαρτάται από το πλήθος των προς μέτρηση φυσικών μεγεθών και τον τελικό σκοπό του συστήματος.

Για την μέτρηση και καταγραφή μετρήσεων από πολλά φυσικά μεγέθη χρησιμοποιώντας το ίδιο σύστημα αποκτήσεις δεδομένων υπάρχουν διάφορες αρχιτεκτονικές , με τα αντίστοιχα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα . [1]

Αναφορικά

- i. Αρχιτεκτονική πολλών εισόδων με ένα S/H και ένα ADC
- ii. Αρχιτεκτονική πολλών εισόδων με πολλά S/H και ένα ADC
- iii. Αρχιτεκτονική πολλών εισόδων με πολλά S/H και πολλούς ADC
- iv. Αρχιτεκτονική μιας εισόδου με πολλά S/H και πολλούς ADC

4.1 Συστήματα μέτρησης που βασίζονται σε μικροεπεξεργαστή



Σχήμα 4-1

Στο σχήμα 4-1 παρουσιάζεται η διάρθρωση ενός συστήματος αποκτήσεις δεδομένων με μικροεπεξεργαστή. Δίνεται έμφαση στα υποσυστήματα του μικροεπεξεργαστή και όχι του τμήματος μέχρι την μετατροπή των σημάτων σε ψηφιακά που μπορεί να γίνει με οποιονδήποτε τρόπο που έχουμε αναφέρει πιο πριν. Το σύστημα αυτό μπορεί να λειτουργήσει χρησιμοποιώντας μπαταρίες αυτόνομα είτε με τροφοδοσία είτε με ή χωρίς συνδυασμό φωτοβολταϊκών στοιχείων

Στη δομή του συστήματος διακρίνεται το κύκλωμα εισόδου- εξόδου για την διεπικοινωνία του μικροεπεξεργαστή με το σύστημα μέτρησης, οι πτητικές μνήμες που μπορεί να είναι τύπου RAM , DRAM κτλπ. Οι μη πτητικές μνήμες τύπου ROM, PROM, EPROM, EEPROM, FLASH κτλπ για την αποθήκευση του προγράμματος λειτουργίας και των τιμών μετρήσεων. Ο μικροεπεξεργαστής που εκτελεί το πρόγραμμα μέτρησης έχει τον έλεγχο όλων των υποσυστημάτων και του ρολογιού.

Το παραπάνω υλικό αξιοποιείται με το κατάλληλο λογισμικό. Μέρος του λογισμικού είναι το λειτουργικό σύστημα που συνήθως αποθηκεύεται σε ROM, ενώ το υπόλοιπο είναι ο αλγόριθμος των μετρήσεων που αποθηκεύεται σε FLASH memory. Στις πτητικές μνήμες συνήθως αποθηκεύονται ενδιάμεσες τιμές μεταβλητών και μετρήσεων , ενώ οι τελικές τιμές μετρήσεων αποθηκεύονται σε με-πτητικές μνήμες ή εξωτερικά μέσα αποθήκευσης

Το κύκλωμα εισόδου- εξόδου , εκτός από τη διασύνδεση του μικροεπεξεργαστή με το σύστημα μέτρησης αναλαμβάνει και τη διασύνδεση του συστήματος με οποιαδήποτε εξωτερική περιφερειακή συσκευή. Οι θύρες εισόδου- εξόδου μπορεί να είναι τύπου: α) παράλληλη, β) σειριακή και γ) άμεσης πρόσβασης στη μνήμη

Οι ψηφιακοί επεξεργαστές σήματος αποτελούν έναν εξειδικευμένο τύπο μικροεπεξεργαστή ο οποίος είναι σχεδιασμένος με την κατάλληλη αρχιτεκτονική έτσι ώστε να μπορεί να εκτελεί μαθηματικές πράξεις σχετικές με την επεξεργασία σήματος, με μεγαλύτερη ταχύτητα σε σχέση με έναν συμβατικό μικροεπεξεργαστή. Έτσι οι DSP χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε εφαρμογές που αφορούν την ψηφιακή επεξεργασία σήματος σε πραγματικό χρόνο

Οι μικροελεγκτές κατασκευάζονται ενσωματώνοντας στο ίδιο ολοκληρωμένο κύκλωμα το μικροεπεξεργαστή, τη μνήμη, τις θήρες εισόδου-εξόδου, καθώς και περιφερειακά κυκλώματα όπως χρονιστές/μετρητές, μετατροπείς A/D, D/A , διεπαφές μεταδώσεις δεδομένων [1]

4.2 Διάφορες μεταξύ μικροεπεξεργαστή και μικροελεγκτή

Ο όρος μικροεπεξεργαστή και μικρο ελεγκτή ανέκαθεν συγχέονται. Και οι δύο από αυτούς έχουν σχεδιαστεί για εφαρμογές σε πραγματικό χρόνο . Μοιράζονται πολλά κοινά χαρακτηριστικά και την ίδια στιγμή έχουν σημαντικές διαφορές .Ο μικροεπεξεργαστής και μικροελεγκτή δεν μπορούν να διακριθούν από την εμφάνιση τους . Είναι διαθέσιμοι με διάφορα χαρακτηριστικά ξεκινώντας από 6 pin μέχρι 80 έως και 100 ακίδες (pins) .

Ο Μικροεπεξεργαστής είναι ένα IC που έχει μόνο την CPU στο εσωτερικό του , δηλαδή μόνο επεξεργάζεται , όπως της Intel Pentium 1,2,3,4 , Core 2 Duo , i3 , i5 κ.λπ. Αυτοί οι μικροεπεξεργαστές δεν έχουν μνήμη RAM , ROM , και άλλα περιφερειακά επί του τσιπ .

Ο Μικροελεγκτής έχει CPU και σταθερή μνήμη RAM , ROM και άλλα τα περιφερειακά ενσωματωμένα σε ένα μόνο τσιπ . Σήμερα οι κατασκευαστές παράγουν μικροελεγκτές με ένα ευρύ φάσμα δυνατοτήτων. Ορισμένοι κατασκευαστές είναι ATMEL , microchip, TI , Freescale , η Philips , η Motorola κ.α.

Οι μικροελεγκτές έχουν σχεδιαστεί για να εκτελούν συγκεκριμένη λειτουργία δηλαδή έχουμε ορισμένη την σχέση εισόδου και εξόδου από τον μικροελεγκτή.

Ο Μικροεπεξεργαστής απευθύνεται σε εφαρμογές με ευρεία καθήκοντα όπως η ανάπτυξη λογισμικού , παιχνίδια , ιστοσελίδες , επεξεργασία φωτογραφιών , δημιουργία εγγράφων κ.λπ. Στις περιπτώσεις αυτές, η σχέση μεταξύ εισόδου και εξόδου δεν ορίζεται .

Η ταχύτητα του μικροεπεξεργαστή είναι αρκετά υψηλή σε σύγκριση με το μικροελεγκτή. Οι

μικροελεγκτές λειτουργούν από μερικά MHz έως 50MHz , ο σημερινός μικροεπεξεργαστής λειτουργεί πάνω από 1GHz καθώς εκτελεί περίπλοκες εργασίες

Συγκρίνοντας τον μικροελεγκτή και τον μικροεπεξεργαστή όσον αφορά το κόστος ,αναμφίβολα είναι φθηνότερος ο μικροελεγκτής. Ωστόσο ο μικροελεγκτής δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη θέση του μικροεπεξεργαστή και μικροεπεξεργαστής δεν συνιστάται να αντικαταστασится ένα μικροελεγκτή διότι αυτόματα η εφαρμογή θα γίνει αρκετά δαπανηρή. Ο μικροεπεξεργαστής δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτόνομα . Χρειάζονται και άλλα περιφερειακά όπως μνήμη RAM , ROM , I / O θύρες κλπ και ως εκ τούτου, ένα σύστημα σχεδιασμένο γύρω από έναν μικροεπεξεργαστή είναι αρκετά αυξημένο το κόστος . [17][18]

4.3 Ο μικροελεγκτής beaglebone black και οι OCP συσκευές του

Σε μέγεθος πιστωτικής κάρτας και με επεξεργαστή Texas Instruments «Sitara» AM335x (μονοπύρηνος Cortex-A8 χρονισμένος στο 1GHz), το BeagleBone Black, ένας μίνι υπολογιστής με δυνατότητα να τρέξει λειτουργικό σύστημα Angstrom Linux, Debian Android ή Linux OS, Γλώσσά προγραμματισμού BoneScript(JavaScript) , Python, Perl, Bash.

Τρόποι συνδέσεις του Beaglebone Serial port (J1) ,ssh using USB cable, Keyboard and display, VNC (Virtual Network Connection), WebBrowser (Cloud9)

Λειτουργικό σύστημα: Angstrom Linux, Debian Android ή Linux OS

Επεξεργαστής: Sitara AM335x ARM Cortex-A8 1GHz μονοπύρηνος

GPU: PowerVR SGX530

RAM: 512MB

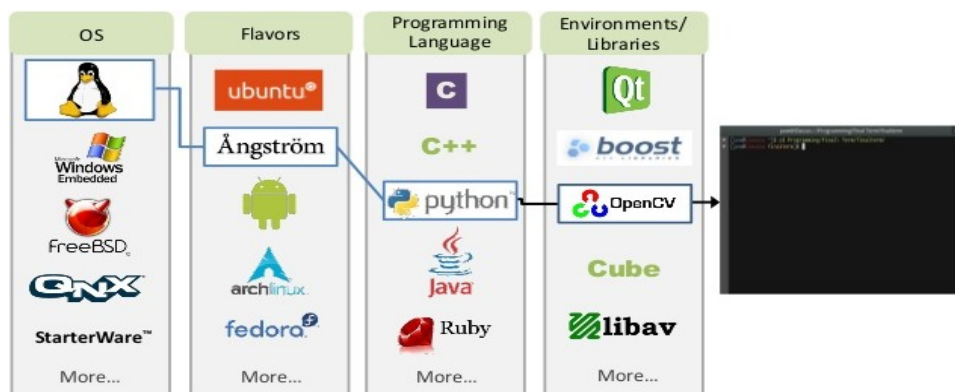
Ενσωματωμένη μνήμη: 2GB + υποδοχή για κάρτες μνήμης micro SD

micro HDMI (1280×1024 pixels), Ethernet 10/100Mbps, 46 Pin Digital I/O x2, serial debugging

Power: 5V



Σημια4-3



Το λειτουργικό που έχει εγκατασταθεί στην συσκευή μέσω της flash memory είναι το Angstrom Linux και γίνεται χρήση της python ως κύρια γλώσσά προγραμματισμού.

Για την χρήση όλων των βαθμίδων του beaglebone black χρειάστηκε να εγκαταστήσουμε ορισμένες βιβλιοθήκες και συγκεκριμένα την Adafruit-BeagleBone-IO-Python. Το πιο σημαντικό μέρος εδώ είναι ότι χρησιμοποιούμε μια διανομή Linux με πυρήνα 3.8, όπου αυτή η έκδοση έκανε σημαντικές αλλαγές στην προσέγγιση GPIO και PWM.

Ακόμα οι επιπλέον βιβλιοθήκες που χρησιμοποιήσαμε πέρα από αυτές που ήταν προ εγκαταστημένες με την python, ήταν της opensc για να μπορούμε να επεξεργαστούμε εικόνες (ανάλυση στο επόμενο κεφάλαιο)

Οι επεξεργαστές(cpu) των σύγχρονων μικροελεγκτών (συμπεριλαμβανομένου της AM335x 1GHz ARM Cortex -A8 του Beaglebone black), μπορούν να έχουν πολλαπλούς τρόπους λειτουργίας όπως GPIO , SPI , I2C , PWM , A / D , HDMI , θύρες USB και πολλά άλλα . Αυτοί οι τύποι των συσκευών ονομάζονται On Chip Περιφερειακά (OCP) και παρόλο που ονομάζονται περιφερειακά είναι πραγματικά χτισμένο ακριβώς πάνω στην ίδια την CPU.

Κάθε OCP συσκευή θα απαιτούσε πιθανώς μία ή περισσότερες φυσικές εισόδους ή εξόδους στο εξωτερικό του επεξεργαστή έτσι ώστε το υπόλοιπο του συστήματος να μπορούν να διασυνδεθούν με αυτήν.

Αυτό θα ήταν σοβαρό πρόβλημα για την διαχείριση του χώρου και των λειτουργιών αφού σχεδόν τότε δεν θα χρειαζόταν να χρησιμοποιηθούν όλα τα OCP ταυτόχρονα.

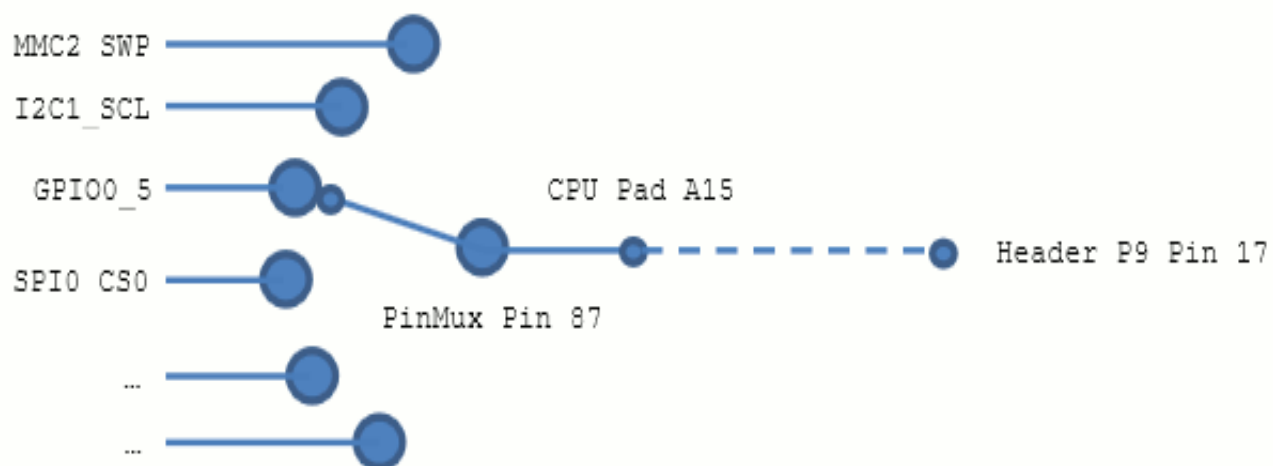
Με αυτή την υπόθεση λύσανε το πρόβλημα έτσι ώστε οι OCP συσκευές να μοιράζονται τις εισόδους/ εξόδους(I/O) της CPU. Για παράδειγμα ένα I/O της CPU μπορεί να έχει μέχρι και 8 διαφορετικές χρήσεις(mode0-mode7) όπως GPIO0_5 , I2C1 SCL , mmc2 sdwp , SPI CS0 και άλλα.

