



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**Μεθοδολογία Απόδοσης Τιμής Απορρόφησης Ορατής και
Υπεριώδους Ακτινοβολίας σε Πρότυπα Φίλτρα
Αναφοράς Metal On Quartz με τη Χρήση Διακριτών
Σημείων Διακρίβωσης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Γ. Χατζούδης

Επιβλέπων : Φραγκίσκος Β. Τοπαλής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2020



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ

**Μεθοδολογία Απόδοσης Τιμής Απορρόφησης Ορατής και
Υπεριώδους Ακτινοβολίας σε Πρότυπα Φίλτρα
Αναφοράς Metal On Quartz με τη Χρήση Διακριτών
Σημείων Διακρίβωσης**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Κωνσταντίνος Γ. Χατζούδης

Επιβλέπων : Φραγκίσκος Β. Τοπαλής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 3/3/2020

.....
Φ. Β. Τοπαλής
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ι. Φ. Γκόνοσ
Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Η. Αβραμόπουλος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2020

.....

Κωνσταντίνος Γ. Χατζούδης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Κωνσταντίνος Γ. Χατζούδης, 2020

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Τα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιούνται για την διακρίβωση φασματοφωτομέτρων είναι πιστοποιημένα σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος με την ιχνηλασιμότητα της απορρόφησης τους να διασφαλίζεται από κάποιο εθνικό ινστιτούτο μετρολογίας μέσω του πιστοποιητικού διακρίβωσής τους.

Τι συμβαίνει όμως σε περιπτώσεις όπου μας ενδιαφέρει η ακρίβεια μέτρησης σε κάποιο μήκος κύματος για το οποίο δε διατίθεται πιστοποιημένη τιμή; Η διακρίβωση των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς σε περισσότερα μήκη κύματος δεν αποτελεί λύση, αφού για να καλυφθεί μόνο η περιοχή του ορατού φωτός με βήμα 1nm θα χρειαζόντουσαν τουλάχιστον 300 πιστοποιημένες τιμές και το κόστος θα ήταν τεράστιο.

Παρουσιάζεται, λοιπόν, η ανάγκη να δοθεί μία μαθηματική λύση στο παραπάνω πρόβλημα. Μια τέτοια λύση αποπειράται να βρει αυτή η εργασία αλλά και να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα της.

Πιο συγκεκριμένα, μέσω των διαθέσιμων πιστοποιημένων τιμών για τρία φίλτρα αναφοράς ουδέτερης πυκνότητας μετάλλου σε χαλαζία ονομαστικής διαπερατότητας 1%, 10% και 50% που μελετώνται, ενός φασματοφωτομέτρου μεταφοράς ιχνηλασιμότητας που βρίσκεται εγκατεστημένο στο ιδιωτικό διαπιστευμένο εργαστήριο διακρίβωσης της Total Q και ενός φασματόμετρου οπτικής ίνας υψηλής ακρίβειας που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Φωτοτεχνίας της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π. αναζητείται η απορρόφηση των φίλτρων στα μήκη κύματος ενδιάμεσα των πιστοποιημένων

Τέλος, αναζητούνται όλες οι πηγές αβεβαιότητας μέτρησης που υπεισέρχονται για τις δύο μεθόδους μέτρησης που εφαρμόστηκαν και για κάθε ένα από τα τρία φίλτρα που μελετώνται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα μέτρησης που ελήφθησαν λαμβάνοντας υπόψη και την αβεβαιότητα μέτρησης της κάθε μεθόδου.

Λέξεις Κλειδιά

φασματοφωτομετρία, απορρόφηση, υλικά αναφοράς, μετρολογία, διακρίβωση, πολυωνυμική παλινδρόμηση, διακριτά σημεία διακρίβωσης

Abstract

The reference materials that are used for the calibration of spectrophotometers are certified at some specific wavelengths with their absorbance traceability being ensured by a national metrology institute with their calibration certificate.

What happens, however, in cases where the measurement accuracy of interest is at a wavelength for which there is no certified absorbance value available? Calibrating the reference materials at more wavelengths is not a viable solution since in order to cover the range of visible light with 1nm step more than 300 certified absorbance values would be required and the cost would skyrocket.

Therefore, the need arises for mathematical solution to the problem described above. This thesis attempts to find such solution and evaluate its efficiency.

Specifically, by use of the available certified absorbance values of three reference neutral density glass filters of nominal transmittance of 1%, 10% and 50%, a traceability transfer located in the accredited calibration laboratory of Total Q and a high resolution fiber optic spectrometer located in the Lighting Laboratory of the school of Electrical and Computer Engineering of N.T.U.A the absorbance of the filters is sought at wavelengths between the certified values.

Finally, all the measurement uncertainty sources of the two methods of measurement for each of the three filters that are studied are calculated and the results are evaluated with the measurement uncertainty of each method under consideration.

Keywords

spectrophotometry, absorbance, reference materials, metrology, calibration, polynomial regression, distinct calibration points

Ευχαριστίες

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Φραγκίσκο Τοπαλή για την δυνατότητα εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας καθώς και τον κ. Κωνσταντίνο Μπουρούση για την πολύτιμη βοήθεια και συμβολή του. Τέλος ευχαριστώ το εργαστήριο διακριβώσεων της Total Q A.E. για την παροχή του εξοπλισμού που μελετήθηκε σε αυτή την εργασία.

Πίνακας Περιεχομένων

1 Φασματοφωτομετρία και Φασματοφωτόμετρα	11
1.1 Αρχές Λειτουργίας Φασματοφωτομετρίας	11
1.2 Το Φασματοφωτόμετρο	12
1.2.2 Χαρακτηριστικά Ακρίβειας Φασματοφωτομέτρων	16
1.3 Εφαρμογές Φασματοφωτομετρίας	17
2 Πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς Φασματοφωτομετρίας	19
2.1 Εισαγωγή – Ορισμοί	19
2.2 Ιχνηλασιμότητα Υλικών Αναφοράς	20
2.3 Τύποι Πιστοποιημένων Υλικών Αναφοράς	21
2.3.1 Ελέγχου ακρίβειας απορρόφησης και γραμμικότητας	21
2.3.2 Ελέγχου μήκους κύματος	23
2.3.3 Ελέγχου διακριτικής ικανότητας	25
2.3.4 Ελέγχου παράσιτης ακτινοβολίας	25
3 Διακρίβωση Φασματοφωτομέτρων	27
3.1 Διαπιστευμένα εργαστήρια διακρίβωσης φασματοφωτομέτρων	27
3.2 Μέθοδος διακρίβωσης φασματοφωτομέτρων ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας	27
3.2.1 Έλεγχος ομαλότητας της γραμμής βάσης (baseline)	27
3.2.3 Έλεγχος ακρίβειας απορρόφησης	30
3.2.4 Έλεγχος γραμμικότητας	33
3.2.5 Έλεγχος παράσιτης ακτινοβολίας	33
3.2.6 Έλεγχος διακριτικής ικανότητας	34
3.3 Δυσκολίες στη διαδικασία διακρίβωσης	36
4 Μαθηματικά Μοντέλα	37
4.1 Μοντέλο εκτίμησης απορρόφησης	37
4.1.1 Παλινδρόμηση	37
4.1.2 Πολυωνυμική Παλινδρόμηση	38
4.1.3 Χρήση της παλινδρόμησης στον τομέα της διακρίβωσης	39
4.2 Μοντέλο εκτίμησης αβεβαιότητας μέτρησης απορρόφησης	39
5 Πειραματική Διαδικασία	43
5.1 Διαδικασία Μετρήσεων	43

5.1.1 Εργαστήριο Διακριβώσεων Total Q Α.Ε.....	44
5.1.2 Εργαστήριο Φωτοτεχνίας Ε.Μ.Π.....	47
5.2 Μαθηματική Επεξεργασία	50
5.3 Ισοζύγιο Αβεβαιότητων	54
5.3.1 Εργαστήριο Διακριβώσεων Total Q	54
5.3.2 Εργαστήριο Φωτοτεχνίας Ε.Μ.Π.....	57
6 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων	61
6.1 Σύγκριση Αποτελεσμάτων	61
6.2 Αξιολόγηση Μοντέλου Εκτίμησης Απορρόφησης.....	65
6.3 Συμπεράσματα	65
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	67
Π.1 Πρωτογενείς Μετρήσεις	67
Π.2 Διορθωμένες Τιμές.....	79
Π.3 Βαθμός συμβατότητας E_N	91
Βιβλιογραφία	97

1 Φασματοφωτομετρία και Φασματοφωτόμετρα

1.1 Αρχές Λειτουργίας Φασματοφωτομετρίας

Κάθε χημική ένωση απορροφά, διαδίδει ή ανακλά φως (ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία) σε ένα ορισμένο εύρος μηκών κύματος. Φασματοφωτομετρία ονομάζεται η ποσοτική μέτρηση των ιδιοτήτων ανάκλασης ή διάδοσης ενός υλικού, συναρτήσει του μήκους κύματος [1]. Αυτές οι ιδιότητες μπορούν να συνδεθούν με την συγκέντρωση της ουσίας που μελετάται και έτσι γίνεται εφικτή η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση της. Η φασματοφωτομετρία είναι υποσύνολο της ευρύτερης έννοιας ηλεκτρομαγνητική φασματοσκοπία και αφορά κυρίως την περιοχή του ορατού φωτός και την περιοχή κοντά στο υπεριώδες και κοντά στο υπέρυθρο.

Διαπερατότητα (Transmittance)

Η ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα δείγμα καθορίζεται συγκρίνοντας την ένταση της προσπίπτουσας με την ένταση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας. Ο λόγος της έντασης της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας (I) προς την ένταση της προσπίπτουσας (I_0) ονομάζεται **διαπερατότητα** (κωδικοποίηση σύμφωνα με το CIE: 17-1215) [2] και συμβολίζεται με το γράμμα “ T ”.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

Επειδή η ένταση της μεταδιδόμενης ακτινοβολίας δεν είναι ποτέ μεγαλύτερη απ’ αυτή της προσπίπτουσας, η διαπερατότητα είναι πάντοτε μικρότερη της μονάδας.

Στην πράξη συνήθως πολλαπλασιάζουμε την διαπερατότητα επί 100 ώστε να πάρουμε την επί τις εκατό διαπερατότητα ($\%T$), η οποία, όπως είναι προφανές, παίρνει τιμές από 0 έως 100%.

$$\% T = T \cdot 100$$

Απορρόφηση (Absorbance)

Από την διαπερατότητα μπορεί να υπολογιστεί και η **απορρόφηση** (17-1207) [2] (absorbance) που συμβολίζεται A . Η απορρόφηση δηλώνει τη ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται από το δείγμα. Υπολογίζεται, αν είναι γνωστή η διαπερατότητα, από τη σχέση (2):

$$A = -\log_{10} T \quad (2)$$

Η απορρόφηση είναι αδιάστατο μέγεθος, ωστόσο συχνά χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης της απορρόφησης το AU (absorbance unit). Όπως είναι προφανές και επιβεβαιώνεται από τη σχέση (2), όσο μεγαλύτερο μέρος ακτινοβολίας απορροφάται από μία ουσία, τόσο λιγότερο διαδίδεται. Η αντίστροφη σχέση μεταξύ της απορρόφησης A και της διαπερατότητας T δεν είναι γραμμική αλλά λογαριθμική. Επομένως αν το 50% των φωτονίων μιας δέσμης μονοχρωματικής ακτινοβολίας διαδίδονται μέσα από ένα δείγμα (δηλαδή $T=0,5$), σημαίνει ότι το 50% των φωτονίων

απορροφούνται. Ωστόσο η απορρόφηση A δεν είναι ίση με 0,5 αλλά με 0,3. Κάθε φασματοφωτόμετρο έχει τη δυνατότητα υπολογισμού τόσο της διαπερατότητας όσο και της απορρόφησης. Γνωρίζοντας τις ιδιότητες ανάκλασης και διάδοσης της ακτινοβολίας που χαρακτηρίζουν μία χημική ουσία μπορεί να υπολογιστεί και η συγκέντρωσή της. Η σύνδεση της ποσότητας (έντασης) της ακτινοβολίας που απορροφάται από ένα διάλυμα, με την περιεκτικότητα σε διαλυμένη ουσία εκφράζεται από τον Νόμο των Beer-Lambert. Συγκεκριμένα από την σχέση (3):

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (3)$$

ε : είναι η μοριακή απορρόφηση, δηλαδή απορρόφηση που θα είχε διάλυμα 1 mole της ουσίας ,

l : το μήκος του δείγματος (πάχος κυψελίδας σε cm),

c η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας (σε mole/L),

A : η απορρόφηση, όπως ορίστηκε στη σχέση (2).

