



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

***ΤΟΜΕΑΣ Εφαρμοσμένων επιστημών και τεχνολογίας***

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΤΑΞΕΩΝ ΜΕΤΡΗΣΗΣ**

**ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΖΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΣΤΗΝ**

**ΚΑΤΑΣΤΡΟΦΗ ΤΟΥ ΜΥΚΗΤΑ BOTRYTIS CINEREA**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΠΟΙΜΕΝΙΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ**

**ΧΑΝΙΑ 2016**

**Η διατριβή του ΙΩΑΝΝΗ ΠΟΙΜΕΝΙΔΗ εγκρίνεται:**

**Αναπληρωτής Καθηγητής Μουσταΐζης Σταύρος (επιβλέπων)**

**Καθηγητής Λαζαρίδης Μιχαήλ**

**Επίκουρος Καθηγητής Κονσολάκης Μιχάλης**

## **Ευχαριστίες**

Ευχαριστώ θερμά για την πολύτιμη συνεργασία και υποστήριξη στη διεκπεραίωση της διατριβής μου τον Αναπληρωτή Καθηγητή και Δ/ντη του Εργαστηρίου Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ κ. Σταύρο Μουσταϊζή (Πολυτεχνείο Κρήτης), τον Dr. Ναθαναήλ Κορτσαλιουδάκη (Πολυτεχνείο Κρήτης), τον κ. Αλέξανδρο Σκουλάκη (Τ.Ε.Ι Κρήτης) και τον κ. Μιχάλη Μιχελιουδάκη (Γεωπόνος). Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ για την άψογη συνεργασία τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και την αδερφή μου, οι οποίοι με την υπομονή, το κουράγιο και την συμπαράστασή τους, με βοήθησαν να φέρω εις πέρας την προσπάθειά μου αυτή.

## Περίληψη

Στη παρούσα διπλωματική σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε μια φορητή και υψηλής πιστότητας πειραματική διάταξη για την μέτρηση συγκέντρωσης αερίου με τη χρήση διόδου εκπομπής φωτός (LED). Η συγκεκριμένη διάταξη κατασκευάστηκε, με σκοπό να μπορεί να προωθηθεί και να χρησιμοποιηθεί και στη βιομηχανία εκτός από το εργαστήριο παρέχοντας όλα τα πλεονεκτήματα του εργαστηριακού περιβάλλοντος. Βασικό μέλημα ήταν να παρέχει ακρίβεια μετρήσεων, υψηλή επιλεκτικότητα προς την ανίχνευση αερίου, μικρό χρόνο απόκρισης, μεγάλη συχνότητα συλλογής δεδομένων, σταθερότητα, ανθεκτικότητα, σύνδεση με υπολογιστή και χαμηλό κόστος κατασκευής και συντήρησης.

Έγιναν πειραματικές μετρήσεις σύγκρισης με δυο άλλες εργαστηριακές πειραματικές διατάξεις για να αποδειχθούν οι παραπάνω παράμετροι. Η μια σύγκριση έγινε με διάταξη που περιείχε μια λάμπα Hg ως φωτεινή πηγή εκπομπής. Η δεύτερη σύγκριση με υπάρχουσες πειραματικές διατάξεις του εμπορίου, που έχουν αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου. Επίσης περιγράφονται οι αρχές λειτουργίας των οργάνων και συσκευών που χρησιμοποιήθηκαν.

Το αέριο του οποίου η συγκέντρωση μετρήθηκε ήταν το όζον. Για αυτό το λόγο ενσωματώθηκε στην πειραματική διάταξη μια δίοδος εκπομπής φωτός στο υπεριώδες με μήκος κύματος εκπομπής στα 255nm (πολύ κοντά στο μήκος κύματος απορρόφησης του όζοντος το οποίο είναι 253.8nm). Για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιήθηκαν αισθητήρες στερεάς κατάστασης μέτρησης όζοντος και λάμπα υδραργύρου που εκπέμπει στο υπεριώδες, σε πειραματική διάταξη φασματικής απορρόφησης χαρακτηριστικών γραμμών (ή οπτικής απορρόφησης).

Θεωρήσαμε απαραίτητο για να είναι περισσότερο ολοκληρωμένη η εργασία να κάνουμε χρήση της νέας αυτής συσκευής που κάνει χρήση της διόδου εκπομπής φωτός σε μια εφαρμογή μελέτης μείωσης μικροβιολογικού φορτίου με μελλοντική εφαρμογή στη βιομηχανία αγροτικών προϊόντων. Η πρακτική εφαρμογή όζοντος αφορούσε την καταστροφή του μύκητα βοτρυτή με την χρήση όζοντος σε κατάλληλη πειραματική διάταξη που αναπτύξαμε για τις ανάγκες της εργασίας μας. Ο λόγος είναι ότι το όζον μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την καταπολέμηση του μύκητα χωρίς να επηρεάζει το περιβάλλον και τον άνθρωπο, εν αντιθέσει με τα φυτοφάρμακα. Δεν

χρησιμοποιήθηκαν φρούτα ή λαχανικά για θρεπτικά υλικά για να ελαχιστοποιηθούν οι παράγοντες ανάπτυξης του μύκητα.

## **Abstract**

In this master thesis was designed and manufactured a portable and high conformity experimental setup for measurement of gas concentration, with the use of light emission diode. This particular setup was manufactured, in order to can be promoted and used in the industry apart from the laboratory providing all the advantages of laboratorial environment. Some basic concerns were precision of measurements, high selectivity to the detection of gas, small response time, stability, resistibility, connection with computer and low manufacturing and maintenance cost .

In this present study, a comparison was made to two other experimental setups in order to prove the above parameters. A comparison was made to an experimental setup containing a lamp Hg as luminous source of emission. The second comparison was made to an experimental setup containing solid state gas sensors.

The gas which was measured, was the ozone. For this reason was incorporated in the experimental setup an ultraviolet led with wavelength of emission at the 255 nm (as close as possible to the absorption wavelength of ozone 253.8 nm). For the same reason were used solid state gas sensors measuring ozone and a mercury lamp which emits in ultraviolet wavelength.

We considered essential in order our work to be more complete, to make use of this new experimental setup at an application for reduction of microbiological charge with future application in the rural industry. This practical application of ozone concerned the destruction of fungus *Botrytis Cinerea* using ozone at a suitable experimental setup that we developed for the needs of our work. The reason that the ozone was used, is that it can slow the growth or destroy the fungus without influencing the environment and the people, like the pesticides. Fruits or vegetables were not used for nutritious materials in order to minimize the factors of growth of the fungus.

## Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 <sup>ο</sup> : Σκοπός διπλωματικής εργασίας και διάθρωση κεφαλαίων .....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 <sup>ο</sup> : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	10
Γενικά για αισθητήρες.....	10
Φυσικό-χημικές ιδιότητες του όζοντος .....	13
Μύκητας βοτρυτής (Botrytis Cinerea) .....	18
Τρόποι καταπολέμησης του μύκητα Botrytis cinerea .....	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 <sup>ο</sup> : ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ .....	21
Πειραματική διαδικασία μετρήσεις όζοντος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης (solid state sensors), με λάμπα Hg και με φωτοδίοδο εκπομπής στο υπεριώδες (UV LED).....	22
Διάγραμμα της διάταξης μετρητικών οργάνων για τις προτεινόμενες μεθόδους.....	48
Πειραματική διάταξη εφαρμογής όζον σε βοτρυτή.....	52
Υλικά, εργαλεία και κατασκευές που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την πρακτική εφαρμογή όζοντος στον μύκητα .....	53
Τελική διάταξη πειράματος εφαρμογής όζοντος.....	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 <sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ.....	55
Πειραματική διαδικασία μέτρησης συγκέντρωσης όζοντος με τρεις διαφορετικές μεθόδους .....	55
Α πακέτο μετρήσεων.....	57
Β' πακέτο μετρήσεων.....	58
Σύγκριση τριών μετρητικών μεθόδων και πειραματικών διατάξεων .....	60
Πίνακας 4.1. Μετρητική μέθοδος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης .....	61
Οπτική μέθοδος με LED υπεριώδους ακτινοβολίας.....	62
Πίνακας 4.2 Οπτικό μετρητικό με LED υπεριώδους ακτινοβολίας .....	62
Οπτική μέθοδος με λάμπα Hg στο υπεριώδες .....	63
Πίνακας 4.3 Οπτική μέθοδος με λάμπα Hg στο υπεριώδες .....	63
Πειραματική διαδικασία εφαρμογής όζον σε βοτρυτή.....	64
Πρώτο πρωτόκολλο παροχής όζοντος.....	65
Δεύτερο πρωτόκολλο παροχής όζοντος .....	67
Τρίτο πρωτόκολλο παροχής όζοντος.....	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 <sup>ο</sup> : ΣΥΝΟΨΗ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	70
Σύνοψη και σχολιασμός των τριών μετρητικών συγκέντρωσης αερίου .....	70
Σύνοψη και σχολιασμός εφαρμογής όζον σε βοτρυτή (Botrytis cinerea) .....	72
Βιβλιογραφία.....	78

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> : Σκοπός διπλωματικής εργασίας και διάθρωση κεφαλαίων**

### **Σκοπός διπλωματικής εργασίας**

Η φασματική απορρόφηση χαρακτηριστικών γραμμών είναι μια πολύ αποτελεσματική και ακριβή μέθοδος ανίχνευσης αερίων στην αέρια και υγρή φάση σε εργαστηριακές και βιομηχανικές εφαρμογές. Για την μεθοδολογία αυτή είναι απαραίτητη μια πηγή που εκπέμπει σε χαρακτηριστικά μήκη κύματος που επιλέγονται ανάλογα του μορίου (ή ατόμου) που πρόκειται να ανιχνευτεί και ένα σύστημα ανιχνευτών σε διάταξη που μπορεί να δώσει πληροφορίες για την συγκέντρωση των μορίων (ατόμων) στη προς εξέταση περιοχή. Το μετρητικό σύστημα είναι εφοδιασμένο με κατάλληλο οπτικό σύστημα για την διάδοση της δέσμης από την πηγή προς την περιοχή ανίχνευσης καθώς και ένα οπτικό σύστημα που εστιάζει την ακτινοβολία από την περιοχή ανίχνευσης στον ανιχνευτή ή στο σύστημα ανιχνευτών. Το σύστημα συμπληρώνεται από ένα όργανο μέτρησης ηλεκτρικών ιδιοτήτων υλικού (lock-in amplifier) που επιτρέπει την μέτρηση χαμηλών σημάτων. Επιπλέον το σύστημα διαθέτει ηλεκτρονικά εξαρτήματα για τη διασύνδεση με τον υπολογιστή, την ψηφιοποίηση των μετρήσεων και την αποθήκευσή τους. Τα εργαστηριακά πρωτότυπα συνήθως αποτελούνται από σχετικά μεγάλου όγκου και κόστους συσκευές που επιτρέπουν την χρήση τους σε πληθώρα εφαρμογών. Για τις βιομηχανικές εφαρμογές είναι απαραίτητο να έχουμε συμπαγή, εύχρηστα, υψηλής πιστότητας και σχετικά χαμηλού κόστους συστήματα κατάλληλα προσαρμοσμένα στις εφαρμογές.

Σκοπός λοιπόν της παρούσας διπλωματικής είναι ο σχεδιασμός και η κατασκευή μιας φορητής και υψηλής πιστότητας πειραματικής διάταξης για την μέτρηση συγκέντρωσης αερίου με τη χρήση διόδου εκπομπής φωτός. Η συγκεκριμένη διάταξη κατασκευάστηκε, με σκοπό να μπορεί να προωθηθεί και να χρησιμοποιηθεί και στη βιομηχανία εκτός από το εργαστήριο, παρέχοντας όλα τα πλεονεκτήματα του εργαστηριακού περιβάλλοντος. Βασικό μέλημα ήταν να παρέχει ακρίβεια μετρήσεων, υψηλή επιλεκτικότητα προς την ανίχνευση αερίου, μικρό χρόνο απόκρισης, μεγάλη συχνότητα συλλογής δεδομένων, σταθερότητα, ανθεκτικότητα, σύνδεση με υπολογιστή και χαμηλό κόστος κατασκευής και συντήρησης.

Για να αποδειχθεί πως η πειραματική αυτή διάταξη παρέχει τις παραπάνω παραμέτρους έγινε η σύγκρισή της με δυο μεθόδους μέτρησης αερίου που

κυκλοφορούν ευρέως στο εμπόριο. Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για να μετρηθεί η συγκέντρωση του ήταν το όζον ( $O_3$ ). Οι τρεις πειραματικές διατάξεις που αναπτύχθηκαν είναι:

- 1<sup>η</sup> διάταξη : με αισθητήρες στερεάς κατάστασης ημιαγωγών (semiconductor solid state sensors) τοποθετημένοι σε πειραματικό θάλαμο από ακρυλική ένωση (Plexiglas.) Η παροχή όζοντος γίνεται από μια γεννήτρια παραγωγής όζον .
- 2<sup>η</sup> διάταξη : με λάμπα Hg (υδραργύρου) που στηρίζεται στο φαινόμενο της οπτικής απορρόφησης. Πραγματοποιήθηκε η απαραίτητη πειραματική διάταξη που επιτρέπει την διάδοση δέσμης φωτός κατάλληλου μήκους κύματος στους θαλάμους ακρυλικών ενώσεων (Plexiglas), οι οποίοι είναι εφοδιασμένοι με κρύσταλλο χαλαζία (quartz) που επιτρέπει την διέλευση της υπεριώδους ακτινοβολίας. Δημιουργήθηκε το κατάλληλο οπτικό σύστημα που αποτελείται από την φωτεινή πηγή λάμπα Hg, τους εστιακούς φακούς και τον αισθητήρα υπεριώδους ακτινοβολίας.
- 3<sup>η</sup> διάταξη : με υπεριώδη (ultraviolet-UV) διόδου εκπομπής φωτός που στηρίζεται στο φαινόμενο της οπτικής απορρόφησης και η συγκεκριμένη μέθοδος θεωρείται κορυφαίας τεχνολογίας. Κατασκευάστηκαν βάσεις για να προσαρμοστούν η πηγή ακτινοβολίας και ο αισθητήρας, μια μονάδα ελέγχου και τροφοδοσίας των διόδων εκπομπής και ανίχνευσης. Τέλος δημιουργήθηκε το κατάλληλο οπτικό σύστημα οδήγησης της ακτινοβολίας.

Το αέριο του οποίου η συγκέντρωση μετρήθηκε ήταν το όζον. Χρησιμοποιήθηκε το όζον διότι το Εργαστήριο Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ είχε την τεχνογνωσία από προηγούμενα ερευνητικά προγράμματα και κυρίως για το λόγο ότι χρησιμοποιείται ευρέως διεθνώς, στην ιατρική, στα γεωργικά προϊόντα, για καθαρισμό νερού, στη μείωση μικροβιακού φορτίου, στον πολυμερισμό πλαστικών και σε πολλά άλλα. Θεωρήσαμε απαραίτητο για να είναι περισσότερο ολοκληρωμένη η εργασία να κάνουμε χρήση της νέας αυτής συσκευής που κάνει χρήση των διόδων εκπομπής φωτός σε μια εφαρμογή μείωσης μικροβιολογικού φορτίου με στόχο πιθανή μελλοντική εφαρμογή στη βιομηχανία αγροτικών προϊόντων. Για αυτό το λόγο έγινε εφαρμογή του όζοντος, με διαφορετικές συγκεντρώσεις (0ppm, 4ppm, 7ppm, 15ppm, 60ppm), στον παθογόνο μύκητα



βοτρυτή (*Botrytis cinerea*) σε συνθήκες δωματίου. Χρησιμοποιήθηκε ο συγκεκριμένος μύκητας καθώς σε αυτόν οφείλονται παγκοσμίως μεγάλες απώλειες κάθε έτος στην ποσότητα και ποιότητα γεωργικών προϊόντων, πριν αλλά και μετά τη συγκομιδή. Παρατηρήθηκε η επιρροή του όζοντος στο μύκητα και πάρθηκαν εικόνες αλλά και μετρήσεις διαμέτρου ώστε να φανεί η ανάπτυξη ή η καταστολή του.

### **Διάρθρωση κεφαλαίων.**

Στο 1<sup>ο</sup> κεφάλαιο αναφέρεται το περιεχόμενο της διπλωματικής εργασίας, ο σκοπός της, οι τρεις αναπτυχθέντες πειραματικές διατάξεις και η εφαρμογή όζοντος στο μύκητα βοτρυτή.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στους αισθητήρες και τις κατηγορίες που χωρίζονται. Επιπλέον αναφέρονται μετρητικές μέθοδοι αερίων και δίνονται πληροφορίες για το αέριο όζον και τις χρήσεις του. Τέλος περιγράφεται ο μύκητας βοτρυτής και διεθνής τρόποι καταπολέμησης του.

Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο δίνεται η περιγραφή της πειραματικής διάταξης. Περιγράφονται τα διάφορα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μια μέθοδο καθώς και η αρχή της λειτουργία τους. Επίσης περιγράφονται και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν στην εφαρμογή όζοντος στο πείραμα με τον μύκητα βοτρυτή..

Στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία και οι μετρήσεις που λήφθηκαν. Δίνονται χαρακτηριστικές γραφικές παραστάσεις για τη σύγκριση των τριών μετρητικών μεθόδων και αναλυτικά τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα κάθε μεθόδου. Επίσης αναλύεται η πειραματική εφαρμογή όζοντος στο μύκητα βοτρυτή και δίνονται φωτογραφίες ανάπτυξης του μύκητα, καθώς και γραφικές παραστάσεις της διαμέτρου ανάπτυξης του πληθυσμού του.

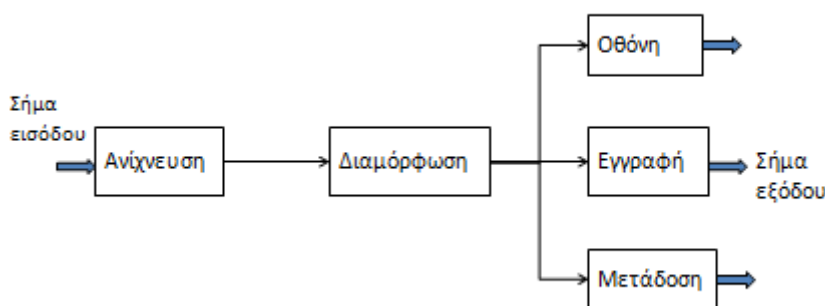
Στο 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο περιγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων και γίνονται παρατηρήσεις και σχόλια για τη κάθε πειραματική διάταξη. Επίσης σχολιάζονται και τα αποτελέσματα της εφαρμογής όζοντος στο μύκητα βοτρυτή.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2<sup>ο</sup> : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### Γενικά για αισθητήρες <sup>[1]</sup>

Η ανάγκη του ανθρώπου για πληροφόρηση ήταν απεριόριστη από τα αρχαία χρόνια. Αρχικά μπορούσε να συλλέγει πληροφορίες από το περιβάλλον χρησιμοποιώντας μόνο τις αισθήσεις του. Με την πάροδο του χρόνου σχεδίασε και εφεύρε εργαλεία τα οποία του παρείχαν ένα ποσοτικό τρόπο μέτρησης. Σχεδιάστηκαν λοιπόν μετρητικά συστήματα που χρησιμοποιούσαν και χρησιμοποιούν φυσικές και χημικές ιδιότητες για να λαμβάνουν ποσοτικά δεδομένα τα οποία μπορούν με την σειρά τους να υποστούν επεξεργασία με συγκεκριμένες διαδικασίες ώστε να γίνουν κατανοητά τα φαινόμενα που παρατηρούνται.

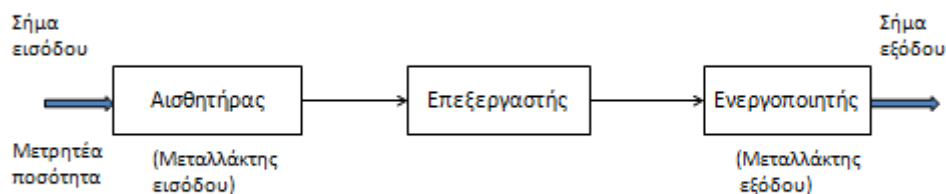
Η εικόνα 2.1 παρουσιάζει τις βασικές λειτουργίες μιας μέτρησης ή ενός συστήματος επεξεργασίας δεδομένων. Το σήμα εισόδου σε ένα σύστημα μέτρησης ονομάζεται συχνά *μετρήσιμη ποσότητα*, η οποία είναι η προς μέτρηση φυσική ή χημική ποσότητα όπως πίεση και συγκέντρωση αερίου. Η μετρήσιμη ποσότητα ανιχνεύεται από τους αισθητήρες. Ως *αισθητήρας* μπορεί να οριστεί η διάταξη που μετατρέπει μια φυσική ή χημική μετρήσιμη ποσότητα σε ηλεκτρικό σήμα. Το ηλεκτρικό σήμα που λαμβάνεται από τον αισθητήρα συνήθως χρειάζεται μια τροποποίηση για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί.



Εικόνα2.1. Λειτουργικό διάγραμμα ενός συστήματος μέτρησης <sup>[1]</sup>

Τα περισσότερα λαμβανόμενα σήματα είναι από τη φύση τους αναλογικά, οπότε χρειάζονται μια αναλογική επεξεργασία. Ως *επεξεργαστής (analog to digital converter)* μπορεί να οριστεί οποιαδήποτε διάταξη η οποία τροποποιεί το ηλεκτρικό αναλογικό σήμα που προέρχεται από τον αισθητήρα, σε ψηφιακό σήμα χωρίς όμως

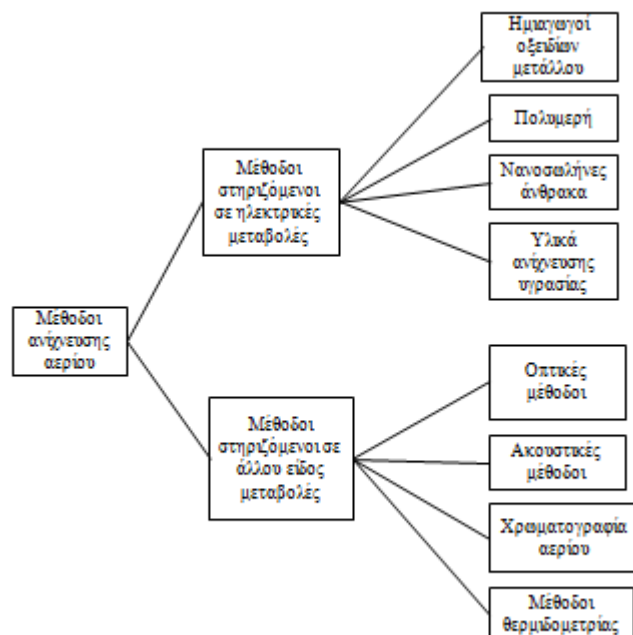
να αλλοιώνει την χρονο-εξαρτημένη μορφή του. Επιπλέον υπάρχει και η μονάδα προετοιμασίας σήματος, όπου αυτή η διάταξη ονομάζεται προ-επεξεργαστής ή μετατροπέας (converter). Μια ολοκληρωμένη διάταξη των προαναφερθέντων απεικονίζεται στην εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2. Βασικά εξαρτήματα ενός συστήματος μέτρησης ή επεξεργασίας πληροφορίας<sup>[1]</sup>

### Αισθητήρες αερίων

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξημένη μόλυνση του περιβάλλοντος έφερε ως αποτέλεσμα την ραγδαία ανάπτυξη της τεχνογνωσίας ανιχνευτών για τη χρησιμοποίησή τους ως αισθητήρες αερίων. Χρησιμοποιούνται κυρίως σε βιομηχανικές παραγωγές προϊόντων (στην ανίχνευση μεθανίου σε ορυχεία), στη βιομηχανία αυτοκινήτου (στην ανίχνευση ρύπων από τα οχήματα), στην ιατρική, σε ανίχνευση επικίνδυνων αερίων εντός κατοικήσιμων κτιρίων και σε διάφορα εργαστηριακά πειράματα. Υπάρχουν αρκετές μέθοδοι μέτρησης αερίων (εικόνα 2.3) και διάφοροι τρόποι λήψης της μετρούμενης ποσότητας (πίνακας 2.1). Στην παρούσα εργασία θα αναλυθούν οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την ολοκλήρωση του πειράματος οι οποίοι είναι οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης (solid state sensors) και οι αισθητήρες που στηρίζονται στη φασματοσκοπική ανάλυση και οπτική απορρόφηση (οπτικές μέθοδοι).



Εικόνα 2.3 Μέθοδοι μέτρησης αερίων <sup>[2]</sup>

Είδος συσκευής	Φυσική μεταβολή
Αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Αισθητήρες αερίου επίδρασης πεδίου: δίοδοι, τρανζίστορ, πυκνωτές	Έργο - Ενέργεια
Πιεζοηλεκτρική αισθητήρες	Μάζα
Οπτικοί αισθητήρες	Οπτικές παράμετροι: SPR, ανάκλαση, συμβολή, απορρόφηση, φθορισμός, δείκτης διάθλασης ή οπτικό μονοπάτι
Αισθητήρες κατάλυσης αερίου: Βάση φαινομένου Seebeck, pellistors, semistors	Θερμότητα ή θερμοκρασία
Ηλεκτροχημικοί αισθητήρες αερίου: ποτενσιομετρικοί ή αμπερομετρικοί	Ηλεκτρεγερτική δύναμη ή ηλεκτρικό ρεύμα σε στερεάς κατάστασης ηλεκτροχημικό κελί.

Πίνακας 2.1. Κατηγορίες αισθητήρων αερίων και

τρόπος λήψης μετρούμενης ποσότητας <sup>[3]</sup>

### Χαρακτηριστικά επίδοσης μέθοδος μέτρησης <sup>[2]</sup>

Για να χαρακτηριστεί μια μέθοδος μέτρησης αποδοτική ή μη θα πρέπει να συγκριθούν κάποια συγκεκριμένα χαρακτηριστικά. Αυτά τα χαρακτηριστικά - παράμετροι περιγράφονται ανάλογα του προς χρήση μετρητικού συστήματος .

Αυτά είναι:

- Η ευαισθησία (sensitivity), η ελάχιστη συγκέντρωση αερίου που μπορεί να ανιχνευθεί.
- Η εκλεκτικότητα (selectivity), η ικανότητα της μεθόδου να "αναγνωρίζει" ένα αέριο ανάμεσα σε ένα μείγμα αερίων.
- Ο χρόνος απόκρισης (response time), ο χρόνος από τη στιγμή που η συγκέντρωση αερίου πιάνει μια συγκεκριμένη τιμή μέχρι ο αισθητήρας να παράγει το σήμα.
- Η κατανάλωση ενέργειας.
- Η αντιστρεψιμότητα (reversibility), η ικανότητα των υλικών ανίχνευσης να επανέλθουν στην αρχική τους κατάσταση, ύστερα από την ανίχνευση.
- Κόστος "παραγωγής" (fabrication cost) και κόστος συντήρησης.