Πρέπει να κατανοήσουμε ότι όταν βλέπουμε την λέξη Pin αυτό σημαίνει ότι είναι μια συσκευή OCP με είσοδο και έξοδο από τον επεξεργαστή (CPU).

Η εσωτερική συνιστώσα της CPU που κάνει την εναλλαγή των Pins της OCP σε διαφορετικές χρήσεις(mode) ονομάζεται PinMux .

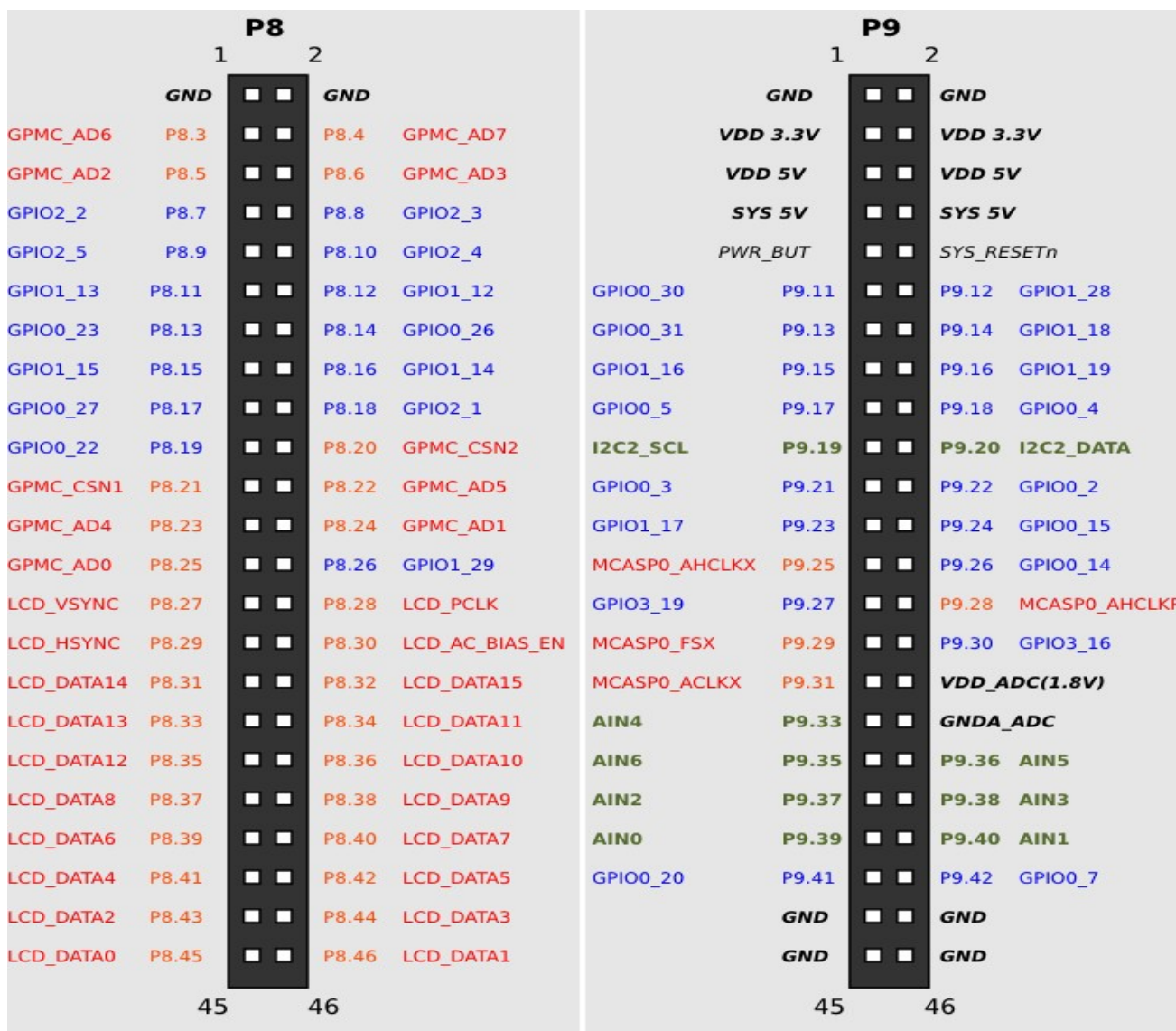
Για όλες τις συσκευές OCP έχει οριστεί από το δέντρο συσκευών(device tree) κατά την εκκίνηση αλλά μπορούν να αλλάξουν δυναμικά από το λογισμικό που τρέχει στον πυρήνα(device drivers) ή με Device tree overlays(συσκευή δέντρου επικάλυψης).

Σημείωση δεν μπορούμε ενώ τρέχει το λογισμικό χρήστη ως root να προσαρμόσουμε τις ρυθμίσεις της λειτουργίας του PinMux.[18][19]



Σχήμα 4-3.2

4.3.1 Ανάλυση των ακίδων (Pins) του beaglebone black



Σχήμα 4-3.1

Τα pins με πράσινο χρώμα είναι προκαθορισμένα από την προεπιλογή του δέντρου διαμόρφωσης.

Τα pins με μπλε χρώμα δεν είναι προκαθορισμένα και μπορείς να τα χρησιμοποιήσεις επιλέγοντας το ανάλογο Pinmode.

Τα Pins με κόκκινο χρώμα είναι προκαθορισμένα από την προεπιλογή διαμόρφωσης του δέντρου. Δεν είναι διαθέσιμα για χρήση ως GPIO εκτός και αν χρησιμοποιήσουμε μια από τις μεθόδους που προαναφέραμε.

Όλα τα GPIO Pins έχουν εύρος τάσης από 0-3.3volt και μπορούν να αντλήσουν μέχρι 4-6mA ρεύματος.

Όλα τα AIN Pins μπορούν να διαβάσουν από 0-1.8volt τάσης με χρόνο δειγμάτων στα 125ns διότι είναι 12bits(δηλαδή έξοδος τιμών σε εύρος από 0 έως 4095)

Τα υπόλοιπα Pins είναι :

GND - η αναφορά 0V

VDD 3.3V - 3.3V με μέγιστο ρεύμα 250mA

VDD 5V - 5V με μέγιστο ρεύμα 1000mA , αλλά μόνο αν το BeagleBone τροφοδοτείται από μια εξωτερική πηγή ενέργειας.

SYS 5V - 5V με μέγιστο ρεύμα 250mA

VDD ADC (1.8V) - μια τάση αναφοράς 1.8V για κυκλώματα τροφοδότησης των αναλογικών τιμών σε AIN καρφίτσες . Αυτή είναι μόνο μια τάση αναφοράς δεν χρησιμοποιείται ως πηγή ρεύματος GND_{ADC} - 0V αναφοράς για την αναλογική / ψηφιακή μετατροπή[20]

4.3.2 Βασικά χαρακτηριστικά των AIN pins του beaglebone

Χρησιμοποιήσαμε τον Beaglebone Black όπου μέσω των AIN Pins του γίνεται ανάγνωση των τιμών τάσης . Χαρακτηριστικά υπάρχουν 7 αναλογικές είσοδοι στο beaglebone οι οποίες είναι:

- I) 12bits(εύρος απο 0-4096)
- II) 125ns χρόνος δείγματος
- III) 0-1,8V εύρος
- IV) 2 μ A μέγιστο ρεύμα που καταναλώνει.

4.4 Ηλεκτρονικά εξαρτήματα

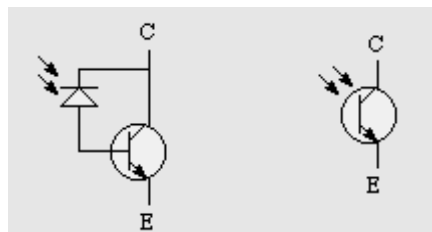
4.4.1 φωτοτρανζίστορ- Φωτοδιοδος

Ένα **φωτοτρανζίστορ** αποτελείται από ένα μόνο κρύσταλλο Ge ή Si ,στο οποίο παράγονται οι τρεις περιοχές που με τη βοήθεια ειδικών τεχνολογικών διεργασιών. Όπως και σε ένα συμβατικό τρανζίστορ, οι περιοχές ονομάζονται πομπός, συλλέκτη και βάσης. Κατά κανόνα, η βάση δεν έχει καθόλου μολύβδου. Ο κρύσταλλος τοποθετείται, με ένα διαφανές περίβλημα

Ένα φωτοτρανζίστορ είναι συνδεδεμένο σε ένα εξωτερικό κύκλωμα με τον ίδιο τρόπο όπως ένα

διπολικό τρανζίστορ με σύνδεση κοινού εκ πομπού και ένα τρέχον μηδενικό βάση. Όταν το φως προσπίπτει στη βάση ή στο συλλέκτη, ζευγάρια φορέας φορτίου είναι (ηλεκτρόνια και οπές) που παράγονται στην εν λόγω περιοχή τα ζεύγη φορέα διαχωρίζονται από το ηλεκτρικό πεδίο στην διασταύρωση συλλέκτη. Ως αποτέλεσμα, οι φορείς συσσωρεύονται στη βάση περιοχή, προκαλώντας μείωση του δυναμικού φράγματος στην διασταύρωση εκ πομπού και την αύξηση ή την ενίσχυση, του ρεύματος κατά μήκος της φωτοτρανζίστορ σε σύγκριση με το ρεύμα που οφείλεται μόνο στη μετανάστευση των μεταφορέων παράγεται άμεσα από τη δράση του φωτός.

Όπως και με άλλα φωτοηλεκτρικό συσκευές, όπως φωτοκύτταρα και φωτοδιόδους, οι κύριες παράμετροι και τα χαρακτηριστικά του φωτο-τρανζίστορ είναι η φωτεινή ευαισθησία, φασματική απόκριση, και σταθερά χρόνου. Η φωτεινή ευαισθησία είναι ο λόγος του φωτοηλεκτρικού ρεύματος προς το περιστατικό φωτεινή ροή. Για τα καλύτερα δείγματα του φωτοτρανζίστορ για παράδειγμα, διάχυτο συσκευές-η επίπεδη φωτεινή ευαισθησία μπορεί να είναι τόσο υψηλό όπως 10 αμπέρ ανά αυλού. Η φασματική απόκριση, η οποία είναι η ευαισθησία στην μονοχρωματική



4 : φωτοτρανζίστορ

Σχήμα 4-4

ακτινοβολία ως συνάρτηση του μήκους κύματος, ορίζει το όριο μεγάλου μήκους κύματος για τη χρήση ενός συγκεκριμένου φωτοτρανζίστορ. Το όριο αυτό, το οποίο εξαρτάται κυρίως από το πλάτος της ζώνης απαγορευμένη του ημιαγωγού υλικού, είναι 1,7 μικρότερα για γερμάνιο και 1,1 μικρόμετρα για το πυρίτιο. Η σταθερά χρόνου χαρακτηρίζει την αδράνεια του φωτοτρανζίστορ και δεν υπερβαίνει τα αρκετές εκατοντάδες μικρο δευτερόλεπτα. Επιπλέον, ένα φωτοτρανζίστορ χαρακτηρίζεται από φωτοηλεκτρικού κέρδος, το οποίο μπορεί να είναι τόσο υψηλή όσο η επαφή βάσης συλλέκτη.

Φωτοδίοδος(photodiode) είναι μια διάταξη ημιαγωγών που μετατρέπει το φως σε ρεύμα. Το ρεύμα παράγεται όταν τα φωτόνια απορροφούνται στην Φωτοδίοδο . Μια μικρή ποσότητα του ρεύματος παράγεται επίσης όταν δεν υπάρχει φως. Οι Φωτοδιόδοι μπορεί να περιέχουν οπτικά φίλτρα, ενσωματωμένους φακούς και μπορεί να έχουν μικρές ή μεγάλες επιφάνειες. Οι Φωτοδιόδοι έχουν συνήθως πιο αργό χρόνο απόκρισης όσο αυξάνεται η επιφάνεια τους. Το κοινό, παραδοσιακό φωτοκύτταρο που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ηλεκτρικής ηλιακής ενεργείας είναι μια φωτοδίοδος μεγάλης επιφάνειας.



Φωτοδίοδο
Σχήμα 4-4.1

Χαρακτηριστικά υλικών σε σχέση με το μήκος κύματος:

Material	Electromagnetic spectrum wavelength range (nm)
Silicon	190–1100
Germanium	400–1700
Indium gallium arsenide	800–2600
Lead(II) sulfide	<1000–3500
Mercury cadmium telluride	400–14000

4.4.2 Πηγες μονοχρωματικού φωτός(leds)

Όλες οι δίοδοι εκπέμπουν φως κατά την πολωμένη προς τα εμπρός. Οι λυχνίες LED κατασκευασμένο από ειδικό ημιαγωγών (όπως αρσενικούχο γάλλιο φωσφορούχο) που βελτιστοποιεί αυτό το φως εξόδου. Σε αντίθεση με τους λαμπτήρες πυράκτωσης, λυχνίες LED σπάνια καίγονται, εκτός εάν έχει περάσει τρέχον όριο τους.

Όταν το ρεύμα ρέει μέσω ενός LED τάσης στο θετικό πόδι είναι περίπου 1,4 βολτ υψηλότερη από την τάση στην αρνητική πλευρά (αυτό διαφέρει ανάλογα με τον τύπο LED - υπέρυθρα LED έχουν μικρότερες απαιτήσεις σε τάση προς τα εμπρός, άλλοι μπορεί να χρειαστούν έως και 3,8 V) .

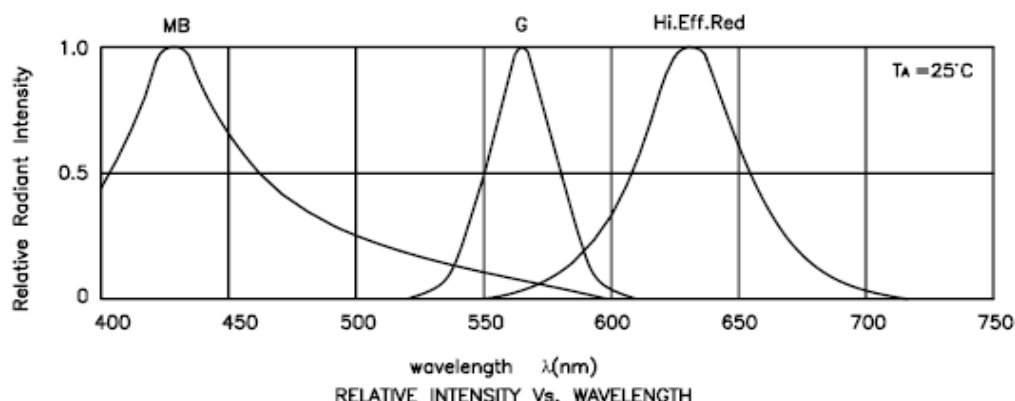
Σχήμα 4-4.2 παρουσιάζει το τυπικό εύρος μηκών κύματος που κυμαίνονται τα leds της αγοράς

Color	Wavelength range (nm)	Typical efficacy (lm/W)	Typical efficiency (W/W)
Red	$620 < \lambda < 645$	72	0.39
Red-orange	$610 < \lambda < 620$	98	0.29
Green	$520 < \lambda < 550$	93	0.15
Cyan	$490 < \lambda < 520$	75	0.26
Blue	$460 < \lambda < 490$	37	0.35

Σχήμα 4-4.2

4.4.3 RGB leds

Τα RGB leds αποτελούνται από ένα κόκκινο, ένα πράσινο και ένα μπλε LED. Τα LED RGB είναι ικανά να παράγουν ένα ευρύ φάσμα χρωμάτων.