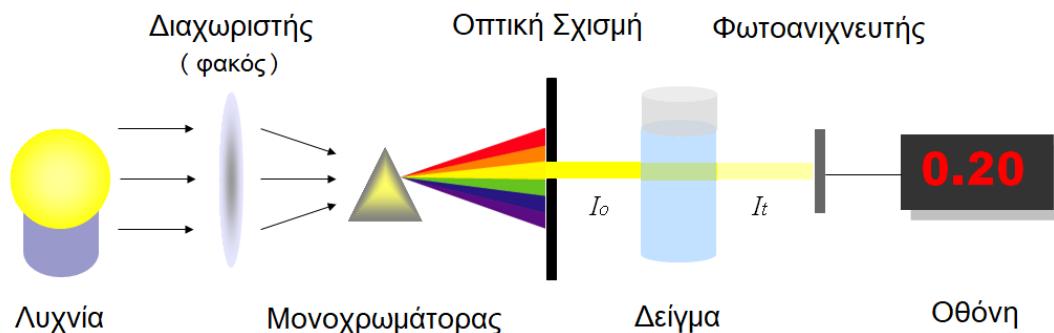
Έτσι γνωρίζοντας τη μοριακή απορρόφηση ε (βιβλιογραφικά) μπορούμε να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση ενός διαλύματος με μια απλή φασματοφωτομέτρηση. Σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι ενώ η σχέση (3) δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για αραιά διαλύματα (συγκέντρωση $\leq 0,01M$), ενδέχεται να έχει σημαντικές αποκλίσεις σε διαλύματα με υψηλότερες συγκεντρώσεις.

1.2 Το Φασματοφωτόμετρο

Το όργανο που χρησιμοποιείται στη φασματοφωτομετρία ονομάζεται φασματοφωτόμετρο και μπορεί να μετρήσει την ένταση μιας ακτίνας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος της. Το φασματοφωτόμετρο αποτελείται από δύο συσκευές, ένα φασματόμετρο και ένα φωτόμετρο. Το φασματόμετρο είναι μία συσκευή που παράγει, διαχωρίζει και μετράει ακτινοβολία. Το φωτόμετρο αποτελεί το φωτοηλεκτρικό ανιχνευτή που μετράει την ένταση της ακτινοβολίας.

Το φασματοφωτόμετρο εφευρέθηκε το 1940 από τον Arnold O. Beckman, και τους συνεργάτες του στην εταιρία National Technical Laboratories, η οποία αργότερα μετονομάστηκε σε Beckman Instrument Company και εν τέλει σε Beckman Coulter. Η εφεύρεση αυτή ήρθε να λύσει το πρόβλημα των προηγούμενων οργάνων τα οποία δεν μπορούσαν να απορροφήσουν την υπεριώδη ακτινοβολία αποτελεσματικά. Τα μοντέλα A, B και C αναπτύχθηκαν. Ωστόσο το πιο δημοφιλές είναι το μοντέλο D, γνωστό και ως φασματοφωτόμετρο DU. Στο εν λόγω μοντέλο, όλα τα ηλεκτρονικά περιορίζονταν μέσα στη θήκη του οργάνου, και είχε έναν λαμπτήρα υδρογόνου με υπεριώδες, και καλύτερο μονοχρωμάτορα (οπτική συσκευή που απομονώνει ένα μικρό μέρος του φάσματος της ακτινοβολίας - 17-791) [2] από τα προηγούμενα τρία [3]. Το όργανο αυτό παραγόταν από το 1941 έως το 1976 με τον ίδιο ουσιαστικά σχεδιασμό. Πάνω από 30000 πουλήθηκαν. Σύμφωνα με τον νομπελίστα χημείας Bruce Merrifield αποτελεί «πιθανότατα το πιο σημαντικό όργανο που αναπτύχθηκε ποτέ όσον αφορά την πρόοδο της βιοεπιστήμης» [4].

Σήμερα, η τυπική διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου είναι αυτή που φαίνεται παρακάτω:



Σχήμα 1: Τυπική διάταξη φασματοφωτόμετρου

Φασματόμετρο: Διαχωρίζει την ακτινοβολία του λαμπτήρα στο επιθυμητό εύρος μηκών κύματος. Αρχικά ο διαχωριστής (φακός) μεταφέρει μια ευθεία ακτίνα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας η οποία περνάει μέσα από τον μονοχρωμάτορα (πρίσμα) για να χωριστεί σε επιμέρους μήκη κύματος (φάσμα). Τότε ένας επιλογέας μήκους κύματος μεταδίδει μόνο τα επιθυμητά μήκη κύματος όπως φαίνεται στο Σχήμα 1 .

Φωτόμετρο: Αφού το επιθυμητό εύρος μηκών κύματος της ακτινοβολίας περνάει μέσα από το διάλυμα του δείγματος στην κυψελίδα, το φωτόμετρο ανιχνεύει τη ποσότητα φωτονίων που απορροφάται και στέλνει την πληροφορία στο γαλβανόμετρο ή την οθόνη.

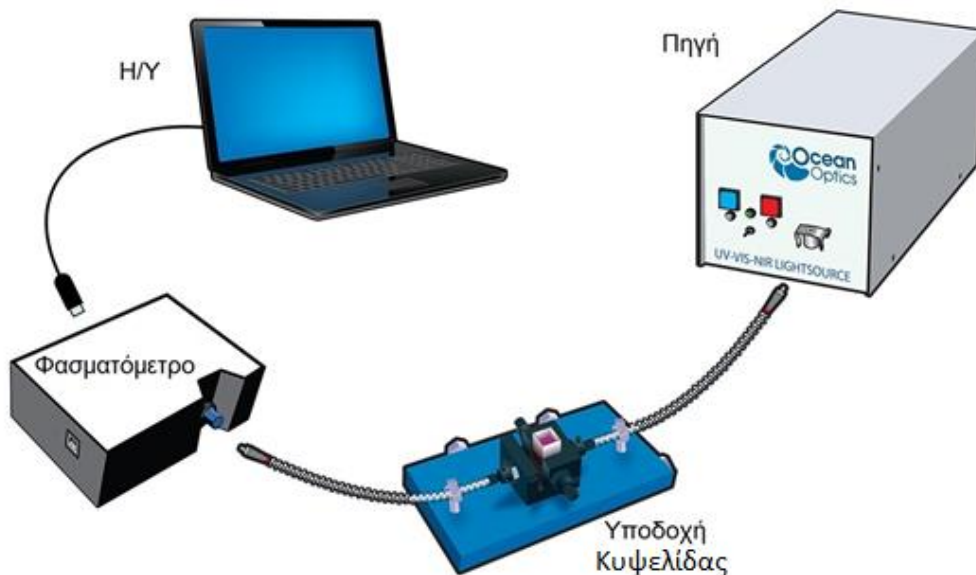
Ο λόγος που χρειάζεται ένα φασματόμετρο να παράγει πληθώρα μηκών κύματος είναι ότι διαφορετικές χημικές ουσίες απορροφούν βέλτιστα την ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος.

Υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες οργάνων, τα φασματοφωτόμετρα μονής δέσμης και τα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης. Ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης [5] συγκρίνει την ένταση της ακτινοβολίας μεταξύ δύο «μονοπατιών». Ενός «μονοπατιού» που περιέχει το δείγμα αναφοράς, και ενός που περιέχει το δείγμα που εξετάζεται. Ένα φασματοφωτόμετρο μονής δέσμης, αντίθετα, μετράει τη σχέση της έντασης της ακτινοβολίας, πριν και αφού το δείγμα εισαχθεί. Παρότι οι μετρήσεις σύγκρισης είναι πιο εύκολες και αξιόπιστες σε όργανα διπλής δέσμης, τα όργανα μονής δέσμης είναι απλούστερα όσον αφορά την διάταξη των οπτικών στοιχείων και πιο συμπαγή. Επιπροσθέτως, κάποια εξειδικευμένα όργανα, όπως φασματοφωτόμετρα ενσωματωμένα πάνω σε μικροσκόπια ή τηλεσκόπια είναι μονής δέσμης για καθαρά πρακτικούς λόγους.

Φασματοφωτόμετρα Μονής Δέσμης

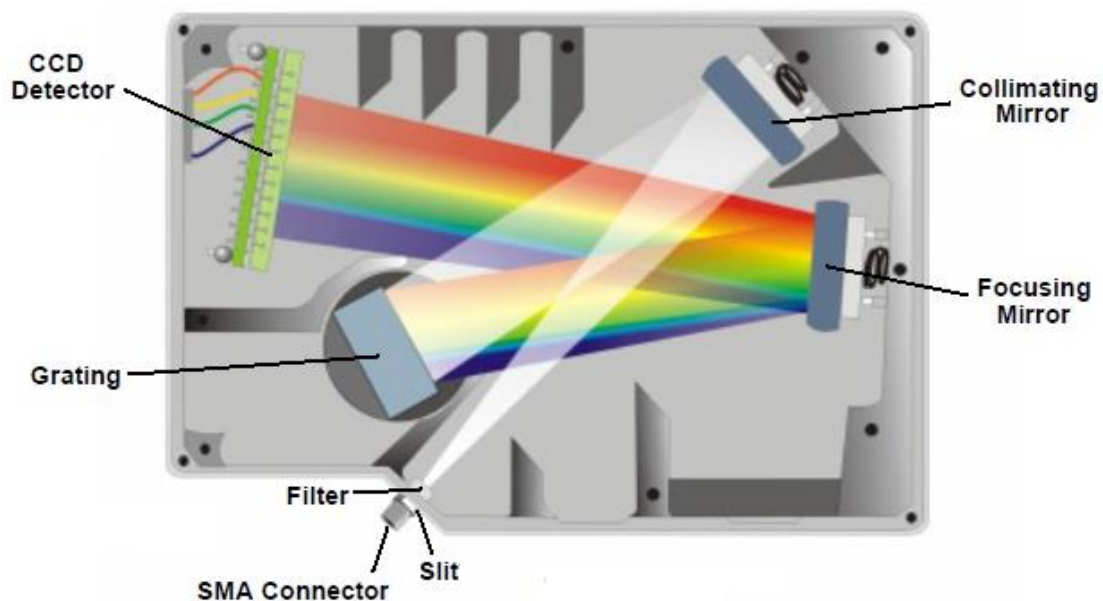
Σε μία διάταξη μονής δέσμης υπάρχει μία μόνο δέσμη ακτινοβολίας από την πηγή. Το υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται για να ρυθμιστεί το όργανο και μετά αφαιρείται. Για να αποδώσει καλά μία διάταξη μονής δέσμης πρέπει η πηγή, ο δέκτης και άλλοι παράγοντες, όπως τα ηλεκτρονικά στοιχεία, να παραμένουν σχετικά αμετάβλητοι. Οι τελευταίες τεχνολογικές εξελίξεις έχουν καταστήσει δυνατή την ύπαρξη αξιόπιστων οργάνων μονής δέσμης. Συνήθως τα φασματοφωτόμετρα μονής δέσμης ακολουθούν

την διάταξη που περιγράφηκε παραπάνω. Ωστόσο, στην περίπτωση των φασματόμετρων οπτικής ίνας (fiber optic spectrometer) η διάταξη που ακολουθείται είναι αρκετά διαφορετική, όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό από το Σχήμα 2.



Σχήμα 2: Διάταξη φασματόμετρου οπτικής ίνας

Συγκεκριμένα, η ακτινοβολία της πηγής μέσω οπτικής ίνας κατευθύνεται προς μία βάση στην οποία τοποθετείται το δείγμα. Έπειτα μέσω άλλης οπτικής ίνας κατευθύνεται στο φασματόμετρο. Εκεί η ακτινοβολία διαθλάται όπως φαίνεται στο σχήμα (3) και αναλύεται σε επιμέρους μήκη κύματος. Έπειτα, φτάνει σε έναν πίνακα ανιχνευτών, δηλαδή μία διάταξη συζευγμένου φορτίου (συνήθως) – charge coupled device (CCD), όπου μετράται η ένταση της ακτινοβολίας για κάθε μήκος κύματος ταυτόχρονα.



Σχήμα 3: Τυπική διάταξη στο εσωτερικό ενός φασματομέτρου

Έτσι, όταν αναζητούνται πληροφορίες για το δείγμα σε ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος η διάταξη αυτή παρέχει τα αποτελέσματα πολύ γρηγορότερα σε σχέση με την προηγούμενη, αφού με την συνηθισμένη διάταξη, η ακτινοβολία διαπερνά το δείγμα αφού πρώτα περάσει από το πρίσμα και τον επιλογέα μήκους κύματος και επομένως διατίθενται πληροφορίες για ένα μόνο μήκος κύματος κάθε χρονική στιγμή.