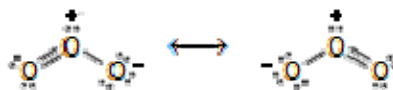
Εκτός αυτών των χαρακτηριστικών ένας αισθητήρας αερίων πρέπει να είναι σταθερός στα αποτελέσματα και στις μετρήσεις που δίνει για μεγάλο χρονικό διάστημα.. Παράγοντες που επηρεάζουν αυτή την σταθερότητα είναι: σχεδιαστικά λάθη, μετατόπιση φάσης, "δηλητηρίαση" με διάφορα χημικά και αλλαγές στο περιβάλλοντα χώρο που λαμβάνει χώρα η μέτρηση. Για να λυθούν τα παραπάνω προβλήματα χρησιμοποιούνται ορισμένες τακτικές όπως χρησιμοποίηση υλικών με χημική και θερμική σταθερότητα και χρησιμοποίηση ειδικής τεχνολογίας κατά τη διάρκεια της προ-επεξεργασίας της επιφάνειας των αισθητήρων.

Εκτός από τη σύγκριση των τριών μετρητικών μεθόδων, (αισθητήρες στερεάς κατάστασης, οπτική απορρόφηση με λάμπα Hg και οπτική απορρόφηση με UV LED), στο παρόν πείραμα έγινε και εφαρμογή όζοντος απευθείας στο μύκητα βοτρυτή (*B.cinerea*). Παρακάτω θα γίνει μια ανάλυση για το λόγο που χρησιμοποιήθηκε το όζον και επίσης θα δοθούν πληροφορίες για το μύκητα βοτρυτή.

#### **Φυσικό-χημικές ιδιότητες του όζοντος<sup>[4,5]</sup>**

- Αέριο ανοικτού κυανού χρώματος.
- Γίνεται αισθητό μόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

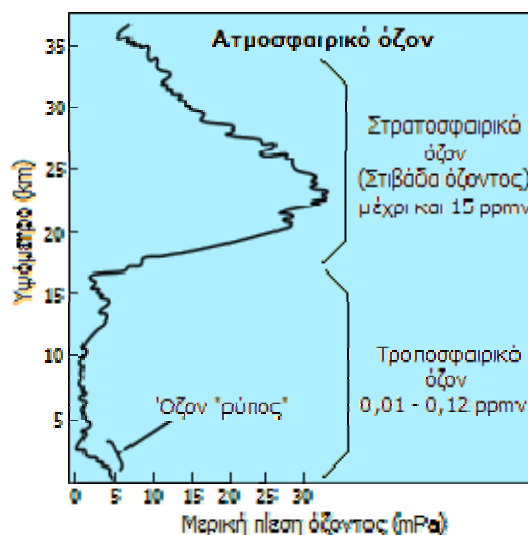
- Χαρακτηριστική οσμή που θυμίζει την οσμή του λευκού φωσφόρου και του χλωρίου.
- Υγροποιείται στους  $-111,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παρέχοντας έντονο κυανό χρώμα.
- Στερεοποιείται στους  $192,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , παρέχοντας ένα μελανοϊώδες στερεό.
- Εξαιρετικά ασταθές και διασπάται προς αέριο οξυγόνο.
- Μη γραμμική διάταξη του μορίου όζοντος ( $\text{O}_3$ ). Τα τρία άτομα οξυγόνο σχηματίζουν δεσμούς (μήκος  $127,8\text{pm}$ ) με γωνία  $116,8^{\circ}$
- Έχει διπολική ροπή  $0,5337\text{D}$ .
- Διασπάται ταχύτατα σε όξινα διαλύματα.
- Έχει σταθερότητα σε αλκαλικά διαλύματα.
- Ιδιαίτερα οξειδωτικό.



Εικόνα 2.5 Ηλεκτρονιακή δομή μορίου όζοντος[5]

### Το όζον ως προστασία ("καλό" όζον) και ως ρύπος ("κακό" όζον) <sup>[5]</sup>

Το όζον στην στρατόσφαιρα ( $17\text{-}50\text{km}$ ) και στα ανώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας ( $>2\text{km}$ ) εμφανίζεται ως "καλό", ενώ ως "κακό", ρύπος, εμφανίζεται στα χαμηλά ύψη της τροπόσφαιρας ( $0\text{-}2\text{km}$ ), όπως φαίνεται στην εικόνα 2.6.

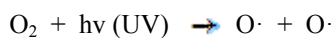


Εικόνα 2.6. Συγκέντρωση όζοντος στην ατμόσφαιρα

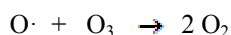
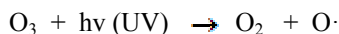
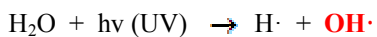
ανάλογα με το υψόμετρο[5]

Το "καλό" όζον (στοιβάδα όζοντος) έχει σημαντικό προστατευτικό ρόλο από την υπεριώδη ακτινοβολία όπου προστατεύει τους έμβιους οργανισμούς από οξειδωτικές βλάβες στα βιομόρια και τον άνθρωπο από τον καρκίνο του δέρματος. Τη σημαντικότητα του "καλού" όζοντος την διακρίνουμε στην εικόνα 2.8 όπου παρατηρούμε την απορρόφηση της ηλιακής υπεριώδους ακτινοβολίας από το όζον. Το όζον στα χαμηλά στρώματα της ατμόσφαιρας έχει σχετικά μικρό χρόνο ζωής και αυτό διότι αντιδρά με πληθώρα άλλων αερίων. Ο τρόπος δημιουργίας και καταστροφής του αποτελείται από ένα σύνολο πολλών αντιδράσεων. Μερικές από αυτές για το σχηματισμό και τη καταστροφή του βλέπουμε στις εικόνες 2.7 και 2.9.

#### Φυσικός σχηματισμός στρατοσφαιρικού $O_3$ :

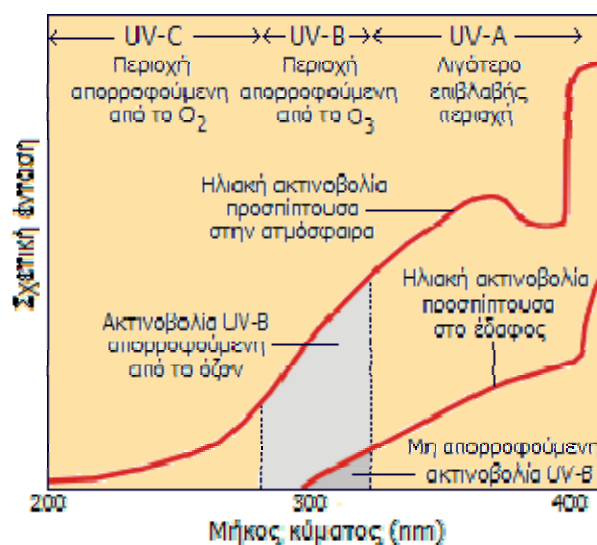


#### Φυσική καταστροφή του στρατοσφαιρικού $O_3$ :



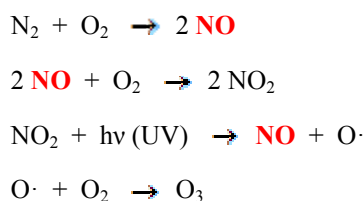
Εικόνα 2.7. Χημικές αντιδράσεις σχηματισμού και καταστροφής

όζοντος (με κόκκινα γράμματα είναι τα στοιχεία που δρουν καταλυτικά)[5]



Εικόνα 2.8. Φάσμα ηλιακής ακτινοβολίας που προσπίπτει στο έδαφος μετά από την απορρόφηση του όζοντος και του οξυγόνου[5]

Το "κακό" όζον είναι τοξικό και καταστρέφει διάφορα υλικά, επιπλέον είναι δευτερογενής ρύπος προερχόμενος κυρίως από τα οξείδια του αζώτου. Κύρια πηγή του "κακού" όζοντος είναι οι μηχανές εσωτερικής καύσης κατόπιν συγκεκριμένων αντιδράσεων.



Εικόνα 2.9. Ανθρωπογενής σχηματισμός τροποσφαιρικού  $\text{O}_3$ [5]

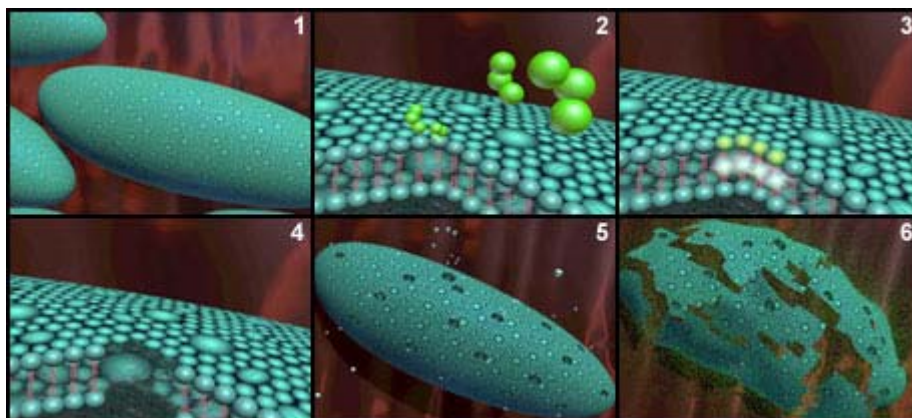
### Χρήσεις του «καλού» όζοντος<sup>[5]</sup>

Η έντονη οξειδωτική του δράση λόγω της ταχείας του διάσπασης σε οξυγόνο, το καθιστούν αποσμητικό, μικροβιοκτόνο και μυκητοκτόνο μέσο. Διάφορες χρήσεις του είναι:

- Λευκαντική και αποχρωστική ουσία (π.χ. για άλευρα, λίπη).
- Αποστείρωση ύδατος και άλλων συσκευών για ιατρική χρήση.
- Απολύμανση πισινών
- Απολύμανση πόσιμου νερού.



- Εντομοκτόνο σε χώρους αποθήκευσης.
- Διατήρηση τροφίμων.
- Επεξεργασία αποβλήτων και απόνερων
- Οξειδωτικό αντιδραστήριο στα χημικά εργαστήρια και τις χημικές βιομηχανίες.
- Στην ιατρική ως μέτρο καταπολέμησης ασθενειών (οζονοθεραπεία).
- Καταστολή και καταστροφή μυκήτων, πρωτόζωων και ιών (ιός Rotavirus, ιός Polio virus, πρωτόζωο Cryptosporidium Parvum, πρωτόζωο Giardia Lambia, μύκητα B.cinerea, κ.ά.)<sup>[6]</sup> (εικόνα 2.10)



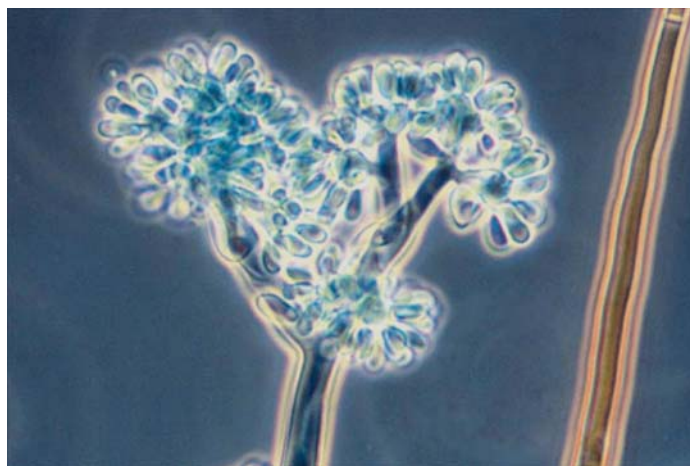
Εικόνα 2.10. Κατάλυση κυττάρου βακτηρίου από όζον<sup>[7]</sup>

### Επιτρεπτά όρια όζοντος

Το όζον λόγω της έντονης οξειδωτικής του δράσης επιδρά στο αναπνευστικό σύστημα του ανθρώπου και αυξημένες συγκεντρώσεις δημιουργούν μέχρι και κρίσεις άσθματος. Επιπλέον δημιουργεί ρίζες υδροξυλίου με σημαντικές βλάβες στο πνευμονικό επιθήλιο<sup>[8]</sup>. Ο OSHA (Occupational Safety & Health Administration) έχει καθορίσει ως επιτρεπτό όριο έκθεσης σε όζον το 0,1 ppmv<sup>[9]</sup> (ή 0,2mg/m<sup>3</sup>), ενώ ο NIOSH έχει ορίσει ως άμεσα επικίνδυνα για την υγεία τη συγκέντρωση των 5ppmv.<sup>[9]</sup>

### **Μύκητας βοτρυτής (*Botrytis Cinerea*)<sup>[10]</sup>**

Ο βοτρυτής (*Botrytis cinerea*) είναι ένας αερομεταφερόμενος παθογόνος μύκητας για τα φυτά. Επιτίθεται σε πολλά είδη φυτού παγκοσμίως, κυρίως δικοτυλήδονα. Παρόλο που υπάρχουν μερικά φυτοφάρμακα για τον έλεγχο του πολλά αποτυγχάνουν λόγω της γεννητικής του ανθεκτικότητας.



Εικόνα 2.11. Κονίδια *botrytis cinerea* από μικροσκόπιο<sup>[11]</sup>

Πολλά δικοτυλήδονα (*dicotyledonous*) είδη φυτών όπως κάποιων που καλλιεργούνται για την παραγωγή πρωτεϊνών, λαδιών, φυτικών ινών και κηπευτικών καλλιεργειών, επηρεάζονται σε εύκρατες και υποτροπικές περιοχές από τον παθογόνο μύκητα βοτρυτή. Ο μύκητας μπορεί να προκαλέσει ελαφρύ σάπισμα όλων των εναέριων μερών του φυτού, τη σήψη των λαχανικών, φρούτων και λουλουδιών μετά τη συγκομιδή παράγοντας γκρι κονιδιοφόρους και (μακρό) κονίδια, τυπικό της ασθένειας του. Είναι πιο καταστροφικός σε ώριμους ιστούς, αλλά συνήθως έχει εισχωρήσει νωρίτερα (κατά την ανάπτυξη του φυτού) και απλά περιμένει τις κατάλληλες συνθήκες για να αναπτυχθεί και να επιτεθεί. Για αυτό το λόγο και προϊόντα που πριν την συγκομιδή φαίνονται υγιή, αργότερα με γρήγορους ρυθμούς εμφανίζουν την ανάπτυξη του μύκητα και σαπίζουν.

Ο βοτρυτής (*B. cinerea*) παράγει μια ευρεία γκάμα κύτταρο-τοιχωματικών ενζύμων αποικοδόμησης, τοξινών και άλλων χαμηλού μοριακού βάρους ενώσεις όπως οξαλικό οξύ. Νέα στοιχεία δείχνουν ότι ο παθογόνος μύκητας προκαλεί τον ξενιστή να επάγει προγραμματισμένο κυτταρικό θάνατο ως μια στρατηγική επίθεσης του μύκητα. Είναι δύσκολο να ελεγχθεί γιατί διαθέτει πολλαπλούς τρόπους

μόλυνσης. Μπορεί επίσης να επιβιώσει σαν μυκήλιο (mycelia) ή ως κονίδιο (εικόνα 2.11) και στα απομεινάρια μιας καλλιέργειας.

Έχει αναπαραχθεί μια αναλυτική λίστα με φυτά <sup>[12]</sup> που επηρεάζονται από τον μύκητα. Μερικά από αυτά είναι τριαντάφυλλα, μπρόκολο, μαρούλι, λάχανο, φράουλες, βατόμουρα, μήλα, ακτινίδια, κ.ά.(εικόνα 2.12)



Εικόνα 2.12. Μόλυνση από το μύκητα σε φράουλες (a),  
σε βατόμουρα (b), σε τριαντάφυλλα (c)<sup>[10]</sup>

Επειδή πλέον οι διεθνείς μεταφορές αγροτικών προϊόντων γίνονται σε χαμηλές θερμοκρασίες αυτό δίνει τη δυνατότητα στο μύκητα για μεγάλο χρονικό διάστημα να αναπτυχθεί σε θερμοκρασίες λίγο υψηλότερες του μηδενός.

### Συμπτώματα

Ο *Botrytis cinerea* είναι υπεύθυνος για πολλά συμπτώματα των φυτικών οργανισμών και ιστών και είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν. Ακολουθούν μερικά παραδείγματα, χωρίς βέβαια να αποκλείεται και ο συνδυασμός των παρακάτω μολύνσεων.

- Μαλακή σήψη, η οποία συνοδεύεται από την κατάρρευση των ιστών (water soaking symptom) φανερώνοντας γκρι μάζες κονιδίων, πιο τυπικό σύμπτωμα στα φύλλα και στα "μαλακά" φρούτα.
- Σε φρούτα με σκληρή εξωτερική επιφάνεια (π.χ. ακτινίδια) το water soaking symptom είναι φανερό μόνο μετά το κόψιμο του φρούτου.

- Σε πολλά φρούτα και λαχανικά (π.χ. φασόλια, φράουλες, μήλα) η μόλυνση συνήθως αρχίζει από το προσκολλημένο γερασμένο λουλούδι και μετά σαν μαλακή σήψη επηρεάζει και τους παρακείμενους καρπούς.
- Στα λουλούδια τα συμπτώματα κυμαίνονται από μικρά σημάδια επάνω στο λουλούδι μέχρι την πλήρη μαλακή σήψη (soft rotting) ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες.
- Σε φυτά αναπτυγμένα σε θερμοκήπιο όπως η ντομάτα, η μεγαλύτερη ζημιά γίνεται σε διάφορες πληγές που έχουν δημιουργηθεί κατά τη συγκομιδή όπου πλέον ο μύκητας μπορεί να σαπίσει ολόκληρο το στέλεχος.
- Στο κόκκινο βατόμουρο, εκτός από την καταστροφική γκρι μούχλα στους καρπούς, ο μύκητας επιτίθεται και στα γερασμένα φύλλα δημιουργώντας μια καστανή κηλίδα με κίτρινο περιθώριο όπου τα βλαστικά στελέχη του μύκητα επιτίθενται στο φυτό. Αυτή του είδους η μόλυνση δεν εισέρχεται στον καρπό, αλλά το μολυσμένο κομμάτι αδυνατεί να παράγει καρπούς το επόμενο έτος.

#### **Τρόποι καταπολέμησης του μύκητα *Botrytis cinerea***

- Με τη βοήθεια γεννητικής όπου αναλύεται ο μύκητας για να βρεθούν τρωτά στοιχεία του. Ο μύκητας εκκρίνει πρωτεΐνες και ένζυμα για να τρυπήσει το φλοιό του φύλλου ή του καρπού αλλά δεν μπορεί να εισέλθει σε ένα υγιή ιστό. Γενικά επιτίθεται και αναπτύσσεται σε φυτά πριν μετατρέψουν τα οξέα τους σε ζάχαρα.
- Με τη χρήση χημικών (π.χ. Teldor). Το πρόβλημα βέβαια είναι ότι σε μια καλλιέργεια υπάρχουν και φυτά που χρειάζονται σε πολλές περιόδους χημικά, για την καταπολέμηση διάφορων ασθενειών, με αποτέλεσμα να μη δύναται να γίνονται συνέχεια ψεκασμοί καθώς τα φυτά πρέπει κάποια στιγμή να πωληθούν και οι ψεκασμοί έχουν μεγάλο κόστος.
- Με βιολογικό έλεγχο. Μεγάλες πρόοδοι έχουν γίνει στην κατανόηση των βιολογικών τρόπων δράσης του μύκητα. Έχουν δημιουργηθεί σκευάσματα που μπορεί να περιλαμβάνουν μύκητες όπως *Trichoderma harzianum*, *Clonostachys rosea* (*Gliocladium roseum*), ή βακτήρια συμπεριλαμβανομένων

*Streptomyces griseoviridis*, *Bacillus subtilis* και *Pseudomonas syringae*. Σε αυτή την κατηγορία ανήκει ουσιαστικά και η χρήση του όζοντος ως καταστολή και καταπολέμηση του μύκητα, καθώς υπάρχει πίεση για τη μη χρήση φυτοφαρμάκων και χημικών.

- Με τη χρήση ελεγχόμενου περιβάλλοντος και συνθηκών θερμοκρασίας, υγρασίας και παροχής αέρα.

Με τη χρήση του όζοντος μπορεί να επιτευχτεί μείωση του μικροβιακού φορτίου, σε σχετικά ακίνδυνες συνθήκες για τον άνθρωπο, καθώς οι τιμές συγκέντρωσης καταπολέμησης είναι χαμηλότερες από τις τιμές συγκέντρωσης που επηρεάζουν τον άνθρωπο. Επιπλέον δεν μολύνει το περιβάλλον και τους υδροφόρους ορίζοντες (όπως τα φυτοφάρμακα) και η δράση του είναι άμεση καθώς είναι ιδιαίτερα οξειδωτικό (δηλαδή μόλις εντός κάποιων ημερών).

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3<sup>ο</sup> : ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ**

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη μίας συμπαγούς (compact) πειραματικής διάταξης για την μέτρηση συγκέντρωσης όζοντος, με τεχνικά χαρακτηριστικά εργαστηριακού περιβάλλοντος. Η εγκυρότητα των χαρακτηριστικών επετεύχθη με τη σύγκριση δύο άλλων καθιερωμένων πειραματικών διατάξεων. Η πρώτη διάταξη βασίζεται στην οπτική απορρόφηση με την χρήση λάμπας Hg και η δεύτερη στους αισθητήρες στερεάς κατάστασης. Με αυτή τη σύγκριση αποσκοπούσαμε να αναδειχθούν τα πλεονεκτήματά της και επιπλέον να αποκτήσουμε την απαραίτητη γνώση για να κρίνουμε εάν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο βιομηχανικό τομέα. Τέλος βάση πρωτοκόλλου αναπτύχθηκε και διεκπεραιώθηκε η πρακτική εφαρμογή που αφορά την απευθείας παροχή όζοντος στον μύκητα βοτρυτή (*Botrytis cinerea*) σε ειδικούς ελεγχόμενους θαλάμους, ώστε να φανεί η δράση του όζοντος στον μύκητα. Για το σκοπό αυτό χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση (calibration) των αισθητήρων στερεάς κατάστασης (solid state sensors) με την χρήση και σύγκριση των δεδομένων από πειραματική διάταξη οπτικής απορρόφησης που κάνει χρήση λάμπας Hg.

## **Διάταξη μετρητικού συστήματος και μεθοδολογία**

Οι μέθοδοι μέτρησης συγκέντρωσης αερίου ήταν:

- οπτική μέτρηση συγκέντρωσης με λάμπα Hg (μέσω της τεχνικής οπτικής απορρόφησης),
- οπτική μέτρηση συγκέντρωσης με δίοδο εκπομπής φωτός (μέσω της τεχνικής οπτικής απορρόφησης),
- μέτρηση συγκέντρωσης όζοντος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου.

Αρχικά έγιναν οι βασικές κατασκευές και συναρμολογήθηκαν τα διάφορα υποσυστήματα που περιγράφονται στην συνέχεια ώστε να μπορέσει να λειτουργήσει η τελική πειραματική διάταξη σαν ένα ολοκληρωμένο σύστημα. Η συναρμολόγηση των επιμέρους υποσυστημάτων συντελέσθηκε στο εργαστήριο και αποτελείται από: τη γεννήτρια παραγωγής όζον (ozone generator), την αντλία αέρα, το θερμοζεύγος, το υγρόμετρο, τον lock-in amplifier, το ρυθμιζόμενο διακόπτη συνεχούς ρεύματος (chopper), τις ηλεκτρικές βαλβίδες, το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου συνδεδεμένο με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και ο οποίος διαθέτει ενσωματωμένο έναν μετατροπέα αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (DI700 της εταιρίας Dataq). Οι σωληνώσεις που χρησιμοποιήθηκαν είναι από το υλικό φθοριούχο πολυβινυλιδένιο, οι πειραματικοί θάλαμοι από ακρυλικό υλικό (Plexiglas) ώστε να μην αλλοιώνονται ή καταστρέφονται από το όζον. Επιπλέον έγινε προμήθεια των διόδων εκπομπής φωτός στο υπεριώδες, των ανιχνευτών, τεσσάρων συγκεντρωτικών φακών, πραγματοποιήθηκε ο σχεδιασμός του ηλεκτρονικού συστήματος τροφοδοσίας και οδήγησης των διόδων εκπομπής φωτός (UV LED) καθώς και ο τρόπος καταγραφής των δεδομένων για μεγάλη χρονική διάρκεια πειράματος.

### **Πειραματική διαδικασία μετρήσεις όζοντος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης (solid state sensors), με λάμπα Hg και με φωτοδίοδο εκπομπής στο υπεριώδες (UV LED)**

Παρακάτω παραθέτονται μερικές εικόνες, τεχνικές πληροφορίες, καθώς και οι τρόποι χρήσεις και σύνδεσης για τις συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στο σύστημα σύγκρισης των τριών μετρητικών μεθόδων αλλά και στο πείραμα εφαρμογής όζοντος σε βοτράνη.

## Αντλία αέρος



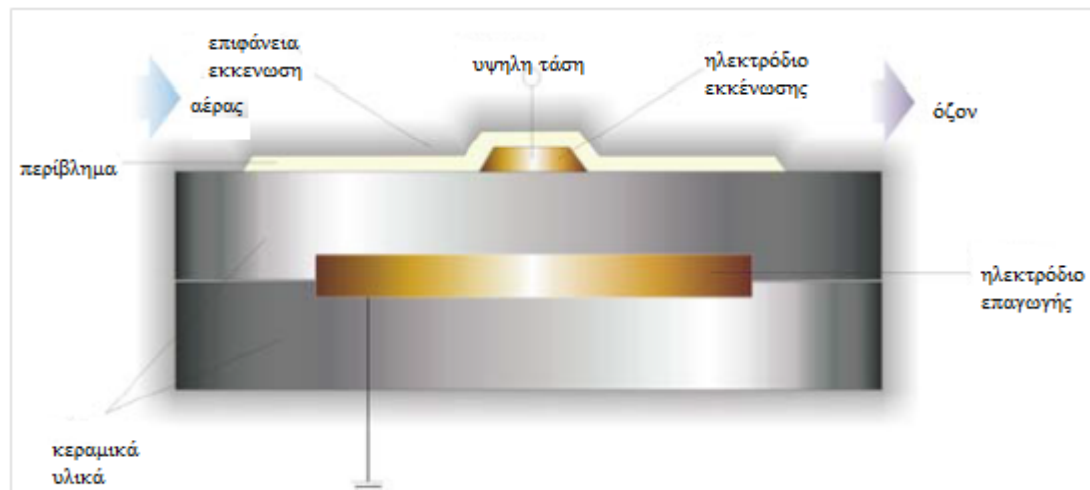
Εικόνα 3.1. Αντλία αέρος

Η παροχή του ατμοσφαιρικού αέρα στο σύστημα για τη δημιουργία όζοντος γινόταν από την αντλία αέρος (εικόνα 3.1). Η αντλία ήταν συνδεδεμένη μέσω σωληνώσεων φθοριούχου πολυβινυλιδένιου με την γεννήτρια παραγωγής όζοντος (ozone generator) (εικόνα 3.3), όπου της παρείχε το κατάλληλο οξυγόνο (του ατμοσφαιρικού αέρα) ώστε να γίνεται η μετατροπή σε όζον βάση του φαινομένου «στέμμα εκκένωσης» (corona discharge).