Σχήμα 4-4.3

Η πιο κοινή μέθοδος για την ανάδειξη του λευκού είναι η χρήση κόκκινο, πράσινο και μπλε (RGB). Ως εκ τούτου, η μέθοδος ονομάζεται πολλαπλά-χρώμο LEDs (μερικές φορές αναφέρεται ως RGB LED). Χρειαζόμαστε ηλεκτρονικά κυκλώματα για τον έλεγχο της ανάμειξης και διάχυσης των διαφορετικών χρωμάτων, τα επιμέρους LEDs έχουν συνήθως ελαφρώς διαφορετικά πρότυπα εκπομπής (που οδηγεί στην μεταβολή του χρώματος ανάλογα με την κατεύθυνση), η μέθοδος αυτή έχει πολλές εφαρμογές λόγω της ευελιξίας της ανάμειξης διαφορετικών χρωμάτων, ακόμα ο μηχανισμός αυτός έχει επίσης υψηλότερη κβαντική απόδοση στην παραγωγή λευκού φωτός.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι των έγχρωμων λευκά LEDs: δι-, τρι-, και τεταρτοχρωματικά λευκά LED. Πολλοί βασικοί παράγοντες που παίζουν μεταξύ αυτών των διαφορετικών μεθόδων, περιλαμβάνουν τη σταθερότητα χρώματος, δυνατότητα απόδοση των χρωμάτων, και φωτεινή απόδοση. Ενα trade-off υπάρχει μεταξύ της φωτεινής απόδοσης και απόδοση χρωμάτων όπου η υψηλότερη απόδοση σημαίνει χαμηλότερη χρωματική απόδοση.

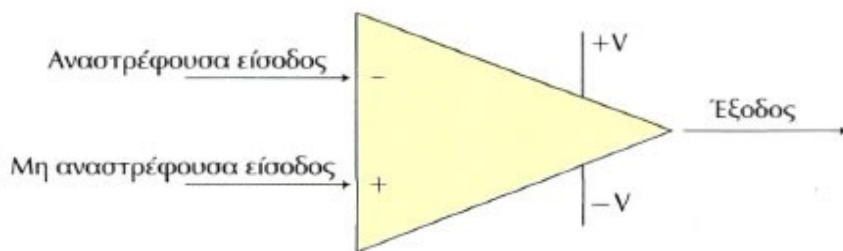
Μία από τις προκλήσεις είναι η ανάπτυξη πιο αποτελεσματικών πράσινες λυχνίες LED. Το θεωρητικό μέγιστο για πράσινες λυχνίες LED είναι 683 lumens ανά watt, αλλά από το 2010 και λίγα πράσινα LEDs υπερβαίνει ακόμη και το 100 lumens ανά watt. Οι μπλε και κόκκινα LED πλησιάζουμε θεωρητικά όρια τους.

πολλαπλά-χρώμο LED προσφέρουν όχι απλώς ένα άλλο μέσο για να σχηματίσουν λευκό φως, αλλά ένα νέο μέσο για να σχηματίσουν το φως διαφόρων χρωμάτων.[21]

4.4.4 Metal film αντιστάσεις

Αντιστάσεις Metal film έχουν ένα λεπτό μεταλλικό στρώμα σαν ωμικό στοιχείο σε μη αγώγιμο σώμα. Είναι από τα πιο κοινά είδη αξονικών αντιστάσεων. Άλλες αντιστάσεις τύπου φιλμ είναι carbon film, thick και thin film αντιστάσεις. Η εμφάνιση των αντιστάσεων φιλμ μετάλλου είναι παρόμοια με τις κοινές αντιστάσεις (carbon), αλλά οι ιδιότητές τους σε σχέση με τη σταθερότητα, ακρίβεια και αξιοπιστία είναι σημαντικά καλύτερες. Σημαντικά χαρακτηριστικά χαμηλή ανοχή, σταθερότητα, μικρός θόρυβος, υψηλή γραμμικότητα και μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες [22]

4.4.5 Τελεστικοί ενισχυτές



Χαρακτηριστικά του τελεστικού ενισχυτή:

- I. Άπειρη σύνθετη αντίσταση εισόδου
- II. μηδενική σύνθετη αντίσταση εξόδου
- III. μηδενικό κέρδος κοινού σήματος ή άπειρη απόρριψη κοινού σήματος
- IV. άπειρο κέρδος ανοιχτού βρόχου
- V. άπειρο εύρος ζώνης

Τελεστικός ενισχυτής είναι ένας ψηφιακός μετατροπέας υψηλού κέρδους και λόγο των εισόδων του μπορούμε να τον χρησιμοποιήσουμε με πολλούς δυνατούς τρόπους (συγκριτής, διαφορικός κ.α. Ενισχυτής)

Οι διακυμάνσεις μιας κυματομορφής στην έξοδο ενός τελεστικού είναι ταυτόσημες με την κυματομορφή στην είσοδο, έχοντας φυσικά διαφορετικό πλάτος

δηλαδή: $V_{out} = A \cdot V_{εισοδου}$

οπού A είναι το κέρδος μας.

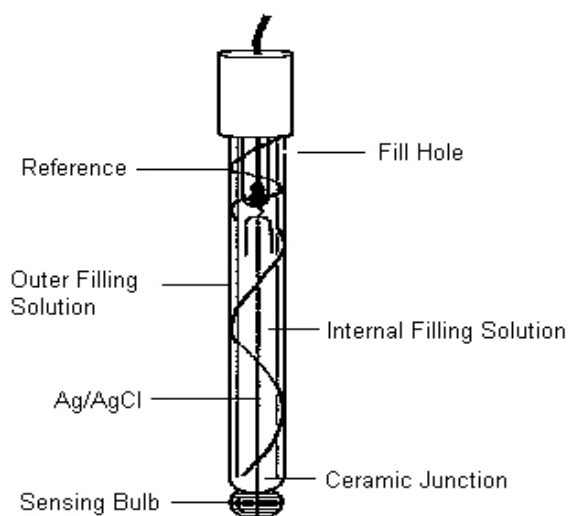
Ακόμα τα επίπεδα κορεσμού του τελεστικού ενισχυτή είναι συνήθως 1 volt περίπου μικρότερο

κατά απολυτή τιμή από τις αντίστοιχες τάσεις τροφοδοσίας του.

Πλήρης διαφορικός ενισχυτής:

Για την δημιουργία ενός πλήρη διαφορικού ενισχυτή γίνεται χρήση πάνω του ενός τελεστικού αν θέλουμε να δημιουργήσουμε μια ηλεκτρονική διάταξη όπου θα έχουμε ψηφιακή μετατροπή με ενίσχυση τάσης υψηλού κέρδους και με διαφορικές εισόδους και εξόδους από την διάταξη συνολικά. Επόμενος καθορίζουμε εντελώς την τάση εξόδου για κάθε δεδομένη είσοδο. [23]

4.4.6 Ηλεκτρόδιο



Γενικά βρίσκεται σε γυαλί, παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο προς το pH σύμφωνα με νόμο Nernst. Αυτού του σήματος είναι οι ακόλουθες πτυχές εξετάζονται:

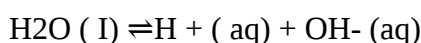
- i) Σημείο Zero: Στη τιμή 7 του pH όπου το ηλεκτρόδιο δημιουργεί ένα δυναμικό 0 mV. Σε γενικές γραμμές κυμαίνεται μεταξύ ± 20 mV.
- ii) Κλίση: ανταπόκριση του ηλεκτροδίου που εκφράζεται σε mV ανά μονάδες pH. Η θεωρητική κλίση ηλεκτροδίου στους 25°C είναι $59,16 \text{ mV} / \text{pH}$.
- iii) Ευαισθησία: είναι έκφραση κλίση του ηλεκτροδίου σε σχετικούς όρους. Είναι λαμβάνεται διαιρώντας την πραγματική τιμή της κλίσης από την θεωρητική τιμή, και εκφράζεται ως%. Το δυναμικό ασυμμετρίας και η κλίση ποικίλουν στο χρόνο με τη χρήση του ηλεκτροδίου, η οποία απαιτεί τακτική βαθμονόμηση.
- iv) Τα ηλεκτρόδια pH πρέπει να βαθμονομηθεί χρησιμοποιώντας τα ρυθμιστικά διαλύματα. [24][26]

Χαρακτηριστικά του ηλεκτροδίου [26]

Οι μετρήσεις έγιναν κάτω από συγκεκριμένη θερμοκρασία(25⁰C) και τις παραθέτουμε:

VOLTAGE (mV)	pH value	VOLTAGE (mV)	pH value
414.12	0.00	-414.12	14.00
354.96	1.00	-354.96	13.00
295.80	2.00	-295.80	12.00
236.64	3.00	-236.64	11.00
177.48	4.00	-177.48	10.00
118.32	5.00	-118.32	9.00
59.16	6.00	-59.16	8.00
0.00	7.00	0.00	7.00

Ο σχηματισμός των ιόντων υδρογόνου (ιόντα hydroxonium) και ιόντα υδροξειδίου από το νερό είναι μια ενδόθερμη διαδικασία . Χρησιμοποιώντας την απλούστερη εκδοχή της ισορροπίας :



Ως εκ τούτου , η προς τα εμπρός αντίδρασης, όπως γράφεται, απορροφά θερμότητα .

Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier , εάν κάνουμε μια αλλαγή στις συνθήκες της αντίδρασης σε δυναμική ισορροπία , η θέση της ισορροπίας αλλάζει για να αντιμετωπίσει αυτή την αλλαγή. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει την επίδραση της θερμοκρασίας στην K_w . Για κάθε τιμή του K_w , ένα νέο pH έχει υπολογιστεί:

T (°C)	$K_w (\text{mol}^2 \text{dm}^{-6})$	pH
0	0.114×10^{-14}	7.47
10	0.293×10^{-14}	7.27
20	0.681×10^{-14}	7.08
25	1.008×10^{-14}	7.00
30	1.471×10^{-14}	6.92
40	2.916×10^{-14}	6.77
50	5.476×10^{-14}	6.63
100	51.3×10^{-14}	6.14

K_w : Η ιονική σταθερά του νερού (the ionic product constant of water)

$$K_w = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H^+][OH^-]$$

$$K_w \cong 1 \times 10^{-14} \text{ mol dm}^{-3} \text{ (at } 25^\circ \text{)}$$

Νόμος Nernst [25]

Ο νόμος αυτός αφορά το δυναμικό που αναπτύσσεται γενικά από την επαφή μετάλλου-ηλεκτρολύτη και εφαρμόζεται σε συστήματα που περιέχουν οξειδωτή και αναγωγέα. Ο πλήρης νόμος του Nerst για ένα σύστημα που περιέχει οξειδωτή και αναγωγέα εκφράζεται από τη σχέση:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(OX)^b}{(red)^a}$$

OX = συγκέντρωση οξειδωτή

red = συγκέντρωση αναγωγέα

b,a = αριθμός moles από την στοιχειομετρική αντίδραση

E_0 είναι το κανονικό δυναμικό, δηλαδή το δυναμικό που αναπτύσσεται μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη, όταν ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιηθεί το ηλεκτρόδιο υδρογόνου.

Σε υδατικό διάλυμα μετάλλου, αν E_0 μετάλλου > E_0 υδρογόνου τότε έχουμε αναγωγή του μετάλλου.

Σε αντίθετη περίπτωση έχουμε οξείδωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΚΥΚΛΩΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως έχουμε αναφέρει ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μέτρηση του αφομοιώσιμου Φωσφόρου από τα φυτά. Αρχική προσέγγιση ήταν να βρεθεί ο τρόπος που θα ανιχνεύσουμε την ποσότητα του φωσφόρου στο έδαφος και αυτό επιτεύχθηκε κάνοντας χρήση των μεθόδων χρωματισμού όπου θα αναλυθεί η μέθοδος μας σε αυτό το κεφάλαιο.