Φωτόμετρα τύπου microplate reader

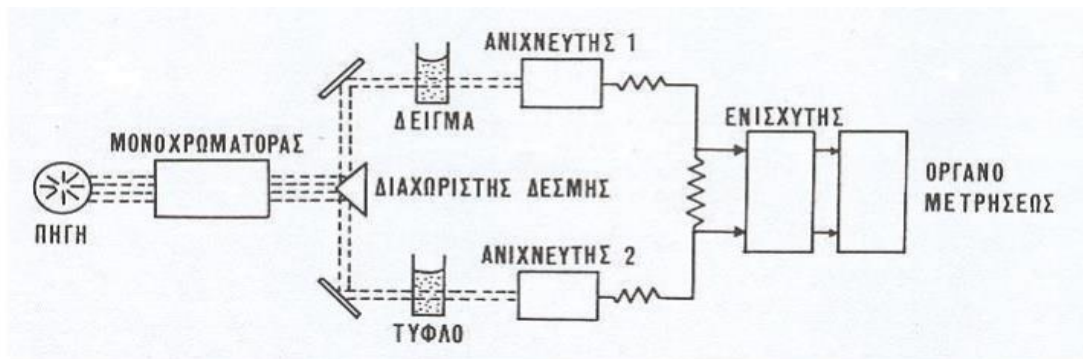
Οι συσκευές αυτές έχουν τη δυνατότητα ανίχνευσης βιολογικών/χημικών συμβάντων σε μικροπλάκες. Χρησιμοποιούνται ευρέως στην φαρμακευτική έρευνα αλλά και πολλούς τομείς της βιολογίας. Η πιο συνηθισμένη μορφή μικροπλακών που χρησιμοποιείται στα ερευνητικά εργαστήρια είναι 96 «θηκών» (πίνακας 8 επί 12) με κάθε θήκη να έχει χωρητικότητα 100 ή 200 μL . Η διαφορά στη λειτουργία από τα φασματοφωτόμετρα μονής δέσμης είναι ότι η επιλογή μήκους κύματος, σε ορισμένες περιπτώσεις πραγματοποιείται με κάποιο οπτικό φίλτρο και όχι με μονοχρώματα. Σε μια τέτοια περίπτωση, το φωτόμετρο λειτουργεί σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, ανάλογα με τα διαθέσιμα οπτικά φίλτρα, και δε δύναται να λειτουργήσει σε όλο το φάσμα του ορατού/υπεριώδους. Τα φωτόμετρα τύπου microplate reader συνήθως μετράνε απορρόφηση, ένταση φθορισμού (fluorescence), φωταύγεια (luminescence) και άλλα.

Φασματοφωτόμετρα Διπλής Δέσμης

Σε μία διάταξη διπλής δέσμης, η ακτίνα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που παράγεται από την πηγή χωρίζεται στα δύο. Η μία ακτίνα διαπερνά τη θέση αναφοράς και η άλλη το δείγμα που εξετάζεται. Οι ακτίνες ενδεχομένως να επανενωθούν πριν φτάσουν σε έναν μονοχρώματα ή, σε άλλες περιπτώσεις φτάνουν σε δύο ξεχωριστούς μονοχρώματα. Ο διαχωρισμός των ακτινών συνήθως επιτυγχάνεται με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

- Στο χώρο, σε δύο ίσες δέσμες, με πρόσπτωση σε σύστημα κατόπτρων (φασματοφωτόμετρα άμεσης ανάγνωσης)
- Χρονικά, με τεμαχιστή (chopper), γίνεται συγχρόνως και διαμόρφωση σήματος
- Με χρήση τεμαχιστή δηλαδή ενός περιστρεφόμενου καθρέφτη, διαιρεμένου σε διαφανείς και ανακλαστικούς τομείς
- Η αρχική δέσμη διέρχεται εναλλάξ από την κυψελίδα δείγματος και με τη βοήθεια δεύτερου κατόπτρου από την κυψελίδα αναφοράς

Η συνηθισμένη διάταξη ενός φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης φαίνεται στο Σχήμα (4).



Σχήμα 4: Τυπική διάταξη φασματοφωτομέτρου διπλής δέσμης

Τα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης έγιναν ιδιαίτερα δημοφιλή όταν άρχισε να διαδίδεται η φασματοφωτομετρία εξαιτίας της αστάθειας των φωτεινών πηγών, των ανιχνευτών αλλά και των σχετικών ηλεκτρονικών μηχανισμών στα όργανα μονής δέσμης.

Ωστόσο, υπάρχουν και κάποια μειονεκτήματα. Για παράδειγμα, στη περίπτωση πραγματοποιείται επανένωση των δύο ακτινών πριν φτάσουν στον μονοχρωμάτορα υπάρχει η πιθανότητα απώλειας ακτινοβολίας. Αν χρησιμοποιούνται καθρέπτες θα πρέπει να συντηρούνται και να αντικαθιστούνται σε ζευγάρια. Επίσης, η συσσώρευση σκόνης με την πάροδο του χρόνου μπορεί να επηρεάσει τις ακτίνες φωτός. Αυτές οι απαιτήσεις μπορεί να καταστήσουν τα φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης πολύπλοκα στη χρήση και ακριβά στη συντήρηση και ως εκ τούτου δεν αποτελούν την ιδανική επιλογή για διεργασίες χαμηλών απαιτήσεων. Τα τελευταία χρόνια ωστόσο, η πρόοδος της τεχνολογίας έχει επιτρέψει την κατασκευή οργάνων διπλής δέσμης που δεν έχουν πολλά κινούμενα μέρη και ως εκ τούτου η συντήρησή τους δεν έχει ιδιαίτερο κόστος.

1.2.2 Χαρακτηριστικά Ακριβείας Φασματοφωτομέτρων

Στην αγορά διατίθεται πληθώρα φασματοφωτομέτρων, τόσο από άποψη του τρόπου λειτουργίας τους (π.χ. μονής και διπλής δέσμης) που αναλύθηκε προηγουμένως, όσο και από άποψη ακριβείας και κατ' επέκταση κόστους. Η ακρίβεια ενός φασματομέτρου μπορεί να αξιολογηθεί από τέσσερις παράγοντες.

Ακρίβεια μέτρησης Απορρόφησης

Συχνά αναφέρεται ως φωτομετρική ακρίβεια και καθορίζεται από τη διαφορά της μετρούμενης τιμής απορρόφησης ενός υλικού αναφοράς από την πιστοποιημένη τιμή αυτού.

Ακρίβεια επιλογής Μήκους Κύματος

Η ακρίβεια επιλογής μήκους κύματος καθορίζεται από την απόκλιση της μετρούμενης τιμής μήκους κύματος μιας δέσμης ακτινοβολίας και της γνωστής τιμής του. Όταν η απόκλιση αυτή είναι μεγάλη, μπορεί να προκύψουν σημαντικά σφάλματα στη μέτρηση απορρόφησης από το φασματοφωτόμετρο.

Διακριτική Ικανότητα

Η διακριτική ικανότητα ορίζεται ως η ικανότητα ενός φασματοφωτομέτρου να χωρίσει την ακτινοβολία σε πεπερασμένες, διακριτές περιοχές μηκών κύματος και να ξεχωρίσει αυτές τις περιοχές μεταξύ τους. Σχετίζεται άμεσα με το πλάτος οπτικής σχισμής του οργάνου. Όσο μικρότερο το πλάτος οπτικής σχισμής, τόσο καλύτερη η διακριτική ικανότητα αλλά ταυτόχρονα μειώνεται η ένταση της ακτινοβολίας που διαπερνά την οπτική σχισμή.

Παράσιτη Ακτινοβολία

Σε θεωρητικό επίπεδο, όταν η ακτινοβολία διαπερνά τον μονοχρωμάτορα του οργάνου, τότε μόνο μια δέσμη συγκεκριμένου μήκους κύματος διαπερνά το δείγμα και φτάνει στον υποδοχέα. Στην πραγματικότητα, ωστόσο, ανιχνεύεται ακτινοβολία και από άλλα μήκη κύματος καθώς και από ανακλάσεις στο εσωτερικό του οργάνου. Αυτή η ακτινοβολία ονομάζεται παράσιτη (17-1273) [2] και συχνά επηρεάζει σημαντικά το αποτέλεσμα της μέτρησης.

Για την επίτευξη της βέλτιστης ποιότητας μετρήσεων από το όργανο θα πρέπει να πραγματοποιούνται συστηματικοί έλεγχοι που να εξετάζουν κάθε έναν από αυτούς τους παράγοντες αλλά και άλλους που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια.

1.3 Εφαρμογές Φασματοφωτομετρίας

Η φασματοφωτομετρία αποτελεί μια τεχνική με σημαντικές εφαρμογές σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους. Τέτοιοι είναι η χημεία, η βιοχημεία, η ιατρική, η γεωπονική και άλλοι.

Οι δυνατότητες που μας δίνει η φασματοφωτομετρία μπορούν να περιγραφούν συνοπτικά μέσω των τριών παρακάτω κατηγοριών:

- Προσδιορισμός της δομής μιας ένωσης
- Ποιοτικός προσδιορισμός μιας ένωσης
- Ποσοτική ανάλυση ενός συστατικού ένωσης ή μίγματος συστατικών

Οι περισσότερες εφαρμογές αποτελούν απόρροια των παραπάνω δυνατοτήτων που μας δίνονται από αυτή την τεχνική.

Παραδείγματος χάριν, η φασματοφωτομετρία χρησιμοποιείται σε πολλά βιοχημικά πειράματα που σχετικά με το DNA, RNA, την πρωτεϊνική απομόνωση, την κινητική των ενζύμων και άλλες βιοχημικές αναλύσεις [6]. Έχει χρησιμοποιηθεί, επίσης, για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους σακχάρων και ενώσεων αλδεϋδης και κετόνης.

Σε κλινικές εφαρμογές, χρησιμοποιείται για την εξέταση του αίματος ή των ιστών ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την σύσταση τους ώστε να πραγματοποιηθεί σχετική διάγνωση.

Η φασματοφωτομετρία στην περιοχή ορατού 400-700nm χρησιμοποιείται εκτεταμένα στην επιστήμη της χρωματομετρίας. Η παραπάνω επιστήμη προσφέρει χρήσιμα δεδομένα σε κατασκευαστές μελανιών, εταιρίες εκτυπώσεων και άλλα.

Η τεχνική της φασματοφωτομετρίας, όπως γίνεται εμφανές, μπορεί να βρει εφαρμογή σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους, αφού μας δίνει τις ιδιότητες ανάκλασης και διάδοσης μιας ουσίας από τις οποίες μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα ποσοτικά και ποιοτικά συμπεράσματα για την δομή της.

2 Πιστοποιημένα Υλικά Αναφοράς Φασματοφωτομετρίας

2.1 Εισαγωγή – Ορισμοί

Στην μετρολογία, δηλαδή την επιστήμη της μέτρησης, ένα **πρότυπο** είναι ένα αντικείμενο ή σύστημα που διαθέτει μια σαφώς ορισμένη σχέση με μία μονάδα μέτρησης ή φυσική ποσότητα [7]. Τα πρότυπα αποτελούν την θεμελιώδη αναφορά για κάθε σύστημα μέτρησης. Ιστορικά πρότυπα για το μήκος, τον όγκο και τη μάζα ορίστηκαν από πολλές διαφορετικές αρχές, που οδήγησαν σε σύγχυση και ανακρίβεια μετρήσεων. Οι σύγχρονες μετρήσεις είναι ορισμένες σε σχέση με ένα διεθνές σύστημα αντικειμένων αναφοράς, που χρησιμοποιούνται κάτω από προσεκτικά ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες για να οριστούν η μονάδα του μήκους, της μάζας, του ηλεκτρικού δυναμικού και άλλων φυσικών ποσοτήτων.

Ιεραρχία Προτύπων

Υπάρχει μία ιεραρχία τριών επιπέδων των φυσικών προτύπων μέτρησης. Στην κορυφή είναι τα πρωτεύοντα πρότυπα (primary standards). Τα πρωτεύοντα πρότυπα κατασκευάζονται στην ύψιστη μετρολογική ποιότητα και αποτελούν τον ορισμό της μονάδας μέτρησής τους [8]. Ένα παράδειγμα πρωτεύοντος προτύπου είναι το διεθνές πρότυπο χιλιόγραμμα (International prototype kilogram – IPK) το οποίο ήταν το πρωτεύον πρότυπο μάζας για το διεθνές σύστημα μονάδων (SI) μέχρι τον Μάιο του 2019 όταν και επαναπροσδιορίστηκε συναρτήσει του δευτερολέπτου και του μέτρου μέσω της σταθεράς Planck. Αντίστοιχα, το μέτρο δεν ορίζεται πια από κάποιο φυσικό αντικείμενο (όπως μέχρι πρότινος το διεθνές πρότυπο μέτρο) αλλά έχει επανορισθεί ως την απόσταση που διανύει το φως σε κενό εντός $1/299.792.458$ sec.