### Γεννήτρια παραγωγής όζοντος.

Η γεννήτρια παραγωγής όζοντος (ozone generator) χρησιμοποιεί το φαινόμενο του «στέμματος εκκένωσης» (εικόνα 3.2) για να μετατρέψει το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα ή γενικότερα το οξυγόνο σε όζον. Το φαινόμενο στέμματος εκκένωσης (corona discharge) πάντα λαμβάνει χώρα με τη χρήση δυο ηλεκτροδίων. Ένα λεπτό με μικρή ακτίνα καμπυλότητας σε υψηλή τάση (discharge electrode) και ένα με πιο μεγάλη ακτίνα καμπυλότητας το οποίο είναι γειωμένο.<sup>[13]</sup>





Εικόνα 3.2. Παραγωγή όζον με corona discharge στη γεννήτρια παραγωγής όζοντος[14]

Γενικά το φαινόμενο του στέμματος εκκένωσης (corona discharge) είναι το αποτέλεσμα μιας ηλεκτρικής εκκένωσης που δημιουργείται από τον ιονισμό του αερίου (ή υγρού) που περιβάλλει έναν αγωγό ηλεκτρικά φορτισμένο σε υψηλή τάση (εικόνα 3.2). Στέμμα (corona), αγωγή περιοχή που δημιουργείται γύρω από τον αγωγό υψηλής τάσης, παράγεται όταν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό για να παραχθούν επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια που με κρούσεις και με μια σειρά αντιδράσεων παράγουν όζον, αλλά όχι τόσο ισχυρό για να δημιουργήσει ηλεκτρικό τόξο (arching).<sup>[13]</sup>



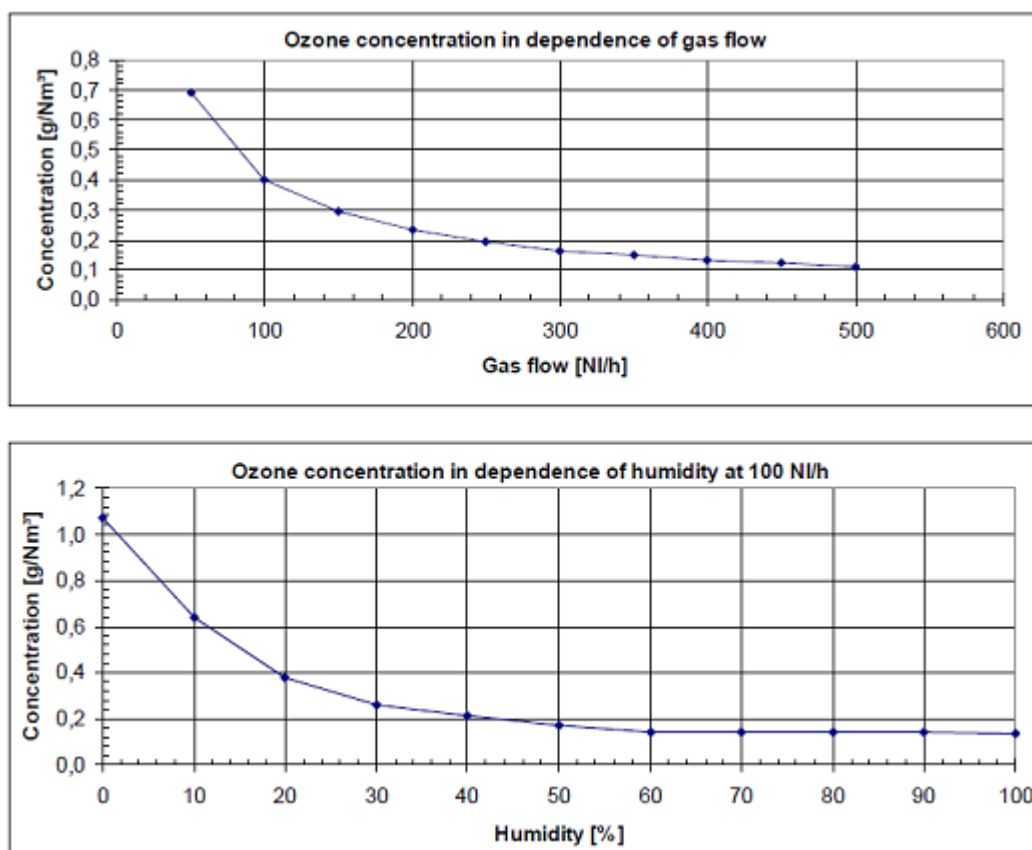
Εικόνα 3.3. Γεννήτρια παραγωγής όζοντος

Στο πείραμα η είσοδος της γεννήτριας παραγωγής όζοντος συνδέθηκε με ένα ρυθμιστή ροής, για τον έλεγχο της ροής του αέρα. Η ροή του αέρα τέθηκε στο



μέγιστο της αντλίας παροχής αέρα που ήταν τα 2,8 L/min. Η έξοδος της συνδέθηκε με ηλεκτρική βαλβίδα για να ελέγχεται η ροή του όζον από το λογισμικό του H/Y, το οποίο δημιουργήθηκε στο εργαστήριο και μετά στην είσοδο του πειραματικού θαλάμου. Συνεπώς η μέγιστη ροή του αέρα είχε μόνο σαν αποτέλεσμα την ταχύτητα με την οποία θα έφτανε το αέριο ( $O_3$ ) σε κορεσμό στον πειραματικό θάλαμο, καθώς με το λογισμικό ελέγχονταν η ηλεκτρική βαλβίδα και κατά συνέπεια η ποσότητα του αερίου που θα έχουν οι πειραματικοί θάλαμοι.

Ειδικά για τη γεννήτρια παραγωγής όζοντος υπάρχουν καμπύλες του κατασκευαστή που δίδουν την παροχή όζοντος, σε σχέση με την υγρασία και την ροή αέρα (εικόνα 3.4). Ληφθήκαν υπόψη για τη ορθότητα των αποτελεσμάτων μας, δηλαδή κατά πόσο η θεωρητική καμπύλη δημιουργίας όζοντος ήταν ίδια ή κοντά στη συγκέντρωση όζοντος που μετρούσαν τα μετρητικά όργανα. Η γεννήτρια παραγωγής όζοντος είναι της εταιρείας Anseros.



Εικόνα 3.4. Τιμές παραγωγής όζοντος της γεννήτριας που δίδονται από τον κατασκευαστή [15]

## Αισθητήρας στερεάς κατάστασης αερίου (solid state gas sensor)<sup>[2,14,16]</sup>

Ένας αισθητήρας αερίου είναι ένα είδος μετατροπέα που ανιχνεύει μόρια αερίων και παράγει ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωση του μετρούμενου αερίου. Οι συγκεκριμένοι αισθητήρες στερεάς κατάστασης είναι οικονομικοί, προσφέρουν υψηλή ευαισθησία (sensitivity), καταναλώνουν λίγη ενέργεια και έχουν μικρό βάρος. Αυτά είναι μερικά από τα χαρακτηριστικά που τους κάνουν εύχρηστους σαν φορητά όργανα μέτρησης συγκέντρωσης αερίων για αυτό και χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα. Χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: αισθητήρες στερεού ηλεκτρολύτη (solid electrolyte gas sensor), αισθητήρες καταλυτικής καύσης (catalytic combustion gas sensors) και αισθητήρες αερίου με ημιαγωγούς (semiconductor gas sensors).

Οι πρώτες δυο κατηγορίες χρησιμοποιούνται κυρίως στην αυτοκινητοβιομηχανία μετρώντας τα αέρια CO και NO<sub>x</sub> των εξατμίσεων. Η τρίτη κατηγορία βρίσκει μια πιο ευρεία χρήση καθώς μπορεί να μετρήσει και άλλα αέρια όπως αιθανόλη, όζον, CH<sub>4</sub>, CO, O<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, κ.ά. ανάλογα με τη θερμοκρασία λειτουργίας του αισθητήρα (από περίπου 200°C - 400 °C). Κύριες ενώσεις "νόθευσης" (doped) του υποστρώματος ανίχνευσης είναι το SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO. Οι αισθητήρες του πειράματος ανήκουν στην τελευταία κατηγορία, αισθητήρες αερίου με ημιαγωγούς (semiconductor gas sensors).

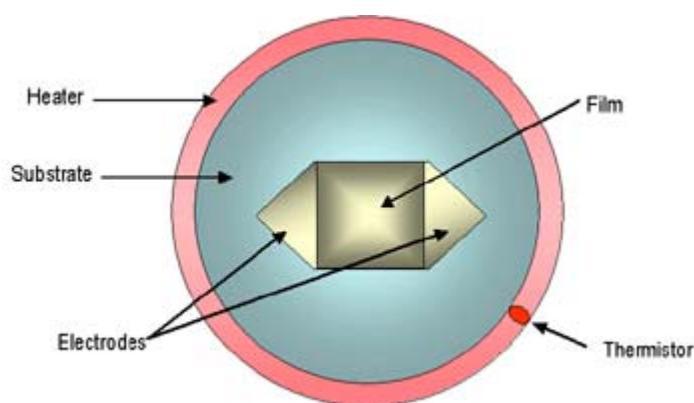
Γενικά τα οξείδια μετάλλων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο είδη, τα μετάπτωσης (transition) και τα μη-μετάπτωσης (non - transition). Τα μετάπτωσης μεταλλικά οξείδια (transition - metal oxides) μπορούν να δημιουργήσουν πολλές στάθμες οξείδωσης στην επιφάνειά τους, που χρησιμοποιούνται από οξειδωτικά μέταλλα ημιαγωγών σαν υλικά ανίχνευσης. Συγκεκριμένα οξείδια μετάλλων μετάπτωσης με d<sup>0</sup> και d<sup>10</sup> κατανομή ηλεκτρονίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ανίχνευση αερίων. Η d<sup>0</sup> βρίσκεται σε οξείδια όπως TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, WO<sub>3</sub> και η d<sup>10</sup> σε μετάπτωσης μεταλλικά οξείδια, όπως SnO<sub>2</sub> και ZnO. Οι περισσότεροι ημιαγωγοί οξείδια μετάλλων είναι τύπου n, υπάρχουν όμως και μερικοί τύπου p (όπως το NiO<sub>x</sub>) (εικόνα 3.5). Η διαφορά των δυο τύπων είναι ότι οι p - type έχουν χαμηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από τους n-type. Στους n -type η αντίσταση αυξάνεται ή μειώνεται με την έκθεση σε οξειδωτικά αερίου.

υλικό	είδος αγωγιμότητας		
	n	p	n, p
οξείδια μετάλλου	MgO, CaO, TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , ZnO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SnO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO, PdO, Ag <sub>2</sub> O, Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TeO <sub>2</sub>	HfO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO
ημιαγωγοί	SiC, GaN, διαμάντι		Si, InP, GaAs
πολυμερή		Polypyrrole, polythiophene	Trans-polyacetylene, polyphenylene

Εικόνα 3.5. Υλικά ανάλογα με το είδος αγωγιμότητάς τους<sup>[17]</sup>

Παρακάτω αναφέρεται εν συντομία ο τρόπος λειτουργίας των αισθητήρων στερεάς κατάστασης με τη βοήθεια θερμότητας HMOS (heated metal oxide sensors), καθώς αυτό το είδος χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα. Αισθητήρες στηριζόμενοι στη MOS (metal oxide sensors) ανιχνεύουν το αέριο μέσω του φαινομένου της οξειδοαναγωγής, με αύξηση της θερμοκρασίας ανάμεσα στο ανιχνεύσιμο αέριο και την επιφάνεια του οξειδίου. Συνήθως αποτελούνται από (εικόνα 3.6α):

- ένα στοιχείο θερμίστορ (συνήθως λευκόχρυσος Pt) για να φτάσει ο ανιχνευτής στην κατάλληλη θερμοκρασία μέτρησης του εκάστοτε μετρούμενου αερίου
- ένα υπόστρωμα αλουμίνας ή σιλικόνης για να τοποθετηθεί το στρώμα ανίχνευσης
- ένα ηλεκτρόδιο που μετρά τη μεταβολή της αντίστασης στο στρώμα ανίχνευσης.



Εικόνα 3.6α. Αισθητήρας στερεάς κατάστασης αερίου (σε τομή)<sup>[35]</sup>

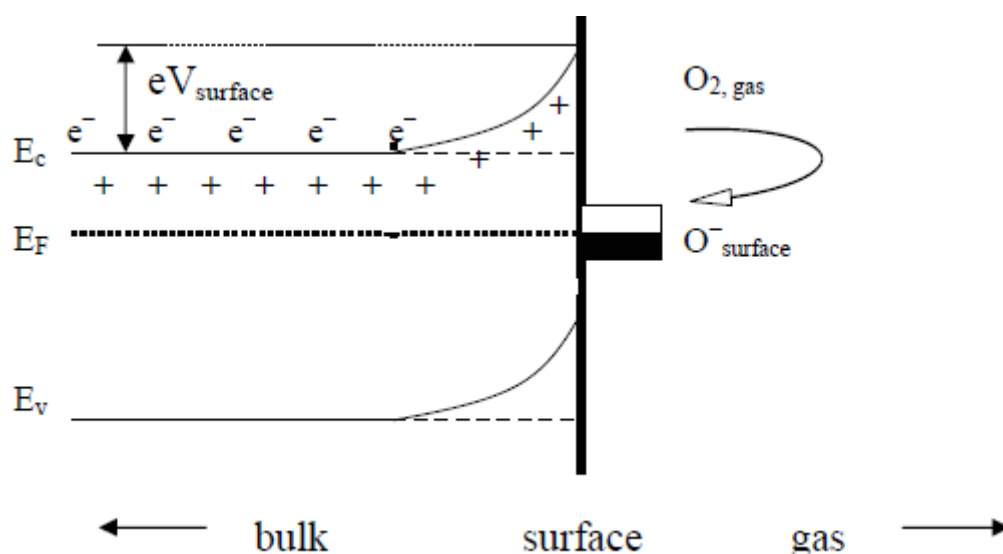
Δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων αερίων του περιβάλλοντος που απορροφούνται και των ατόμων της επιφάνειας ανίχνευσης, με αποτέλεσμα να

αλλάζει η αγωγιμότητα είτε στην επιφάνεια ανίχνευσης, είτε στο εσωτερικό της. Στην επιφάνεια ανίχνευσης λαμβάνει χώρα η εξής αντίδραση :  $O_2 + 2e^- \rightarrow 2O^-$

με αποτέλεσμα τη μείωση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού ενώ στο εσωτερικό η :

$R+O^- \rightarrow RO + e^-$  με αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας του ημιαγωγού.

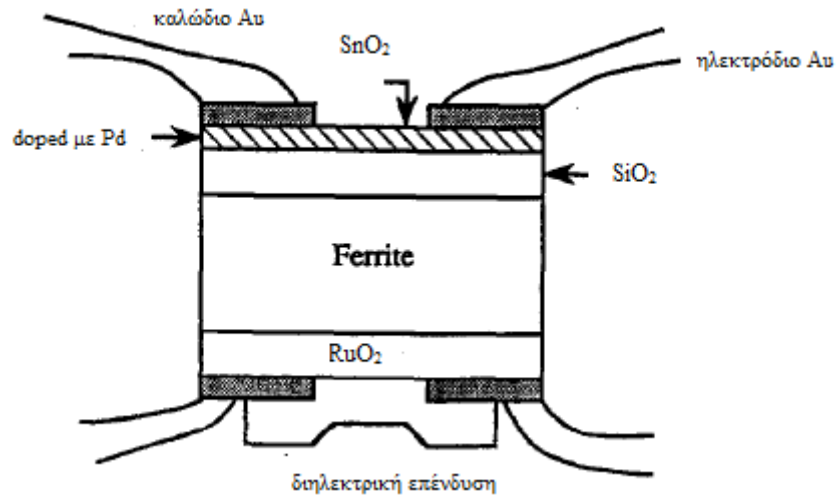
Η επιφανειακή αγωγιμότητα συνδέεται με τη μεταφορά ιόντων, ενώ η εσωτερική αγωγιμότητα με τη μεταφορά ηλεκτρονίων (εικόνα 3.6β).



Εικόνα 3.6.β Απεικόνιση δημιουργίας χημικών δεσμών στην επιφάνεια ή στο εσωτερικό της επιφάνειας ανίχνευσης με μεταφορά ιόντων ή με μεταφορά  $e^-$  <sup>[18]</sup>

Ανάμεσα σε όλα τα οξείδια μετάλλων που χρησιμοποιούνται η ευαισθησία του  $SnO_2$  (εικόνα 3.6γ) είναι ιδιαίτερα υψηλή για αυτό είναι και ιδιαίτερα "δημοφιλή" στη χρήση του. Η θερμοκρασία που απαιτείται για να δουλέψει ένας αισθητήρας με  $SnO_2$  είναι  $25^\circ C$  με  $500^\circ C$  και κάθε αέριο ανιχνεύεται καλύτερα σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασίας. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην επιλεκτικότητα (selectivity), καθώς μπορεί στο εύρος θερμοκρασίας που δουλεύει ο αισθητήρας να υπάρχουν στο χώρο της μέτρησης και άλλα αέρια που να αντιδρούν στο συγκεκριμένο εύρος της θερμοκρασίας. Παρόλο αυτά εάν το εύρος θερμοκρασίας δυο αερίων είναι μεγάλο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ένας μόνος αισθητήρας για να μετρήσει και τα δυο αέρια. Επιπλέον το πρόβλημα της εκλεκτικότητας βάση της θερμοκρασίας του  $SnO_2$  μπορεί να λυθεί, εάν "νοθευτεί" (doping) η επιφάνεια με κάποιο κατάλληλο καταλύτη ή εάν χρησιμοποιηθεί κάποια συστοιχία αισθητήρων

(gas sensor array). Το πρόβλημα της θερμοκρασίας και γενικά της θέρμανσης για τη σωστή λειτουργία τους, αντιμετωπίζεται και σε άλλες μεθόδους MOS, όπως στη χρήση Carbon Nanotubes και στη χρήση πολυμερών.



Εικόνα 3.6γ. Αισθητήρας με επικάλυψη  $\text{SnO}_2$ <sup>[16]</sup>



Εικόνα 3.7. Αισθητήρες στερεάς κατάστασης από την Eco Sensors

Οι παραπάνω αισθητήρες στερεάς κατάστασης (εικόνα 3.7), ανήκουν στην κατηγορία μεθόδου αερίου με επαφή, καθώς το αέριο (όζον) έρχεται σε επαφή με τον αισθητήρα και χρησιμοποιήθηκαν ως μια μετρητική μέθοδο. Επιπλέον ανήκουν στους αισθητήρες στερεάς κατάστασης (HMOS), καθώς αλλάζει η αγωγιμότητά τους όταν έρχονται σε επαφή με τα περιβάλλοντα αέρια (εδώ το όζον) αφού έχουν πρώτα θερμανθεί από ένα θερμίστορ. Τροφοδοτούνταν από εξωτερική τροφοδοσία 12V με αποτέλεσμα να είναι και φορητοί. Χρησιμοποιήθηκαν τρεις εξ αυτών και τοποθετήθηκαν μέσα στον πειραματικό θάλαμο αντί-διαμετρικά ο ένας από τον άλλο, ώστε να επιτευχθεί η όσο το δυνατόν ίδια παροχή όζοντος στην επιφάνεια τους. Ήταν συνδεδεμένοι με τον αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα (A/D converter), ώστε με το λογισμικό του H/Y που δημιουργήθηκε στο εργαστήριο να καταγράφονται και να αποθηκεύονται οι μετρήσεις τους. Έχουν χρονική απόκριση ενός λεπτού, ακρίβεια μέτρησης 1% και χρειάζονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα βαθμονόμηση ή αγορά νέου μικρό-επεξεργαστή.

### Lock - in amplifier SRS510



Εικόνα 3.8. Lock- in amplifier

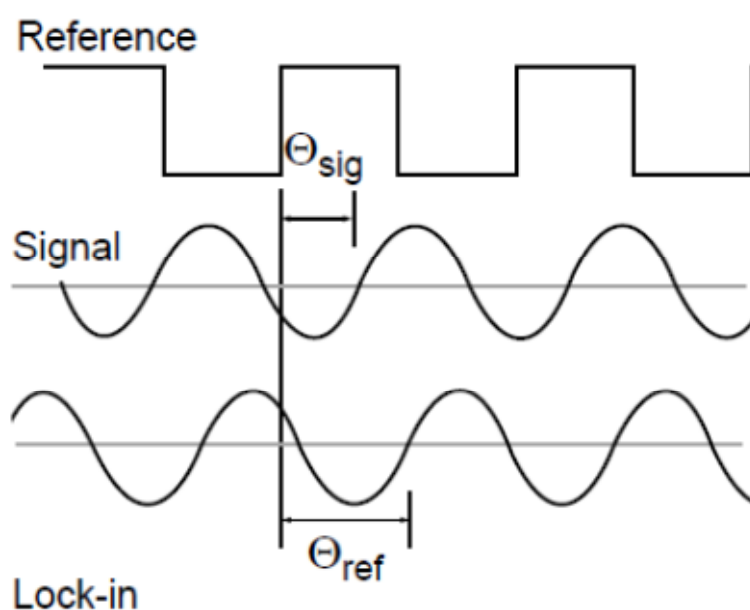
Χρησιμοποιήθηκε ένας lock-in amplifier (μοντέλο SRS510 analog lock in) (εικόνα 3.8) ώστε να μπορέσει το οπτικό μετρητικό με τη λάμπα Hg να πάρει μετρήσεις, καθώς το σήμα της λάμπας είναι σχετικά ασθενές και είναι δύσκολο να διαχωριστεί από τον θόρυβο. Συνδέθηκε με ένα ρυθμιζόμενο διακόπτη συνεχούς ρεύματος (chopper) όπου μετέτρεπε το σήμα της λάμπας Hg σε εναλλασσόμενο με συχνότητα 34 Hz και έδινε το σήμα αναφοράς στον lock-in amplifier. Ο lock-in amplifier με καλώδιο BNC συνδέθηκε στον (αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα) A/D

converter και το λογισμικό του H/Y έπαιρνε τιμές σε πραγματικό χρόνο. Παρακάτω περιγράφεται η αρχή λειτουργίας του lock-in amplifier.

Οι lock-in amplifiers χρησιμοποιούνται για να ανιχνεύουν πολύ χαμηλά AC σήματα, μέχρι και κάποια nanovolts. Χρησιμοποιούν μια τεχνική που λέγεται ευαίσθητη ανίχνευση φάσεων (phase sensitive detection) για να αποκλείουν σήματα σε συγκεκριμένη φάση και συχνότητα. Σήματα θορύβου σε διαφορετική συχνότητα από την αναφορά (reference) αποκλείονται και δεν λαμβάνονται υπόψη.

Η λειτουργία της τεχνικής ευαισθησία στην ανίχνευση φάσεων (phase sensitive detection) έχει ως εξής.<sup>[19]</sup>

Οι μετρήσεις του lock-in απαιτούν μια συχνότητα αναφοράς, κάθε πείραμα έχει μια συχνότητα αναφοράς, στο πείραμα μας δίνεται από ένα ρυθμιζόμενο διακόπτη συνεχούς ρεύματος (chopper) συνδεδεμένο στο input του lock in amplifier. Ο lock in amplifier δημιουργεί ένα δικό του σήμα με phase locked loop (PLL) κλειδωμένο στο εξωτερικό σήμα αναφοράς.



[14]

Εικόνα 3.9. PSD για lock in amplifier

Ο lock-in amplifier ενισχύει το σήμα και μετά το πολλαπλασιάζει με το σήμα του lock in reference. Το αποτέλεσμα από την phase sensitive detection (PSD) είναι:

$$V_{psd} = V_{sig} V_L \sin(\omega t + \theta_{sig}) \sin(\omega t + \theta_{ref})$$



$$= \frac{1}{2}V_{sig}V_L\cos([\omega_r - \omega_L]t + \theta_{sig} - \theta_{ref}) - \frac{1}{2}V_{sig}V_L\cos([\omega_r + \omega_L]t + \theta_{sig} + \theta_{ref})$$

Η PSD έχει σαν αποτέλεσμα την παραγωγή δυο AC σημάτων, ένα με συχνότητα  $(\omega_r - \omega_L)$  και ένα με  $(\omega_r + \omega_L)$ . Εάν  $\omega_r = \omega_L$  τότε το σήμα είναι DC και είναι το επιθυμητό,  $V_{psd} = \frac{1}{2}V_{sig}V_L\cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$ .