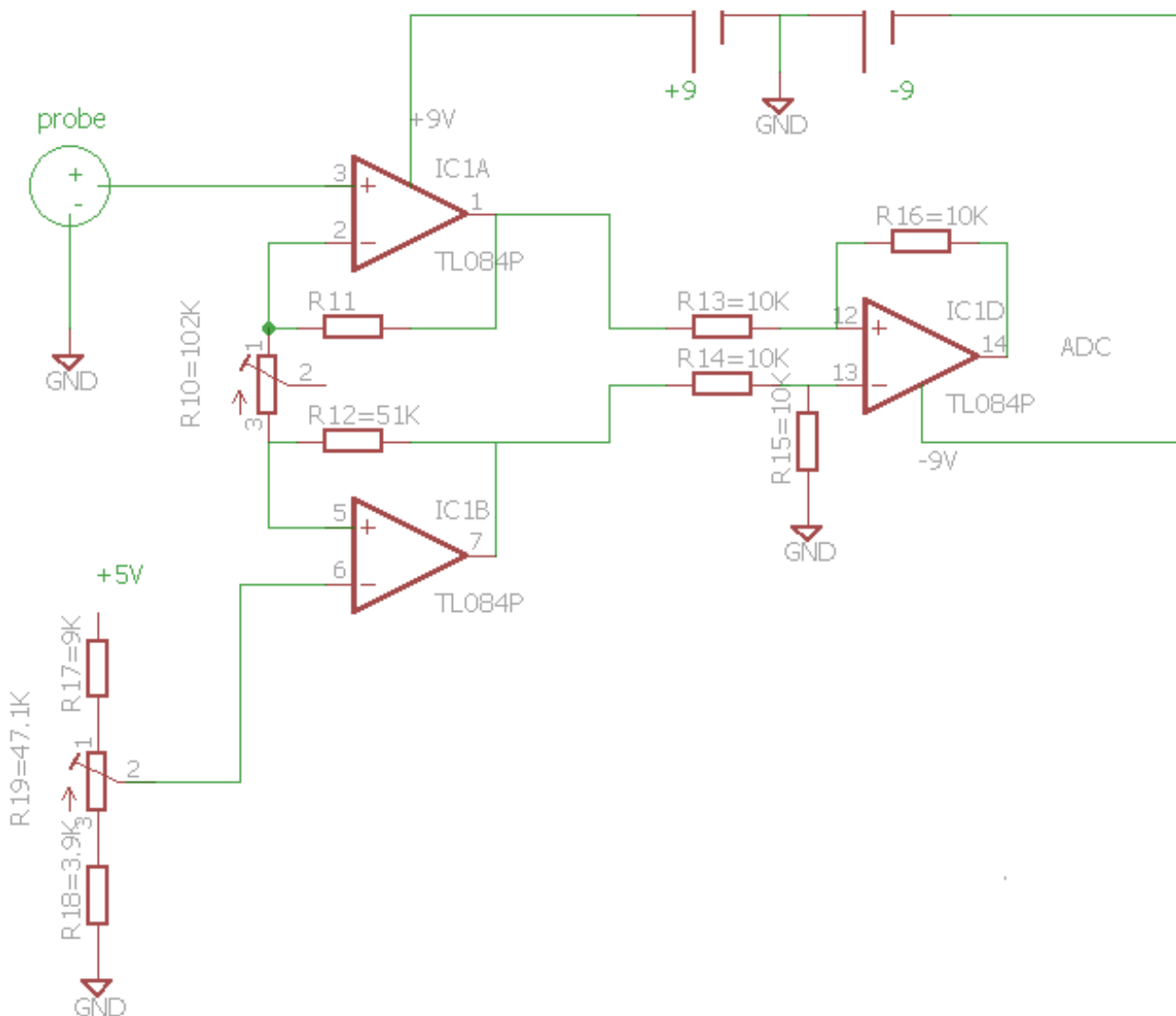
Έπειτα χρειαζόμασταν να δημιουργήσουμε μια διάταξη όπου θα μετράει τις μεταβολές της πυκνότητας του χρώματος και αυτή είναι η φασματοφωτομετρική διάταξη που υλοποιήσαμε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας μας. Ακόμα δημιουργήσαμε ένα pHmeter διότι όπως αναφέραμε στην θεωρία είναι απαραίτητη η γνώση του pH αρχικά για τη διαπίστωση των συνθηκών ανάπτυξης των φυτών και έπειτα για την επιλογή της μεθόδου χρωματισμού του φωσφόρου.

5.1 Κύκλωμα για το pH μετρό και διάγραμμα ροής του κωδικά

Όπως έχουμε αναφέρει στην θεωρία οι Προβλεπόμενες τιμές διαφοράς τάσης είναι από -414mV μέχρι $+414\text{mV}$

Αρχική μας προσεγγίσει είναι να ολισθήσουμε την παραγόμενη κυματομορφή τουλάχιστον 414mV προς τα θετικά και να αποδώσουμε και ορισμένο Κέρδος στην τάση εξόδου μας ώστε να εκμεταλλευτούμε τις AIN εισόδους του beaglebone.

Για να μπορέσουμε να πετύχουμε τα παραπάνω κάναμε χρήση τελεστικών ενισχυτών όπου συγκεκριμένα χρησιμοποιήσαμε αυτή την ηλεκτρονική διάταξη για δημιουργία ενός πλήρη διαφορικού ενισχυτή, με καθορισμένο πλάτος τάσης εξόδου σε σχέση με τις διάφορες τιμές τάσης εισόδου.



Σχήμα 5.1

Ανάλυση Σχήματος:

Πρώτο πεδίο:

Φαίνεται η σύνδεση του ηλεκτροδίου και ο διερετης τάσης όπου μας παρέχει είσοδο σχεδόν

0,5volt ώστε να διολισθήσουμε το σήμα του ηλεκτροδίου

Δεύτερο στάδιο:

Περιέχει δυο τελεστικούς ενισχυτές όπου περνούν για εισόδους ξεχωριστά τις τάσεις του ηλεκτροδίου και του διερετη τάσης.

Ταυτόχρονα αποδίδετε κέρδος για τον κάθε τελεστικό της τάξεως $A = V_{R10} * (1 + (R_{12} + R_{11}) / R_{10})$

όμως επειδή $(R_{10})/2 = R_{11} = R_{12} = R = 51k\Omega$ και $V_{R10} = V_6 - V_3$ (Η τάση που προσφέρεται από τον διερετη μείον την τάση που παράγεται από το ηλεκτρόδιο)

Άρα $500mV - 414mV > V_{R10} < 500 + 414mV \Rightarrow 86mV < V_{R10} < 914mV$

Επομένως το κέρδος είναι μεταξύ $2 * 86mV < A < 2 * 914mV \Rightarrow 172mV < A < 1828mV$

Τρίτο στάδιο και τελικό

Ο τελεστικός παίρνει για εισόδους την διάφορα δυναμικού μεταξύ τάσεων του ηλεκτροδίου και του διερετη μας. Δίνοντας κέρδος περίπου $A_2 = R_{16} / R_{13} (1 + 2 * R / R) = 3$

Άρα $V_{out} = A_2 * V_{R10} = > 172mV < V_{out} < 1828mV$

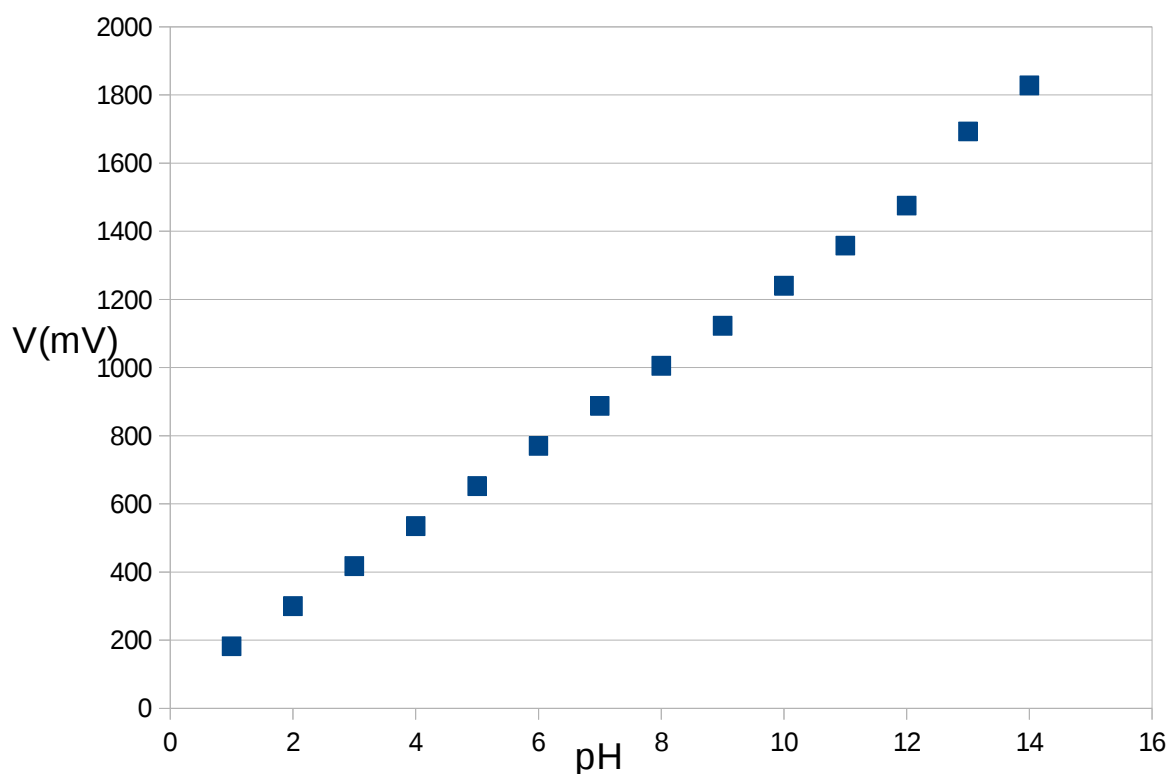
Διότι $A = R_{15} / R_{14} * (1 + 2 * R_{12} / R_{10}) = 2$

Επόμενο στάδιο στην δημιουργία του pHmeter μας είναι να μεταφράσουμε αυτή την μεταβαλλόμενη τιμή που προέρχεται από την έξοδο του τελεστικού από mV σε μονάδες pH. Αυτό θα εξηγηθεί παρακάτω.

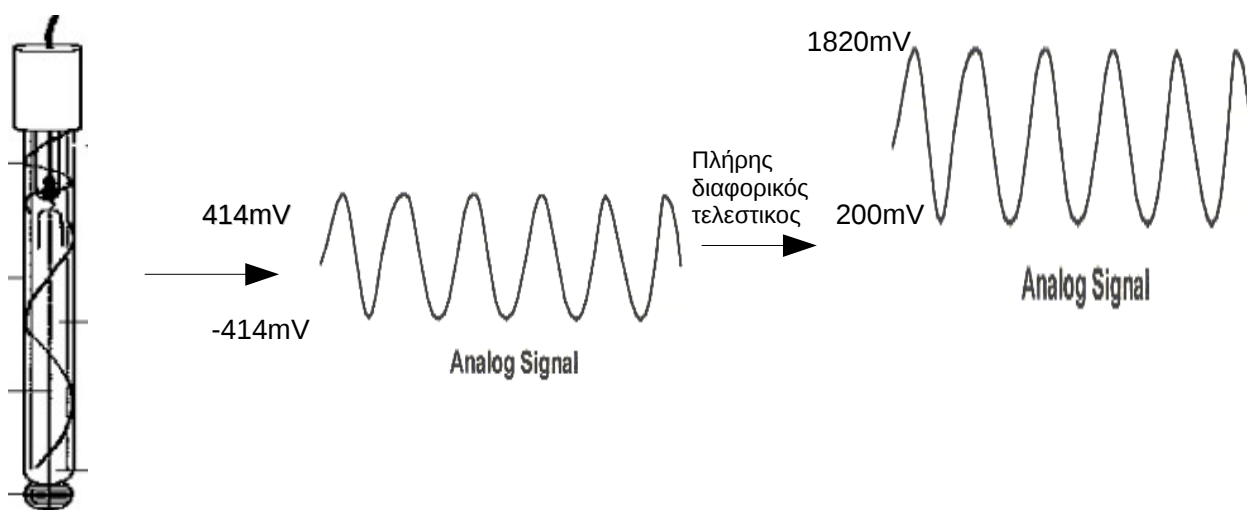
Το βασικό σκεπτικό μας είναι να βαθμονομίσουμε το όργανο μας (pHmeter) δημιουργώντας την χαρακτηριστική καμπύλη μεταξύ pH και Volt(τάσης)

Αρχικά το εύρος τιμών που παίρνει η έξοδος μας είναι από 172 έως 1828 mV. Συμφωνά με την θεωρία την χαμηλότερη τιμή σε mV θα την έχει στην περίπτωση μας όταν το pH= 1 δηλαδή όξινο και την μεγαλύτερη 1828mV όταν το pH=14 δηλαδή βασικό

Άρα για κάθε αλλαγή μιας μονάδας pH έχω $(1828 - 172) / 14 = 117.57$ mV αλλαγή.



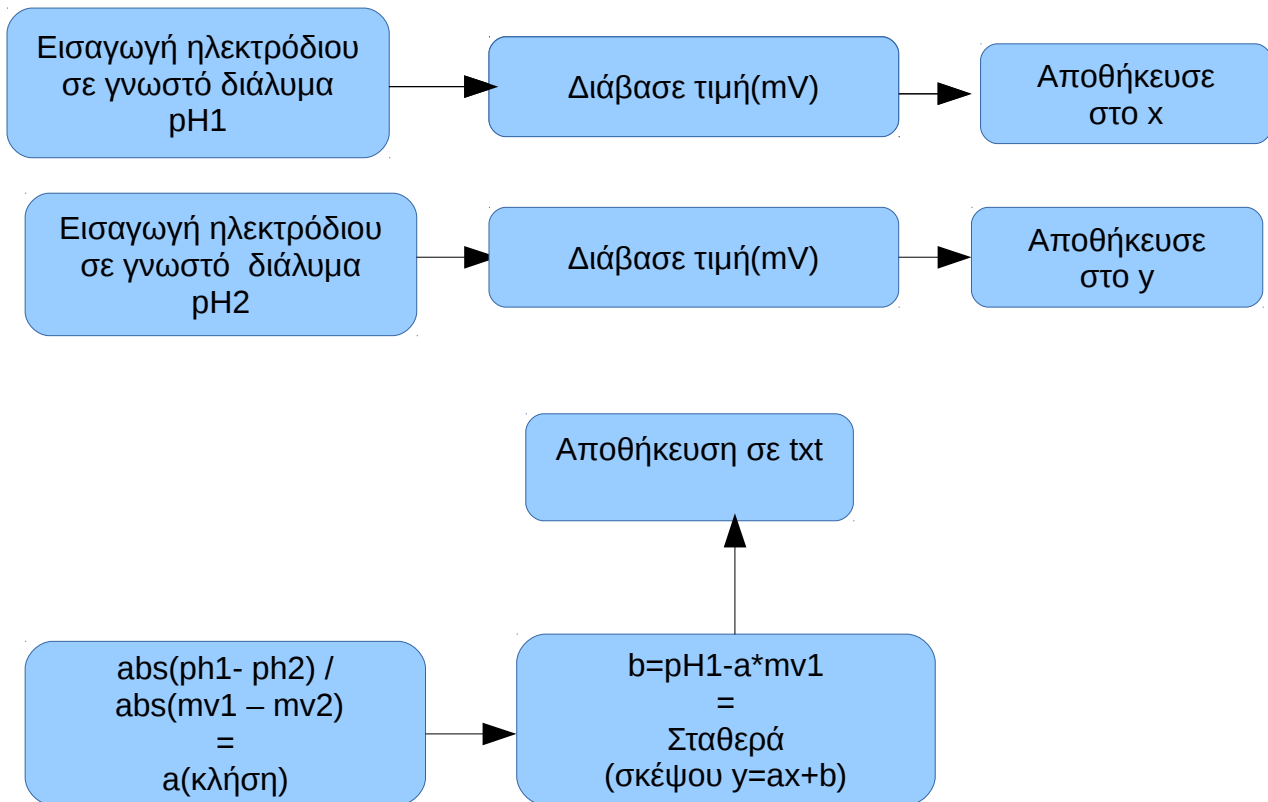
Τελικά μετά την σύνδεση του ηλεκτροδίου με το κύκλωμα μας έχουμε αυτή την έξοδο (σχήμα 5.1.2)



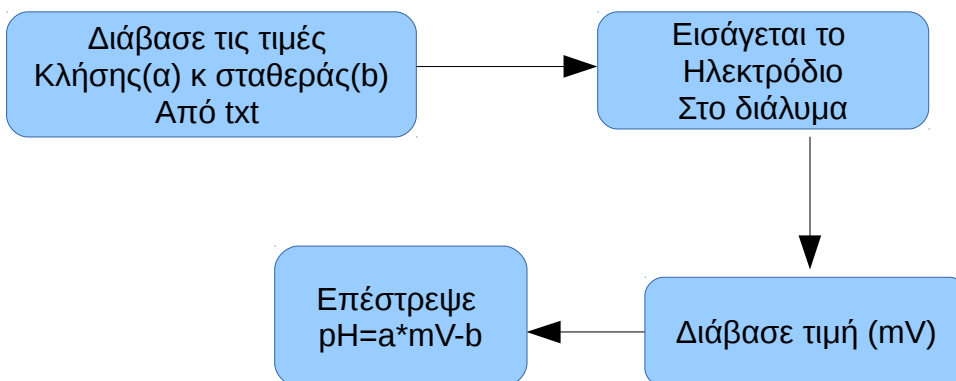
Σχήμα 5.1.2

Στη συνέχεια έχουμε την σύνδεση της εξόδου του κυκλώματος (σχήμα 5.1) με τον μικροελεγκτή μας στο AIN P9_40. Ας θυμηθούμε την θεωρία για τα AIN Pins του beaglebone, είναι 12 bit analog to digital converter με ρυθμό δειγματοληψίας στα 125ns.