Το επόμενο επίπεδο ιεραρχίας είναι τα δευτερεύοντα πρότυπα τα οποία διακρίβωνονται με αναφορά στα πρωτεύοντα πρότυπα και αποτελούν πολύ καλές προσεγγίσεις τους [7]. Μεγάλα εθνικά εργαστήρια μετρολογίας όπως για παράδειγμα το NIST (εθνικό ινστιτούτο προτύπων και τεχνολογίας των Ηνωμένων Πολιτειών) διατηρούν πολλά δευτερεύοντα πρότυπα αναφοράς τα οποία διακρίβωνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε σύγκριση με πρωτεύοντα αλλά και μεταξύ τους [9]. Στο τρίτο επίπεδο ιεραρχίας ανήκουν τα λεγόμενα πρότυπα εργασίας ή μεταφοράς [7]. Τα πρότυπα εργασίας διακρίβωνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα έχοντας ως αναφορά κάποιο δευτερεύον πρότυπο και χρησιμοποιούνται για την διακρίβωση εμπορικού και βιομηχανικού εξοπλισμού μέτρησης. Στην παραπάνω κατηγορία ανήκουν και τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς (CRM - Certified Reference Materials)

2.2 Ιχνηλασιμότητα Υλικών Αναφοράς

Ως **ιχνηλασιμότητα** ορίζεται η ιδιότητα ενός αποτελέσματος μιας μέτρησης ή της τιμής ενός προτύπου να συσχετισθεί με καθορισμένες αναφορές, συνήθως εθνικά ή διεθνή πρότυπα, μέσω μιας αδιάσπαστης αλυσίδας συγκρίσεων, όλων συνοδευόμενων από μια δήλωση για την αβεβαιότητα. Ουσιαστικά, με την έννοια της ιχνηλασιμότητας μπορεί να περιγραφεί η συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων προτύπων που περιγράφηκε προηγουμένως. Οποιοδήποτε, πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που χρησιμοποιείται είναι ιχνηλάσιμο σε κάποιο πρωταρχικό πρότυπο συνοδευόμενο με μια δήλωση για την αβεβαιότητα.

Με ένα φασματοφωτόμετρο μετράμε συνήθως διαπερατότητα και απορρόφηση επομένως χρησιμοποιούμε αντίστοιχα υλικά αναφοράς. Η διαπερατότητα καθώς και η απορρόφηση είναι μετρήσεις σύγκρισης (συγκρίνουν την προσπίπτουσα με τη διαδιδόμενη ακτινοβολία) και επομένως δεν είναι ιχνηλάσιμες σε κάποια από τις επτά θεμελιώδεις μονάδες μέτρησης του SI.

Κατά τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, πολλά εθνικά ινστιτούτα μετρολογίας συμπεριλαμβανομένου και του NIST (εθνικό ινστιτούτο προτύπων και τεχνολογίας των Ηνωμένων Πολιτειών) έχουν κατασκευάσει φασματοφωτόμετρα αναφοράς (ή υψηλής ακρίβειας) με παρόμοιο σχεδιασμό [10]. Έχουν πραγματοποιηθεί συγκρίσεις μεταξύ αυτών των οργάνων και μάλιστα οι διαφορές τους είναι ιδιαίτερος δυσδιάκριτες. Πράγματι, οι συγκρίσεις αποτελούν έναν από τους λίγους τρόπους για να διαπιστωθεί η ακρίβεια αυτών των οργάνων και είναι προς το διεθνές συμφέρον η αύξηση της συχνότητάς τους.

Για τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιούνται για την διακρίβωση φασματοφωτομέτρων θα πρέπει να έχει διασφαλιστεί ιχνηλασιμότητα κατά ένα από τα παραπάνω ινστιτούτα (συνήθως το NIST). Αυτό ωστόσο σπάνια γίνεται από τα ίδια τα εθνικά ινστιτούτα μετρολογίας. Συνήθως πραγματοποιείται από τους κατασκευαστές των CRMs με χρήση φασματοφωτομέτρων μεταφοράς ιχνηλασιμότητας (Transfer Spectrophotometer). Φασματοφωτόμετρο μεταφοράς ιχνηλασιμότητας ονομάζεται ένα υψηλής ποιότητας φασματοφωτόμετρο το οποίο έχει την ικανότητα να διατηρεί μια κλίμακα μέτρησης διαπερατότητας σχετική με αυτή ενός φασματοφωτομέτρου αναφοράς (π.χ. του NIST). Εβδομαδιαίες μετρήσεις με χρήση προτύπων υλικών αναφοράς και ετήσιες συγκρίσεις με το φασματοφωτόμετρο αναφοράς διασφαλίζουν την σχέση μεταξύ της κλίμακας μέτρησης διαπερατότητας και της κλίμακας αναφοράς.

Τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς χρησιμοποιούνται εν συνεχεία για την διακρίβωση φασματοφωτομέτρων διασφαλίζοντας την αδιάσπαστη αλυσίδα ιχνηλασιμότητας από τα φασματοφωτόμετρα αναφοράς που διαθέτουν οι εθνικοί φορείς χωρών όπως ο NIST έως τα φασματοφωτόμετρα που χρησιμοποιούνται σε καθημερινή βάση από διάφορα εργαστήρια.

2.3 Τύποι Πιστοποιημένων Υλικών Αναφοράς

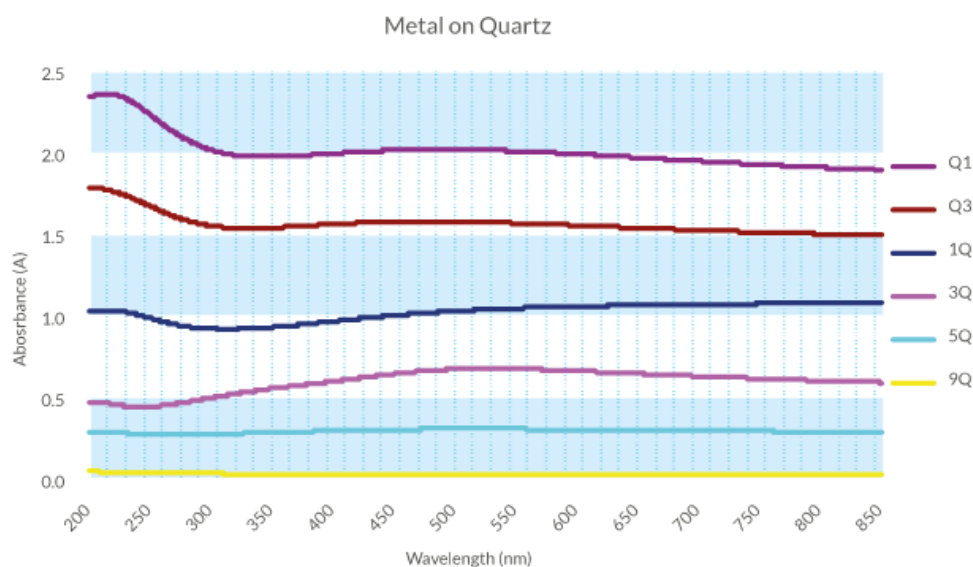
Στη διακρίβωση φασματοφωτομέτρων χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι πιστοποιημένων υλικών αναφοράς [11], τα οποία μπορούν να ομαδοποιηθούν ανάλογα με τη χρήση τους και περιγράφονται στη συνέχεια.

2.3.1 Ελέγχου ακρίβειας απορρόφησης και γραμμικότητας

Για τον έλεγχο απορρόφησης και γραμμικότητας χρησιμοποιούνται υλικά αναφοράς γνωστής απορρόφησης και συγκρίνεται η τιμή που μετράται από το φασματοφωτόμετρο με την πιστοποιημένη. Για τον έλεγχο γραμμικότητας χρησιμοποιούνται υλικά με τιμές απορρόφησης που καλύπτουν ένα εύρος τιμών (π.χ. απορροφήσεις 0,2AU, 0,4AU, 0,6AU, 0,8AU και 1AU) ώστε να διαπιστωθεί αν το σφάλμα της μέτρησης του φασματοφωτομέτρου συμπεριφέρεται γραμμικά σε σχέση με την μετρούμενη απορρόφηση.

Φίλτρα μετάλλου σε χαλαζία (metal on quartz) ουδέτερης πυκνότητας

Αυτά είναι τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας. Χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ακρίβειας απορρόφησης στις περιοχές του ορατού και του υπεριώδους (250 nm – 850 nm) σε φασματοφωτόμετρα με πλάτος οπτικής σχισμής που δεν υπερβαίνει τα 6,5 nm. Τα φίλτρα αυτά είναι ισοδύναμα με τα πρότυπα υλικά αναφοράς NIST SRM 2013a. Τα χαρακτηριστικά μετάδοσής τους καθορίζονται από το πάχος της μεταλλικής επικάλυψης σε μία πλάκα χαλαζία. Η μεταλλική επιφάνεια καλύπτεται από μια πλάκα που την προστατεύει από την οξείδωση ή την φυσική υποβάθμιση. Το φάσμα αυτών των φίλτρων είναι πρακτικά επίπεδο από τα 250 έως τα 850 nm όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5: Φάσμα απορρόφησης φίλτρων metal on quartz

Η απορρόφηση και η διαπερατότητα τους πιστοποιούνται στα 250, 280, 340, 360, 400, 465, 500, 546,1, 590 και 635 nm. Οι τιμές, κατά προσέγγιση, είναι: 90%T (0,04

AU), 50%T (0,3 AU), 30% T (0,5 AU), 10%T (1,0 AU), 3% T (1,5 AU), και 1%T (2,0 AU). Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας χρησιμοποιήθηκαν τα φίλτρα Q1, 1Q και 5Q ονομαστικής διαπερατότητας 1%, 10% και 50% αντίστοιχα.

Διαλύματα Διχρωμικού Καλίου (235 – 430 nm):

Το πιο ευρέως αναγνωρισμένο υλικό αναφοράς για τον έλεγχο της φωτομετρικής ακρίβειας και γραμμικότητας ενός UV φασματοφωτόμετρου. Ένα εύρος 12 διαλυμάτων καλύπτει τις τιμές απορρόφησης από 0,2AU έως 3,6AU σε μήκη κύματος από 235nm έως 350nm. Τα διαλύματα αυτά αποτελούνται από διχρωμικό κάλιο διαλυμένο σε 0,001 M υπερχλωρικού οξέος και μόνιμα σφραγισμένο με θερμική σύντηξη σε δοχεία χαλαζία υψηλής ποιότητας. Το φάσμα αυτών των διαλυμάτων περιέχει χαρακτηριστικές κορυφές στα 257 nm και στα 350 nm και δύο κοίλα στα 235 nm και 313 nm. Στο εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 240 mg/l, αν η κλίμακα απορρόφησης του φασματοφωτόμετρου είναι γραμμική, οι μετρούμενες απορροφήσεις των παραπάνω διαλυμάτων θα είναι γραμμική συνάρτηση των συγκεντρώσεων. Διατίθενται 12 διαλύματα που καλύπτουν αυτό το εύρος συγκεντρώσεων με βήμα 20 mg/l. Διατίθεται επίσης ένα υλικό αναφοράς συγκέντρωσης 600 mg/l διακριβωμένο στα 430nm για χρήση στην περιοχή του ορατού φωτός.

Νικοτινικό Οξύ (210 – 260 nm):

Αυτό το υλικό αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της φωτομετρικής ακρίβειας και της γραμμικότητας στη περιοχή του βαθέως υπεριώδους (210 nm – 260 nm). Περιλαμβάνει νικοτινικό οξύ με συγκεντρώσεις από 6 έως 24 mg/l διαλυμένο σε 0,1M υδροχλωρικού οξέος και σφραγισμένο σε δοχεία χαλαζία. Το φάσμα του νικοτινικού οξέος έχει χαρακτηριστικές κορυφές στα 213 nm και στα 261 nm. Σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων το διάγραμμα της απορρόφησης προς την συγκέντρωση είναι γραμμικό. Οι τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις καλύπτουν ένα εύρος απορρόφησης από περίπου 0,25AU έως 1AU.

Αναφορά βαθέως υπεριώδους (190nm – 230 nm):

Αυτό το υλικό αναφοράς είναι κατάλληλο για την διακρίβωση UV φασματοφωτομέτρων στο εύρος 190-230nm. Η αναφορά είναι πιστοποιημένη για έλεγχο της απορρόφησης στα 191nm, 209nm και 226nm. Οι ονομαστικές τιμές απορρόφησης είναι 1,2AU, 0,6AU και 1,0AU. Αυτό το υλικό αναφοράς είναι επίσης πιστοποιημένο για έλεγχο της ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος.