## Πειραματική Μέθοδος Οπτικής Απορρόφησης

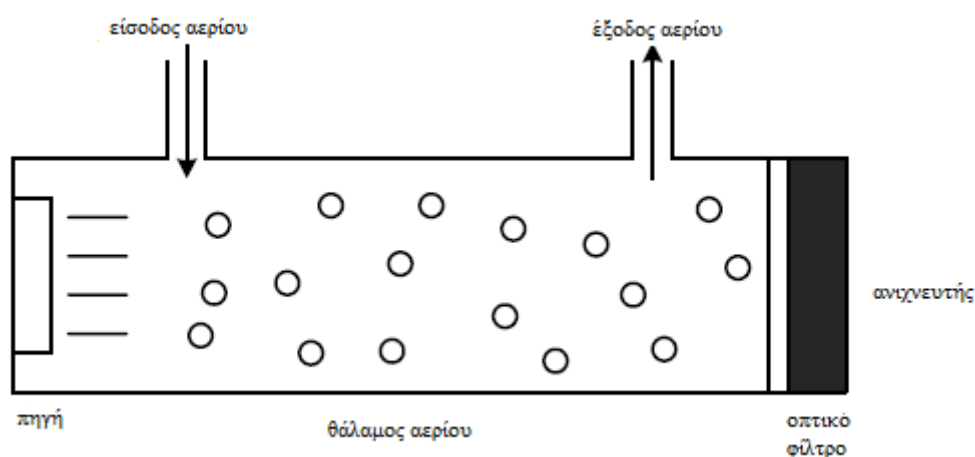
Η ανίχνευση των αερίων μπορεί να χωριστεί σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το εάν έρχονται σε επαφή με τους αισθητήρες τα μετρούμενα αέρια ή όχι. Όπως γίνεται αντιληπτό οι MOS (metal oxide sensors) αισθητήρες έρχονται σε επαφή, ενώ η πηγή και ο ανιχνευτής στις οπτικές μεθόδους δεν έρχονται σε άμεση επαφή με το αέριο διότι βρίσκονται εκτός πειραματικού θαλάμου. Η οπτική ακτίνα μεταξύ πηγής και ανιχνευτή διαδίδεται στο εσωτερικό του θαλάμου μέσω παραθύρων χαμηλής οπτικής απορρόφησης σε δεδομένο μήκος κύματος για την εκάστοτε μέτρηση. Στο πείραμα μας χρησιμοποιήθηκαν μια λάμπα Hg και μια δίοδος εκπομπής φωτός στο υπεριώδες για την οπτική μέθοδο απορρόφησης, για αυτό το λόγο θα γίνει πρώτα μια ανάλυση στον τρόπο λειτουργίας της συγκεκριμένης τεχνικής και μεθοδολογίας και μετά θα αναλυθούν τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν.

Η μέτρηση αερίων με οπτικές μεθόδους έχει υψηλή ευαισθησία (sensitivity), εκλεκτικότητα (selectivity), μεγάλη σταθερότητα και μεγάλο χρόνο ζωής. Ο χρόνος απόκρισής τους είναι σχετικά μικρός πράγμα που επιτρέπει την ανίχνευση σε πραγματικό χρόνο. Η απόδοσή τους συνήθως δεν αλλοιώνεται με αλλαγές του περιβάλλοντος ή με χημική δηλητηρίαση καθώς δεν έρχονται σε επαφή με το αέριο που μετρούν. Το κόστος τους είναι σε συνεχή πτώση αλλά παραμένουν ακριβότερες μέθοδοι από τους αισθητήρες στερεάς κατάστασης. Η χρήση τους πλέον είναι αρκετά ευρεία ειδικά σε εργαστήρια.

Συνήθως χρησιμοποιούνται για φασματοσκοπική ανάλυση η οποία συμπεριλαμβάνει τεχνικές στηριζόμενες στην απορρόφηση και εκπομπή, φαινόμενα της κβαντικής θεωρίας. Στην παρούσα διπλωματική θα μελετηθεί η γραμμική απορρόφηση χαρακτηριστικής φασματικής γραμμής (μήκος κύματος) απορρόφησης ακτινοβολίας. Στην απορρόφηση του φωτός κατά τη διέλευση του από ένα αέριο (ή υλικό) αναφέρεται και ο νόμος του Beer Lambert.



Το κάθε αέριο έχει συγκεκριμένη απορρόφηση (absorption) σε αντίστοιχα μήκη κύματος. Για το όζον που μελετήσαμε η μέγιστη απορρόφηση είναι στο 253,8nm. Υπάρχουν αρκετές προηγμένες τεχνικές για φασματοσκοπία απορρόφησης (absorption spectrometry), όπως Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)<sup>[20]</sup>, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)<sup>[21]</sup>, Raman Light Detection and Ranging (LIDAR)<sup>[22]</sup>, Intra-Cavity Absorption Spectrometry (AAS)<sup>[23]</sup>, Photo acoustic Spectroscopy και αρκετές άλλες. Στην παρούσα εργασία θα αναφερθούμε στην τεχνική φασματοσκοπίας απορρόφησης με χρήση υπεριώδους φωτός (uv light) ως πηγή, διότι το μήκος κύματος απορρόφησης του όζοντος είναι στα 253,8 nm που αντιστοιχεί σ' αυτή την φασματική περιοχή. Όπως αναφέρθηκε και λίγο παραπάνω κάθε μόριο έχει το δικό του μήκος κύματος απορρόφησης, σαν δαχτυλικό αποτύπωμα, έτσι όταν μια πηγή στέλνει διάφορα μήκη κύματος στο εκάστοτε μόριο αυτό απορροφάται ανάλογα με τις ενεργειακές του στάθμες. Ένα υπεριώδες οπτικό σύστημα αποτελείται, από τρία μέρη, την υπεριώδη πηγή, τον αντίστοιχο αισθητήρα ευαίσθητο στη υπεριώδη ακτινοβολία και το εκάστοτε πειραματικό κελί (εικόνα 3.10).



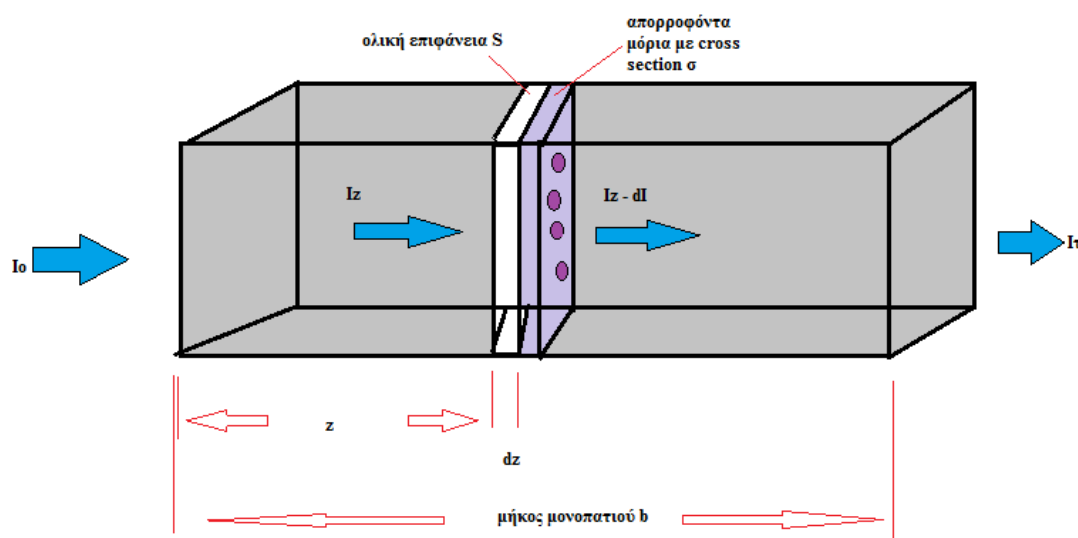
Εικόνα 3.10. Διάταξη για τεχνική οπτικής απορρόφησης<sup>[2]</sup>

Για την οπτική μέτρηση συγκέντρωσης αερίου, όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκε στο παρόν πείραμα πηγή υπεριώδους φωτός και για αέριο το όζον ( $O_3$ ). Γνωρίζουμε ότι κατά τη διέλευση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας μέσα από ένα υλικό έχει σαν αποτέλεσμα:

- μέρος της να ανακλάται,
- μέρος της να διέρχεται από το υλικό,

- μέρος της να απορροφάται από το υλικό διεγείροντάς το, εάν η παρεχόμενη ενέργεια του φωτονίου αντιστοιχεί σε ενεργειακή μετάβαση σταθμών
- Σε ένα αέριο η ένταση της ακτινοβολίας είναι σχετικά μικρή και τα κυρίαρχα φαινόμενα είναι η απορρόφηση και η διέλευση ακτινοβολίας. Συμβολίζοντας με  $I_0$  την αρχική ένταση ακτινοβολίας πριν διέλθει από το υλικό και με  $I$  την ένταση αφού έχει διέλθει από το υλικό (εικόνα 3.11), τότε από τον νόμο του Beer Lambert έχουμε την παρακάτω σχέση:

$$I = I_0 e^{-N\sigma dz}$$



Εικόνα 3.11. Νόμος Beer - Lambert <sup>[24]</sup>

όπου  $N$  είναι ο αριθμός ατόμων ή μορίων ανά μονάδα όγκου (δηλαδή συγκέντρωση υλικού),  $dz$  η διάσταση στη διεύθυνση διάδοσης ( $b$  εάν μιλάμε για όλο το μήκος) και τέλος το  $\sigma$  είναι η ενεργός διατομή του υλικού (cross section), εξαρτάται από το μέγεθος των ατόμων ή των μορίων που αλληλεπιδρούν, τον τύπο τους και την ενέργειά τους. Η ενεργός διατομή  $\sigma$  εξαρτάται από το είδος αερίου και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με μονάδες μέτρησης εμβαδού.

Ο νόμος Beer - Lambert ισχύει για συγκεντρώσεις μικρότερης 0,01molarity γιατί σε αέρια μεγαλύτερης συγκέντρωσης τα σωματίδια βρίσκονται πολύ κοντά και το καθένα επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών σωματιδίων. Χρησιμοποιείται για μονοχρωματική προσπίπτουσα ακτινοβολία και για τα προαναφερθέντα φαινόμενα απορρόφησης και διέλευσης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Με τη χρήση του

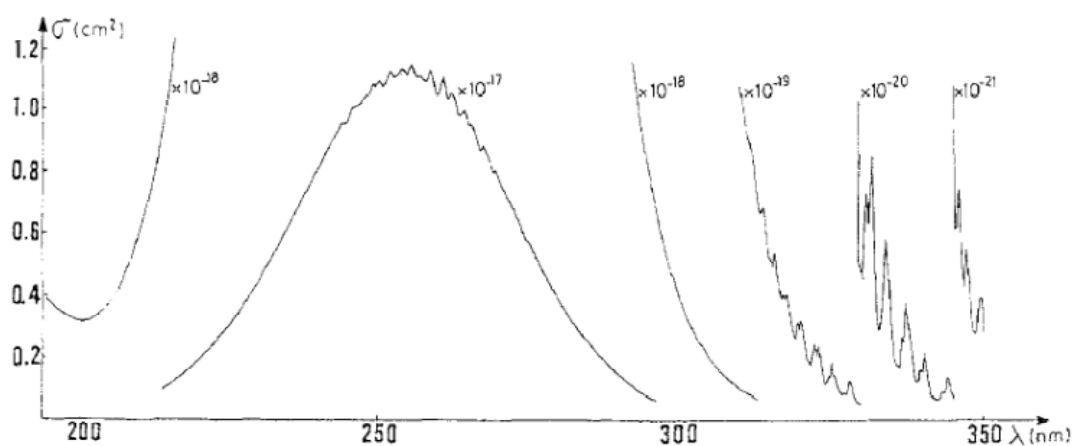
νόμου Beer - Lambert δύναται η μέτρηση της συγκέντρωσης ενός αερίου με τη μέθοδο της οπτικής απορρόφησης.

### Λάμπα Hg με τον κατάλληλο XUVανιχνευτή



Εικόνα 3.12. Λάμπα Hg

Στη παρούσα διπλωματική εργασία, η πρώτη μετρητική οπτική μέθοδος απορρόφησης έγινε με την λάμπα Hg (εικόνα 3.12). Χρησιμοποιήθηκε τέτοιου είδους λάμπα, διότι εκπέμπει στα 253.65nm (εικόνα 3.13) κοντά στην μέγιστη περιοχή απορρόφησης του όζον (253,8nm). Η τροφοδοσία της λάμπας έγινε από εξωτερική πηγή τάσης 12V.



[25] Εικόνα 3.13. Απορρόφηση όζον ανά μήκος κύματος για 295K και 1atm



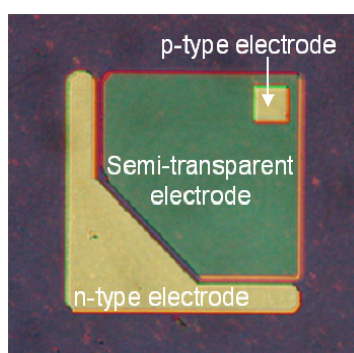
Εικόνα 3.14. Ανιχνευτής XUV

Χρησιμοποιήθηκε ο κατάλληλος XUV ανιχνευτής υπεριώδης ακτινοβολίας (εικόνα 3.14) ώστε να λαμβάνει το σήμα της λάμπας Hg, ο οποίος είναι "τυφλός" σε μήκη κύματος του ορατού φάσματος και είναι εύκολη η χρήση του σε εργαστηριακό περιβάλλον χωρίς ιδιαίτερη οπτική θωράκιση. Μπροστά από τον ανιχνευτή τοποθετήθηκε ένα ρυθμιζόμενος διακόπτης συνεχούς ρεύματος με συχνότητα αναφοράς στα 34Hz και οδηγήθηκε στην είσοδο (input) του lock-in amplifier, όπου του έδινε την αναφορά (reference) στα 34Hz. Ο ρυθμιζόμενος διακόπτης συνεχούς ρεύματος χρησιμοποιήθηκε για να μετατρέπει το σήμα της λάμπας υδραργύρου από συνεχές σε εναλλασσόμενο και ο lock-in amplifier το ενίσχυε, έτσι ώστε να λαμβάνεται και να αποθηκεύεται από τον Η/Υ μέσω του κατάλληλου λογισμικού.

#### **Μονάδα οδήγησης της διόδου εκπομπής (UV Led driver) - Μονάδα ανίχνευσης και λήψης δεδομένων ( UV ανιχνευτής)**

Για τη δεύτερη οπτική μέθοδος απορρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν διόδοι εκπομπής φωτός στο υπεριώδες. Γενικά οι διόδοι εκπομπής φωτός αποτελούνται από μια p – n σύνδεση (junction), δηλαδή ένας p – ημιαγωγός και ένας n - ημιαγωγός να έρχονται σε επαφή μεταξύ τους. Η βασική λειτουργία τους είναι ότι ένα ηλεκτρόνιο από τη ζώνη αγωγιμότητας ενώνεται με μια οπή στη ζώνη σθένους, τότε η ενέργεια ( $E = hf$ ) που χάνει το ηλεκτρόνιο μετατρέπεται σε εκπομπή φωτονίου. Ανάλογα με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού παράγεται διαφορετική ενέργεια εκπεμπόμενου φωτονίου, σύμφωνα με τη σχέση  $\Delta E = E_{\text{initial}} - E_{\text{final}}$ . Γι' αυτό χρησιμοποιείται p – n σύνδεση ορθά πολωμένη ώστε η ενεργειακή διαφορά να μικρύνει και να διευκολυνθεί η διάχυση ηλεκτρονίων προς τις οπές με αποτέλεσμα φωτόνιο μεγαλύτερης ενέργειας.

Οι διόδοι εκπομπής φωτός που εκπέμπουν στο UVC ανακαλυφθήκαν την τελευταία δεκαετία και χρησιμοποιούν νιτρίδιο του γαλλίου αλουμινίου (AlGaIn) ως βάση. Οι επιστήμονες δημιούργησαν τις διόδους εκπομπής φωτός στο υπεριώδες (UV LED) (εικόνα 3.15) τοποθετώντας ένα στρώμα (aluminum nitride) χωρίς "νόθευση" (undoped) ανάμεσα σε n και p στρώματα. Όταν ρεύμα διέρχεται της κατασκευής αυτή εκπέμπει υπεριώδες φως. Αρχικά ήταν δύσκολη η "νόθευση" (doping) του νιτρίδιου αλουμινίου (aluminum nitride) λόγω του ενεργειακού χάσματος 6eV. Αυτό το πρόβλημα λύθηκε παράγοντας υψηλότερης ποιότητας νιτρίδιου αλουμινίου με αποτέλεσμα τα n και p στρώματα να έχουν ικανοποιητική αγωγιμότητα, ώστε αρκετά ηλεκτρόνια και οπές να ανασυνδέονται και να παράγουν φωτόνια<sup>[26]</sup>.



Εικόνα 3.15. Απεικόνιση της UV LED[26]

Η τεχνολογία χρήσης των διόδων εκπομπής φωτός στο υπεριώδες (UV LED) θεωρείται κορυφαία καθώς χρησιμοποιούνται λίγα χρόνια και ανοίγουν νέα μονοπάτια χρήσης ιδιαίτερα στην φασματοσκοπία και στην οπτική απορρόφηση. Μάλιστα το 2014 απονεμήθηκε το Νομπέλ φυσικής στον Shuji Nakamura για τα Blue LED που αποδεικνύει ότι η οπτική μέθοδος απορρόφησης πλέον μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλα υλικά τα οποία έχουν διαφορετικά μήκη κύματος απορρόφησης εκτός του ορατού φάσματος.

Οι διόδοι εκπομπής φωτός που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα παραγγέλθηκαν από ευρωπαϊκό αντιπρόσωπο της SETI την εταιρία Roithner LaserTechnik GmbH των οποίων τα τεχνικά χαρακτηριστικά φαίνονται στις εικόνες 3.16 και 3.17. Το μήκος κύματος τους ήταν στα 255nm (εικόνα 3.17) όσο πιο κοντά στο μήκος κύματος οπτικής απορρόφησης του όζοντος και με γωνία θέασης (viewing angle) 120° και επίπεδο παράθυρο (flat window), ώστε να έχουν και μια πιο ευρεία χρήση. Τα παρακάτω υποσυστήματα σχεδιάστηκαν, κατασκευάστηκαν και

δοκιμάστηκαν στο Εργαστήριο Δομής της Ύλης και Φυσικής Λείζερ του Πολυτεχνείου Κρήτης για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

## UVTOP255

### Absolute Maximum Ratings

$T_A = 25^\circ\text{C}$

Parameter	Unit	Maximum Rated Value (TO-39)
Power Dissipation, DC	mW	150
Forward Current, DC	mA	30
Pulsed Forward Current (1% duty factor, 1KHz frequency)	mA	200
Reverse Voltage	V	-6
Operating Temperature Range	$^\circ\text{C}$	-30...+55
Storage Temperature	$^\circ\text{C}$	-30...+100

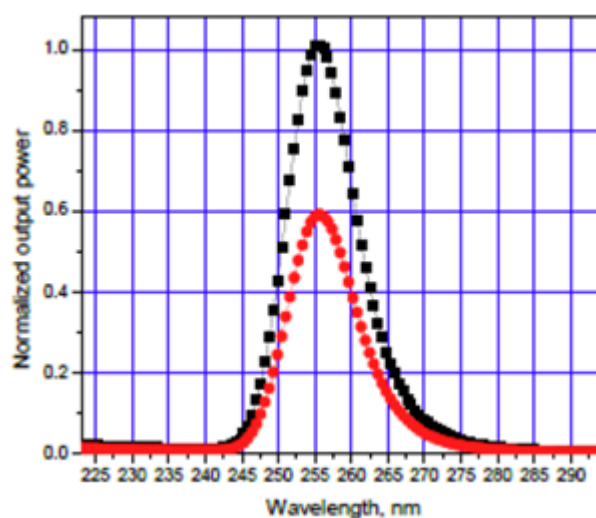
### Electro-Optical Characteristics

$T_A = 25^\circ\text{C}$

$I_F = 20\text{mA}$

Peak Wavelength $\lambda_p$ (nm)	Package	Window	Part Number	Optical Power $P_{out}$ ( $\mu\text{W}$ )		Forward Voltage $V_f$ (V)		Viewing Angle $2\theta_{1/2}$ ( $^\circ$ )	FWHM (nm)	
Typical				Min	Typ	Typ	Max		Typ	Max
Min: 255nm Typ: 260nm Max: 265nm	TO-18	FW	UVTOP255TO18FW	150	300	6.5	8.0	120	12	15
		BL	UVTOP255TO18BL	150	300	6.5	8.0	10	12	15
	TO-39	FW	UVTOP255TO39FW	180	300	6.5	8.0	120	12	15
		HS	UVTOP255TO39HS	120	200	6.5	8.0	7	12	15
		BL	UVTOP255TO39BL	180	300	6.5	8.0	7	12	15
		TFW	UVTOP255TO39TFW	80	125	6.5	8.0	120	12	15
		TFWR	UVTOP255TO39TFWR	120	200	6.5	8.0	120	12	15

Εικόνα 3.16. Τεχνικά χαρακτηριστικά υπ- led[27]



Εικόνα 3.17. Τεχνικά χαρακτηριστικά υπ- led[27]

Η δίοδος εκπομπής φωτός (driver) τοποθετήθηκε σε ίδιο-κατασκευή (εικόνα 3.18), μαζί με έναν υπεριώδη λωμένο υπεροξείδιο του πυριτίου επίπεδο - κυρτό σφαιρικό φακό (uv fused silica plano-convex spherical lense) προσαρμοσμένο επάνω στη δίοδο εκπομπής για καλύτερη εστίαση. Ο συγκεκριμένος φακός είχε εστιακή απόσταση μερικά χιλιοστά.



Εικόνα 3.18. Ίδιο- κατασκευή για την  
τοποθέτηση του UV-led driver

Παρακάτω αναφέρονται τα χαρακτηριστικά της μονάδας εκπομπής (UV LED driver):<sup>[20]</sup>

- Δυνατότητα οδήγησης μίας δίοδου εκπομπής φωτός τάσεως 5-36V.
- Δύναται να λειτουργήσει με τρεις διαφορετικούς τρόπους: συνεχή εκπομπή, παλμική εκπομπή και με παλμική λειτουργία εξομοίωσης μηχανικού οπτικού ρυθμιζόμενου διακόπτη συνεχούς ρεύματος (chopper) και σύνδεσης εξωτερικού lock-in amplifier.
- Προστασία μέγιστου ρεύματος και από υπέρταση εξόδου.
- Προστασία από στατικό ηλεκτρισμό και από υπερφόρτωση.
- Αυτόματη διακοπή και ενημέρωση σφάλματος.
- Παρακολούθηση θερμοκρασίας και αυτόματη λειτουργία στα προγραμματισμένα όρια.

Ο ανιχνευτής υπεριώδης ακτινοβολίας (UV-TIAMO μονάδα λήψης) προσαρμόστηκε σε μια αλουμινένια θήκη για καλύτερη μόνωση και προστασία όπως φαίνεται στην



εικόνα 3.19. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν καλώδια τροφοδοσίας αρκετών μέτρων για μελλοντικές χρήσεις τους σε μεγαλύτερες αποστάσεις.



Εικόνα 3.19. Καλώδια και UV-TIAMO

Τα χαρακτηριστικά του οποίου είναι:<sup>[28]</sup>

- Δυνατότητα οδήγησης μιας διόδου εκπομπής φωτός ή φωτοτρανζίστορ με προ ενισχυτή
- Προστασία από στατικό ηλεκτρισμό της εξόδου
- Προστασία του οπτικού δέκτη από υπέρταση.

Η δίοδος εκπομπής φωτός και ο ανιχνευτής υπεριώδης ακτινοβολίας ευθυγραμμίστηκαν και χρησιμοποιήθηκε ακόμα ένας φακός μεγαλύτερης εστιακής απόστασης μετά την διέλευση της ακτινοβολίας μέσω του πειραματικού θαλάμου, για τη περαιτέρω ενίσχυση του σήματος. Η δίοδος εκπομπής φωτός καθώς και ο ανιχνευτής υπεριώδης ακτινοβολίας συνδέθηκαν με τη μονάδα ελέγχου τόσο για την τροφοδοσία αλλά και για τη καταγραφή των πειραματικών τιμών.

#### **Υπεριώδης μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας**

Η δίοδος εκπομπής φωτός και ο ανιχνευτής υπεριώδης ακτινοβολίας οδηγούνται για τροφοδοσία σε μια ηλεκτρονική ιδιοκατασκευή (εικόνα 3.20). Τέθηκε σε παλμική εκπομπή ώστε να εξοικονομηθεί χρόνος από το όριο ζωής των διόδων



εκπομπής φωτός. Η συχνότητα αναφοράς της ορίστηκε όπως και του lock-in amplifier στα 34Hz.

Η UV μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:<sup>[28]</sup>

- Δυνατότητα σύνδεσης με μια μονάδα εκπομπής (led driver) και μέχρι δυο μονάδων λήψης (η μια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αναφορά του συστήματος).
- Έξοδος BNC για σύνδεση με lock in amplifier.
- Δυνατότητα αυτόματης μέτρησης συγκέντρωσης όζοντος, απεικόνισης μετρήσεων και πλοήγησης στο μενού της οθόνης υγρών κρυστάλλων (LCD) με ενσωματωμένο πληκτρολόγιο.
- Δυνατότητα σύνδεσης με Η/Υ μέσω USB 2.0 για την καταγραφή των δεδομένων.

Για τη υλοποίηση και λειτουργία της κεντρικής μονάδας χρησιμοποιείται ένας μικροελεγκτής MSP430f5438A της εταιρείας Texas Instruments.



Εικόνα 3.20α. Μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας



Εικόνα 3.20β. Μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας  
υπό κατασκευή

### Θερμοζεύγος type K

Στο πείραμα χρειάστηκε να μετράται η θερμοκρασία στους πειραματικούς θαλάμους για αυτό χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοζεύγος τύπου K. Παρακάτω αναλύονται οι αρχές λειτουργίας του.

Οι θερμικοί αισθητήρες χρησιμοποιούνται για μετρήσεις ποσοτήτων που σχετίζονται με τη θερμότητα όπως η μέτρηση θερμοκρασίας, η πυκνότητα ροής θερμότητας και η ειδική θερμότητα.

Η ποσότητα της θερμότητας  $Q$  (σε μονάδες μέτρησης Joule) είναι ανάλογη με την απόλυτη θερμοκρασία  $T$  (σε Kelvin) βάσει την εξίσωση της θερμιδομετρίας:

$$Q = mc\Delta T$$

όπου  $mc$  είναι η θερμοχωρητικότητα,  $m$  είναι η μάζα και  $c$  η θερμοχωρητικότητα ανά μονάδα μάζας ή ειδική θερμότητα (σε J/K/Kg). Η ειδική θερμοχωρητικότητα είναι η ικανότητα ενός σώματος να αποθηκεύει θερμική ενέργεια.

Η διαφορά στην θερμοκρασία δυο σωμάτων που έρχονται σε επαφή έχει ως αποτέλεσμα τη ροή της θερμότητας από το θερμότερο στο ψυχρότερο, βάσει τον 2<sup>ο</sup> νόμο θερμοδυναμικής. Ο ρυθμός με τον οποίο ρέει η θερμότητα σε μια περιοχή δίνεται από την διαφορική κλίση (gradient) της θερμοκρασίας και από την θερμική αγωγιμότητα της περιοχής:

$$Q = \frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx}$$

$$\text{ή γενικότερα } -\kappa A \nabla T [1]$$

όπου  $A$  το εμβαδόν διατομής της περιοχής διαμέσου της οποίας ρέει η θερμότητα.