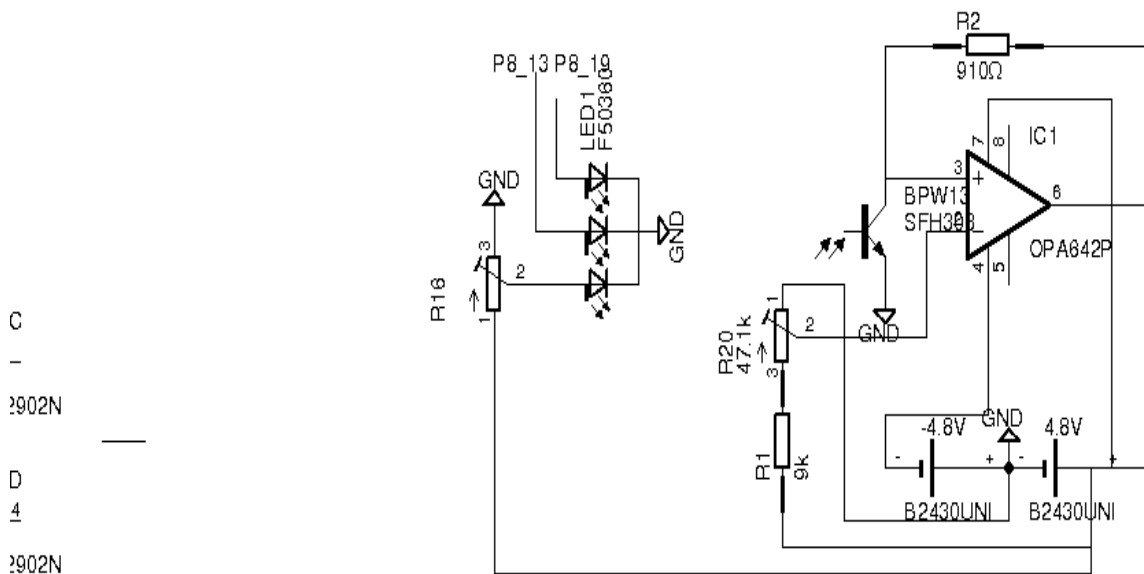
Διάγραμμα ροής βαθμονόμησης του pHmeter:



Διάγραμμα ροής μέτρησης άγνωστης τιμής pH:



5.2 Φασματοφωτόμετρο



Σημείωση: υπάρχει τυπογραφικό λάθος, οι πόλοι του τελεστικού είναι ανάποδα.

Λεπτομερής ανάλυση του κυκλώματος

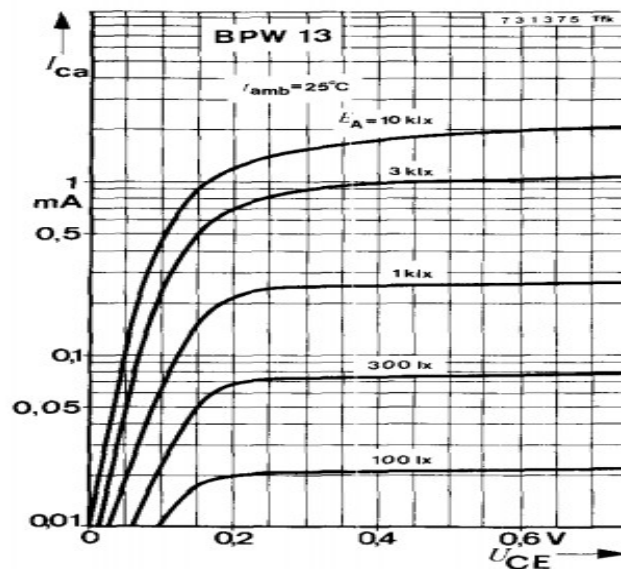
Στο πρώτο πεδίο:

βρίσκονται οι πηγές τροφοδοσίας μας όπου τροφοδοτούνε όλα τα κυκλώματα σε παραλληλία εκτός του beaglebone. Για την παροχή αρνητικής τάσης στα -4.8V συνδεσαμε τον θετικό πόλο της μιας συστοιχίας μπαταριών με τον αρνητικό της 2ης συστοιχίας μπαταριών.

Στο δεύτερο πεδίο:

Παρουσιάζεται η κύρια πηγή παράγωγης φωτός όπου είναι ένα RGB LED τα χαρακτηριστικά του είναι διαθέσιμα στην βιβλιογραφία[28]. Το σημαντικό είναι ότι μπορεί να μας παρέχει τα επιθυμητά μήκη κύματος εκπομπής φωτός για την πραγματοποίηση του πειράματος μας ($\lambda=430\text{nm}$, $\lambda_2=636\text{nm}$, $\lambda_3=660\text{nm}$).

Δημιουργούμε με χρήση τελεστικού ενισχυτή ένα μετατροπέα ρεύματος σε τάση και ενισχύουμε την λειτουργία του φωτοτρανζίστορ στα 0.5 volt ,όπου παρέχονται από ένα διερετη τάσης που τροφοδοτείτε από τον θετικό πόλο της πηγής τον 4.8 volt . Ο λόγος που γίνεται αυτή η ενίσχυση είναι διότι αν παρατηρήσουμε την χαρακτηριστική τάσης και ρεύματος συλλέκτη του φωτοτρανζίστορ (Σχήμα 5-2) πάνω από τα 0.2 Volt έχουμε τον κορεσμό.



Σχημα5-2

Ο τελεστικός τροφοδοτείτε αντίστοιχα από την πηγή από -4.8 Volt και 4.8 Volt αντίστοιχα.

Λεπτομερής ανάλυση του τρίτου πεδίου:

Έχει σημασία να θυμηθούμε την θεωρία του beer lambert όπου για τον υπολογισμό της απορρόφησης($A = \log_{10}(P_{in}/P_{out})$) όπου στην ουσία η απορρόφηση ισούτε με τον λογάριθμο του λόγου της έντασης φωτός που προσπίπτει στο διάλυμα και της έντασης φωτός που εξέρχεται από αυτό. Με βάση τα χαρακτηριστικά λειτουργίας του φωτοτρανζίστορ[] γνωρίζουμε ότι η ένταση φωτός είναι γραμμικά ανάλογη του ρεύματος συλλέκτη. Επομένως θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε μια απλή διάταξη[σχημα 1-3] ώστε να υπολογίζουμε τις μεταβολές του ρεύματος και έπειτα την Απορρόφηση, αλλά θα έπρεπε να κάνουμε χρήση τουλάχιστον μιας διάταξης επιπλέον για την υλοποίηση ενός αισθητήρα που θα μετέτρεπε την τάση σε ρεύμα ή να χρησιμοποιούσαμε κάποιους αισθητήρες ρεύματος του εμπορίου(λεπτομερής ανάλυση στο τελευταίο κεφάλαιο)

Ας αναλύσουμε λίγο τις εξίσωσης που περνούν μέρος στο κύκλωμα που συμμετέχει το φωτοτρανζίστορ και ο τελεστικός:

$(V_o - 0.5V)/910\Omega = I_c =$ αναλογη η Ένταση φωτός διότι

$V_o = 910 \cdot I_c + 0.5V$ όμως $I_c = k \cdot P$ όπου k μια σταθερά λόγο της γραμμικότητας και P ένταση φωτός

Άρα $V_o = 910 \cdot k \cdot P + 0.5V$

Επομένως μπορούμε να γράψουμε συμφωνά με τον νόμο του beer lambert την σχέση της Απορρόφησης ως εξής:

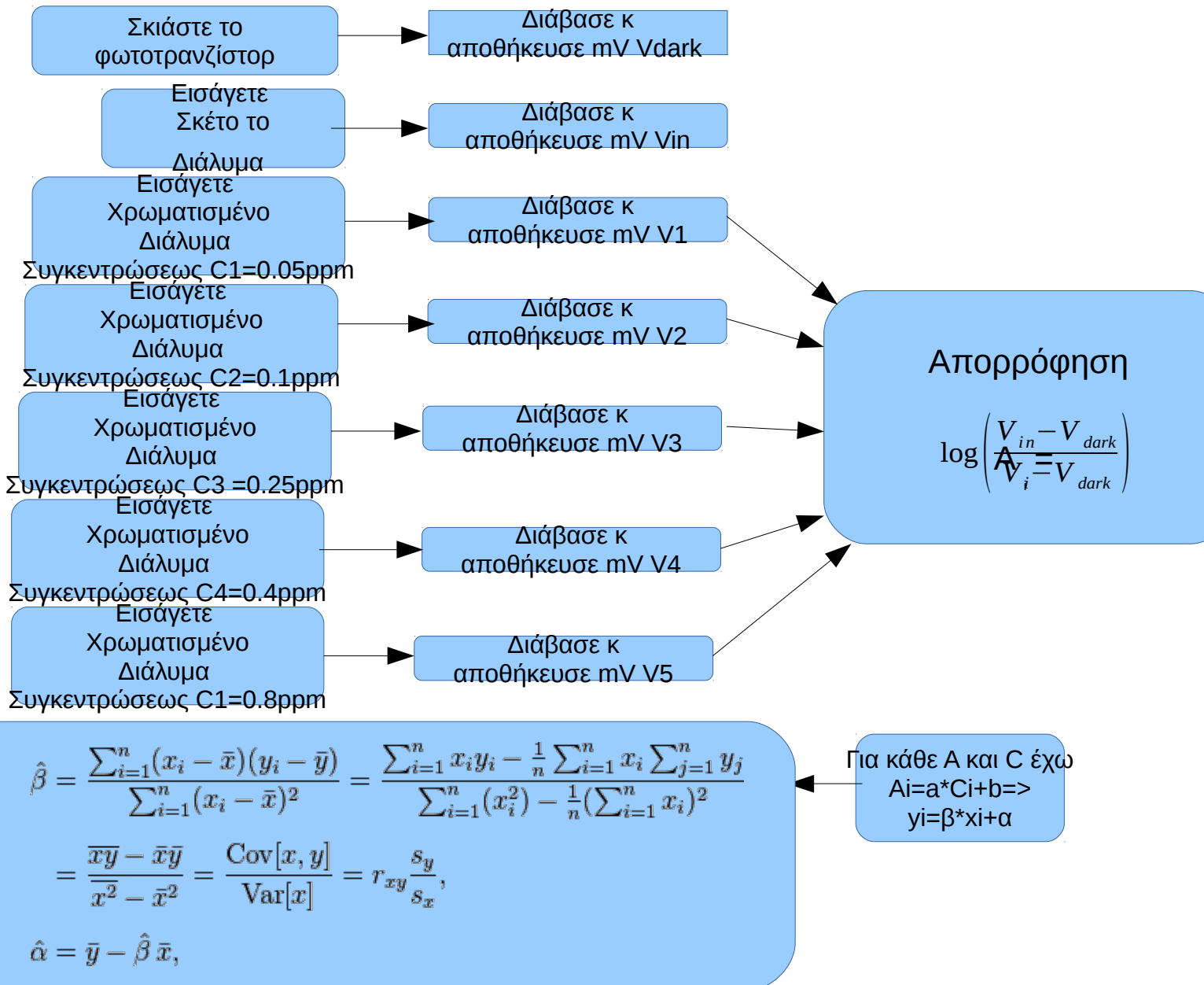
$$A = \log_{10}(P_{in}/P_o) = \log_{10}(I_{in}/I_{out}) = \log_{10}(V_{in} - V_{dark}) / (V_{out} - V_{dark})$$

όπου V_{dark} είναι μια σταθερά τάση που παράγεται στις ακίδες του φωτοτρανζίστορ όταν βρίσκεται