Διαλύματα Βαφής Μεγάλης Οπτικής Σχισμής Starna Green (250 – 650 nm):

Αυτά τα υλικά αναφοράς αναπτύχθηκαν ειδικά για όργανα με μεγαλύτερο πλάτος οπτικής σχισμής (έως 20nm), αλλά αποτελούν μία καλή αναφορά γενικότερου σκοπού. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε φασματοφωτόμετρα στην περιοχή του ορατού και του υπεριώδους (250 nm – 650 nm). Η χρήση υδατικών διαλυμάτων βαφής είναι μια εδραιωμένη και ευρέως αναγνωρισμένη μέθοδος για τον έλεγχο της ακρίβειας της απορρόφησης και της γραμμικότητας ενός φασματοφωτομέτρου. Το Starna Green είναι ένα χρωματικό διάλυμα με τρεις φαρδιές κορυφές στα 258 nm,

416nm και 630nm. Διατίθενται σε τέσσερις συγκεντρώσεις με ονομαστικές τιμές 25, 50, 75 και 100. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για έλεγχο της ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος.

Φίλτρα ουδέτερης πυκνότητας (440 – 635 nm):

Αυτά τα φίλτρα αναφοράς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για έλεγχο της ακρίβειας απορρόφησης και γραμμικότητας στην περιοχή του ορατού φωτός (συγκεκριμένα 440 – 635 nm) σε φασματοφωτόμετρα με bandwidth 6,5nm ή μικρότερο. Τα φίλτρα αυτού του τύπου χρησιμοποιούνται εδώ και περισσότερα από 30 χρόνια και μπορούν να παραχθούν σε μεγάλο εύρος τιμών διαπερατότητας και απορρόφησης. Το φάσμα των φίλτρων είναι πρακτικά επίπεδο στο εύρος μηκών κύματος που αναφέρθηκε πριν.

Συνδυασμός Ολμίου/Γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας (360 – 640 nm):

Αυτό το φίλτρο αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον συχνό έλεγχο της ακρίβειας απορρόφησης και μήκους κύματος ενός VIS φασματοφωτόμετρου. Το συγκεκριμένο φίλτρο παράγει χαρακτηριστικές κορυφές που το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σαν αναφορά μήκους κύματος στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας. Το όλμιο συνδυάζεται με ένα φίλτρο γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας που του δίνει ονομαστική απορρόφηση 1AU στη βάση ώστε να μπορεί να ελεγχθεί και η ακρίβεια απορρόφησης του οργάνου. Εφτά χαρακτηριστικές κορυφές μπορούν να πιστοποιηθούν στο εύρος μηκών κύματος από 360 έως 640 nm.

Συνδυασμός Διδυμίου/Γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας (430 – 890 nm):

Αυτό το φίλτρο αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τον συχνό έλεγχο της ακρίβειας απορρόφησης και μήκους κύματος ενός VIS φασματοφωτόμετρου. Το συγκεκριμένο φίλτρο παράγει χαρακτηριστικές κορυφές που το καθιστούν κατάλληλο για χρήση σαν αναφορά μήκους κύματος στην περιοχή της ορατής ακτινοβολίας. Το διδύμιο συνδυάζεται με ένα φίλτρο γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας που του δίνει ονομαστική απορρόφηση 1AU στη βάση ώστε να μπορεί να ελεγχθεί και η ακρίβεια απορρόφησης του οργάνου. Εννέα χαρακτηριστικές κορυφές μπορούν να πιστοποιηθούν καλύπτοντας ένα εύρος μηκών κύματος από 430 έως 890 nm.

2.3.2 Ελέγχου μήκους κύματος

Για τον έλεγχο μήκους κύματος χρησιμοποιούνται υλικά αναφοράς με κορυφές ή κοιλίες σε γνωστά μήκη κύματος. Μετράται το φάσμα του υλικού και συγκρίνονται τα μήκη κύματος στα οποία εντοπίζονται οι κορυφές και οι κοιλίες με τις πιστοποιημένες τιμές τους.

Διάλυμα οξειδίου του ολμίου (240 – 650 nm):

Αποτελεί το πιο διαδεδομένο υγρό υλικό αναφοράς για τον έλεγχο της ακρίβειας μήκους κύματος. Χρησιμοποιείται στη περιοχή του υπεριώδους και του ορατού σε φασματοφωτόμετρα με πλάτος οπτικής σχισμής το πολύ 3 nm. Αποτελείται από οξείδιο του ολμίου (4% m/v) σε 10% v/v υπερχλωρικό οξύ, μόνιμα σφραγισμένο με θερμική σύντηξη σε κυψελίδα χαλαζία 10mm. Έχει 14 χαρακτηριστικές κορυφές που καλύπτουν το εύρος από 240 έως 650 nm.

Διάλυμα οξειδίου του διδυμίου (290 – 870 nm):

Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της ακρίβειας μήκους κύματος στη περιοχή του υπεριώδους και του ορατού φάσματος φασματοφωτομέτρων με πλάτος οπτικής σχισμής το πολύ 5nm. Διαθέτει 14 χαρακτηριστικές κορυφές που καλύπτουν το εύρος μήκων κύματος από 290 έως 870nm.

Διάλυμα Οξειδίων Ολμίου/Διδυμίου (240 – 795 nm):

Αυτό το υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται στη περιοχή του ορατού και του υπεριώδους για τον έλεγχο ακρίβειας μήκους κύματος φασματοφωτομέτρων με πλάτος οπτικής σχισμής έως 5 nm. Αποτελεί συνδυασμό των δύο παραπάνω διαλυμάτων και διαθέτει 14 κορυφές στο εύρος μηκών κύματος από 240 έως 795 nm.

Γυαλί οξειδίου του ολμίου (240 – 640 nm):

Αυτό το γυάλινο φίλτρο είναι κατάλληλο για έλεγχο ακριβείας μήκους κύματος στην περιοχή από 240 έως 640 nm. Ωστόσο, είναι αποδεκτό από λιγότερους φορείς σε σύγκριση με το διάλυμα οξειδίου του ολμίου που αναφέραμε παραπάνω. Έχει 11 χαρακτηριστικές κορυφές στο εύρος μηκών κύματος που αναφέρθηκε.

Γυάλινο φίλτρο διδυμίου (430 – 890 nm):

Όπως και το διάλυμα διδυμίου, αυτό το γυάλινο φίλτρο παράγει χαρακτηριστικές κορυφές κατάλληλες για χρήση ως υλικό αναφοράς μήκους κύματος στη περιοχή του ορατού φάσματος. Το φάσμα έχει 11 χαρακτηριστικές στο εύρος από 430 έως 890 nm.

Οξείδιο σπάνιων γαίων (200 – 270 nm):

Αυτό το υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ακρίβειας μήκους κύματος στη περιοχή του υπεριώδους φασματοφωτομέτρων με οπτική σχισμή πλάτους το πολύ 5 nm. Πρόκειται για οξείδιο σπάνιων γαίων σε θειικό οξύ, μόνιμα σφραγισμένο με θερμική σύντηξη σε κυψελίδα χαλαζία 10mm. Αυτό το διάλυμα δίνει φάσμα που περιλαμβάνει 5 χαρακτηριστικές κορυφές που καλύπτουν εύρος μηκών κύματος από 200 έως 270 nm.

Διάλυμα οξειδίου του Σαμαρίου (230 – 560 nm):

Αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο υλικό αναφοράς για τον έλεγχο ακρίβειας μήκους κύματος στην περιοχή 200 – 500 nm. Πρόκειται για οξείδιο του σαμαρίου σε διάλυμα υπερχλωρικού οξέος, σφραγισμένο με θερμική σύντηξη σε κυψελίδα χαλαζία 10mm. Πολλές από τις κορυφές αυτού του υλικού αναφοράς είναι ιδιαίτερα στενές, που δίνουν την δυνατότητα για έλεγχο μεγάλης ακρίβειας.

Για έλεγχο μήκους κύματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν και τα παρακάτω υλικά που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη υποενότητα:

- Διαλύματα Βαφής Μεγάλης Οπτικής Σχισμής Starna Green (250 – 650 nm)
- Αναφορά βαθέως υπεριώδους (190nm – 230 nm)

- Συνδυασμός Ολμίου/Γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας (360 – 640 nm)
- Συνδυασμός Διδυμίου/Γυαλιού ουδέτερης πυκνότητας (430 – 890 nm)

2.3.3 Ελέγχου διακριτικής ικανότητας

Για τον έλεγχο διακριτικής ικανότητας χρησιμοποιούνται υλικά αναφοράς που παρουσιάζουν την μέγιστη και την ελάχιστη απορρόφησή τους σε κοντινά μήκη κύματος.

Τολουόλιο σε Εξάνιο (265 – 270 nm):

Αυτό το υλικό αναφοράς μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο της διακριτικής ικανότητας στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος φασματοφωτομέτρων με οπτική σχισμή πλάτους έως 3nm. Γίνεται αποδεκτό για αυτόν τον σκοπό από πολλές φαρμακοποιίες και οργανισμούς. Πρόκειται για διάλυμα τολουολίου 0,020% v/v σε εξάνιο, μόνιμα σφραγισμένο με θερμική σύντηξη σε κυψελίδα χαλαζία. Όταν σαρώνεται σε ένα UV φασματοφωτόμετρο, το φάσμα έχει μέγιστη απορρόφηση στα 269 nm και ελάχιστη στα 267 nm. Η αναλογία της κορυφής μεγίστου με το ελάχιστο μας δίνει μία μέτρηση της διακριτικής ικανότητας του οργάνου.

Βενζολικοί Ατμοί (230 – 270 nm):

Το συγκεκριμένο υλικό αναφοράς είναι χρήσιμο για τον έλεγχο της διακριτικής ικανότητας σε όργανα με πλάτος οπτικής σχισμής μικρότερο του 1 nm. Αποτελείται από 0,01 ml υγρού βενζολίου σφραγισμένου με θερμική έντηξη σε κυψελίδα χαλαζία. Σε θερμοκρασία δωματίου, το βενζόλιο βρίσκεται σε μορφή αερίου. Το φάσμα του ατμού βενζολίου έχει χαρακτηριστικές ιδιότητες που μπορεί να απεικονιστούν ή όχι, αναλόγως του οργάνου που χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα οι κορυφές του στα 253,49nm και στα 259,56nm θα πρέπει να απεικονίζονται σε όργανα οπτικής σχισμής πλάτους 0,2nm ή λιγότερο.

2.3.4 Ελέγχου παράσιτης ακτινοβολίας

Φίλτρα Αποκοπής – Μέθοδος Μήκους Κύματος:

Αυτά τα υλικά αναφοράς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο της παράσιτης ακτινοβολίας σε φασματοφωτόμετρα υπεριώδους [12]. Η παράσιτη ακτινοβολία συνήθως μετράται με φίλτρα αποκοπής ή διαλύματα που αποκόπτουν όλη την ακτινοβολία σε ένα μήκος κύματος και μεταδίδουν σε όλα τα μεγαλύτερα. Κάτω από αυτό το μήκος κύματος, όση ακτινοβολία μεταδίδεται θα είναι παράσιτη ακτινοβολία. Τα φίλτρα αποκοπής της Starna καλύπτουν την περιοχή από 200 έως 390 nm.

Φίλτρα Αποκοπής – Μέθοδος Λόγου Φίλτρων:

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, μια κυψελίδα 10mm του κατάλληλου φίλτρου αποκοπής σκανάρεται σε σύγκριση με μία κυψελίδα 5mm του ίδιου διαλύματος που τοποθετείται στην ακτίνα αναφοράς του οργάνου. Η παράσιτη ακτινοβολία

καθορίζεται μέσω της σύγκρισης των δύο φίλτρων. Για να είναι αποδεκτά τα αποτελέσματα θα πρέπει η κορυφή στο φάσμα της απορρόφησης να ξεπερνά τα 0,7AU. Ένα εύρος υλικών καλύπτει τα μήκη κύματος από 190nm έως 385 nm.

3 Διακρίβωση Φασματοφωτομέτρων

3.1 Διαπιστευμένα εργαστήρια διακρίβωσης φασματοφωτομέτρων

Η διακρίβωση φασματοφωτομέτρων πραγματοποιείται με χρήση των υλικών αναφοράς που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο από κάποιο διαπιστευμένο εργαστήριο διακριβώσεων.