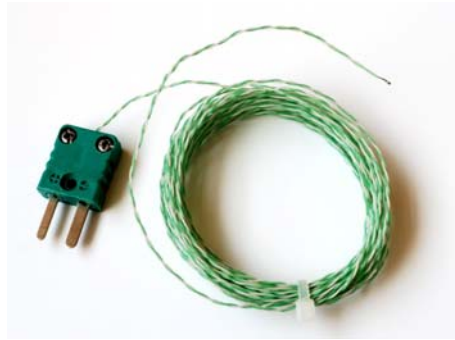
Κάθε υλικό δεν επιτρέπει τη διέλευση της θερμότητας στον ίδιο βαθμό. Αυτό ορίζεται από τη θερμική αντίσταση κάθε σώματος  $R_T$ , η οποία εξαρτάται από τη θερμική αγωγιμότητα του υλικού και τη γεωμετρία του:

$$R_T = \frac{L}{\kappa A} [1]$$

όπου  $L$  το μήκος του σώματος.

### **Θερμοζεύγη (thermocouples)**

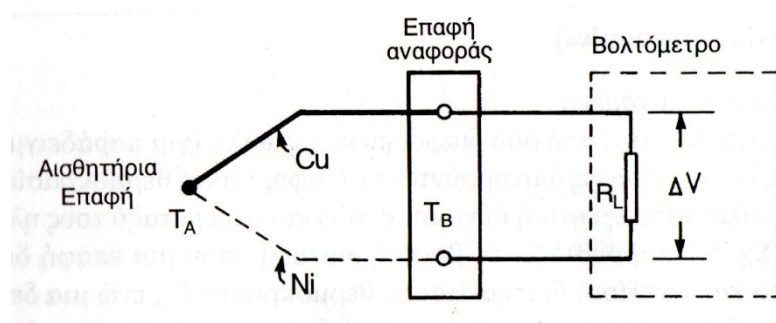
Παρακάτω θα περιγραφεί η λειτουργία των θερμοζεύγων (thermocouples) (εικόνα 3.21) και θα αναφερθούν απλά μερικά είδη τους. Η περαιτέρω περιγραφή κάθε είδους ξεφεύγει από την παρούσα διπλωματική καθώς δεν χρησιμοποιήθηκαν όλα τα είδη στο πείραμά μας.



Εικόνα 3.21. Θερμοζεύγος<sup>[29]</sup>

Όταν σε ένα κύκλωμα αποτελούμενο από δυο διαφορετικά μέταλλα των οποίων οι επαφές τους διατηρούνται σε επαφή, δημιουργείται μια ηλεκτρομαγνητική δύναμη ανάμεσά τους (e.m.f) και μεταξύ τους ρέει ηλεκτρικό ρεύμα. Η σχέση που το διέπει είναι  $\nabla V = E_{emf} = -S\nabla T$ .(1) (με S τη μεταβλητή Seebeck)<sup>[30]</sup>

Στην παρακάτω εικόνα (3.22) φαίνεται το βασικό κύκλωμα ενός θερμοζεύγους όπου η μια επαφή είναι σε θερμοκρασία  $T_A$ , ενώ μια δευτερεύουσα επαφή (αναφοράς) διατηρείται σε  $T_B$ .



Εικόνα 3.22. Βασικό κύκλωμα ενός θερμοζεύγους<sup>[1]</sup>

Ένα θερμοηλεκτρικό δυναμικό  $\Delta V$  παράγεται ανάμεσα στις επαφές το οποίο συνήθως έχει μεγάλη αντίσταση φορτίου,  $R_L$ . Το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο που συμβαίνει, ονομάζεται φαινόμενο Seebeck. Η τάση  $\Delta V$  συνδέεται με το συντελεστή Seebeck  $P_A$ , με την παρακάτω σχέση :

$$P_A = \frac{\Delta V}{\Delta T} (2)$$

Αφού το θερμοζεύγος υπολογίζει την τάση από τη σχέση :  $V = F(T_h) - F(T_c)$  (3), με  $T_h = T_B$  και  $T_c = T_A$ , μας δίνει την θερμοκρασία βάση της (1) και (3), η οποία έχει προκύψει από την  $F(T) = \int_0^T S A(T') - S B(T') dT'$  <sup>[30]</sup>

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω υπάρχουν πολλά είδη thermocouples και thermistors που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας τα οποία χρησιμοποιούν διαφορετικές αρχές λειτουργίας ή ακόμα και διαφορετική συνδεσμολογία καλωδίων. Στο πείραμά μας χρησιμοποιήθηκε ένα θερμοζεύγος τύπου K (εικόνα 3.23). Το τύπου K θερμοζεύγος αποτελείται από 90% Ni και 10% χρώμιο. Έχει ευαισθησία περίπου  $41 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ . Το εύρος των θερμοκρασιών λειτουργίας του είναι από  $-200^\circ\text{C}$  μέχρι  $1350^\circ\text{C}$ . Το νικέλιο, είναι ένα από τα δυο στοιχεία που χρησιμοποιούνται, και είναι μαγνητικό υλικό. Γενικά παρουσιάζει μια απόκλιση τιμών κοντά στο σημείο Curie ( $350^\circ\text{C}$ ), όπου βέβαια στο πείραμα δεν φτάσαμε ποτέ, καθώς οι τιμές θερμοκρασίας ήταν περιβάλλοντος (δωματίου).



Εικόνα 3.23. Θερμοζεύγος type K που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο

Το θερμοζεύγος type K συνδέθηκε με το τροφοδοτικό του και μετρούσε απευθείας τη θερμοκρασία στον πειραματικό θάλαμο Plexiglas. Καθώς το πείραμα έγινε σε θερμοκρασία δωματίου και μάλιστα μονωμένου χώρου, δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στη θερμοκρασία.

### **Υγρόμετρο (humidity sensor)**

Στον ατμοσφαιρικό αέρα εκτός των αερίων υπάρχουν και υδρατμοί που προέρχονται από εξάτμιση υγρών επιφανειών. Μια από τις συσκευές που μετρά τους υδρατμούς δηλαδή την αποκαλούμενη υγρασία, είναι το υγρόμετρο.

Ένας όρος που χρησιμοποιείται συχνά για την μέτρηση της υγρασίας είναι η σχετική υγρασία (relative humidity). Σχετική υγρασία είναι ο λόγος της ποσότητας ή του βάρους των υδρατμών, που περιέχει ο αέρας, προς την ποσότητα ή το βάρος των

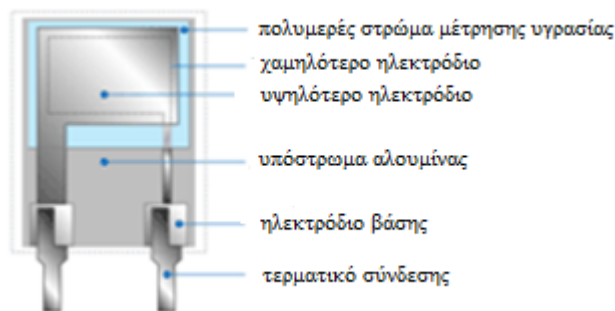
υδρατμών που μπορεί να συμπεριλάβει μέχρι να κορεσθεί.( Ratio of mass (vapor) to mass (saturated vapor) OR ratio of actual vapor pressure to saturation vapor pressure.)

Οι αισθητήρες υγρασίας χωρίζονται σε δυο κατηγορίες όπου η κάθε κατηγορία παράγεται και λειτουργεί διαφορετικά. Χωρίζονται στην κατηγορία που μετρά την απόλυτη υγρασία ( $\text{g/m}^3$ ) και στην κατηγορία που μετρά την σχετική υγρασία, ο αισθητήρας που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα ανήκει στην δεύτερη κατηγορία και είναι της εταιρίας Pico Technology.

Δυο αρχές λειτουργίας των ηλεκτρικών αισθητήρων υγρασίας είναι η κατηγορία όπου στηρίζεται στο φαινόμενο χωρητικής ισχύς (capacitive effect) και η άλλη που στηρίζεται στο φαινόμενο αντίστασης (resistive effect).

Αισθητήρες υγρασίας<sup>[31]</sup> που βασίζονται στην αρχή capacitive effect, αποτελούνται από ένα υγροσκοπικό διηλεκτρικό υλικό ανάμεσα σε ένα ζεύγος ηλεκτροδίων που σχηματίζουν ένα μικρό πυκνωτή. Οι περισσότεροι αισθητήρες χρησιμοποιούν ένα πλαστικό ή πολυμερές ως διηλεκτρικό υλικό (εικόνα 3.24), με τυπική διηλεκτρική σταθερά να κυμαίνεται από 2 έως 15. Σε απουσία υγρασίας η διηλεκτρική σταθερά του υγροσκοπικού διηλεκτρικού υλικού και η γεωμετρία του αισθητήρα καθορίζουν την τιμή της χωρητικότητας του πυκνωτή. Σε κανονική θερμοκρασία δωματίου η διηλεκτρική σταθερά του υδρατμού έχει μία τιμή περίπου 80, μια τιμή πολύ μεγαλύτερη από τη σταθερά του αισθητήρα του διηλεκτρικού υλικού. Ως εκ τούτου, η απορρόφηση των υδρατμών έχει ως αποτελέσματα την αύξηση της χωρητικής αντίστασης.

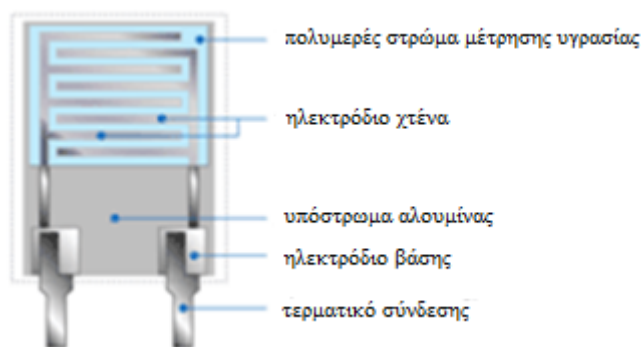
Σε συνθήκες ισορροπίας, η ποσότητα της υπάρχουσας υγρασίας σε ένα υγροσκοπικό υλικό εξαρτάται τόσο από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος όσο και από την πίεση υδρατμών του περιβάλλοντος. Αυτό ισχύει και για το υγροσκοπικό διηλεκτρικό υλικό που χρησιμοποιείται στον αισθητήρα.



Εικόνα 3.24. Βασική δομή humidity sensor με capacitive effect<sup>[31]</sup>

Στο υπόστρωμα αλουμίνιας το χαμηλότερο ηλεκτρόδιο δημιουργείται από χρυσό ή κάποιο άλλο υλικό. Ένα πολυμερές στρώμα όπως το PVA τοποθετείτε στο ηλεκτρόδιο. Αυτό το στρώμα μετρά την υγρασία. Το υψηλότερο ηλεκτρόδιο επιτρέπει να διέρχονται από αυτό υδρατμοί και να πηγαίνουν στο στρώμα που μετρά την υγρασία (sensing layer). Οι υδρατμοί εισέρχονται ή εξέρχονται από την υγρασκοπική στρώση ανίχνευσης έως ότου η περιεκτικότητα του ατμού είναι σε ισορροπία με τον αέρα του περιβάλλοντος

Οι αισθητήρες τύπου resistive effect (εικόνα 3.25) μετρούν την αλλαγή της αντίστασης για να βρουν την αλλαγή της υγρασίας.



Εικόνα 3.25. Βασική δομή humidity sensor με resistive effect<sup>[31]</sup>

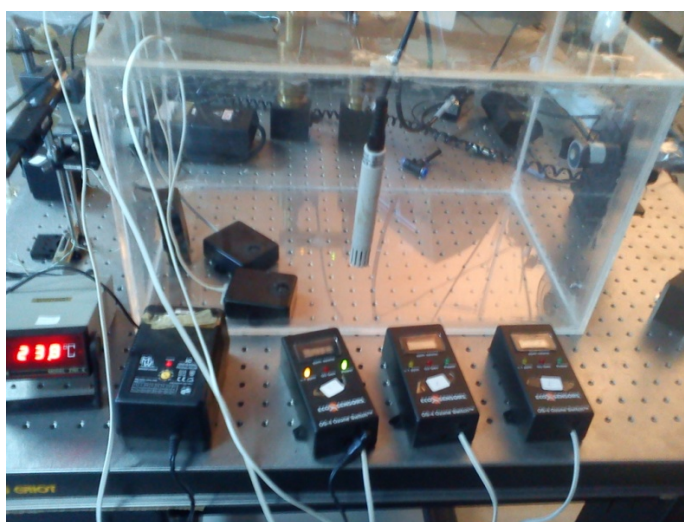
Αποτελούνται από παχύ στρώμα αγωγού από πολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός, το οξείδιο του ρουθηνίου τυπώνεται και πυρώνεται σε σχήμα χτένας για να σχηματιστεί ένα ηλεκτρόδιο. Στη συνέχεια μια πολυμερής μεμβράνη εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο, η μεμβράνη ενεργεί ως ένα φιλμ υγρασίας (humidity sensing film) ανίχνευσης λόγω της ύπαρξης ιόντων. Μεταβολή στην εμπεδηση συμβαίνει λόγω της αλλαγής του αριθμού των ιόντων.

Χρησιμοποιήθηκε ένα υγρόμετρο της Pico Technology (εικόνα 3.26) με το αντίστοιχο λογισμικό της εταιρείας. Μετράει την σχετική υγρασία και στηρίζεται στο φαινόμενο χωρητικής ισχύς.



Εικόνα 3.26. Pico humidity sensor εργαστηρίου

Ήταν τοποθετημένο στον πειραματικό θάλαμο Plexiglas για να μετράει τις μεταβολές υγρασίας αλλά και την ήδη υπάρχουσα (εικόνα 3.27). Χρησιμοποιώντας τις γραφικές παραστάσεις της γεννήτριας παραγωγής όζοντος (εικόνα 3.4) για τιμές υγρασίας και συγκρίνοντάς τις με τις πειραματικές, κρίθηκε η ορθότητα των μετρήσεων καθώς διαπιστώθηκε ότι η θεωρητική παροχή όζοντος της γεννήτριας συνέπιπτε με την συγκέντρωση που μετράνε τα μετρητικά όργανα.

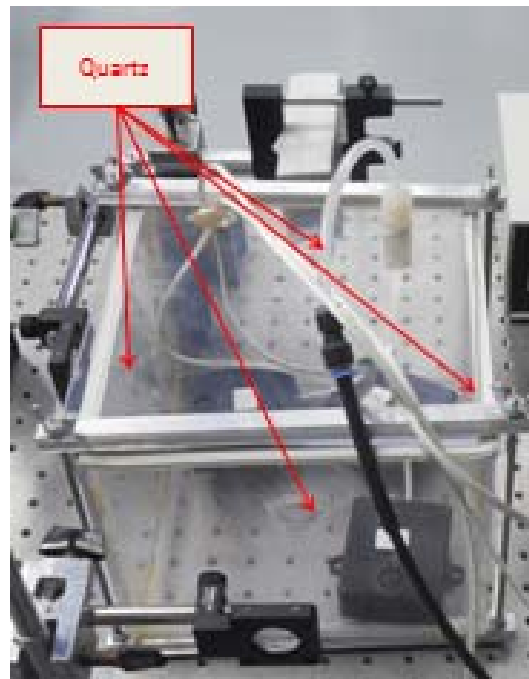


Εικόνα 3.27. Αρχική μορφή πειράματος σε μεγάλο πειραματικό θάλαμο Plexiglas

### **Παράθυρα πειραματικών θαλάμων από κρύσταλλο χαλαζία (quartz glass)<sup>[32]</sup>**

Ο κρύσταλλος από χαλαζία έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της μετάδοσης της υπεριώδους ακτινοβολίας. Έχει χαμηλό θερμικό συντελεστή ( $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ) και έχει υψηλή μηχανική και χημική αντοχή. Ο δείκτης διάθλασης του είναι  $n = 1.458$ . Αποτελείται από άμορφο οξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) το οποίο π.χ. μπορεί να

παραχθεί με σύντηξη του κρυστάλλου χαλαζία. Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα "παράθυρα" χαλαζία οι οποίοι εφαρμόστηκαν επάνω σε ένα πειραματικό θάλαμο Plexiglas για να γίνεται η ταυτόχρονη μέτρηση συγκέντρωσης αερίου από τα τρία μετρητικά συστήματα. Στον πειραματικό θάλαμο Plexiglas έγιναν τέσσερις κυκλικές τρύπες όπου εκεί εφαρμόστηκαν οι κρύσταλλοι χαλαζία, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.28. Οι κρύσταλλοι χαλαζία χρειάστηκαν καθώς το Plexiglas απορροφά το υπεριώδες μήκος κύματος των δυο οπτικών.



Εικόνα 3.28. Παράθυρα quartz

#### **Διάγραμμα της διάταξης μετρητικών οργάνων για τις προτεινόμενες μεθόδους.**

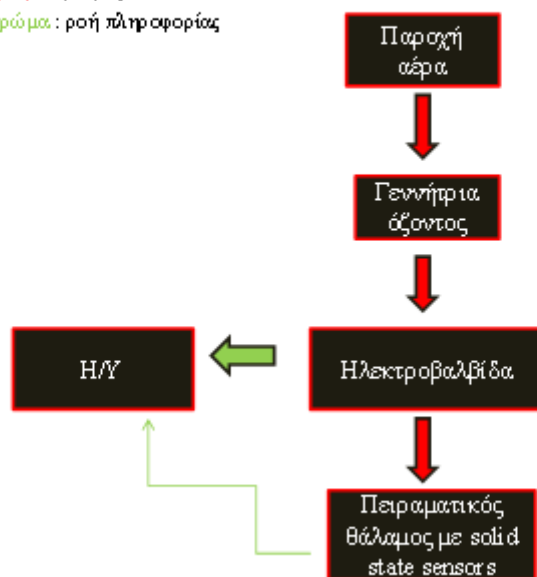
Στα παρακάτω διαγράμματα ροής φαίνονται η κάθε μια πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε ξεχωριστά και δίνεται και μια σύντομη περιγραφή της.



### Πειραματικοί διάταξη με τη χρήση αισθητήρων στερεάς κατάστασης

Κόκκινο χρώμα : ροή όζον

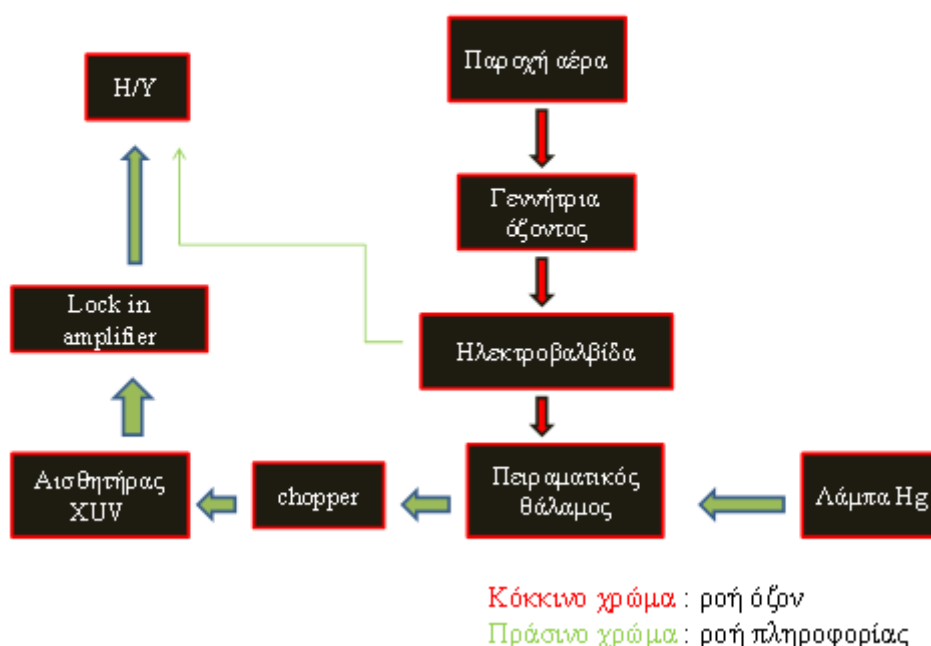
Πράσινο χρώμα : ροή πληροφορίας



Διάγραμμα ροής 3.1. Πειραματική διάταξη με αισθητήρες στερεάς κατάστασης

Η αντλία αέρος παρείχε το κατάλληλο οξυγόνο στην γεννήτρια παραγωγής όζοντος και αυτή μέσω στέμματος εκκένωσης παρήγαγε το όζον. Το όζον με τις κατάλληλες σωληνώσεις οδηγούταν στην ηλεκτρική βαλβίδα. Η ηλεκτρική βαλβίδα ήταν συνδεδεμένη με τον H/Y και ελεγχόταν μέσω λογισμικού η ροή του όζοντος στον πειραματικό θάλαμο. Μέσα στον πειραματικό θάλαμο υπήρχαν οι τρεις αισθητήρες στερεάς κατάστασης οι οποίοι συνδέονταν με τον αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα, δια μέσω αυτού γινόταν η μετατροπή του σήματος (τάση) των ανιχνευτών σε συγκέντρωση όζοντος.

### Πειραματική διάταξη με τη χρήση λάμπας υδραργύρου



Διάγραμμα ροής 3.2. Πειραματική διάταξη με τη χρήση λάμπας υδραργύρου

Όπως παρατηρούμε τα υποσυστήματα αντλία αέρος, γεννήτρια παραγωγής όζοντος και η ηλεκτρική βαλβίδα παραμένουν σταθερά και χρησιμοποιούνται για την ίδια λειτουργία που είχαν και στη διάταξη με τους αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου. Στον πειραματικό θάλαμο δεν υπάρχουν οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου καθώς η μέθοδος μέτρησης συγκέντρωσης όζοντος βασίζεται στην οπτική απορρόφηση με χρήση λάμπας υδραργύρου (Hg). Η λάμπα Hg τοποθετήθηκε εκτός του πειραματικού θαλάμου και μπροστά από τον κρύσταλλο χαλαζία. Το σήμα της εστιάστηκε από συγκεντρωτικούς φακούς, πριν και μετά τη διέλευση του πειραματικού θαλάμου. Κατόπιν η δέσμη πρόσπεσε στο ρυθμιζόμενο διακόπτη συνεχούς ρεύματος και έπειτα στον ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας. Ο ρυθμιζόμενος διακόπτης συνεχούς ρεύματος τέθηκε σε συχνότητα αναφοράς 34Hz και μετέτρεπε το συνεχές σήμα σε εναλλασσόμενο. Επίσης είχε ευθυγραμμιστεί και ο κατάλληλος αισθητήρας ανίχνευσης ώστε να λαμβάνει το σήμα της λάμπας υδραργύρου. Από τον lock-in amplifier το ενισχυμένο σήμα της λάμπας οδηγείται στον αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα και οι τιμές του καταγράφονται, επεξεργάζονται και αποθηκεύονται με την χρήση λογισμικού που αναπτύχθηκε ειδικά για την παρούσα εφαρμογή σε Visual Basic.

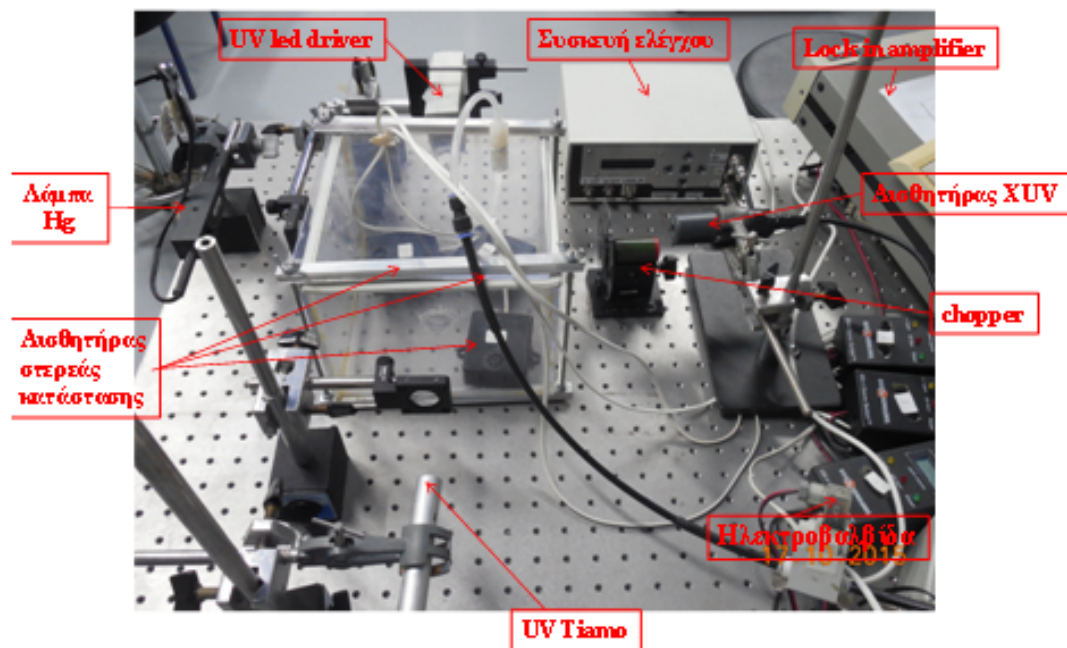
### Πειραματική διάταξη με τη χρήση UV LED



Διάγραμμα ροής 3.3. Πειραματική διάταξη με τη χρήση των UV LED

Όπως παρατηρείται και σε αυτή την πειραματική διάταξη τα εργαστηριακά όργανα αντλία αέρος, γεννήτρια παραγωγής όζοντος και η ηλεκτρική βαλβίδα παραμένουν σταθερά και χρησιμοποιούνται για την ίδια λειτουργία που είχαν στις δυο προηγούμενες πειραματικές διατάξεις. Η δίοδος εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV LED driver) τοποθετήθηκε εκτός πειραματικού θαλάμου και μπροστά από τον κρύσταλλο χαλαζία. Η υπεριώδη ακτινοβολία αφού διέρχεται από τον πειραματικό θάλαμο οδηγείται με ένα εστιακό φακό στον ανιχνευτή. Η πηγή υπεριώδους ακτινοβολίας καθώς και ο ανιχνευτής συνδέονται με την μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας. Η αναφορά (reference) στην μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας έχει τεθεί στα 34Hz όπως και στην λάμπα Hg. Η μονάδα ελέγχου και επεξεργασίας συνδέθηκε με USB καλώδιο με ένα φορητό υπολογιστή ώστε να λαμβάνονται οι τιμές συγκέντρωσης και τάσης.