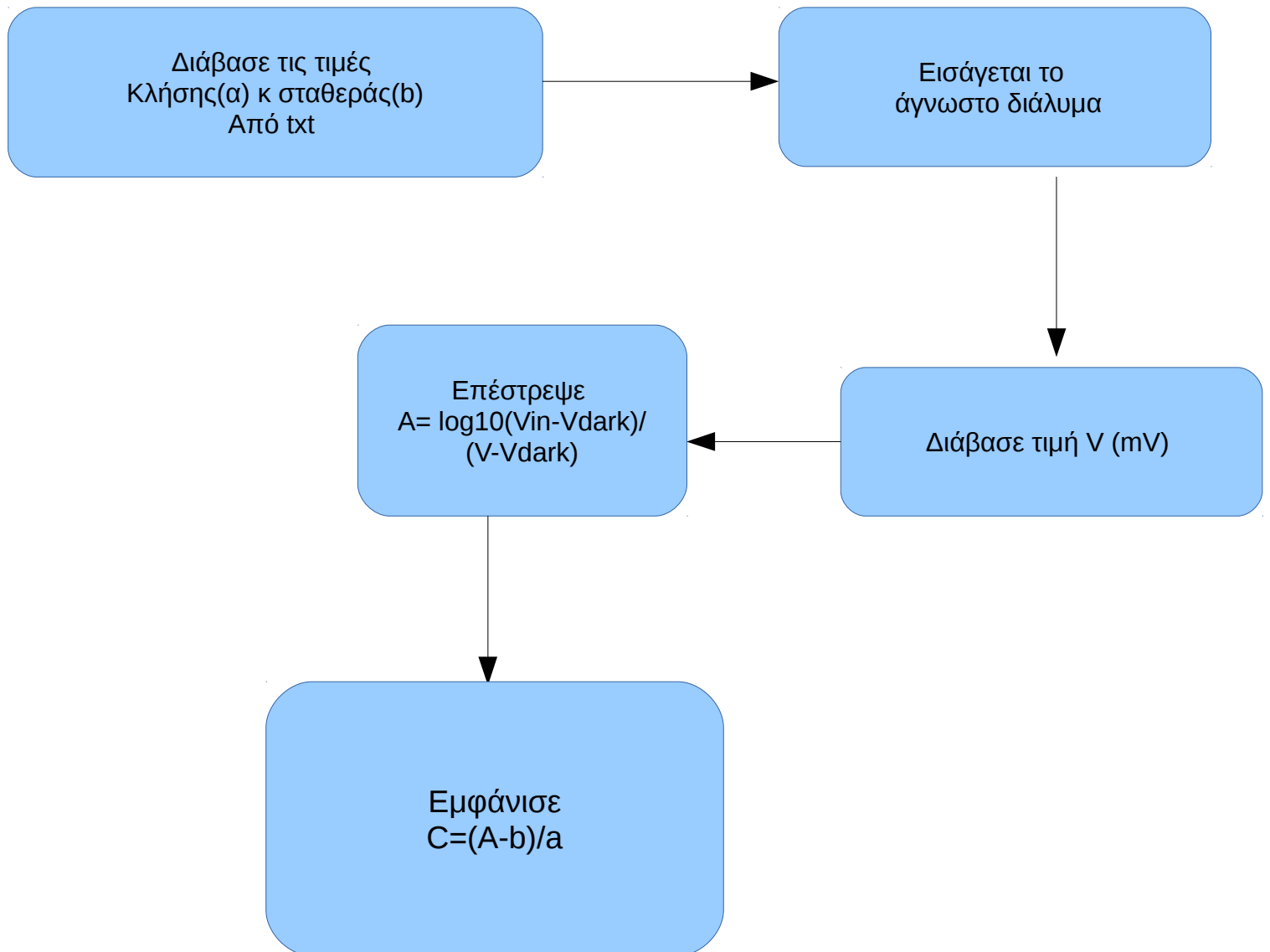
κάτω από συνθήκες πλήρης σκίασης.[29]

Διάγραμμα ροής βαθμονόμησης για το φασματοφωτόμετρο:

Αρχικά ακολουθήσαμε το πρότυπο βαθμονόμησης συμφωνά με την βιβλιογραφία [31]

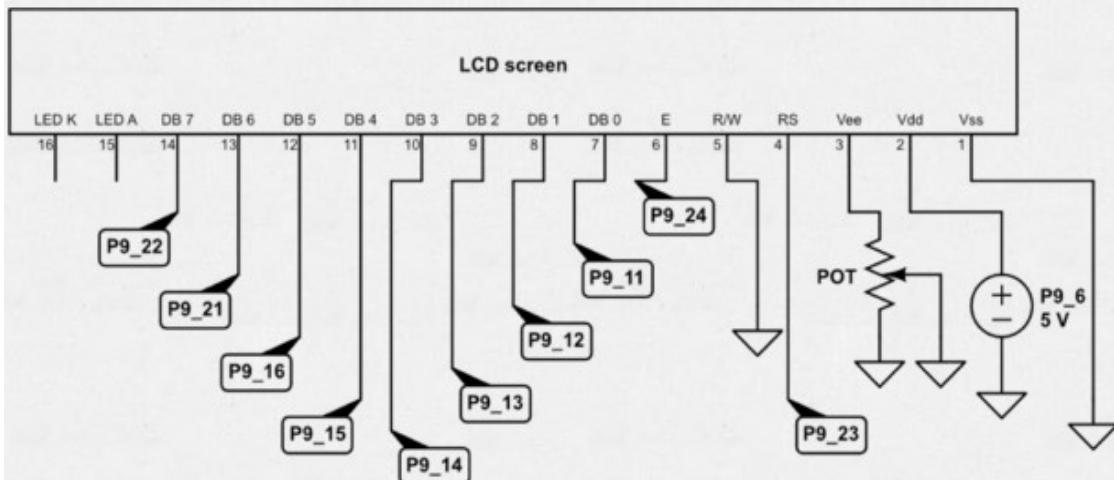


Διάγραμμα ροής μέτρησης εύρεσης άγνωστης Συγκεντρώσεως:



5.3 Εμφάνιση αποτελεσμάτων-Σύνδεση 16*2 lcd

Η οθόνη LCD θα λειτουργήσει με 8 bit mode όπου τα δεδομένα θα στέλνονται παράλληλα.



Για να λειτουργήσει η οθόνη χρειάζεται περίπου 5 volt επομένως συνδέουμε στο Pin 9_6 του begalebone

Το ποτενσιόμετρο που έχουμε σύνδεση στο Pin 3 της lcd καθορίζει τη αντίθεση της lcd.

Όταν το Pin 6 της lcd (E) είναι ενεργό, η οθόνη παίρνει πληροφορία από τα Pin της 4,5 και 7 έως 14

Μόλις ενεργοποιηθεί η μεταφορά δεδομένων τότε παίρνει 50 μ s με 2 ms για να εκτελεσθεί η εντολή.

Για την εξοικονόμηση ενεργείας δεν κάνουμε χρήση των ακίδων 15k 16 της lcd όπου είναι υπεύθυνα για το backlight.[27]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΜΦΑΝΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο κεφάλαιο 6 θα παρουσιάσουμε την διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων ανάπτυξης χρώματος με χρήση μολυβδαινικού βαναδίου, έπειτα θα φασματοφωτομετρήσουμε τα διαλύματα μας με το το μηχάνημα της HACH DR4000U που βρίσκεται στο εργαστήριο χημείας.

Μέσα στο χώρο του εργαστηρίου χημείας θα χρησιμοποιήσουμε γνωστά διαλύματα pH ώστε να συγκρίνουμε τα αποτελέσματα με την χρήση της δικιά μας ηλεκτρονικής διάταξης.

Καθώς και εξαρτήματα και μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν άλλα απορρίφθηκαν λόγω αυξήσεις των εξόδων και μείωση της αποδοτικότητας.

Επίσης θα αναλύσουμε την θεωρία σφαλμάτων και θα παρουσιάσουμε τις κατηγορίες που ταξινομούνται τα σφάλματα.

6.1 Μετρήσεις στο εργαστήριο χημείας

Μέσο του μολυβδαινικού βαναδίου (vanadomolybdate) όπου είναι μια μέθοδος χρωματισμού Φωσφόρου συγκεντρώσεως από 0,0 έως 70,0 ppm.

Τα ορθοφωσφαιρικά (orthophosphate) αντιδρούν κάτω από καθορισμένες συνθήκες με Αμμωνικό μολυβδαινικό βανάδιο (ammonium vanadomolybdate) όπου το κίτρινο χρώμα που παράγεται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών και μπορεί να μετρηθεί χωρομετρικά.

Δημιουργήσαμε διάλυμα συγκεντρώσεως 10ppm Φωσφόρου σε ογκομετρική φιάλη 200ml, με βάση την εξίσωση $C1V1=C2V2$ πήραμε τα πρότυπα δείγματα με συγκεντρώσεις 0ppm έως 10ppm

Έπειτα προσθέσαμε 2ml μολυβδαινίου βαναδίου (vanadomolybdate) (έτοιμο σκονάκι) και περιμένουμε 10 λεπτά ώστε να παραχθεί το κίτρινο χρώμα. Με βάση τα πειράματα που διεξήχθησαν στο εργαστήριο χημείας ο χρόνος αναμονής μέχρι την μέτρηση των παρασκευασμένων δειγμάτων πρέπει να είναι μεταξύ των Δέκα λεπτών και του Εικοστού λεπτού από την ώρα της πρόσμιξης.

Αρχικά τα δείγματα φασματομετρήθηκαν με το μηχάνημα της Hach DR/4000 U, UV-V range 190 - 1100 nm όπου παραθέτω τον πίνακα των πρώτων μετρήσεων και αντίστοιχα μήκη κύματος σε συγκεκριμένο χρόνο από την παρασκευή των διαλυμάτων:

$\lambda=440\text{nm}$			$\lambda=430\text{nm}$		
Συγκέντρωση σε ppm	Απορρόφηση	Χρόνος σε min	Συγκέντρωση σε ppm	Απορρόφηση	Χρόνος σε min
0	0,0000	5	0	0,0000	20
1	0,0140	5	1	0,0530	20
3	0,0220	5	3	0,0670	20
5	0,0400	5	5	0,0970	20
7	0,0580	5	7	0,1320	20
10	0,0810	5	10	0,1720	20

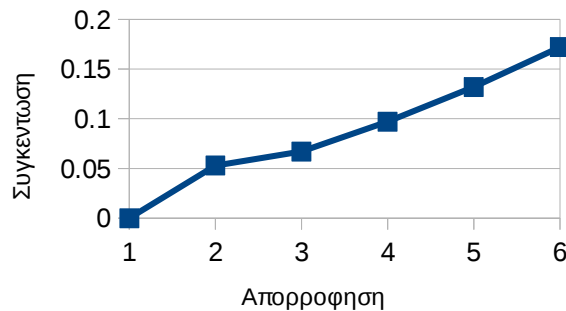
Σύμφωνα με αλλαγές στο μήκος κύματος εκπομπής του led σε διάλυμα ίδιας συγκεντρώσεως ,που πραγματοποιήθηκαν στο μηχάνημα της Hach, αποδοτικότερο είναι το μήκος κύματος στα $\lambda=420\text{nm}$ παραθέτουμε τις μετρήσεις:

	$\lambda=500\text{nm}$	$\lambda=450\text{nm}$	$\lambda=440\text{nm}$	$\lambda=420\text{nm}$	$\lambda=390\text{nm}$	$\lambda=300\text{nm}$
Συγκέντρωση 10ppm	0.043	0.119	0.139	0.267	0.220	0.150
Απορρόφηση ίδιας συγκέντρωσης σε διαφορετικά μήκη κύματος						

Δεδομένο το διάγραμμα απορρόφησης μπορούμε να βρούμε την εξίσωσή της νοητής ευθείας(που ενώνει όλα τα σημεία) όπου περιεχί την πληροφορία για την αντιστοίχιση των τιμών της απορρόφησης με εκείνων της συγκέντρωσης.

Επομένως : $y=ax+z$

Διαγραμμα απορρόφησης-συγκέντρωσης



όπου y =Απορρόφηση , x =Συγκέντρωση, $a=\varepsilon \cdot b$ (μοριακός συντελεστής απορρόφησης επί πάχος φιαλιδίου) και b μια σταθερά.

n	$x_i(\text{C})\text{ppm}$	$y_i(\text{A})$	$x_i \cdot y_i$	X_i^2	Y_i^2
1	0	0.000	0	0	0
2	1	0.053	0.053	1	0.002809
3	3	0.067	0.201	9	0.004489
4	5	0.097	0.485	25	0.009409
5	7	0.132	0.924	49	0.017424
6	10	0.172	1.72	100	0.029584
	Σx_i	Σy_i	$\Sigma(x_i \cdot y_i)$	$\Sigma(X_i^2)$	$\Sigma(Y_i^2)$
	26	0.521	3.383	184	0.063715

Κάνοντας χρήση της Απλής γραμμικής παλινδρόμησης(simple linear regression) και της μεθόδου των ελάχιστων τετράγωνων για την εύρεση των παραμέτρων a και b της εξίσωσης ($y=a+bx$). Αυτή η μέθοδος προσδιορίζει τις παραμέτρους a και b ελαχιστοποιώντας το άθροισμα των τετραγώνων των αποστάσεων των n ζευγών τιμών των μεταβλητών από την ευθεία που αναπαριστάται από αυτή την παρακάτω εξίσωση.

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \sum_{j=1}^n y_j}{\sum_{i=1}^n (x_i^2) - \frac{1}{n} (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

$$= \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\overline{x^2} - \bar{x}^2} = \frac{\text{Cov}[x, y]}{\text{Var}[x]} = r_{xy} \frac{s_y}{s_x},$$

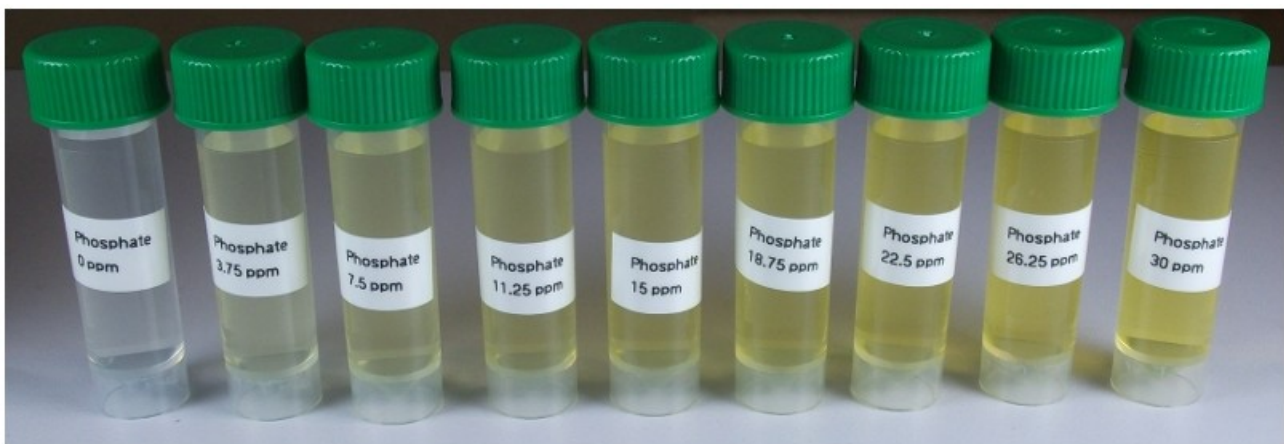
$$\hat{\alpha} = \bar{y} - \hat{\beta} \bar{x},$$

Το β επειδή περιεχί τον μοριακό συντελεστή απορρόφησης πολλαπλασιασμένος με το πάχος της κυψελίδας είναι πάντα μεγαλύτερος του μηδέν(>0).

Επομένως $\beta=0,0158$ και $\alpha=0,0372$ Άρα $\epsilon=0,0158$ διότι μήκος κυψελίδας(b)=1cm

Τέλος με γνωστό το μοριακό συντελεστή απορρόφησης ($\epsilon=0,0158$) οποιαδήποτε άγνωστη συγκέντρωση από το ίδιο δείγμα μπορεί να φασματοφωτομετρηθεί και να γνωστοποιηθεί η συγκέντρωση του.