Η διαπίστευση ενός εργαστηρίου γίνεται, στην Ελλάδα, από το Εθνικό Σύστημα Διαπίστευσης (Ε.ΣΥ.Δ.), το οποίο αποτελεί τον εθνικό οργανισμό διαπίστευσης της χώρας. Για τη χορήγηση πιστοποιητικού διαπίστευσης σε κάποιο εργαστήριο, γίνεται επί τόπου αξιολόγηση του υποψήφιου φορέα από ομάδα αξιολογητών και ενδεχομένως εμπειρογνομόνων, τα μέλη της οποίας διαθέτουν σε βάθος γνώση αντίστοιχου αντικειμένου, καθώς και εμπειρία στην αξιολόγηση συστημάτων διασφάλισης της ποιότητας. Οι αξιολογητές του Ε.ΣΥ.Δ. επιλέγονται και εκπαιδεύονται σύμφωνα με αυστηρά καθορισμένα κριτήρια και διαδικασίες και υπακούουν σε κανόνες σχετικά με την ανεξαρτησία, την ακεραιότητα και την εχεμύθεια που πρέπει να διαθέτουν.

Αυτή τη στιγμή στην Ελλάδα, υπάρχουν οκτώ εργαστήρια που είναι διαπιστευμένα για την διακρίβωση φασματοφωτομέτρων. Όλα αυτά τα εργαστήρια χρησιμοποιούν την ίδια μέθοδο διακρίβωσης που περιγράφεται στην οδηγία “*Standard practice for describing and measuring performance of ultraviolet and visible spectrophotometers*” (ASTM E 275-08) της European Pharmacopoeia.

3.2 Μέθοδος διακρίβωσης φασματοφωτομέτρων ορατής και υπεριώδους ακτινοβολίας

Η διαδικασία διακρίβωσης φασματοφωτομέτρων σύμφωνα με την οδηγία ASTM E 275-08 όπως πραγματοποιείται από το εργαστήριο διακριβώσεων της Total Q παρουσιάζεται στη συνέχεια.

3.2.1 Έλεγχος ομαλότητας της γραμμής βάσης (baseline)

Σκοπός αυτού του ελέγχου είναι να διαπιστωθεί αν η γραμμή βάσης, δηλαδή η απορρόφηση που μετράται όταν δεν υπάρχει κάποιο δείγμα στη θέση μέτρησης, είναι σταθερή ή αν μεταβάλλεται σε μορφή θορύβου και να εκτιμηθεί η επίδρασή της στο αποτέλεσμα της μέτρησης. Η διαδικασία του ελέγχου είναι η εξής:

- Ενεργοποιείται το υπό διακρίβωση φασματοφωτόμετρο για τουλάχιστον 30 λεπτά ώστε να προθερμανθεί η λυχνία του για να αποφευχθούν αυξομειώσεις της έντασης της ακτινοβολίας. Ρυθμίζεται το πλάτος οπτικής σχισμής στα 2,0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος. Η θέση μέτρησης και η θέση αναφοράς παραμένουν κενές και υπολογίζεται η γραμμή βάσης μέσω της αντίστοιχης λειτουργίας του οργάνου.
- Δίνεται εντολή στο φασματοφωτόμετρο για σάρωση της περιοχής μήκους κύματος από 200nm έως 900nm με ταχύτητα σάρωσης 200nm/min \pm 100nm/min, εφόσον είναι εφικτό, με τη θέση μέτρησης και αναφοράς να παραμένουν κενές

και εκτυπώνεται το διάγραμμα σάρωσης. Εάν δεν υπάρχει δυνατότητα εκτύπωσης, καταγράφεται η μέγιστη και η ελάχιστη απορρόφηση που μετρήθηκε στο έντυπο διακρίβωσης. Σε κάθε περίπτωση λαμβάνονται υπόψη οι συστάσεις του κατασκευαστή.

- Οι απορροφήσεις στα μήκη κύματος 340nm, 390nm, 600nm και 780nm και στην άμεση γειτονιά τους, δεν λαμβάνονται υπόψη εφόσον οφείλονται στην εναλλαγή των λυχνιών ή των φίλτρων του υπό διακρίβωση οργάνου.
- Στις περιπτώσεις που το λογισμικό του φασματοφωτομέτρου έχει επιλογές διακρίβωσης (validation) εκτελείται η δοκιμή Baseline του λογισμικού.
- Στο Πιστοποιητικό Διακρίβωσης που εκδίδεται, αναφέρεται ως αποτέλεσμα αυτού του ελέγχου, η ελάχιστη και η μέγιστη απορρόφηση που καταγράφηκε από τη σάρωση του μήκους κύματος όλης της περιοχής λειτουργίας του φασματοφωτομέτρου. Στην περίπτωση που υπάρχει δυνατότητα εκτύπωσης ή άλλου τρόπου αποθήκευσης του απεικονιζόμενου διαγράμματος σάρωσης του υπό διακρίβωση οργάνου, τότε συμπεριλαμβάνεται στο πιστοποιητικό.
- Η διαδικασία σάρωσης της παραπάνω παραγράφου πραγματοποιείται και για τα φασματοφωτόμετρα τύπου microplate reader που έχουν αυτή τη δυνατότητα και η μέγιστη και η ελάχιστη μετρούμενη απορρόφηση καταγράφεται στο έντυπο διακρίβωσης.

3.2.2 Έλεγχος ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος με όλμιο ή διδύμιο. Ο έλεγχος ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος έχει σκοπό να διαπιστωθεί η ακρίβεια του υπό διακρίβωση φασματοφωτομέτρου όσον αφορά στο μήκος κύματος που γίνεται η μέτρηση. Πραγματοποιείται με χρήση υλικών αναφοράς που έχουν χαρακτηριστικές κορυφές ή κοιλίες σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και η διαδικασία είναι η εξής:

- Ο έλεγχος ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με σάρωση διαλύματος οξειδίου του ολμίου ή/και με σάρωση διαλύματος διδυμίου σύμφωνα με τις ανάγκες του πελάτη.
- Στην περίπτωση που ο έλεγχος της επιλογής μήκους κύματος πραγματοποιείται με διάλυμα ολμίου σαρώνεται η περιοχή από 230nm έως 660nm, ενώ όταν πραγματοποιείται με διάλυμα διδυμίου σαρώνεται η περιοχή από 280nm έως 880nm.
- Για φασματοφωτόμετρα διπλής δέσμης, η θέση αναφοράς παραμένει κενή.

Φασματοφωτόμετρα με δυνατότητα σάρωσης

- Ρυθμίζεται το πλάτος οπτικής σχισμής στα 2,0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος. Ρυθμίζεται η ταχύτητα σάρωσης στα 200nm/min \pm 100nm/min, εφόσον είναι εφικτό. Τοποθετείται η κυψελίδα με το διάλυμα ολμίου ή η κυψελίδα με το διάλυμα διδυμίου, ενώ η θέση αναφοράς παραμένει κενή.
- Δίνεται εντολή στο φασματοφωτόμετρο για σάρωση της περιοχής από 230nm έως 660nm αν έχει τοποθετηθεί το διάλυμα ολμίου ή για σάρωση της περιοχής από 280nm έως 880nm αν έχει τοποθετηθεί το διάλυμα διδυμίου. Εκτυπώνεται το διάγραμμα σάρωσης με τα αντίστοιχα μήκη κύματος των κορυφών και την

απορρόφηση που έδωσαν. Εάν δεν υπάρχει δυνατότητα εκτύπωσης καταγράφονται τα μήκη κύματος στο έντυπο διακρίβωσης.

- Επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία ώστε να ληφθούν δέκα ανεξάρτητες ομάδες μετρήσεων.

Φασματοφωτόμετρα τύπου microplate reader με δυνατότητα σάρωσης

- Ανάλογα με την περιοχή μήκους κύματος στην οποία λειτουργεί το φασματοφωτόμετρο και τις απαιτήσεις του χειριστή, επιλέγεται ο έλεγχος ακρίβειας επιλογής μήκους κύματος με όλμιο ή διδύμιο. Ρυθμίζεται η περιοχή σάρωσης και η ταχύτητα σάρωσης όπως έχει περιγραφεί προηγουμένως, όπου εφαρμόζεται, και τοποθετείται η κυψελίδα με το διάλυμα ολμίου ή διδυμίου στον προσαρμογέα "Microplate Adapter" στην κεντρική σειρά (D). Πραγματοποιούνται 10 ανεξάρτητες σαρώσεις και τα μήκη κύματος εμφάνισης κάθε κορυφής καταγράφονται στο έντυπο διακρίβωσης.

Μη αυτόματα φασματοφωτόμετρα

- Επιλέγονται δύο μήκη κύματος από το πιστοποιητικό των υλικών αναφοράς του διαλύματος ολμίου ή διδυμίου, τα οποία να περικλείουν την περιοχή στην οποία χρησιμοποιείται το φασματοφωτόμετρο από τον χρήστη. Εισάγεται το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς στη θέση μέτρησης και ρυθμίζεται το μήκος κύματος στην πρώτη πιστοποιημένη τιμή που θα ελεγχθεί. Πραγματοποιούνται μικρές αυξομειώσεις στο μήκος κύματος και καταγράφεται η ακριβής τιμή του, στην οποία η απορρόφηση του υλικού αναφοράς (ολμίου ή διδυμίου) παίρνει τη μέγιστη τιμή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται συνολικά 10 φορές. Η αυξομείωση του μήκους κύματος, προκειμένου να εντοπιστεί το σημείο που αντιστοιχεί στην μέγιστη τιμή απορρόφησης, πραγματοποιείται προς την ίδια κατεύθυνση πχ. από το μικρότερο προς το μεγαλύτερο μήκος κύματος. Στη συνέχεια η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για τη δεύτερη πιστοποιημένη τιμή μήκους κύματος που έχει επιλεγεί για να ελεγχθεί.
- Οι μετρήσεις του μήκους κύματος καταγράφονται στο έντυπο διακρίβωσης.
- Υπολογίζεται η ακρίβεια (accuracy) του φασματοφωτομέτρου, δηλαδή η διαφορά της πιστοποιημένης και της μέσης μετρούμενης τιμής του μήκους κύματος στο οποίο καταγράφηκε η μέγιστη τιμή απορρόφησης (κορυφή) και η πιστότητά του (precision), δηλαδή η τυπική απόκλιση των δέκα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων για κάθε μήκος κύματος.
- Στο Πιστοποιητικό Διακρίβωσης που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ τα μήκη κύματος των κορυφών της σάρωσης του πιστοποιημένου διαλύματος ολμίου ή διδυμίου που χρησιμοποιήθηκε για κάθε μία από τις δέκα επαναλήψεις,
 - ✓ η μέση τιμή του μήκους κύματος κάθε δεκάδας επαναλαμβανόμενων μετρήσεων,
 - ✓ οι πιστοποιημένες τιμές του μήκους κύματος των κορυφών της σάρωσης,
 - ✓ η ακρίβεια επιλογής μήκους κύματος, εκφρασμένη ως η διαφορά της μέσης τιμής των δέκα επαναλήψεων μήκους κύματος κάθε κορυφής από την αντίστοιχη πιστοποιημένη τιμή,

- ✓ η πιστότητα επιλογής μήκους κύματος, εκφρασμένη ως η τυπική απόκλιση της μέτρησης των δέκα επαναλήψεων για κάθε κορυφή,
 - ✓ το πλάτος της οπτικής σχισμής στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις,
 - ✓ η κατάσταση της θέσης αναφοράς, όπου εφαρμόζεται,
 - ✓ το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε.
- Στην περίπτωση που υπάρχει δυνατότητα εκτύπωσης ή άλλου τρόπου αποθήκευσης των απεικονιζόμενων δέκα διαγραμμάτων σάρωσης του υπό διακρίβωση οργάνου, τότε ένα από αυτά τα διαγράμματα συμπεριλαμβάνεται στο πιστοποιητικό.

3.2.3 Έλεγχος ακρίβειας απορρόφησης

Σκοπός αυτού του ελέγχου είναι ο υπολογισμός του σφάλματος στη μέτρηση της απορρόφησης. Η διαδικασία περιγράφεται στη συνέχεια.