Στην εικόνα 3.29 φαίνεται η τελική μορφή της πειραματικής διάταξης όπου είχε και τα τρία είδη αισθητήρων (uv led, λάμπα Hg, αισθητήρες στερεάς κατάστασης). Βάση αυτής της διάταξης έγιναν οι συγκρίσεις των τριών προαναφερθέντων πειραματικών διατάξεων.



Εικόνα 3.29. Τελική πειραματική διάταξη

### Πειραματική διάταξη εφαρμογής όζον σε βοτράνη

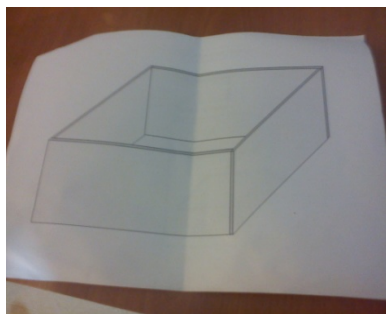
Μετά τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μέτρησης που αφορούν τις τρεις μεθόδους με τους διαφορετικούς ανιχνευτές και της βαθμονόμησης τους μέσω των μετρητικών υποσυστημάτων, ξεκίνησε το πείραμα εφαρμογής όζοντος απευθείας στον μύκητα βοτράνη για να φανούν τα αποτελέσματα της μείωσης του μικροβιακού φορτίου που προκαλεί το όζον στην ανάπτυξη του μύκητα.

Για το συγκεκριμένο πείραμα χρειάστηκε η εξής πειραματική διάταξη που αποτελείται από: τέσσερις πειραματικούς θαλάμους Plexiglas (ίδιων διαστάσεων), γυάλινα τρυβλία Petri, μια γεννήτρια παραγωγής όζοντος (ozone generator), άγαρ από πατάτα για την ανάπτυξη του μύκητα, σωληνώσεις φθοριούχου πολυβινυλιδένιου και αισθητήρες στερεάς κατάστασης αερίου (solid state gas sensors) και το κατάλληλο λογισμικό. Επιπλέον για να γίνει η μόλυνση αφέθηκε μια ντομάτα (παραγωγής Ακρωτηρίου Χανίων) να μουχλιάσει και από κει πάρθηκε ο μύκητας και έγινε η μόλυνση των τρυβλίων Petri, βάση συγκεκριμένου πρωτοκόλλου που περιγράφεται στην συνέχεια. Η μέθοδος αυτή είναι τυπική και εφαρμόζεται σε πειράματα ανάπτυξης μυκήτων σε ελεγχόμενο περιβάλλον με τη χρήση τρυβλίων Petri.

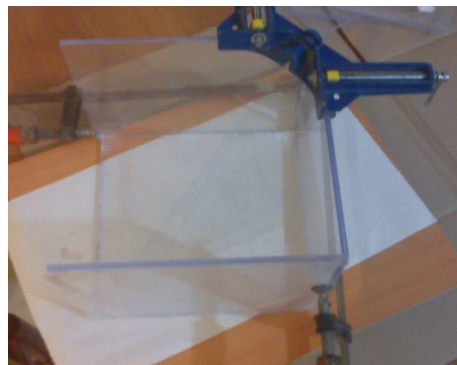
**Υλικά, εργαλεία και κατασκευές που κατασκευάστηκαν και χρησιμοποιήθηκαν για την πρακτική εφαρμογή όζοντος στον μύκητα.**

### **Κατασκευή πειραματικών θαλάμων Plexiglas**

Έγινε η παραγγελία και η κοπή των Plexiglas κομματιών και στο εργαστήριο έγινε η συναρμολόγηση (εικόνα 3.31) και η εγκατάσταση των πειραματικών θαλάμων. Χρησιμοποιήθηκε κόλλα διπλής ανάμιξης καθώς και κόλλα στιγμής. Επιπλέον για καλύτερη μόνωση τοποθετήθηκε στην κορυφή των πειραματικών θαλάμων λάστιχο μονώσεως (αεροστόπ) και περιμετρικά σε κάθε κόλληση διαφανής σιλικόνη (εικόνα 3.32).



Εικόνα 3.30. Αρχικό διάγραμμα



Εικόνα 3.31. Σφηκτήρες για συγκόλληση κομματιών κελιού



Εικόνα 3.32. Τελική μορφή, χωρίς ντίζες και με ντίζες για να κλείνουν οι πειραματικοί θάλαμοι

### Θρεπτική ουσία Potato agar

Η θρεπτική ουσία για τον μύκητα σε μορφή σκόνης ή σε μορφή ζελέ (εικόνα 3.3). Τοποθετήθηκε στο δοχείο (εικόνα 3.4) κατάλληλη ποσότητα νερού και άγαρ (διαφορετικές ανάλογα με το πόσο θρεπτική ουσία χρειαζόταν για κάθε μέτρηση) θερμάνθηκαν στους 120° C ώστε να δημιουργηθεί το μείγμα και αφού κρύωσε τοποθετήθηκε στο τρυβλίο Petri και έγινε η μόλυνση.



Εικόνα 3.3 Potato agar

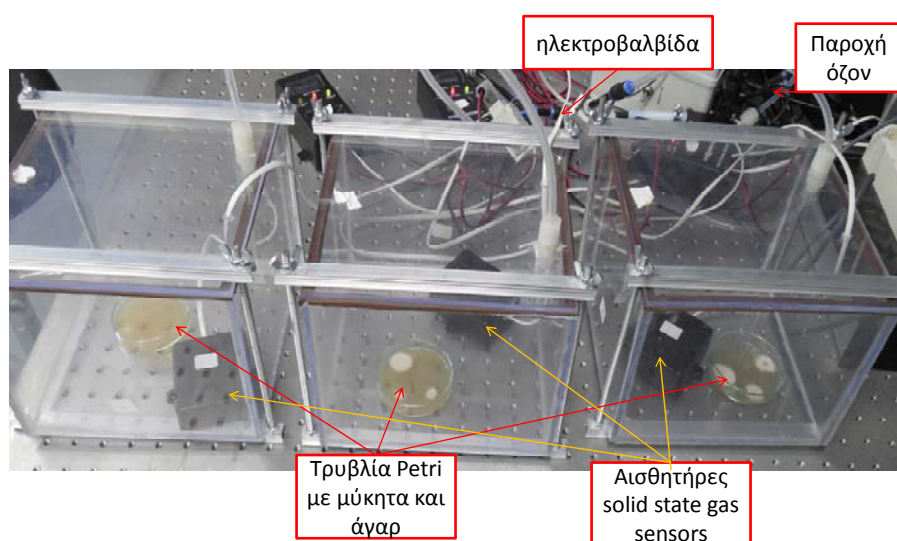


Εικόνα 3.34. Ηλεκτρικό μάτι και δοχείο υψηλής ζέσεως



### Τελική διάταξη πειράματος εφαρμογής όζοντος

Στους τρεις πειραματικούς θαλάμους τοποθετήθηκαν τα μολυσμένα με τον μύκητα, τρυβλία Petri. Μέσα σε κάθε πειραματικό θάλαμο τοποθετήθηκε ένας αισθητήρας στερεάς κατάστασης αερίου (εικόνα 3.35). Τα δοχεία κλείστηκαν αεροστεγώς και ξεκίνησε η παροχή όζοντος από τη γεννήτρια παραγωγής όζοντος. Η ώρα παροχής και συγκέντρωσης όζοντος στο κάθε πειραματικό θάλαμο ελεγχόταν από ηλεκτρική βαλβίδα και τον H/Y.



Εικόνα 3.35. Τελική διάταξη πειράματος εφαρμογής όζοντος

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4<sup>ο</sup> : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ**

### **Πειραματική διαδικασία μέτρησης συγκέντρωσης όζοντος με τρεις διαφορετικές μεθόδους**

Έχουν τοποθετηθεί, ευθυγραμμιστεί και συνδεθεί στις προαναφερθέντες θέσεις (κεφάλαιο 3 και εικόνα 3.29) τα διάφορα υποσυστήματα, πηγές ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (ή πηγές φωτός), οι αισθητήρες και τα μετρητικά όργανα. Θερμαίνεται η λάμπα Hg για 30 λεπτά για να (1) υπάρχουν λιγότερες διακυμάνσεις (fluctuations), (2) πραγματοποιείται καταγραφή πειραματικών τιμών με σταθερή θερμοκρασία ώστε να οριστεί με ακρίβεια η τάση αναφοράς των

ανιχνευτών που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση όζοντος εντός των πειραματικών θαλάμων ίση με 0 ppm. Ορίζεται ο χρόνος που θα παίρνονται μετρήσεις από το H/Y σε 4000-6000 sec. Ο χρόνος αυτός είναι αρκετός για να επέλθει κορεσμός όζοντος (saturation point) στον πειραματικό θάλαμο Plexiglas, που οφείλεται στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας των πειραματικών κελιών. Στη συνέχεια μέσω του λογισμικού ανοίγει η ηλεκτρική βαλβίδα και ξεκινά η εισροή όζοντος στους πειραματικούς θαλάμους.

Αρχικός στόχος είναι να παρατηρηθεί ότι και οι τρεις μέθοδοι ακολουθούν για την μέτρηση της συγκέντρωσης του όζοντος, την ίδια χρονική εξάρτηση, φυσική λειτουργία και καμπύλη κορεσμού. Σαν αναφορά για την ορθότητα των μετρήσεων σε συνάρτηση με τον χρόνο θεωρούμε τα δεδομένα από την μέθοδο φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης που γίνεται με χρήση λάμπας υδραργύρου και υπακούει στον νόμο του Beer Lambert. Επιπλέον τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα επιτρέψουν να περιγράψουμε τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα κάθε μεθόδου καθώς και τις δυνατότητες των αντίστοιχων μετρητικών υποσυστημάτων-ανιχνευτών.

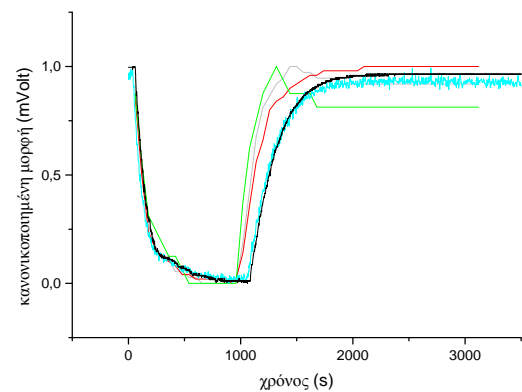
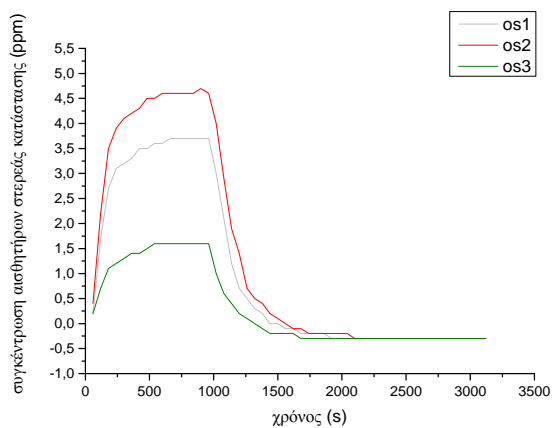
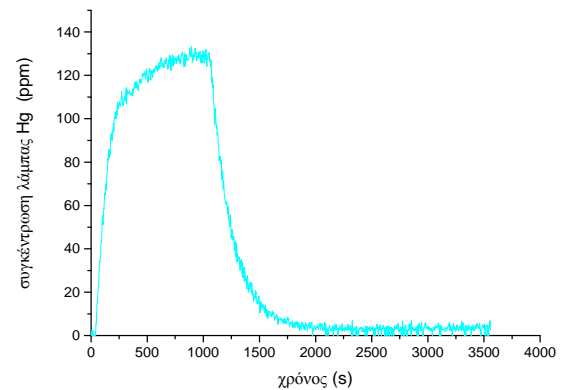
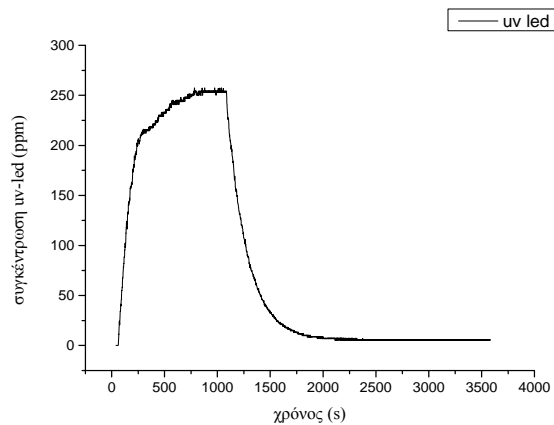
Στην συνέχεια γίνεται βαθμονόμηση (calibration) των αισθητήρων στερεάς κατάστασης, μέσω γραφικών συσχέτισης της συγκέντρωσης μεταξύ της μεθόδου (1) φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης με λάμπας Hg και (2) αισθητήρων στερεάς κατάστασης.

Πραγματοποιήθηκαν σειρές μετρήσεων σε διαδοχικές ημέρες ώστε να διαπιστωθεί η επαναληψιμότητα των πειραματικών αποτελεσμάτων και να ελαχιστοποιηθεί το σφάλμα μέτρησης και να εντοπιστούν πιθανές ατέλειες των πειραματικών διατάξεων. Στη συνέχεια θα παρατεθούν γραφικές παραστάσεις της συγκέντρωσης του όζοντος σε συνάρτηση με τον χρόνο για τις τρεις μεθόδους μέτρησης με τα διαφορετικά υποσυστήματα χωριστά (διαγράμματα 4.1 έως 4.3, 4.5 έως 4.7) . Οι μετρήσεις σε κάθε σειρά μετρήσεων πάρθηκαν την ίδια ημέρα με ίδιες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και παροχής όζοντος μέσω της ροής αέρα από την αντλία που τροφοδοτεί την πηγή παραγωγής όζοντος. Τέλος θα παρατεθούν και γραφικές παραστάσεις, των τριών μεθόδων μετά από κανονικοποίηση των πειραματικών τιμών μέτρησης της συγκέντρωσης όζοντος. Οι άξονες Y στις γραφικές παραστάσεις αναφέρονται στην τάση μέτρησης του ανιχνευτή που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση όζοντος μετά από μετατροπή, σε συνάρτηση με το χρόνο (διαγράμματα

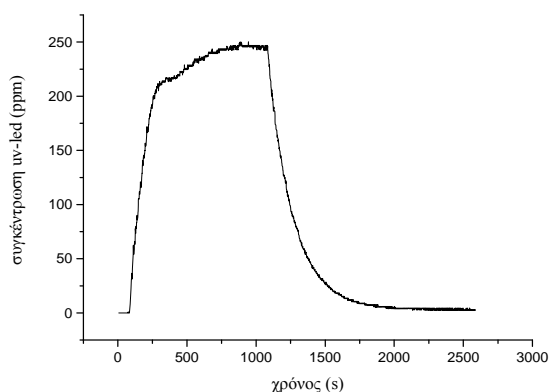


4.4, 4.8). Αυτό επιτρέπει την καλύτερη παρουσίαση ώστε να δείξουμε ότι και οι τρεις μέθοδοι ακολουθούν την αναμενόμενη χρονική εξάρτηση και να επιβεβαιωθεί η σωστή φυσική λειτουργία των υποσυστημάτων που απαρτίζουν τις διατάξεις μέτρησης της συγκέντρωσης του όζοντος..

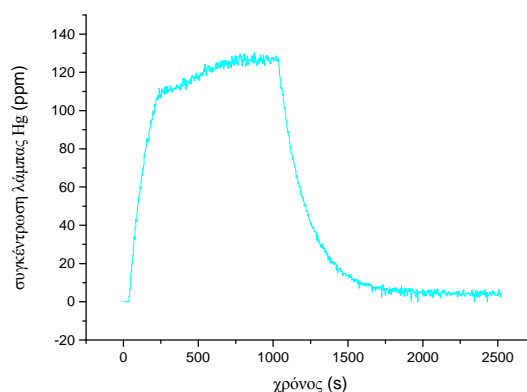
#### Α πακέτο μετρήσεων.



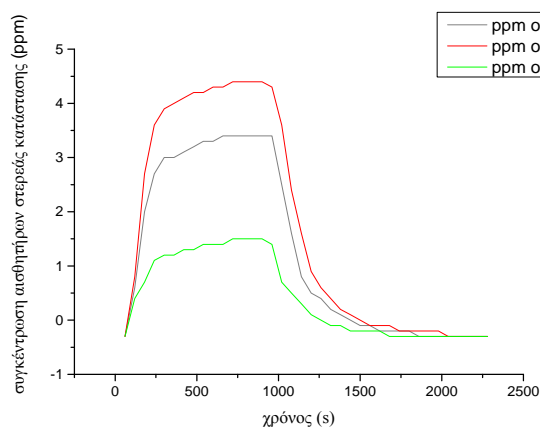
## Β' πακέτο μετρήσεων.



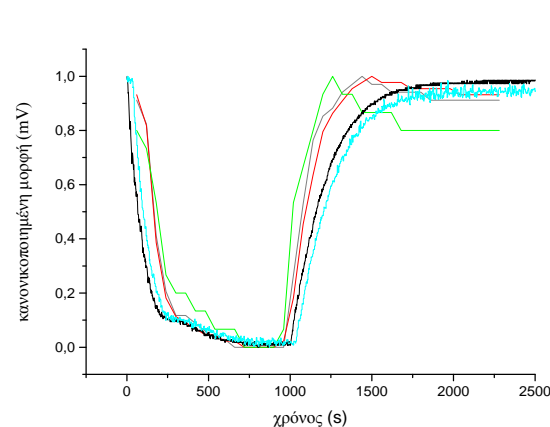
Διάγραμμα 4.5. Συγκέντρωση υν led - χρόνος



Διάγραμμα 4.6. Συγκέντρωση λάμπα Hg - χρόνος



Διάγραμμα 4.7. Συγκέντρωση αισθητήρων στερεάς κατάστασης - χρόνος



Διάγραμμα 4.8 Κανονικοποιημένη μορφή(mV) -χρόνος με όλα τα μετρητικά

Οι διαφορετικές τιμές συγκέντρωσης όζοντος των δυο οπτικών μεθόδων είναι ένας παράγοντας 2,3 καθώς  $2,303 \log(x) = \ln(x)$ . Αυτό οφείλεται στην χρήση του λογισμικού, όπου στο τύπο του Beer Lambert υπολόγιζε με το log για την περίπτωση της φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης με χρήση λάμπα υδραργύρου (Hg) , ενώ για την περίπτωση με το υπεριώδη (UV) ανιχνευτή LED υπολόγιζε με το νεπέριο λογάριθμο. Στη τελική σύγκριση των αποτελεσμάτων γίνεται η διόρθωση ή κανονικοποίηση στις τιμές των μετρήσεων.

Είναι εμφανές από τις μετρήσεις πως οι συγκεντρώσεις των αισθητήρων στερεάς κατάστασης είναι διαφορετικές αυτών των οπτικών. Αυτό συμβαίνει διότι ή

αρχή λειτουργίας για την μέτρηση είναι διαφορετική των οπτικών και κατά συνέπεια και ο τρόπος βαθμονόμησης τους. Η χρονική εξέλιξη της μέτρησης της συγκέντρωσης του όζοντος ή αλλιώς η χρονική εξέλιξη αύξησης ή μείωσης της συγκέντρωσης του όζοντος εντός των πειραματικών θαλάμων ακολουθεί το ίδιο χρονικό προφίλ με αυτό των δυο οπτικών όπως φαίνεται στα διαγράμματα κανονικοποίησης (normalized) και αυτό ήταν αναμενόμενο. Το χρονικό προφίλ τους παρουσιάζει μορφή, "σκαλοπάτια", στις γραφικές παραστάσεις διότι έχουν χρονική απόκριση του ενός λεπτό, με αποτέλεσμα να μην δίδουν ολοκληρωμένη-μέση τιμή. Για την εφαρμογή μας ή συμπεριφορά αυτή είναι αποδεκτή δεδομένου ότι δεν έχουμε αλλαγές συγκέντρωσης για μικρότερα χρονικά διαστήματα.

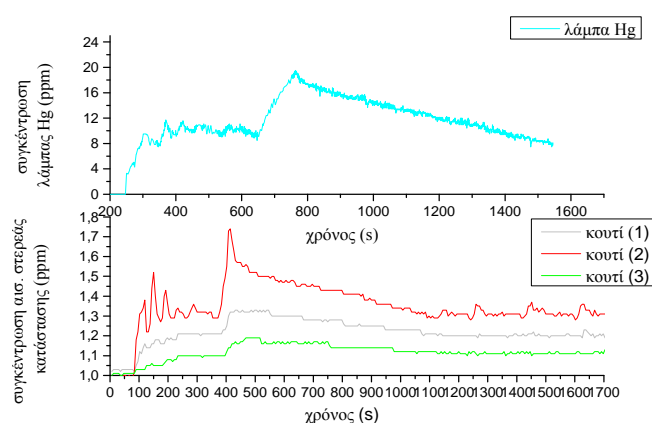
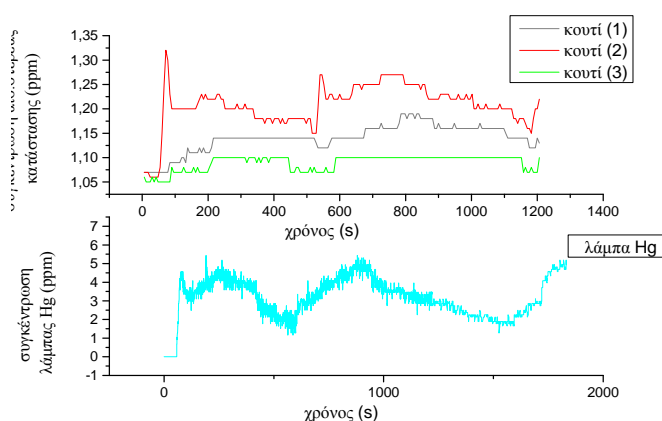
Οι δυο οπτικές μέθοδοι μετρούν κατ' απόλυτο τρόπο την συγκέντρωση διότι βασίζονται στον νόμο φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης Beer Lambert και οι τιμές συγκέντρωσης που δίνουν είναι κοντά στις θεωρητικές αναμενόμενες τιμές που δίνει ο κατασκευαστής της γεννήτριας παραγωγής όζοντος στην εικόνα 3.4, λαμβάνοντας υπόψη την τιμή της υγρασίας (66%) και την ροή του αέρα.

Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά των δυο οπτικών μεθόδων συμπίπτει ακριβώς καθώς εάν οι τιμές της συγκέντρωσης του όζοντος με χρήση της λάμπας υδραργύρου (Hg), πολλαπλασιαστούν με τον παράγοντα 2,3 που προαναφέρθηκε, συμπίπτουν με τις τιμές της διόδου εκπομπής φωτός (UV LED). Επίσης στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε εάν παρατηρήσουμε τις κανονικοποιημένες καμπύλες για τις οποίες η χρονική εξάρτηση έχει ίδιο προφίλ (συμπίπτουν). Ένα αρνητικό της μεθόδου φασματικής απορρόφησης με χρήση λάμπας υδραργύρου (Hg) είναι ότι παρουσιάζει μικρές διακυμάνσεις και χρειάζεται 30 λεπτά της ώρα προθέρμανση ώστε να λειτουργεί σε σταθερή θερμοκρασία.

Στο επόμενο βήμα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος οπτικής απορρόφησης με χρήση λάμπας υδραργύρου (Hg) για να γίνει βαθμονόμηση των αισθητήρων στερεάς κατάστασης (διαγράμματα 4.9 και 4.10). Χρησιμοποιήθηκε η λάμπα και όχι το led για να μην μειωθεί ο χρόνος ζωής του. Βέβαια μπορούμε να βγάλουμε την αναλογία για τις τιμές με τους αισθητήρες στερεάς κατάστασης και από τα παραπάνω διαγράμματα (πακέτο μετρήσεων α' και β'), αλλά επειδή θα χρειαστεί στην εφαρμογή του βοτρώτη να υπάρχουν (σε ένα τουλάχιστον θάλαμο) χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος, πάρθηκαν συμπληρωματικές μετρήσεις.

Η ροή του όζοντος σε χαμηλές συγκεντρώσεις ελεγχόταν με ηλεκτρική βαλβίδα εισόδου στον πειραματικό θάλαμο, μέσω του λογισμικού, και αφού σταθεροποιούνταν, υπήρχε η δυνατότητα χρησιμοποιώντας το ίδιο λογισμικό να γίνεται αυξομείωση της συγκέντρωσης όζοντος ανάλογα των απαιτήσεων του πειράματος.

Χρειάστηκε να ρυθμιστεί το κατώφλι (threshold) των αισθητήρων στερεάς κατάστασης στο 1,00 ppm για να αποφευχθεί ο θόρυβος καθώς είναι ευαίσθητες συσκευές και σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις (ή συγκεκριμένα η τάση εξόδου τους) επηρεάζονται από τον ηλεκτρονικό θόρυβο. Έγιναν προσπάθειες μείωσης του ηλεκτρονικού θορύβου με μείωση του μήκους των καλωδίων, αλλά η διαφορά πάλι δεν ήταν ικανοποιητική και για αυτό τέθηκε το κατώφλι στο 1,00 ppm



Διάγραμμα 4.9. σύγκριση αισθητήρων στερεάς κατάστασης - λάμπας Hg Διάγραμμα 4.10. σύγκριση αισθητήρων στερεάς κατάστασης - λάμπας Hg

### Σύγκριση τριών μετρητικών μεθόδων και πειραματικών διατάξεων

Από τα πακέτα μετρήσεων των τριών μετρητικών μεθόδων και από τη διεθνή βιβλιογραφία<sup>[33]</sup>, προέκυψαν πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα για κάθε μία πειραματική μέθοδο και μετρητικό υποσύστημα. Αυτά παραθέτονται παρακάτω χωρισμένα ανά μετρητικό υποσύστημα και μετρητική μέθοδο (πίνακες 4.1, 4.2, 4.3).