Η απορρόφηση (Absorption) είναι αποτέλεσμα του νόμου Beer Lambert



Σχημα 6.1

6.2 Θεωρία Ανάλυσης Σφαλμάτων

Κατά τη μέτρηση διαφόρων φυσικών μεγεθών προκύπτει μια αριθμητική τιμή, η οποία πότε δεν είναι απόλυτα ίση με την πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Πάντοτε, κατά την πειραματική μέτρηση ενός μεγέθους υπεισέρχεται σφάλμα, το οποίο να οφείλεται σε διάφορες αιτίες.

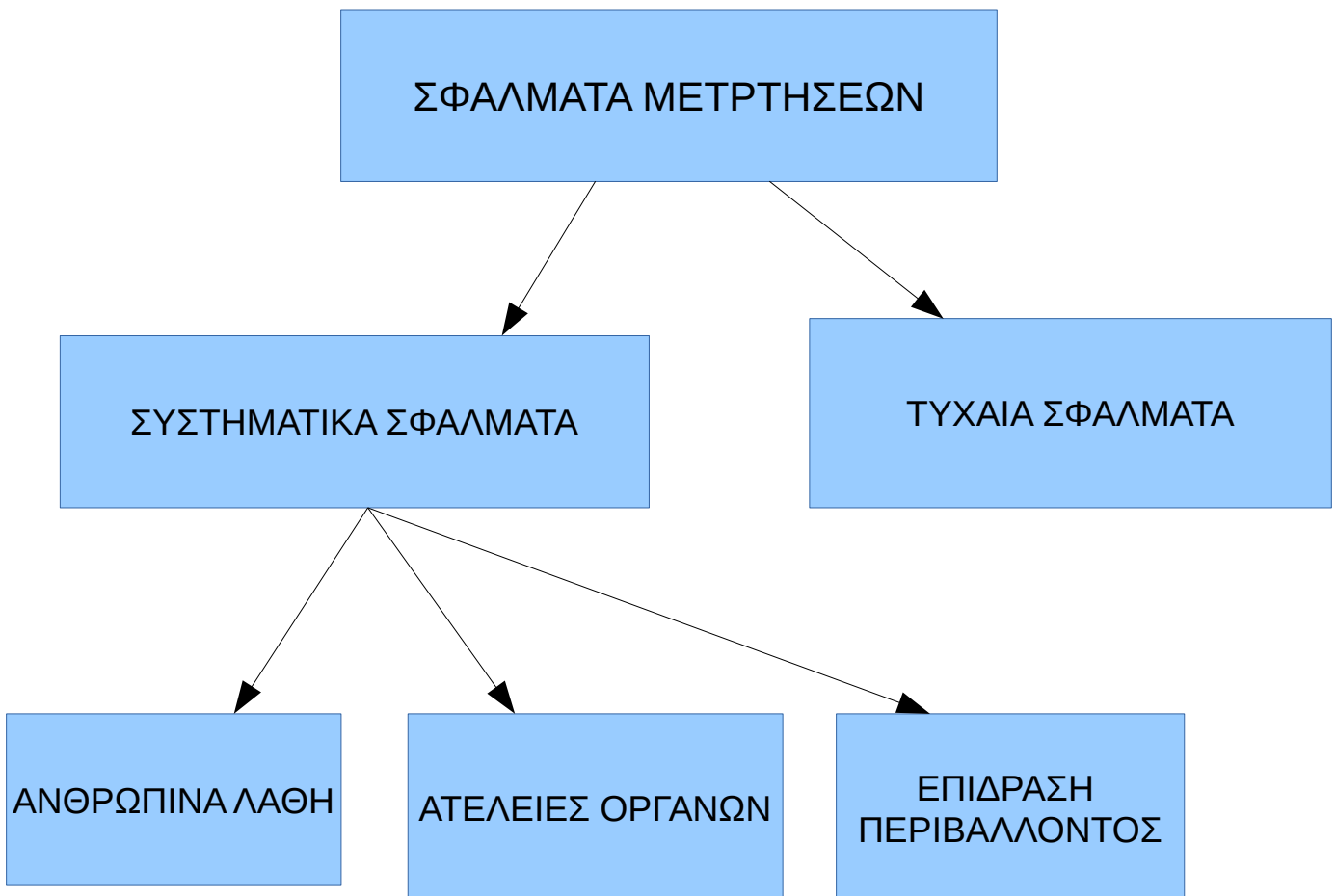
Επειδή η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους παραμένει άγνωστη, είναι μεγάλης σημασίας η ακριβής γνώση του σφάλματος το οποίο υπεισέρχεται στη μέτρηση, καθώς και των αιτιών που το προκαλούν. Έτσι δίνεται η δυνατότητα:

1. Να εκτιμάται η εμπιστοσύνη που μπορεί να αποδοθεί στη μέτρηση και
2. Να βελτιώνονται οι τεχνικές μέτρησης για να ελαχιστοποιείται το σφάλμα.

Τα Σφάλματα, ανάλογα με την αίτια που τα προκάλεσε, ταξινομούνται σε δυο μεγάλες κατηγορίες:

1. Τα **συστηματικά** σφάλματα και
2. Τα **τυχαία** σφάλματα.

Αυτή η ταξινόμηση βοηθά τη συστηματική μελέτη των σφαλμάτων και την ανάπτυξη μεθόδων για την ελαχιστοποίηση τους. Στο σχήμα(6.2) παρουσιάζεται σχηματικά μια κατηγοριοποίηση των σφαλμάτων σε συστηματικά σφάλματα και τυχαία σφάλματα, καθώς και τα πιθανά αίτια που τα προκαλούν.



Σχήμα 6.2

6.3 Έλεγχος αποκλίσεων του Phmeter μας

Η διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε για την εύρεση τυχόν σφαλμάτων των μετρήσεων μας καθώς και παρουσιάζουμε γραφικά τις αποκλίσεις των πειραματικών μας μετρήσεων με τις πραγματικές μετρήσεις, που τις αποκτήσαμε κάνοντας χρήση διαλύματα γνωστής τιμής pH(4,7,10).

	Θεωρητικά	Πειραματικά	Σφάλμα %
pH	4	4.12	3.0
	7	7.13	1.85
	10	9.89	1.10

Σχήμα 6.3

σφάλμα=(πραγματική τιμή- μετρούμενη τιμή)/ πραγματική τιμή*100%

Σε κάθε μέτρηση υπεισέρχεται σφάλμα, είναι πολύ σημαντικό όμως να γίνει εκτίμηση του σφάλματός και εντοπισμός των αίτιων που το προκαλούν.

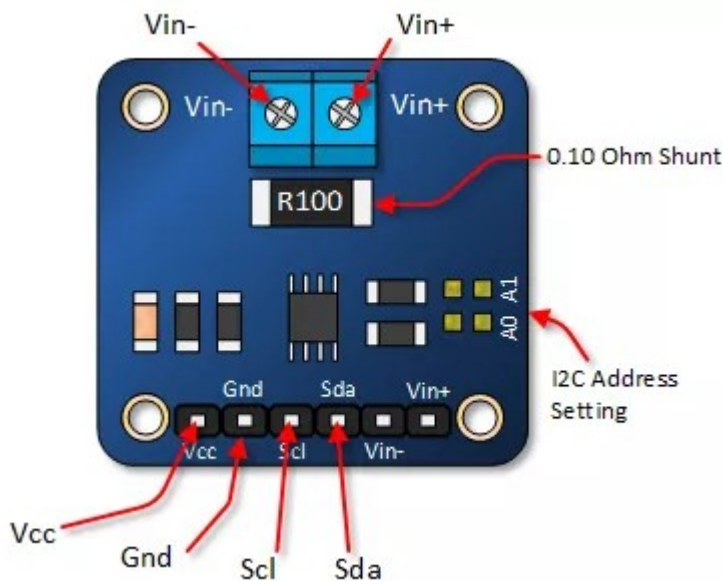
Αν αναλύαμε τα συστηματικά σφάλματα αναλύοντας την υποκατηγορία Ατέλειες Οργάνων σίγουρα λαμβάνοντας υπόψιν τις διαφορές τιμές που διαβάζουμε από το ηλεκτρόδιο μας(βλέπε 5.1) , θα συμπεραίναμε ότι η πρώτη δοκιμαστική αλλαγή θα ήταν η αντικατάσταση του συγκεκριμένου οργάνου.

6.4 Επιπλέον πειραματικές δόκιμες (current sensor)

Για την δημιουργία του φασματοφωτόμετρου ήταν ανάγκη να βρεθεί ο τρόπος όπου θα διαβάζαμε την ένταση του φωτός που εισέρχεται στο δείγμα και την ένταση του φωτός που εξέρχεται από το δείγμα, δηλαδή την απορρόφηση ώστε να μπορούμε να κάνουμε χρήση του νόμου Beer-Lambert.

Αρχική μας προσέγγιση ήταν η χρήση ενός αισθητήρα μέτρησης του ρεύματος διότι όπως ισχύει η ένταση φωτός είναι ανάλογη του ρεύματος που παράγεται από την πτώση φωτονίων σε ένα ανιχνευτή φωτός(φωτοτρανζιστορ , διοδοι κ.α.)

Πραγματοποιήθηκε η χρήση του INA219 συνδέοντας τον στο κύκλωμα



Στην πραγματικότητα αυτός ο αισθητήρας κάνει χρησιμοποιεί τη μέθοδο μέτρησης του ρεύματος με αντίσταση κάνοντας χρήση και ενός τελεστικού ενισχυτή όπου μετατρέπει το ρεύμα σε τάση.

Ο λόγος που απορρίφθηκε ο συγκεκριμένος αισθητήρας αρχικά ήταν η αύξηση των εξόδων και κατά συνέχεια το κέρδος(ενίσχυση του ρεύματος) που μας έδινε δεν ήταν ικανοποιητικό για δικιά μας λειτουργία.

Ακόμα το πρωτόκολλο που επικοινωνεί ο INA219 με το beaglebone black είναι το I2C master and slave, αυτό θα είχε ως αποτέλεσμα να αναγκαστούμε να χρησιμοποιήσουμε τα I2C pins του beaglebone black όπου είναι περιορισμένα σε αριθμό (βλέπε 4.3.1)

6.5 Συμπεράσματα- μελλοντικές επεκτάσεις

Ολοκληρώνοντας την προσπάθεια μας για την δημιουργία ενός αισθητήρα που μετράει τον βιοδιαθεσιμο Φωσφόρο που βρίσκεται στο έδαφος μπορούμε να εξάγουμε ορισμένα συμπεράσματα.

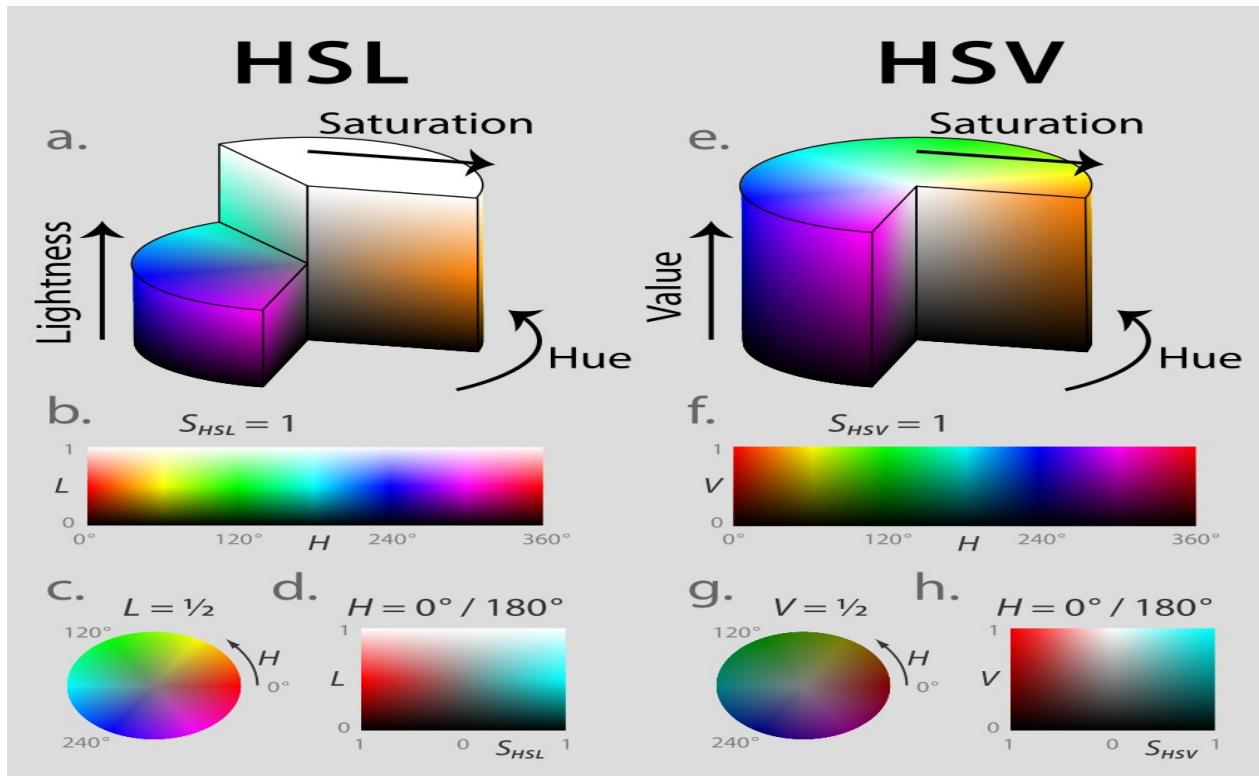
Αρχικά έχουμε δημιουργήσει ένα αισθητήρα οποίος μας ενημερώνει για οποιοδήποτε διάλυμα, το pH του.

Έπειτα έχουμε μια φασματοφωτομετρική διάταξη την οποία εκμεταλλευόμαστε για τον υπολογισμό της απορρόφησης του εκάστοτε δείγματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, εφόσον πληρούνται οι προδιαγραφές του νόμου beer-lambert , τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της ουσίας που χρωματίζουμε.

Άρα το πρωταρχικό συμπέρασμα που μπορούμε να εξάγουμε είναι ότι μπορούμε να μετρήσουμε την λίπανση του εδάφους δηλαδή το Φωσφόρο, το Κάλιο, το Άζωτο εφόσον έχουμε τους δείκτες χρωματισμού, παράγοντας από την πηγή φωτός το μέγιστο μήκος κύματος απορρόφησης και κατάλληλο φωτοτρανζίστορ ώστε να ανιχνεύει αποτελεσματικά τις μεταπτώσεις του εκπεμπόμενου φωτός μέσω του δείγματος.