Έλεγχος ακρίβειας απορρόφησης στο υπεριώδες φάσμα

- Ρυθμίζεται το μήκος κύματος του φασματοφωτομέτρου στα 235nm, ενώ η θέση αναφοράς του φασματοφωτομέτρου παραμένει κενή.
- Τοποθετείται το διάλυμα διχρωμικού καλίου με συγκέντρωση 0mg/L (blank) στη θέση μέτρησης και μηδενίζεται το όργανο. Στη συνέχεια, τοποθετείται η κυψελίδα με το διάλυμα διχρωμικού καλίου συγκέντρωσης 60mg/L και πραγματοποιούνται δέκα ανεξάρτητες μετρήσεις της απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος. Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία ρυθμίζοντας το φασματοφωτόμετρο στα μήκη κύματος 257nm, 313nm και 350nm. Οι δέκα επαναλαμβανόμενες ανεξάρτητες μετρήσεις για κάθε μήκος κύματος καταγράφονται στο έντυπο διακρίβωσης.
- Υπολογίζεται η ακρίβεια (accuracy) του φασματοφωτομέτρου δηλαδή η διαφορά της πιστοποιημένης και της μέσης μετρούμενης τιμής της απορρόφησης, καθώς και η πιστότητά του (precision) δηλαδή η τυπική απόκλιση των δέκα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος.
- Στο Πιστοποιητικό Διακρίβωσης που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ τα μήκη κύματος στα οποία πραγματοποιείται ο έλεγχος,
 - ✓ οι πιστοποιημένες τιμές της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος,
 - ✓ η μέση τιμή της απορρόφησης των δέκα επαναλήψεων σε κάθε μήκος κύματος,
 - ✓ η ακρίβεια μέτρησης της απορρόφησης, εκφρασμένη ως η διαφορά της μέσης τιμής της απορρόφησης των δέκα επαναλήψεων από την αντίστοιχη πιστοποιημένη τιμή και για κάθε μήκος κύματος ξεχωριστά,
 - ✓ η πιστότητα μέτρησης της απορρόφησης, εκφρασμένη ως η τυπική απόκλιση της μέτρησης των δέκα επαναλήψεων για κάθε μήκος κύματος και
 - ✓ το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε.

Φασματοφωτόμετρα τύπου microplate reader

- Η δοκιμή αυτή πραγματοποιείται όταν το φασματοφωτόμετρο τύπου microplate έχει δυνατότητα ρύθμισης του μήκους κύματος και χρησιμοποιείται από τον

χειριστή στην περιοχή του υπεριώδους. Επιλέγεται τουλάχιστον ένα από τα μήκη κύματος (235,0 - 250,0 - 313,0 και 350nm), ρυθμίζεται το επιλεγμένο μήκος κύματος και τοποθετείται το διάλυμα διχρωμικού καλίου με συγκέντρωση 0mg/L (blank) στη Σειρά B. Στο λογισμικό του φασματοφωτομέτρου επιλέγεται διαρρύθμιση πλάκας (plate) 12×8, όπου εφαρμόζεται, και η θέση B1 (Σχήμα 6) στην πλάκα (plate) ορίζεται ως blank. Η κυψελίδα με το διάλυμα διχρωμικού καλίου συγκέντρωσης 60mg/L τοποθετείται στη Σειρά A (1^η ακραία θέση) και πραγματοποιούνται δέκα ανεξάρτητες μετρήσεις της απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος. Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία άλλες δύο φορές με τοποθέτηση της κυψελίδας διχρωμικού καλίου συγκέντρωσης 60mg/L στη Σειρά D (μεσαία θέση) και στη Σειρά H (2^η ακραία θέση).

- Στο έντυπο διακρίβωσης καταγράφονται οι απορροφήσεις στις θέσεις της πλάκας (plate) που αντιστοιχούν στις θέσεις A12, D2 και H1 του προσαρμογέα. Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία ρυθμίζοντας το φασματοφωτόμετρο στα μήκη κύματος 257nm, 313nm και 350nm αν απαιτείται.
- Υπολογίζεται η ακρίβεια (accuracy) του φασματοφωτομέτρου δηλαδή η διαφορά της πιστοποιημένης και της μέσης μετρούμενης τιμής της απορρόφησης, καθώς και η πιστότητά του (precision) που ισούται με την τυπική απόκλιση των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος.

A				A11 <input type="radio"/>	A12 <input type="radio"/>
B	B1 <input type="radio"/>	B2 <input type="radio"/>			
C				C11 <input type="radio"/>	C12 <input type="radio"/>
D	D1 <input type="radio"/>	D2 <input type="radio"/>			
E				E11 <input type="radio"/>	E12 <input type="radio"/>
F	F1 <input type="radio"/>	F1 <input type="radio"/>			
G				G11 <input type="radio"/>	G12 <input type="radio"/>
H	H1 <input type="radio"/>	H2 <input type="radio"/>			

Σχήμα 6: Γραφική απεικόνιση του προσαρμογέα microplate και αρίθμηση των θέσεών του.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
B	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
C	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
D	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
E	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
F	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
G	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
H	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>

Σχήμα 7: Τυπική πλάκα (plate) 8×12 θέσεων για microplate reader.

Έλεγχος ακρίβειας απορρόφησης στο ορατό φάσμα:

- Ρυθμίζεται το μήκος κύματος του φασματοφωτομέτρου στην επιθυμητή τιμή για την οποία είναι διαθέσιμη πιστοποιημένη τιμή απορρόφησης στα 440,0nm, ενώ η θέση αναφοράς του φασματοφωτομέτρου παραμένει κενή. Μηδενίζεται το όργανο τοποθετώντας το φίλτρο «Blank». Τοποθετείται το φίλτρο με ονομαστική τιμή 10%T στη θέση μέτρησης και λαμβάνονται δέκα ανεξάρτητες μετρήσεις της απορρόφησης σε αυτό το μήκος κύματος. Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία ρυθμίζοντας το φασματοφωτόμετρο στο επόμενο μήκος κύματος για το οποίο είναι διαθέσιμη πιστοποιημένη τιμή απορρόφησης και επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία στα μήκη κύματος 450,0nm, 546,1nm, 590,0nm και 620,0nm. Οι δέκα επαναλαμβανόμενες ανεξάρτητες μετρήσεις για κάθε μήκος κύματος καταγράφονται στο Έντυπο Διακρίβωσης Φασματοφωτομέτρων.
- Η διαδικασία που περιγράφηκε επαναλαμβάνεται για τα άλλα δύο φίλτρα 20%T και 30%T.
- Με το ηλεκτρονικό έντυπο στο οποίο εισάγονται οι μετρήσεις, υπολογίζεται η ακρίβεια (accuracy) του φασματοφωτομέτρου ως η διαφορά της πιστοποιημένης και της μέσης μετρούμενης τιμής της απορρόφησης, καθώς και η πιστότητά του (precision) ως η τυπική απόκλιση των δέκα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος.
- Στο Πιστοποιητικό Διακρίβωσης που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ τα μήκη κύματος στα οποία πραγματοποιείται ο έλεγχος,
 - ✓ οι πιστοποιημένες τιμές της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος,
 - ✓ η μέση τιμή της απορρόφησης των δέκα επαναλήψεων σε κάθε μήκος κύματος,
 - ✓ η ακρίβεια μέτρησης της απορρόφησης, εκφρασμένη ως η διαφορά της μέσης τιμής της απορρόφησης των δέκα επαναλήψεων από την αντίστοιχη πιστοποιημένη τιμή και για κάθε μήκος κύματος ξεχωριστά,
 - ✓ η πιστότητα μέτρησης της απορρόφησης, εκφρασμένη ως η τυπική απόκλιση της μέτρησης των δέκα επαναλήψεων για κάθε μήκος κύματος και
 - ✓ το set των πιστοποιημένων φίλτρων αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε.
- Φασματοφωτόμετρα τύπου microplate reader
 - Η δοκιμή αυτή πραγματοποιείται με τα φίλτρα αναφοράς με ονομαστικές τιμές 10%T, 20%T και 30%T και λαμβάνοντας υπόψη τις ανάγκες του χειριστή. Επιλέγονται προς έλεγχο τουλάχιστον δύο από τα παρακάτω μήκη κύματος για τα οποία είναι διαθέσιμες πιστοποιημένες τιμές 450,0 nm - 546,1nm - 590,0nm και 620,0nm.
 - Η θέση B1 του προσαρμογέα (Σχήμα 6 & 7) χρησιμοποιείται για το blank. Το φίλτρο 10%T τοποθετείται στη σειρά A και λαμβάνονται 10 μετρήσεις απορρόφησης στη θέση A12 οι οποίες καταγράφονται στο Έντυπο Διακρίβωσης Φασματοφωτομέτρων UV-Vis. Στη συνέχεια το φίλτρο 10%T τοποθετείται στη σειρά D και καταγράφονται 10 μετρήσεις απορρόφησης στη θέση D2. Τέλος το φίλτρο 10%T τοποθετείται στην σειρά H και λαμβάνονται 10 μετρήσεις

απορρόφησης στη θέση H1. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και για τα φίλτρα 20%T και 30%T.

- Με το ηλεκτρονικό έντυπο στο οποίο εισάγονται οι μετρήσεις, υπολογίζεται η ακρίβεια (accuracy) του φασματοφωτομέτρου ως η διαφορά της πιστοποιημένης τιμής και της μέσης μετρούμενης τιμής της απορρόφησης, καθώς και η πιστότητά του (precision) ως η τυπική απόκλιση των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων της απορρόφησης για κάθε μήκος κύματος και για κάθε χρησιμοποιούμενο πιστοποιημένο υλικό αναφοράς.

3.2.4 Έλεγχος γραμμικότητας

Σκοπός αυτού του ελέγχου είναι να διαπιστωθεί αν το σφάλμα αυξάνεται γραμμικά όσο αυξάνεται η μετρούμενη απορρόφηση, δηλαδή αν έχει γραμμική συμπεριφορά. Η διαδικασία είναι η εξής:

- Ρυθμίζεται το πλάτος σχισμής στην περιοχή 0,5nm έως 1,6nm και το μήκος κύματος του φασματοφωτομέτρου στα 235nm ή 257nm ή 313nm ή 350nm και μηδενίζεται έχοντας στη θέση μέτρησης διάλυμα διχρωμικού καλίου συγκέντρωσης 0mg/L (blank) και τη θέση αναφοράς κενή.
- Εισάγονται διαδοχικά τα πέντε πιστοποιημένα διαλύματα συγκέντρωσης 20mg/L, 40mg/L, 60mg/L, 80mg/L και 100mg/L και καταγράφεται η απορρόφηση του καθενός στο έντυπο διακρίβωσης. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται για άλλη μια φορά ώστε να δημιουργηθούν δύο ομάδες μετρήσεων. Η εξίσωση της ευθείας έχει τη μορφή $y=ax + b$ και υπολογίζεται από τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων και τη μέση τιμή της μετρούμενης απορρόφησης σε κάθε τιμή συγκέντρωσης.
- Στην Έκθεση Δοκιμών που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ οι συγκεντρώσεις των πιστοποιημένων διαλυμάτων βαθμονόμησης στα οποία πραγματοποιείται ο έλεγχος,
 - ✓ οι πιστοποιημένες τιμές της απορρόφησης των παραπάνω υλικών αναφοράς,
 - ✓ οι μετρούμενες απορροφήσεις του υπό διακρίβωση οργάνου στα πιστοποιημένα υλικά και για τις δύο επαναλήψεις,
 - ✓ οι εξισώσεις της ευθείας και ο συντελεστής συσχέτισης που προκύπτουν από τις δύο επαναλαμβανόμενες μετρήσεις,
 - ✓ το πλάτος της οπτικής σχισμής στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις,
 - ✓ η κατάσταση της θέσης αναφοράς, όπου εφαρμόζεται,
 - ✓ το μήκος κύματος στο οποίο έγινε ο έλεγχος της γραμμικότητας
 - ✓ τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν.