### Μετρητική μέθοδος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Φτηνή για αγορά (περίπου 200€)	Χρόνος απόκρισης (1min)
Υψηλό χρόνο ζωής σαν αισθητήρες	Χρειάζονται συχνά βαθμονόμηση
Φορητότητα και μικρό βάρος	Πολύ ευαίσθητοι σε παρεμβολές και θόρυβο
Μικρή κατανάλωση ενέργειας	Από τον κατασκευαστή είναι βαθμονομημένοι σε συγκεκριμένο όριο ανίχνευσης συγκέντρωσης
Δεν χρειάζονται προθέρμανση	Θερμική ανοχή, μέχρι τους 122°F ή και λιγότερο
Εύκολοι στη χρήση και εύκολο στήσιμο του μετρητικού	Σε υψηλή υγρασία κινδυνεύουν από καταστροφή
Ακρίβεια 0,1ppm	

Πίνακας 4.1. Μετρητική μέθοδος με αισθητήρες στερεάς κατάστασης

### Οπτική μέθοδος με τη χρήση διόδου εκπομπής υπεριώδους ακτινοβολίας

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Ακρίβεια σε ποσοστό 1‰	Σχετικά υψηλό κόστος
Γραμμικότητα	Δύσκολο και πιο εξειδικευμένο στήσιμο μετρητικού
Δυνατότητα ανίχνευσης πολύ υψηλής αλλά και πολύ χαμηλής συγκέντρωσης εξίσου καλά και με ακρίβεια	Μέτρηση συγκέντρωσης σε μικρές αποστάσεις, περίπου μέχρι 1m (με το παρόν σύστημα, βέβαια με ισχυρότερο led και εστιακούς φακούς αυτό αλλάζει)
Ανοχή στο βιομηχανικό θόρυβο	Μικρό χρόνο ζωής των led (τα συγκεκριμένα του πειράματος 100h).
Ελάχιστες διακυμάνσεις	
Δεν χρειάζονται προθέρμανση	
Ελάχιστη cross sensitivity με άλλα αέρια	
Φορητότητα	
Δυνατότητα μέτρησης συγκέντρωσης όζον σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία	
Μικρή κατανάλωση ενέργειας	
Μικρή παραγωγή θερμότητας	
Δεν κινδυνεύει από δηλητηρίαση μέσω κάποιου αερίου	

Πίνακας 4.2 Οπτικό μετρητικό με LED υπεριώδους ακτινοβολίας

**Μέθοδος φασματικής απορρόφησης με τη χρήση λάμπας Hg στο υπεριώδες**

<b>Πλεονεκτήματα</b>	<b>Μειονεκτήματα</b>
Ακρίβεια σε ποσοστό 1‰	Χρειάζεται πολύ χρόνο για προθέρμανση (30min)
Γραμμικότητα	Αρκετές διακυμάνσεις τάσεις (fluctuations)
Δυνατότητα ανίχνευσης πολύ υψηλής αλλά και πού χαμηλής συγκέντρωσης εξίσου καλά και με ακρίβεια	Όχι ιδιαίτερη ανοχή στον βιομηχανικό θόρυβο
Μεγάλο χρόνο ζωής	Υψηλό κόστος
Δυνατότητα μέτρησης συγκέντρωσης όζον και σε περιβάλλον με υψηλή σχετική υγρασία	Δύσκολη μεταφορά, καθώς αποτελείται από πολλά εργαστηριακά όργανα
Δεν κινδυνεύει από δηλητηρίαση μέσω κάποιου αερίου	Μέτρηση συγκέντρωσης έως ορισμένης απόστασης
	Απόλυτη ευθυγράμμιση οργάνων και φακών
	Περιλαμβάνει το επιβλαβές, για το περιβάλλον, μέταλλο Hg.
	Παραγωγή υψηλής θερμότητας
	Μεγάλη κατανάλωση ενέργειας

Πίνακας 4.3 Οπτική μέθοδος φασματικής απορρόφησης με χρήση λάμπας Hg στο υπεριώδες

## **Πειραματική διαδικασία εφαρμογής του όζοντος στον μύκητα βοτρύτη**

Έγιναν συνολικά τρεις μολύνσεις των τρυβλίων με το μύκητα βοτρύτη και χρησιμοποιήθηκε ως θρεπτικό συστατικό potato agar, για την ανάπτυξη του μύκητα. Οι τρεις μολύνσεις έγιναν για να μελετηθεί η ανάπτυξη του μύκητα υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις και χρόνο παροχής όζοντος. Δημιουργήθηκαν τρία διαφορετικά πρωτόκολλα παροχής του όζοντος, ένα 20 λεπτών και άλλα δυο 3 ωρών, ημερησίως υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι ο μύκητας καταστρέφεται με παροχή 200rpm, αλλά στο συγκεκριμένο πείραμα έγιναν παροχές όζοντος με αυξανόμενες συγκεντρώσεις για να φανούν οι διαφορές ανάλογα με τη συγκέντρωση και τη χρονική διάρκεια παροχής του όζοντος.

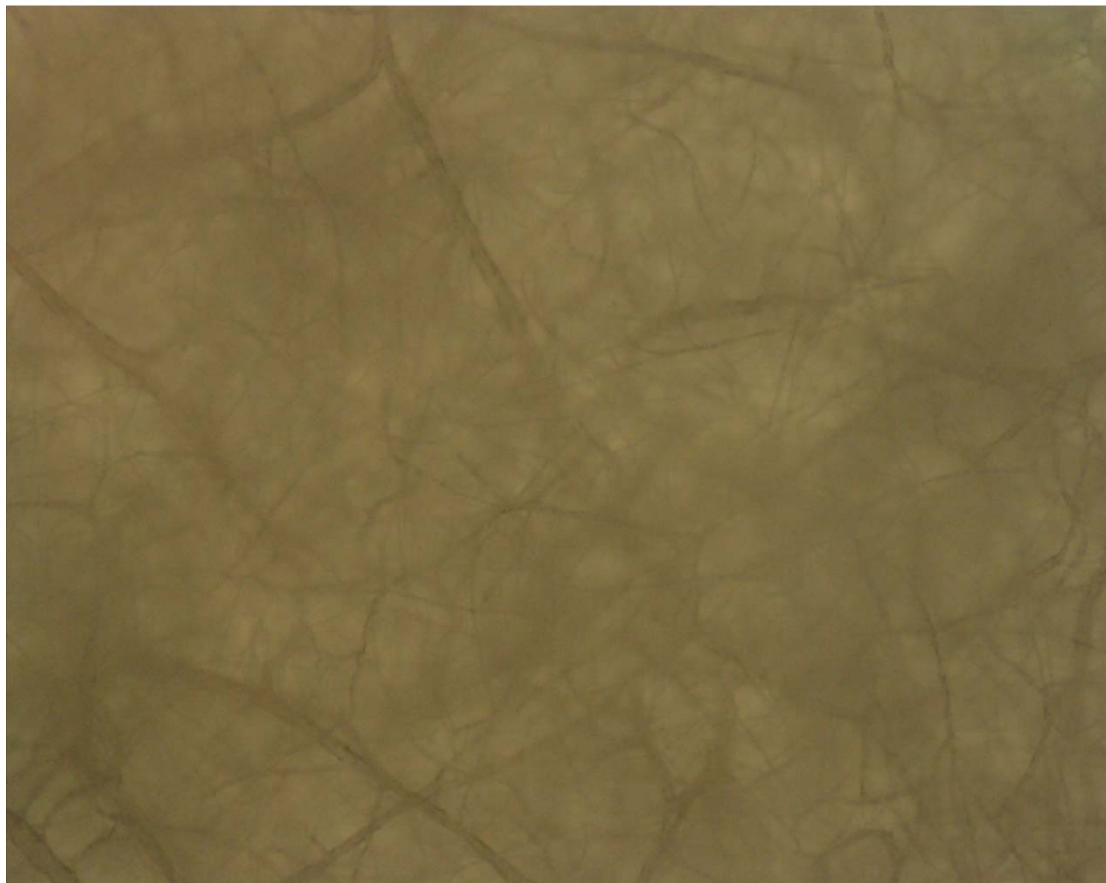
Η εφαρμογή του όζοντος στον μύκητα έγινε σε τρεις από τους τέσσερις πειραματικούς θαλάμους. Στον τέταρτο δεν έγινε παροχή όζοντος γιατί κρατήθηκε «μάρτυρας», ως σημείο αναφοράς και σύγκρισης με τους άλλους πειραματικούς θαλάμους.

Πρώτα παράχθηκε το θρεπτικό μείγμα potato agar με αποσταγμένο νερό. Θερμάνθηκε στους 120°C, στο δοχείο ζέσεως και αφού κρύωσε στους 50°C τοποθετήθηκε στα τέσσερα τρυβλία Petri. Έπειτα πάρθηκε ο μύκητας από τη μολυσμένη (μουχλιασμένη) ντομάτα και τοποθετήθηκε σε τρία σημεία περιμετρικά του κάθε τρυβλίου. Αφού το μείγμα κρύωσε και πήρε την τελική στερεή μορφή του, σε κάθε πειραματικό θάλαμο τοποθετήθηκε ένα από τέσσερα τρυβλία. Οι πειραματικοί θάλαμοι σφραγίστηκαν αεροστεγώς και ενώθηκαν με τις σωληνώσεις που η καθεμία οδηγούσε σε μια ηλεκτρική βαλβίδα, που ήταν συνδεδεμένη στη γεννήτρια παραγωγής όζοντος και στην αντλία παροχής ξερού αέρος. Οι ηλεκτρικές βαλβίδες ήταν συνδεδεμένες με τον αναλογικό σε ψηφιακό μετατροπέα ώστε μέσω του λογισμικού να ελέγχεται τόσο η παροχή συγκέντρωσης όζοντος καθώς και ο χρόνος παροχής του.

Παρακάτω θα φανεί σε φωτογραφίες η ανάπτυξη του μύκητα σε κάθε πειραματικό θάλαμο με διαφορετική συγκέντρωση όζοντος και διαφορετικό χρόνο παροχής όζοντος. Επιπλέον μετρήθηκε η ανάπτυξη του μύκητα στους άξονες x και y και βγήκε ένας μέσος όρος<sup>[34,35]</sup> για να φανεί η ανάπτυξη του. Οι μετρήσεις φαίνονται στα διαγράμματα 4.13α,β ,4.14α,β ,και 4.15α,β. Τα τρυβλία ήταν τοποθετημένα πάνω σε mm χαρτί για να είναι πιο εύκολη η μέτρηση της ανάπτυξης του μύκητα σε δύο



διαστάσεις, στους δυο άξονες x και y όπως φαίνονται στις φωτογραφίες που πάρθηκαν 4.2, 4.3, 4.4. Στον άξονα z, ύψος του μύκητα, δεν ήταν εφικτή η μέτρηση της ανάπτυξης του και δεν πάρθηκαν τιμές.



Εικόνα 4.1.Φωτογραφία από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο του βοτρύτη πριν την εφαρμογή του όζοντος

#### **Πρώτο πρωτόκολλο μελέτης της ανάπτυξης του μύκητα με παροχή όζοντος**

Για τη δημιουργία του μείγματος potato agar και νερό χρησιμοποιήθηκαν 80g αποσταγμένο νερό και 4g potato agar. Αφότου έγινε η μόλυνση αφέθηκαν τα τρυβλία για 2 ημέρες βάσει πρωτοκόλλου ώστε να γίνει εμφανή η καλλιέργεια και ανάπτυξη του μύκητα και έπειτα έγινε η πρώτη παροχή όζοντος. Η παροχή γινόταν για 20 λεπτά και στους τρεις πειραματικούς θαλάμους Plexiglas οι οποίοι είχαν συγκεντρώσεις όζοντος:

- πειραματικός θάλαμος 1 : 15ppm
- πειραματικός θάλαμος 2 : 7ppm

- πειραματικός θάλαμος: 4ppm
- πειραματικός θάλαμος : 0ppm

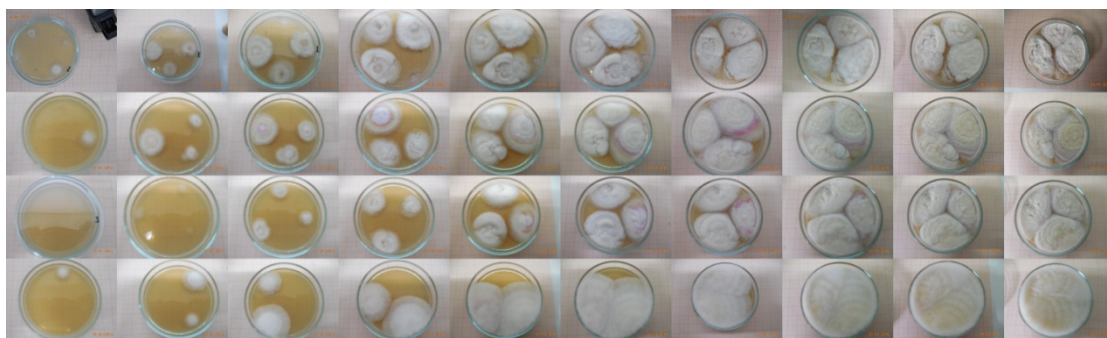
Η παροχή όζοντος στο μείγμα έγινε επί 9 ημέρες, όπως καταγράφεται από το πλήθος των φωτογραφιών στην εικόνα 4.2 μέχρι του σημείου που δεν μπορούσε να γίνει ορατή σύγκριση μεταξύ των πειραματικών θαλάμων 1, 2, 3 με τον 4.

πειραματικός  
θάλαμος 1

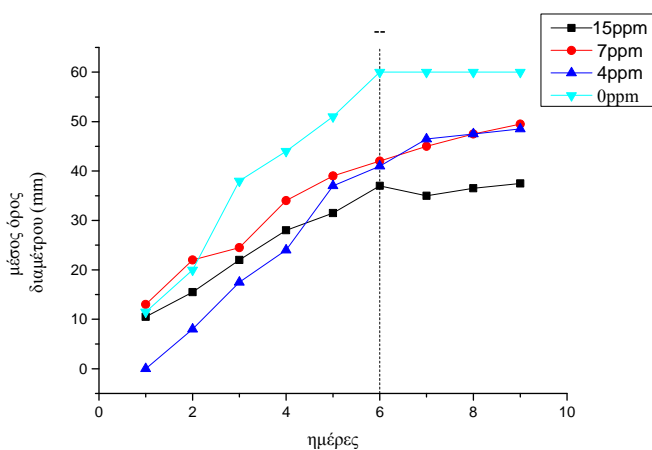
πειραματικός  
θάλαμος 2

πειραματικός  
θάλαμος 3

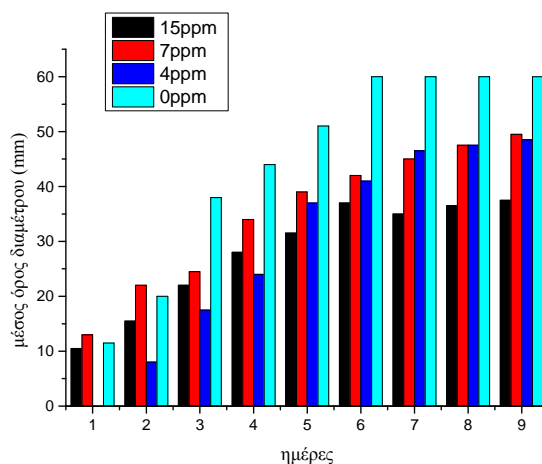
πειραματικός  
θάλαμος 4



Εικόνα 4.2. Αποτελέσματα με φωτογραφίες πρώτου πρωτόκολλου παροχής όζοντος



Διάγραμμα 4.13α. Μέσος όρος ανάπτυξης σε x,y άξονες για 20 λεπτά



Διάγραμμα 4.13β. Μέσος όρος ανάπτυξης σε x,y άξονες για 20 λεπτά

Παρατηρήθηκε αισθητή διαφορά ανάμεσα στο θάλαμο 4 που δεν έγινε παροχή όζοντος σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο θάλαμο. Ενώ υπάρχει διαφορά ανάμεσα στο θάλαμο 1 με την υψηλότερη συγκέντρωση και στο θάλαμο 2 και θάλαμο 3. Η διαφορά ανάμεσα στο θάλαμο 2 και θάλαμο 3 δεν είναι τόσο αισθητή όσο θα αναμενόταν.

### Δεύτερο πρωτόκολλο παροχής όζοντος

Το μείγμα potato agar και αποσταγμένου νερού που δημιουργήθηκε ήταν όπως και στην πρώτη εφαρμογή. Αφότου έγινε η μόλυνση αφέθηκαν τα τρυβλία για 2 ημέρες βάσει πρωτοκόλλου ώστε να γίνει εμφανή η καλλιέργεια του μύκητα και έπειτα έγινε η πρώτη παροχή όζοντος. Σε αυτό το πρωτόκολλο έγινε πάλι παροχή όζοντος στους τρεις πειραματικούς θαλάμους Plexiglas αλλά για 3 ώρες καθημερινώς, ώστε να φανεί εάν γίνει πιο αισθητή η διαφορά ανάπτυξης του μύκητα στους θαλάμους. Οι συγκεντρώσεις όζοντος στον κάθε πειραματικό θάλαμο ήταν όπως και στην πρώτη εφαρμογή :

- πειραματικός θάλαμος 1 : 15ppm
- πειραματικός θάλαμος 2 : 7ppm
- πειραματικός θάλαμος 3 : 4ppm
- πειραματικός θάλαμος 4 : 0ppm

Η παροχή όζοντος στο μείγμα έγινε επί 9 ημέρες (για αυτό και το πλήθος των φωτογραφιών εικόνα 4.3) μέχρι όπου δεν μπορούσε να γίνει ορατή σύγκριση της ανάπτυξης του μύκητα των πειραματικών θαλάμων 1, 2, 3 με τον 4.

πειραματικός

θάλαμος 1

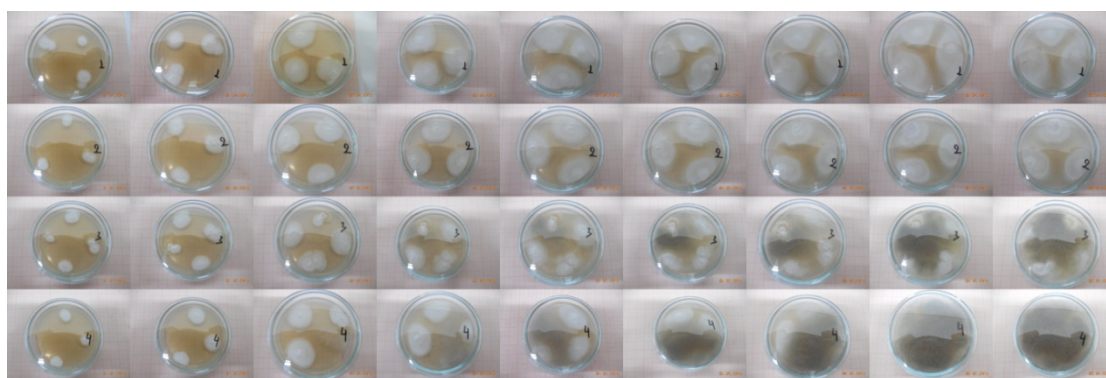
πειραματικός  
θάλαμος 2

πειραματικός

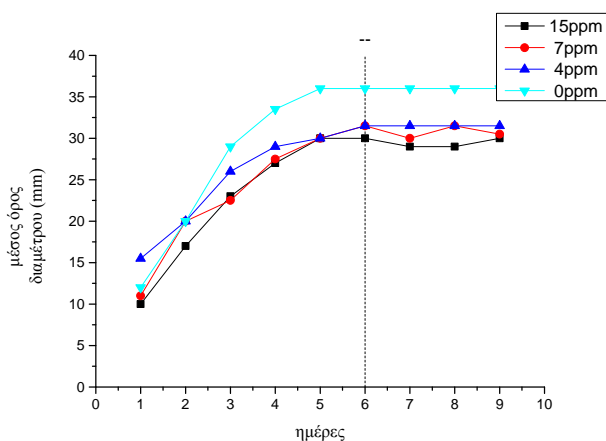
θάλαμος 3

πειραματικός

θάλαμος 4

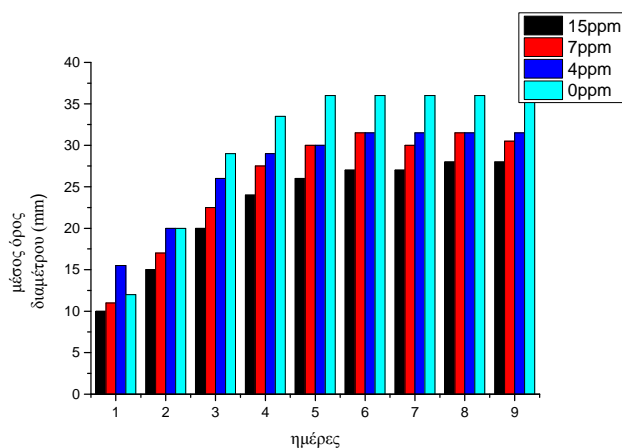


Εικόνα 4.3. Αποτελέσματα με φωτογραφίες δεύτερου πρωτόκολλου παροχής όζοντος



Διάγραμμα 4.14α. Μέσος όρος ανάπτυξης σε x,y

άξονες για 3 ώρες παροχής



Διάγραμμα 4.14β. Μέσος όρος

ανάπτυξης σε x,y άξονες για 3 ώρες

Παρατηρήθηκε αισθητή διαφορά ανάμεσα στο θάλαμο 1 και θάλαμο 2 που έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το θάλαμο 4 που δεν έχει καθόλου όζον, αλλά και του θαλάμου 3 με τη χαμηλότερη συγκέντρωση όζοντος. Δεν ήταν τόσο αισθητή η διαφορά ανάμεσα στο θάλαμο 2 και στο θάλαμο 3.

Επιπλέον από την 6η ημέρα και μετά στους θαλάμους 3 και 4 δεν μπορούσε να μετρηθεί η ανάπτυξη καθώς πλέον είχε αναπτυχθεί η γκρι μούχλα (δημιουργία κονιδίων) σε μορφή διασποράς για αυτό και οι τιμές τους στα διαγράμματα 4.14α και 4.14β είναι σταθερές.

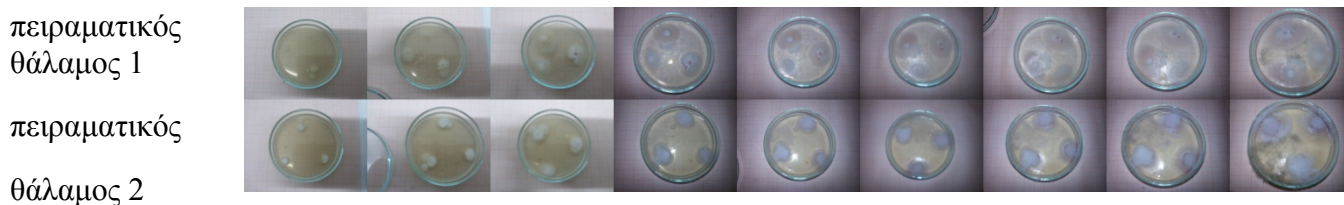
Άξιο αναφοράς είναι ότι στους πειραματικούς θαλάμους 1 και 2 με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, δεν φανερώθηκε καθόλου η γκρι μούχλα (δημιουργία κονιδίων) που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι καθυστερεί αισθητά τον παθογόνο μύκητα βοτρυτή<sup>[34,35,36,37]</sup>, όπως γίνεται αντίστοιχα κατά την παροχή όζοντος σε φρούτα και λαχανικά.

### Τρίτο πρωτόκολλο παροχής όζοντος

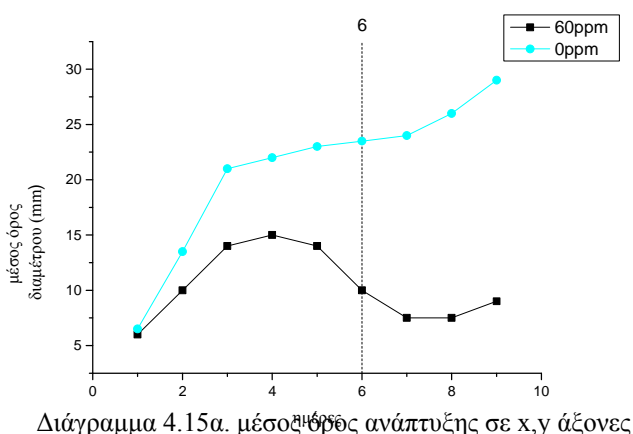
Το μείγμα potato agar και αποσταγμένου νερού που δημιουργήθηκε ήταν όπως και στην πρώτη εφαρμογή. Αφότου έγινε η μόλυνση αφέθηκαν τα τρυβλία για 2 ημέρες βάσει πρωτοκόλλου ώστε να γίνει εμφανή η καλλιέργεια του μύκητα και έπειτα έγινε η πρώτη παροχή όζοντος. Για αυτή την εφαρμογή έγινε μόλυνση 2 τρυβλίων Petri. Η παροχή ήταν καθημερινή για 3 ώρες αλλά με αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση όζοντος ώστε να φανεί εάν όντως η συγκέντρωση επηρεάζει τον μύκητα.

- πειραματικός θάλαμος 1 : 60ppm
- πειραματικός θάλαμος 2 : 0ppm

Η παροχή όζοντος στο μείγμα έγινε επί 8 ημέρες (όπως φαίνεται από το πλήθος των φωτογραφιών στην εικόνα 4.4).

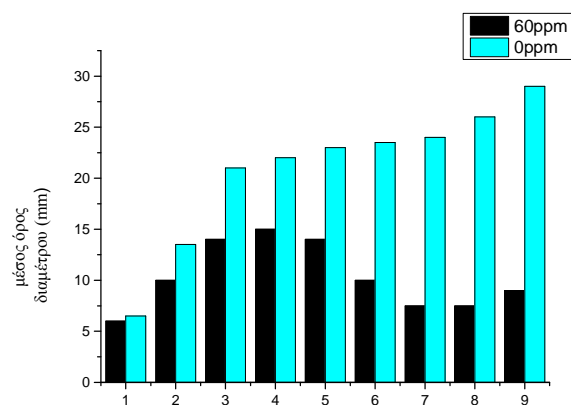


Εικόνα 4.4. Αποτελέσματα με φωτογραφίες τρίτου πρωτοκόλλου εφαρμογή παροχής



Διάγραμμα 4.15α. μέσος όρος ανάπτυξης σε x,y άξονες

με 60ppm παροχής όζοντος



Διάγραμμα 4.15β. μέσος όρος ανάπτυξης σε x,y άξονες

με 60ppm παροχής όζοντος

Παρατηρήθηκε αισθητή διαφορά στους δυο πειραματικούς θαλάμους και μάλιστα στο θάλαμο με την υψηλή συγκέντρωση (πειραματικός θάλαμος 1) ο μύκητας φαίνεται να καταστρέφεται μετά το πέρας της 8ης ημέρας.

Επιπλέον η εμφάνιση της γκρι μούχλας (δημιουργία κονιδίων) παρατηρήθηκε πάλι στο πειραματικό θάλαμο με την μικρή συγκέντρωση (0ppm), όπως και στην προηγούμενη εφαρμογή. Στο πειραματικό θάλαμο τον 60ppm δεν φανερώθηκε η γκρι μούχλα (δημιουργία κονιδίων) που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο μύκητας καταστρέφεται με υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος<sup>[36]</sup>.