Επομένως άμα αναλύσουμε την παραπάνω μέθοδο που χρησιμοποιούμε θα μπορούσαμε να διακρίνουμε ότι πέρα από την απαραίτητη ευαισθησία που πρέπει να έχει η ηλεκτρονική μας διάταξη του φασματοφωτομετρου ώστε να έχουμε ακρίβεια στην εξαγωγή αποτελεσμάτων ,πρέπει να έχουμε αποδοτικούς δείκτες χρωματισμού του μετρούμενου στοιχείου.

Επόμενο συμπέρασμα αλλά που αποτελεί και μελλοντική επέκταση θα ήταν η απείθειας μέτρηση των αλλαγών της χροιάς και του κορεσμού του χρώματος, μελετώντας το μέσο μιας φωτογραφίας όπου θα γινόταν χρήση τεχνικών επεξεργασίας εικόνας και συγκεκριμένα το μοντέλο HSV, κρατώντας σταθερή την ένταση του φωτός.

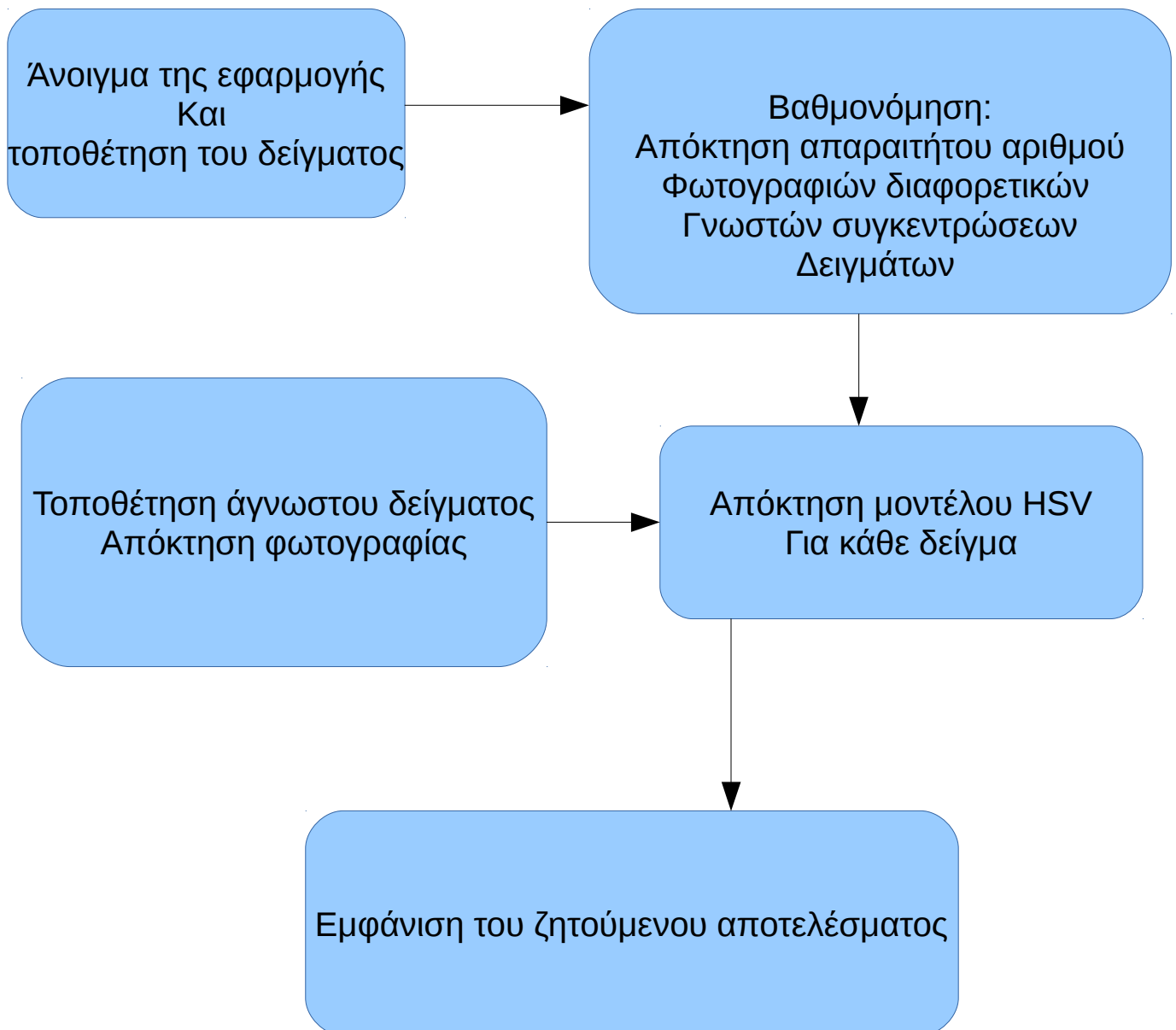


Σχήμα 6.4 [32]

παραθέτουμε ένα πρότυπο σχήμα όπου αναπαριστά ένα κοινό κινητό τηλέφωνο με υποστήριξη κάμερας και φλας όπου θα μπορούσε να δημιουργηθεί μια εφαρμογή όπου αρχικά θα βαθμονομήσει το πρόγραμμα επεξεργάζοντας φωτογραφίες με γνώστες συγκεντρώσεις. Έπειτα θα μπορεί να προβλέψει και ένα άγνωστο δείγμα αντιστοιχίζοντας το HSV με ακρίβεια στη συγκέντρωση.



Διάγραμμα ροής της επέκτασης :



Ανάλυση Σχημάτων

Σχήμα 1.1 : αναπαράσταση περιοχής ορατού φάσματος

Σχήμα 1.2: αναπαράσταση σχετικής φασματικής ευαισθησίας ματιού

Σχήμα 1.1.3: Βασική αναπαράσταση μιας φωτομετρικής διάταξης

Σχήμα 1-3: Φασματοφωτόμετρο

Σχήμα 1.3.1: Καμπύλη απορρόφησης σε διάφορα μήκη κύματος

Σχήμα 1.4: Αναπαράσταση RGB μοντέλου

Σχήμα 1.5: Μεταβάσεις ηλεκτρονίων σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα και ορισμένα παραδείγματα

Σχημα1.6: Φασματοφωτόμετρο

Σχήμα 2.1: Διαπερατότητα

Σχήμα2.2: Απορρόφηση σε σχέση με την ένταση φωτός και την διαπερατότητα

Σχήμα 3.2: Σχηματισμός αλγης λόγου ελλείψεις Φωσφόρου

Σχήμα 3.3 Ο κύκλος του Φωσφόρου

Σχήμα 3.4 Οι κύριες μορφές του Φωσφόρου

Σχήμα 3.5: Η κλίμακα του pH

Σχήμα 3.6: Διάγραμμα συγκέντρωσης Στοιχείων σε σχέση με το Ph

Σχήμα 4.1: Σύστημα αποκτήσεις δεδομένων με χρήση μικροεπεξεργαστή

Σχήμα 4.3: BeagleBone ,λειτουργικό-γλώσσα προγραμματισμού-βιβλιοθήκες

Σχήμα 4.3.2: Αναπαράσταση επιλογής mode0-7 των Pin μέσω του PinMux

Σχήμα 4.4 : φωτοτρανζίστορ (συνδυασμός διόδου με τρανζίστορ)

Σχήμα 4.4.2: Τυπικό εύρος μηκών κύματος που κυμαίνονται τα leds

Σχήμα 4.4.3: Αναπαράσταση Φασμάτων ενός RGB led

Σχήμα 5.1: Δημιουργία pHmeter μέσω ενός πλήρη διαφορικού τελεστικού ενισχυτή

Σχήμα5.1.2: Παρουσιάζουμε την έξοδο του ηλεκτρόδιου έπειτα από την μεταβολή που της προκαλούμε μέσω του κυκλώματος μας.

Σχημα5.2: Κύκλωμα Φασματοφωτόμετρου , ο τελεστικός λειτουργεί ως μετατροπέας τάσης σε ρεύμα γιαυτό χρησιμοποιείτε φωτοτρανζίστορ για την ενίσχυση του.(οι είσοδοι του τελεστικού είναι ανάποδα,υπάρχει τυπογραφικό λάθος)

Σχήμα 5.2.1 Χαρακτηριστική τάσης και ρεύματος συλλέκτη.

Σχήμα 6.1: Έτοιμα γνωστά διαλύματα για την μέτρηση του Φωσφόρου φασματοσκοπικά

Σχήμα 6.3: Πινάκας αποκλίσεων του Phmeter

Σχήμα 6.4: Τρισδιάστατα μοντέλα απεικονίσεις του RGB μοντέλου.

Βιβλιογραφία

1. Κ.Καλαϊτζακης Ε.Κουτρουλης ΗΛΕΚΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΙΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ(Αρχές λειτουργίας και σχεδιασμός των Ηλεκτρονικών Συστημάτων Μέτρησης)Εκδόσεις Κλειδαριθμος ΣΕΛ109 ,665
2. ΜΙΚΡΟΑΙΣΘΗΤΗΡΕΣ ΑΡΧΕΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
3. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%AC%CF%83%CE%BC%CE%B1>
4. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A6%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%BF%CF%83%CE%BA%CE%BF%CF%80%CE%AF%CE%B1>
5. <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrophotometry>
6. Ξένος Δ.Κ., 'Αναλυτική Χημεία', Εκδόσεις Μακεδονικές, Αθήνα 2006.
7. http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/fasm_org/Chapter_11.pdf
8. [https://en.wikipedia.org/wiki/Colorimetry_\(chemical_method\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Colorimetry_(chemical_method))
9. <https://el.wikipedia.org/wiki/Χρωματοφωτόμετρο>
10. <https://el.wikipedia.org/wiki/Φασματοφωτόμετρο>
11. Σημειώσεις μαθήματος οπτοηλεκτρονικής ΗΡΥ412 τομέας ηλεκτρονικής και αρχιτεκτονικής υπολογιστών της σχολής ηλεκτρονικών μηχανικών και μηχανικών υπολογιστών
12. John Wilson, John Hawkes Οπτοηλεκτρονική εκδόσεις πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.
13. Pcsok, Shiedls, Cairns and Wc William: 'Σύγχρονες Μέθοδοι στην Χημική Ανάλυση', Απόδοση στα Ελληνικά: Σταύρος Βολιώτης, Εκδόσεις: Γ.Α. Πνευματικός, Αθήνα 1980.
14. Ξένος Δ.Κ., 'Αναλυτική Χημεία', Εκδόσεις Μακεδονικές, Αθήνα 2006.
- 15.
16. https://en.wikipedia.org/wiki/Beer%E2%80%93Lambert_law
17. <http://www.engineersgarage.com/tutorials/difference-between-microprocessor-and-microcontroller>
18. <https://en.wikipedia.org/wiki/BeagleBoard#BeagleBone>
19. <http://www.ofitselfso.com/BeagleNotes/BeagleboneBlackPinMuxModes.php>
20. <http://www.ofitselfso.com/BeagleNotes/pinmux.pdf>
21. https://en.wikipedia.org/wiki/Light-emitting_diode
22. <http://www.resistorguide.com/metal-film-resistor/>
23. Microelectronic Circuits K.C., Smith, Adel S, Sedra
24. https://en.wikipedia.org/wiki/PH_meter
25. https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CF%8C%CE%BC%CE%BF%CF%82_%CE%84%CE%BF%CF%85_Nernst
26. http://www.deltaohm.com/ver2012/download/HD2105_M_uk.pdf
27. <http://www.thebrokendesks.com/post/writing-to-an-lcd-screen-with-the-beaglebone-black/>
28. <http://uk.rs-online.com/web/p/visible-leds/2471511/>
29. <http://www.rsc.org/education/eic/issues/2007Sept/BuildYourOwnSpectrophotometer.asp>
30. Νικολάου, Α. (2001), Οργανικά παραπροϊόντα χλωρίωσης στο πόσιμο νερό, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
31. Α.Αλεξιάδη Φυσική και Χημική Ανάλυσις του Εδάφους 1967
32. https://en.wikipedia.org/wiki/HSL_and_HSV#/media/File:Hsl-hsv_models.svg

Χρήσιμα links:

beaglebone ,remote control,ip address,etc:

- <http://beagleboard.org/bone>
- <http://www.mathworks.com/help/supportpkg/beagleboneio/ug/use-the-beaglebone-black-adc-to-capture-analog-data.html>
- <https://www.kernel.org/doc/Documentation/gpio/gpio-legacy.txt>
- <https://learn.adafruit.com/setting-up-io-python-library-on-beaglebone-black/pin-details>
- <http://www.ofitselfso.com/BeagleNotes/BeagleboneBlackPinMuxModes.php>
- <https://learn.adafruit.com/setting-up-io-python-library-on-beaglebone-black/i2c>
- <http://stuffwemade.net/post/beaglebone-pinout>
- <http://inspire.logicsupply.com/p/vnc-connection.html>
- <https://billwaa.wordpress.com/2014/10/08/beaglebone-black-file-transfer-with-pc-using-scp/>
- <http://ofitselfso.com/BeagleNotes/HowToConnectBeagleboneBlackToTheInternetViaUSB.php>
- http://elinux.org/Beagleboard:Terminal_Shells
- <http://www.ofitselfso.com/Beagle/NetworkingSetupConnectingTheBeagleboneBlack.php>
- <http://derekmolloy.ie/set-ip-address-to-be-static-on-the-beaglebone-black/>
- <http://linux-ip.net/html/basic-changing.html>
- <http://www.mathworks.com/help/supportpkg/beagleboard/ug/getting-the-beagleboard-ip-address.html;jsessionid=03be5ab65e09752ad79a7390e6df>

python on beaglebone:

- <http://www.toptechboy.com/beaglebone-black-rev-c/beaglebone-black-lesson-11-dimable-led-with-buttons-from-python/>
- <http://mybeagleboneblackfindings.blogspot.gr/2013/10/running-script-on-beaglebone-black-boot.html>
- <https://dcinglis.wordpress.com/2014/09/08/running-a-startup-script-on-a-beaglebone-black/>
- <http://mattrichardson.com/BeagleBone-System-Services/>

phmeter:

- http://www.66pacific.com/ph/simplest_ph.aspx
- <http://www.sparkyswidgets.com/portfolio-item/ph-probe-interface/>
- <https://bitknitting.wordpress.com/category/a-salad-a-day/>

project with beaglebone:

- <https://www.element14.com/community/community/designcenter/single-board-computers/next-gen-beaglebone/blog/2013/08/10/bbb--rechargeable-on-board-battery-system>
- <https://learn.adafruit.com/adding-a-real-time-clock-to-beaglebone-black/wiring-the-rtc>
- <http://beagleboard.org/project>