Μια γενική παρατήρηση που αφορά και τις τρεις εφαρμογές είναι ότι η επίδραση του όζοντος αργεί σε όλους τους πειραματικούς θαλάμους περίπου δυο μέρες, ακόμα και σε αυτά με υψηλές συγκεντρώσεις και ιδιαίτερα σε ότι αφορά την ανάπτυξη της διαμέτρου, όπως αναφέρεται και στην διεθνή βιβλιογραφία<sup>[34,35,37]</sup>. Εν

αντιθέσει υπήρχε μείωση στο ύψος του μύκητα. Χρειάζονται δυο μέρες τουλάχιστον για να φανεί διαφορά στην ανάπτυξη του μύκητα, αλλά μετά στους θαλάμους με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η ανάπτυξη σταθεροποιείται και έχει μικρότερο ρυθμό ανάπτυξης. Επιπλέον παρατηρήθηκε ότι ο μύκητας επηρεάζεται περισσότερο περιμετρικά και όχι στο κέντρο της αρχικής μόλυνσης.

Το όζον ίσως να αυξάνει την αναπνοή των κονιδιοφόρων του μύκητα με αποτέλεσμα να τα μετατρέπει σε μη βιώσιμα κονίδια <sup>[37]</sup> και έτσι να επέρχεται η μείωση της ανάπτυξης του μύκητα και η καταστροφή του, όπου μπορεί να συμβεί και μέσα σε μια ώρα παροχής όζον συγκέντρωσης μεγαλύτερης των 200 ppm<sup>[36]</sup>. Σε συγκεντρώσεις τόσο υψηλές (200 ppm) εάν γίνει η παροχή σε κάποιο φρούτο ή λαχανικό επηρεάζεται και το ίδιο το φυτό στη γεύση του, στην εμφάνισή του και στη υφή του, γι' αυτό υπάρχουν πίνακες με τη υψηλότερη ανεκτή συγκέντρωση όζοντος για κάθε φυτό ή καρπό.<sup>[36]</sup> Γι' αυτό και περιορίσαμε την εφαρμογή μας για την συγκέντρωση όζοντος σε ανεκτά όρια για την χρήση του σε γεωργικά προϊόντα.

Για το πειραματικό θάλαμο με την υψηλότερη συγκέντρωση, εν αντιθέσει με την εφαρμογή όζοντος σε φρούτα και λαχανικά όπου μετά την πάροδο 24 ωρών από την τελευταία παροχή όζοντος ο μύκητας συνεχίζει την ανάπτυξή του<sup>[34,36]</sup>, στο πείραμα μας δεν παρουσιάστηκε αυτό το φαινόμενο ακόμα και μετά την πάροδο αρκετών ημερών.

## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5<sup>ο</sup> : ΣΥΝΟΨΗ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ**

### **Σύνοψη και σχολιασμός των τριών μετρητικών συγκέντρωσης αερίου**

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, ο κύριος σκοπός ήταν ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη, περιγραφή και σύγκριση τριών πειραματικών διατάξεων και αντίστοιχων μετρητικών μεθόδων συγκέντρωσης αερίων. Ως προς μέτρηση παρεχόμενο αέριο χρησιμοποιήθηκε το όζον. Το γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε το όζον ως αέριο δεν περιορίζει τη χρήση των ίδιων μεθόδων και στη μέτρηση άλλων αερίων με μετατροπές κυρίως στους ανιχνευτές.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο (πίνακες 4.1, 4.2, 4.3) κάθε μετρητική πειραματική διάταξη έχει τα πλεονεκτήματά της αλλά και τα μειονεκτήματά της. Επίσης δεν είναι όλα τα υποσυστήματα των μετρητικών

διατάξεων το ίδιο γρήγορα για λήψη δεδομένων, όπου κάποια μπορεί να φτάσουν το χρόνο ψηφιοποίησης της τάξης των nanosec, όπως είναι στην περίπτωση των οπτικών ανιχνευτών που αφορά την μέθοδο της φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης. Οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης είναι εύχρηστοι για φορητές μετρήσεις κάτι που είναι πιο δύσκολο για τις δυο οπτικές διατάξεις. Από την άλλη μεριά οι οπτικές διατάξεις μετρούν με μεγαλύτερη ακρίβεια και πολύ μικρότερο χρόνο απόκρισης, αλλά έχουν μεγαλύτερο κόστος. Παρακάτω παρατίθεται ένας συγκεντρωτικός πίνακας (5.1) με τις κύριες παραμέτρους που αφορούν τους αισθητήρες αερίου που χρησιμοποιήθηκαν και το χαρακτηρισμό τους σε κάθε παράμετρο.

Παράμετρος	Αισθητήρας στερεάς κατάστασης (ημιαγωγών MOS)	Uv led	Λάμπα Hg
Ευαισθησία	B	A	B
Ακρίβεια	B	A	A
Επιλεκτικότητα	Γ	A	A
Χρόνος απόκρισης	B	A	A
Σταθερότητα	B	A	B
Ανθεκτικότητα	B	A	B
Συντήρηση	B	A	A
Κόστος	A	B	Δ
Φορητότητα	A	B	Δ
Κατανάλωση ενέργειας	B	A	Γ

A = άριστη , B = καλή , Γ = μέτρια , Δ = κακή

Πίνακας 5.1. Σύγκριση αισθητήρων αερίου με παράμετρο

Βέβαια θα πρέπει να αναφερθεί ότι στους αισθητήρες στερεάς κατάστασης οι οποίοι αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του 60', έχουν γίνει τεράστια τεχνολογικά άλματα. Τελευταίως γίνονται μελέτες να χρησιμοποιηθούν νάνο-κρυσταλλικά μεταλλικά οξείδια για να τους δώσουν και άλλες ιδιότητες όπως πάρα πολύ μικρό μέγεθος που θα εκτοξεύσει τις χρήσεις τους. Επιπλέον για τη χρήση της υπεριώδης ακτινοβολίας και ειδικά με τη χρήση των UV LED, υπάρχει άπλετος χώρος



ανάπτυξης καθώς χρησιμοποιούνται λιγότερο από μια δεκαετία και ειδικά έχουν μεγάλη χρήση στη ιατρική. Η λάμπα υδραργύρου πλέον πρέπει να θεωρείται μια ξεπερασμένη τεχνική καθώς χρειάζεται αρκετά εργαστηριακά όργανα για να λειτουργήσει το σύστημα, επίσης είναι μέθοδος υψηλού κόστος και οι μετρήσεις της σε σχέση με το μετρητικό UV LED παρουσιάζουν διακυμάνσεις και χρειάζονται σταθεροποίηση στη θερμοκρασία λειτουργίας.

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι πιο εύχρηστες και αποτελεσματικές είναι οι μέθοδοι με αισθητήρες στερεάς κατάστασης και με τη χρήση διόδων εκπομπής φωτός (UV LED). Βέβαια κάθε μία μέθοδος δεν είναι το ίδιο εύχρηστη για όλες τις εφαρμογές. Όταν η μέτρηση χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια (π.χ. σε ένα εργαστηριακό πείραμα ή σε κάποιο ιατρικό όργανο) τότε πιο χρήσιμη είναι η μέθοδος με τη χρήση διόδων εκπομπής φωτός. Εάν δεν χρειάζεται μεγάλη ακρίβεια όπως η μέτρηση σε καθορισμένη περιοχή τιμών συγκέντρωσης ενός αερίου σε σχετικά μεγάλο χώρο (π.χ. αποθήκη γεωργικών προϊόντων) πιο χρήσιμοι είναι οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης. Παρόλο αυτά με τις κατάλληλες μετατροπές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και οι δυο μέθοδοι στις ίδιες εφαρμογές ώστε να έχουμε συμπληρωματικές πληροφορίες που προέρχονται από διαφορετικούς ανιχνευτές. Ιδιαίτερα αν π.χ. χρειάζεται μικρός χρόνος απόκρισης και ταυτόχρονα σχετικά μεγάλος χρόνος μέτρησης, τότε με το κατάλληλο λογισμικό θα οδηγούνται οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης για μετρήσεις μεγάλης χρονικής περιόδου και οι ανιχνευτές διόδων να ενεργοποιούνται σε τακτά χρονικά διαστήματα για μετρήσεις με μικρή χρονική απόκριση, δεδομένου ότι οι διόδοι φωτός είναι σχετικά μεγάλου κόστους και έχουν χρόνο ζωής της τάξης των μερικών χιλιάδων ωρών.

Συνεπώς η πειραματική διάταξη που κατασκευάστηκε και σχεδιάστηκε στο εργαστήριο, με τη χρήση διόδου εκπομπής φωτός στο υπεριώδες (UV LED) κρίνουμε ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στον βιομηχανικό τομέα, κάνοντας χρήση των πλεονεκτημάτων που εμφανίζουν όταν επιλέγονται για χρήση στο εργαστηριακό περιβάλλον.

### **Σύνοψη και σχολιασμός εφαρμογής όζοντος σε βοτρυτή (*Botrytis cinerea*)**

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική πραγματοποιήθηκε εκτεταμένο πείραμα εφαρμογής όζοντος απευθείας στο μύκητα βοτρυτή για μια σειρά περιπτώσεων βάση πρωτοκόλλων, που αφορούσαν την μελέτη της μείωσης του



μικροβιακού φορτίου, σε συνθήκες εργαστηρίου. Η κάθε σειρά μετρήσεων είχε διάρκεια εννέα ημέρες. Η σειρά μετρήσεων εφαρμογής του όζοντος παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4 αναλυτικά με φωτογραφίες και διαγράμματα καθώς και η συμπεριφορά του μύκητα σε κάθε παροχή τιμών συγκέντρωσης όζοντος. Έγιναν μετρήσεις για τρεις διαφορετικής χρονικής διάρκειας παροχές όζοντος βάση των τριών πρωτοκόλλων που ακολουθήθηκαν. Η πρώτη με 20 λεπτά παροχής όζον και συγκεντρώσεις 15ppm, 7ppm, 4ppm, 0ppm. Η δεύτερη με 3 ώρες παροχής όζον και συγκεντρώσεις 15ppm, 7ppm, 4ppm, 0ppm και τέλος η τρίτη παροχή όζοντος αφορούσε παροχή για τρεις ώρες με συγκεντρώσεις όζοντος 60ppm και 0ppm.

Το όζον για να δράσει ανασταλτικά στην ανάπτυξη του παθογόνου μύκητα χρειάζεται δυο ημέρες σε χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις. Όσο περισσότερη ώρα και για μεγαλύτερη συγκέντρωση γίνεται η παροχή όζοντος τόσο πιο πολύ αργεί η ανάπτυξη του μύκητα. Μάλιστα σε υψηλές συγκεντρώσεις (60ppm) φαίνεται να καταστρέφεται εντελώς με την πάροδο του χρόνου. Τα παραπάνω φαινόμενα συνάδουν με τη διεθνή βιβλιογραφία.<sup>[35,36,37,38]</sup> συνεπώς το πείραμα ήταν επιτυχές. Στα παραρτήματα α' και β' θα παρατεθούν κάποιες χαρακτηριστικές φωτογραφίες για να φανεί συγκριτικά η χρονική εξέλιξη του μύκητα σαν συνάρτηση (1) του χρόνου παροχής όζοντος και (2) της συγκέντρωσης του όζοντος. Οι φωτογραφίες είναι μετά το πέρας της ένατης ημέρας άρα ο μύκητας βρίσκεται ήδη σε μεγάλη ανάπτυξη.

### **Μελλοντικές χρήσεις (future work)**

Όπως έχει ήδη αναφερθεί γίνονται προσπάθειες ώστε οι αισθητήρες στερεάς κατάστασης να φτάσουν σε μεγέθη nanometer. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση τους σε εφαρμογές που μέχρι σήμερα ήταν απίθανο λόγω του μεγέθους τους.

Τα UV LED λόγω της ραγδαίας τεχνολογικής τους ανάπτυξης ήδη βρίσκουν περισσότερες χρήσεις. Χρησιμοποιούνται στην ιατρική και γίνονται προσπάθειες να χρησιμοποιηθούν μέχρι και στον καθαρισμό του στόματος του ασθενή<sup>[39]</sup>. Επιπλέον αρχίζει η χρήση τους σε συμβατικούς και σε 3D εκτυπωτές<sup>[40]</sup>. Τέλος γίνονται προσπάθειες για τη χρήση τους σε βιολογικούς καθαρισμούς αλλά και στα απόνερα.

Η συγκεκριμένη διάταξη φασματικής (ή οπτικής) απορρόφησης με χρήση των UV LED που σχεδιάσαμε, αναπτύξαμε και χρησιμοποιήσαμε για μετρήσεις

συγκέντρωσης όζοντος σε πειραματικούς θαλάμους θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για μέτρηση:

- καυσαερίων αυτοκινήτου σε εργαστήρια μελέτης μηχανών εσωτερικής καύσης ή σε κάποιο συνεργείο και να ενσωματωθεί στο όχημα για ανίχνευση ρύπων σε πραγματικό χρόνο,
- καυσαερίων σε κάποιο αυτοκινητόδρομο για ανίχνευση ρύπων,
- καυσαερίων σε αεροδρόμια.

Παρόμοιες τεχνικές χρησιμοποιούνται ήδη με τη χρήση λέιζερ αλλά τα UV LED χρειάζονται λιγότερη ενέργεια για να λειτουργήσουν και η προτεινόμενη πειραματική διάταξη είναι μικρότερη σε μέγεθος αλλά και οικονομικότερη.

Η χρήση του όζοντος για την καταπολέμηση του βοτρύτη, προτείνεται να χρησιμοποιηθεί κατά τις μεταφορές γεωργικών προϊόντων στην Ευρώπη στα κλειστά ψυγεία. Επιπλέον θα μπορούσε να γίνει μια πατέντα και να διαθέτουν όλοι οι καταναλωτές στο προσωπικό τους ψυγείο ένα χώρο με εγκαταστημένη μια συσκευή με ελεγχόμενη ροή όζοντος για τη καλύτερη συντήρηση των γεωργικών – βιολογικών προϊόντων που προμηθεύονται.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

**Α' : Παροχή όζοντος για 20 λεπτά καθημερινώς στους τέσσερις πειραματικούς θαλάμους plexiglas.**



πειραματικός θάλαμος 1 με 15ppm για 20 λεπτά



πειραματικός θάλαμος 2 με 7ppm για 20 λεπτά



πειραματικός θάλαμος 3 με 4ppm για 20 λεπτά



πειραματικός θάλαμος 4 με 0ppm για 20 λεπτά

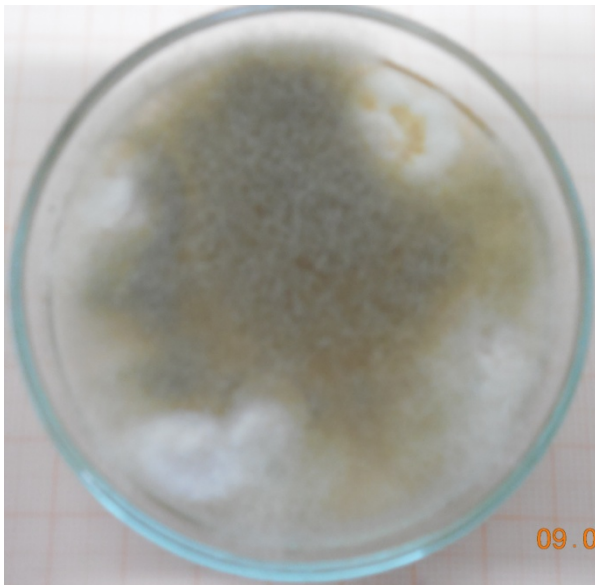
**B': Παροχή όζοντος για τρεις ώρες καθημερινώς στους πειραματικούς θαλάμους plexiglas.**



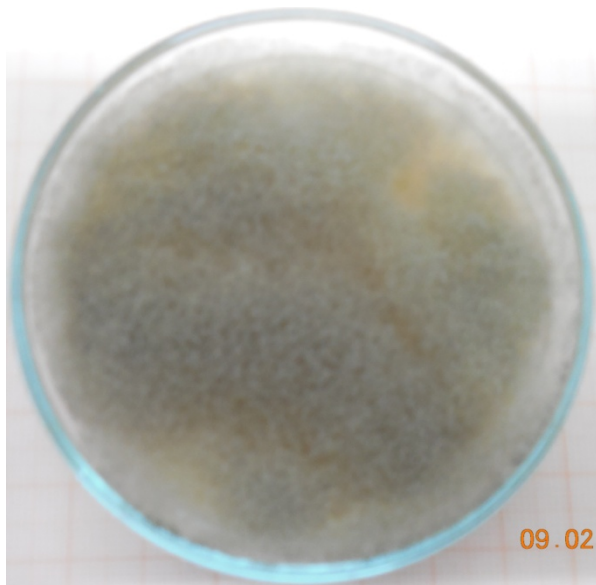
πειραματικός θάλαμος 1 με 15 ppm



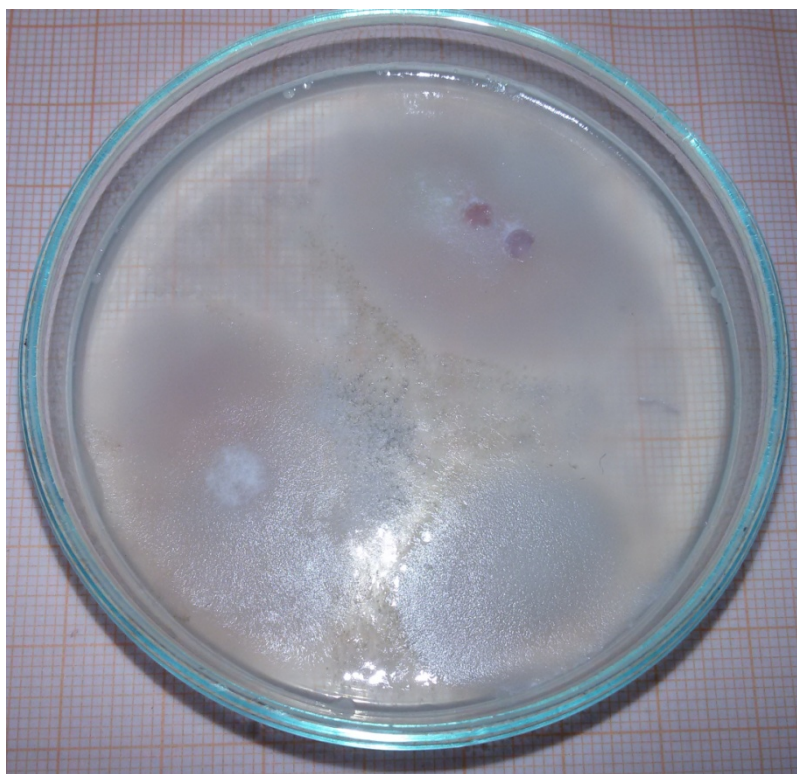
πειραματικός θάλαμος 2 με 7 ppm



πειραματικός θάλαμος 3 με 4 ppm



πειραματικός θάλαμος 4 με 0 ppm



πειραματικός θάλαμος 1 με 60 ppm



## **Βιβλιογραφία**

- 1) Julian W. Gardner. Μικρό αισθητήρες αρχές και εφαρμογές (Micro sensors principles and applications) κεφ.1,3
- 2) Xiao Liu , Sitian Cheng , Hong Liu , Sha Hu , Daqiang Zhang and Huansheng Ning, 2012. A Survey on Gas Sensing Technology Sensors 12, pg.9636-9645,9649,9653
- 3) [http://www.gmigasandflame.com/article\\_january2004.html](http://www.gmigasandflame.com/article_january2004.html) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 4) [http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem\\_ozone.htm](http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_ozone.htm) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 5) [http://www.airnow.gov/index.cfm?action=ozone\\_health.index#request.PDFPath#ozone-c.pdf](http://www.airnow.gov/index.cfm?action=ozone_health.index#request.PDFPath#ozone-c.pdf) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 6) Brian Williamson, Bettina Tudzynski, Paul Tudzynski and Jan a. l . van Kan, 2007. Botrytis cinerea: the cause of grey mould disease. Molecular plant pathology (5) , pg.563,566,570
- 7) A.M Azad, S.A. Akbar, S.G. Mhaisalkar, L.D. Birkefeld and K.S. Gotob, 1992. Solid state gas sensors: A review J. Electrochem.Soc.,Vol.139,No.12. The electrochemical Society, Inc. pg.8
- 8) Calderon-Garciduenas L, Osnaya-Brizuela N, Ramirez-Martinez L, Villarreal-Calder A, 1996. DNA strand breaks in human nasal respiratory epithelium are induced upon exposure to urban pollution. Environmental Health Perspectives 104(2): , pg.160-168
- 9) Φραγκεδάκη Όλγα, 2011. Εφαρμογή τεχνολογίας όζοντος σε κρητικά γεωργικά προϊόντα» Πολυτεχνείο Κρήτης pg.12,13
- 10) <https://bawinetour.wordpress.com/2014/03/12/what-does-botrytis-cinerea-has-to-do-with-wine/> τελευταία επίσκεψη 1/16
- 11) [http://www.ozoneapplications.com/info/bacteria\\_destruction.htm](http://www.ozoneapplications.com/info/bacteria_destruction.htm) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 12) Droby, S. and Lichter, A. Y. Elad, B. Williamson, P. Tudzynski, and N. Delen 2004. Postharvest Botrytis infection: Etiology, development and management. In: Botrytis: Biology, Pathology and Control. Kluwer Academic Publishers. pg: 349-367

**13)** G. Korotcenkova, B.K. Choa, 2012. Ozone measuring: What can limit application of SnO<sub>2</sub>-based conductometric gas sensors? Sensors and Actuators B 161 28–44 pg.5

**14)** <http://www.anseros.de/portfolio/ozone-generator-com-sd-30>

**15)** [http://www.sscocom.tw/Anseros\\_GmbH/Catalogue\\_pdf/COM\\_SD\\_30\\_e.pdf](http://www.sscocom.tw/Anseros_GmbH/Catalogue_pdf/COM_SD_30_e.pdf)

τελευταία επίσκεψη 1/16

**16)** G. Korotcenkov, 2007. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? Materials Science and Engineering B 139, pg.8

**17)** Capone S., Forleo A., Francioso L., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J., Presicce D.S., Taurino A.M., 2003. Solid State Gas Sensors: State of the Art and Future Activities. Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, No. 5, pg. 1337

**18)** Yang Jun, 2007. Development of semiconductor metal oxide gas sensors modified by mesoporous silica materials. Chemical and biomolecular engineering national university of Singapore pg.7,8

**19)** <http://www.thinksrs.com/> About Lock-In Amplifiers Application Note #3  
τελευταία επίσκεψη 1/16

**20)** <http://people.atmos.ucla.edu/jochen/research/doas/DOAS.html>

τελευταία επίσκεψη 1/16

**21)** M.B. Frish, M.C. Laderer, R.T. Wainner, A.O Wright, A.H. Patel, J Stafford-Evans, J.R. Morency, M.G. Allen, B.D. Green, 2007. The next generation of TDLAS analyzers. Physical science inc. VG07-187

**22)** [http://forsys.cfr.washington.edu/JFSP06/lidar\\_technology.htm](http://forsys.cfr.washington.edu/JFSP06/lidar_technology.htm)

τελευταία επίσκεψη 1/16

**23)** R. García and A. P. Báez, 2012. Atomic Absorption Spectrometry (AAS)

Published by InTech ISBN 978-953-307-817-5

**24)** <http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/spec/beerslaw.htm> τελευταία επίσκεψη 1/16

- 25)** D. Daumont, J. Brion, J. Charbonnier, and J. Malicet, 1992. Ozone UV Spectroscopy I: Absorption Cross-Sections at Room Temperature. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15: pg.151
- 26)** <http://physicsworld.com/cws/article/news/2006/may/17/leds-move-into-the-ultraviolet> τελευταία επίσκεψη 1/16
- 27)** [http://www.roithner-laser.com/datasheets/led\\_deepuv/uvtop255.pdf](http://www.roithner-laser.com/datasheets/led_deepuv/uvtop255.pdf) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 28)** <http://nefeli.lib.teicrete.gr/browse/sefe/hlk/2014/LigopsihakisNikolaos/document-1416479513-580898-15339.tkl> pg.29,30
- 29)** [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermocouple\\_K\\_%282%29.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Thermocouple_K_%282%29.jpg) τελευταία επίσκεψη 1/16
- 30)** <http://www.msm.cam.ac.uk/utc/thermocouple/pages/ThermocouplesOperatingPrinciples.html> τελευταία επίσκεψη 1/16
- 31)** <http://www.engineersgarage.com/articles/humidity-sensor> τελευταία επίσκεψη 10/1/16
- 32)** <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1114> τελευταία επίσκεψη 1/16
- 33)** <http://www.ozonesolutions.com/info/hmos-vs-electrochemical> τελευταία επίσκεψη 1/16
- 34)** Deana Sharpe, Lihua Fan, Kenmcrae, Bradwalker, Ronmackay, and Craig Doucette, 2009. Effects of Ozone Treatment on *Botrytis cinerea* and *Sclerotinia sclerotiorum* in Relation to Horticultural Product Quality. *Journal of food science* Vol. 74, Nr. 6 pg.250-254, 256
- 35)** Ioannis S. Minasa, George S. Karaoglanidis, George A. Manganaris, Miltiadis Vasilakakis, 2010. Effect of ozone application during cold storage of kiwifruit on the development of stem-end rot caused by *Botrytis cinerea*. *Postharvest biology and technology* 58, pg.204, 208
- 36)** Joseph L. Smilanick, 2003. Use of ozone in storage and packing facilities Washington tree fruit postharvest conference, Wenatchee, WA pg.1-4



- 37)** Charles R. Krause and T. Craig Weidensaul, 1978. Effects of Ozone on the Sporulation, Germination, and Pathogenicity of *Botrytis cinerea*. *Phytopathology* 68: 195-198, pg. 195, 197
- 38)** Calderon-Garciduenas L, Osnaya-Brizuela N, Ramirez-Martinez L, Villarreal-Calder A, 1996. DNA strand breaks in human nasal respiratory epithelium are induced upon exposure to urban pollution. *Environmental Health Perspectives* 104(2): , pg. 160-168
- 39)** Qilin Li, Shaily Mahendra, Delina Y. Lyon, Lena Brunet, Michael V. Liga, Dong Li, Pedro J.J. Alvarez, 2008. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water research* 42 pg. 4596
- 40)** <http://www.hoenle.de/> τελευταία επίσκεψη 1/16