3.2.5 Έλεγχος παράσιτης ακτινοβολίας

Σκοπός αυτού του ελέγχου είναι να υπολογιστεί η επίδραση της παράσιτης ακτινοβολίας, δηλαδή της ακτινοβολίας που περνά τον μονοχρωμάτωρα χωρίς να είναι στο επιθυμητό μήκος κύματος ή που οφείλεται σε ανακλάσεις, στο αποτέλεσμα της μέτρησης. Η διαδικασία είναι η παρακάτω:

Φασματοφωτόμετρα με δυνατότητα σάρωσης

- Ρυθμίζεται το πλάτος σχισμής στην περιοχή 0,2nm έως 2,0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος. Εισάγεται στη θέση αναφοράς η κυψελίδα με το νερό (blank) και στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με το διάλυμα χλωριούχου καλίου 12g/L.
- Δίνεται εντολή στο φασματοφωτόμετρο για σάρωση της περιοχής από 190nm έως 210nm με ταχύτητα σάρωσης 20nm/min \pm 10nm/min.
- Καταγράφεται η μέγιστη απορρόφηση του διαλύματος καθώς και το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρήθηκε, στο έντυπο διακρίβωσης

Μη αυτόματα φασματοφωτόμετρα

- Εισάγεται στην θέση αναφοράς η κυψελίδα με νερό (blank) και στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με διάλυμα χλωριούχου καλίου 12g/L.
- Σαρώνεται χειροκίνητα η περιοχή από 190nm έως 210nm και παρατηρείται το μήκος κύματος στο οποίο θα εμφανιστεί η μέγιστη απορρόφηση.
- Καταγράφεται η μέγιστη απορρόφηση του διαλύματος καθώς και το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρήθηκε, στο έντυπο διακρίβωσης.
- Για τα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης, ρυθμίζεται το πλάτος σχισμής στην περιοχή 0,2nm έως 2.0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος. Εισάγεται στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με διάλυμα χλωριούχου καλίου 12g/L, σαρώνεται χειροκίνητα η περιοχή από 190nm έως 210nm και καταγράφεται το μήκος κύματος στο οποίο θα εμφανιστεί η μέγιστη απορρόφηση. Ρυθμίζεται το μήκος κύματος στην τιμή που καταγράφηκε η μέγιστη απορρόφηση κατά την παραπάνω σάρωση και μηδενίζεται το όργανο. Στη συνέχεια τοποθετείται στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με το νερό (blank), και μετράται η απορρόφηση του blank. Η διαφορά των δύο απορροφήσεων χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της παρασιτικής λειτουργίας.
- Στην Έκθεση Δοκιμών που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ Το μήκος κύματος που έδωσε την μεγαλύτερη μετρούμενη απορρόφηση ή/και την απορρόφηση στην πιστοποιημένη τιμή μήκους κύματος, η οποία αναμένεται να είναι $> 2,00\text{AU}$,
 - ✓ το πλάτος της οπτικής σχισμής στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις,
 - ✓ η κατάσταση της θέσης αναφοράς, όπου εφαρμόζεται,
 - ✓ το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε και
 - ✓ η πιστοποιημένη τιμή μήκους κύματος του υλικού αναφοράς στο οποίο αναμένεται απορρόφηση $> 2,00\text{AU}$.

3.2.6 Έλεγχος διακριτικής ικανότητας

Σκοπός αυτού του ελέγχου είναι να διαπιστωθεί η ικανότητα του υπό διακρίβωση οργάνου να χωρίσει την ακτινοβολία σε πεπερασμένες, διακριτές περιοχές μηκών κύματος και να τις ξεχωρίσει μεταξύ τους. Πραγματοποιείται με υλικά αναφοράς που παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη απορρόφηση σε κοντινά μήκη κύματος. Η διαδικασία είναι η εξής:

Φασματοφωτόμετρα με δυνατότητα σάρωσης

- Εισάγεται στην θέση αναφοράς η κυψελίδα με το εξάνιο (blank) και στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με διάλυμα τολουενίου σε εξάνιο.
- Ρυθμίζεται το πλάτος οπτικής σχισμής στα 2,0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος και δίνεται εντολή στο φασματοφωτόμετρο για σάρωση της περιοχής από 265nm έως 275nm με ταχύτητα σάρωσης $10\text{nm}/\text{min} \pm 5\text{nm}/\text{min}$ εφόσον είναι εφικτό.
- Καταγράφεται η μέγιστη και η ελάχιστη απορρόφηση του διαλύματος καθώς και το μήκος κύματος στο οποίο παρατηρήθηκε η κάθε απορρόφηση, στο έντυπο διακρίβωσης. Η μέγιστη απορρόφηση αναμένεται κοντά στα 268,7nm και η ελάχιστη απορρόφηση κοντά στα 267,0nm. Στο ίδιο έντυπο καταγράφεται και η θερμοκρασία μέτρησης.
- Υπολογίζεται ο λόγος της μέγιστης προς την ελάχιστη απορρόφηση.

Μη αυτόματα φασματοφωτόμετρα

- Εισάγεται στην θέση αναφοράς η κυψελίδα με το εξάνιο (blank) και στη θέση μέτρησης η κυψελίδα με διάλυμα τολουενίου σε εξάνιο .
- Ρυθμίζεται το πλάτος οπτικής σχισμής στα 2,0nm ή καταγράφεται το πλάτος σχισμής στο οποίο θα πραγματοποιηθεί ο έλεγχος και σαρώνεται χειροκίνητα η περιοχή από 265nm έως 275nm.
- Καταγράφεται η μέγιστη και η ελάχιστη απορρόφηση του διαλύματος καθώς και τα αντίστοιχα μήκη κύματος στα οποία παρατηρήθηκαν, στο έντυπο διακρίβωσης. Η μέγιστη απορρόφηση αναμένεται κοντά στα 268,7nm και η ελάχιστη απορρόφηση κοντά στα 267,0nm.
- Για τα φασματοφωτόμετρα απλής δέσμης, πραγματοποιείται η σάρωση, όπως προαναφέρθηκε, έχοντας στη θέση μέτρησης την κυψελίδα με το διάλυμα τολουενίου σε εξάνιο. Στη συνέχεια ρυθμίζεται το όργανο στη μήκος κύματος που έδωσε τη μέγιστη απορρόφηση, μηδενίζεται το φωτόμετρο και μετράται η απορρόφηση που δίνει η κυψελίδα με το εξάνιο (blank). Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται ρυθμίζοντας το μήκος κύματος εκεί που παρατηρήθηκε η ελάχιστη απορρόφηση. Οι τιμές απορρόφησης που προκύπτουν από τη μέτρηση του εξανίου αφαιρούνται από τις τιμές απορρόφησης που προέκυψαν για το διάλυμα τολουενίου σε εξάνιο.

Σημείωση: Στο έντυπο διακρίβωσης καταγράφεται η μέγιστη και η ελάχιστη θερμοκρασία, η υγρασία και η βαρομετρική πίεση του περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια της διακρίβωσης.

ΠΡΟΣΟΧΗ : Οι κυψελίδες πρέπει να είναι καθαρές και να χρησιμοποιούνται με προσοχή.

- Στην Έκθεση Δοκιμών που εκδίδεται, αναφέρονται ως πληροφορίες / αποτελέσματα αυτού του ελέγχου:
 - ✓ Το μήκος κύματος του υπό διακρίβωση οργάνου στο οποίο καταγράφηκε η μέγιστη απορρόφηση καθώς και η τιμή της,
 - ✓ το μήκος κύματος του υπό διακρίβωση οργάνου στο οποίο καταγράφηκε η ελάχιστη απορρόφηση καθώς και η τιμή της,

- ✓ ο πιστοποιημένος και ο μετρούμενος λόγος min/max,
 - ✓ το πλάτος της οπτικής σχισμής στο οποίο έγιναν οι μετρήσεις,
 - ✓ η κατάσταση της θέσης αναφοράς, όπου εφαρμόζεται,
 - ✓ η θερμοκρασία μέτρησης,
 - ✓ το πιστοποιημένο (αναμενόμενο) μήκος κύματος της μέγιστης απορρόφησης και
 - ✓ το πιστοποιημένο (αναμενόμενο) μήκος κύματος της ελάχιστης απορρόφησης.
- Στην περίπτωση που υπάρχει δυνατότητα εκτύπωσης ή άλλου τρόπου αποθήκευσης του τυχόν απεικονιζόμενου διαγράμματος σάρωσης του υπό διακρίβωση οργάνου, τότε συμπεριλαμβάνεται στην έκθεση.

3.3 Δυσκολίες στη διαδικασία διακρίβωσης

Στη διαδικασία διακρίβωσης που περιγράφηκε παραπάνω, για τον έλεγχο της ακρίβειας μέτρησης της απορρόφησης, το όργανο ρυθμίζεται σε συγκεκριμένα μήκη κύματος, όπου και πραγματοποιείται ο έλεγχος. Τι συμβαίνει όμως σε περιπτώσεις όπου μας ενδιαφέρει η ακρίβεια μέτρησης σε κάποιο μήκος κύματος για το οποίο δε διατίθεται πιστοποιημένη τιμή; Τέτοιες περιπτώσεις, είναι αρκετά συχνές, όπως για παράδειγμα στον τομέα ανάλυσης DNA, ή γενικότερα όταν ο έλεγχος πραγματοποιείται σε φωτόμετρα, τα οποία χρησιμοποιούνται σε ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος και επομένως σε αυτό θα πρέπει να ελεγχθούν. Η διακρίβωση, των πιστοποιημένων υλικών αναφοράς σε περισσότερα μήκη κύματος δεν αποτελεί λύση, αφού για να καλυφθεί μόνο η περιοχή του ορατού φωτός με βήμα 1nm θα χρειαζόντουσαν τουλάχιστον 300 πιστοποιημένες τιμές. Κάτι τέτοιο, όπως γίνεται αντιληπτό είναι μη πρακτικό και ασύμφορο. Παρουσιάζεται, λοιπόν, η ανάγκη να δοθεί μία μαθηματική λύση στο παραπάνω πρόβλημα. Μια τέτοια λύση αποπειράται να βρει αλλά και να αξιολογήσει την αποτελεσματικότητα της η συγκεκριμένη εργασία. Πιο συγκεκριμένα, μέσω των διαθέσιμων πιστοποιημένων τιμών, θα αναζητηθεί ένα μαθηματικό μοντέλο εκτίμησης της διόρθωσης που πρέπει να εφαρμοστεί στη μετρούμενη τιμή απορρόφησης συναρτήσει του μήκους κύματος.

4 Μαθηματικά Μοντέλα

4.1 Μοντέλο εκτίμησης απορρόφησης

4.1.1 Παλινδρόμηση

Η παλινδρόμηση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη στατιστική τεχνική μοντελοποίησης για την έρευνα της συσχέτισης μεταξύ μίας εξαρτώμενης μεταβλητής και μιας ή περισσότερων ανεξάρτητων μεταβλητών [13]. Χρησιμοποιείται με σκοπό την εκχώρηση δεδομένων σε μία πραγματική μεταβλητή πρόβλεψη και καλείται παλινδρόμηση όταν η μεταβλητή είναι συνεχής. Η παλινδρόμηση προϋποθέτει ότι τα σχετικά δεδομένα ταιριάζουν με μερικά γνωστά είδη συνάρτησης και μετά καθορίζει την καλύτερη συνάρτηση αυτού του είδους που μοντελοποιεί τα δεδομένα που έχουν δοθεί. Αποτέλεσμα της παλινδρόμησης όταν χρησιμοποιείται ως τεχνική εξόρυξης δεδομένων, αποτελεί ένα μοντέλο που χρησιμοποιείται αργότερα για να προβλέψει τις τιμές της κατηγορίας για τα νέα δεδομένα. Τέτοια παραδείγματα εφαρμογής της παλινδρόμησης αποτελεί η πρόβλεψη της ζήτησης για ένα νέο προϊόν ή υπηρεσία συναρτήσει των δαπανών διαφήμισης ή ο υπολογισμός της ταχύτητας του ανέμου σε σχέση με την θερμοκρασία, την υγρασία και την ατμοσφαιρική πίεση του περιβάλλοντος. Τα μοντέλα παλινδρόμησης περιλαμβάνουν τις ακόλουθες μεταβλητές [13]:

- Οι άγνωστες παράμετροι συσχέτισης που δηλώνονται ως β (διάνυσμα).
- Οι ανεξάρτητες μεταβλητές X (διάνυσμα).
- Η εξαρτώμενη μεταβλητή Y .

Ένα μοντέλο παλινδρόμησης συσχετίζει το Y σε μία συνάρτηση παλινδρόμησης/regression των X και β . $Y \approx F(X, \beta)$

Η Ανάλυση Παλινδρόμησης μας βοηθά να κατανοήσουμε την μεταβολή της εξαρτώμενης μεταβλητής Y όταν μεταβάλλεται μία από τις ανεξάρτητες μεταβλητές X , ενώ οι άλλες ανεξάρτητες μεταβλητές παραμένουν σταθερές. Συνήθως, επιδιώκεται να εξακριβωθεί η αιτιώδης επίδραση μιας μεταβλητής επάνω σε άλλη. Για παράδειγμα, η επίδραση της αύξησης τιμών προϊόντων με την προσφορά/ζήτηση. Η επίδραση της παροχής χρημάτων στο ρυθμό πληθωρισμού. Για τέτοια ζητήματα, συγκεντρώνονται τα δεδομένα που αφορούν τις μεταβλητές ενδιαφέροντος και υιοθετείται η παλινδρόμηση για να υπολογίσει την ποσοτική επίδραση των μεταβλητών επάνω στη μεταβλητή που επηρεάζουν. Αξιολογείται επίσης η "στατιστική σημασία" των κατ' εκτίμηση συσχετίσεων, δηλαδή ο βαθμός εμπιστοσύνης (confidence) ότι η αληθινή συσχέτιση είναι κοντά στην κατ' εκτίμηση [13].

Η παραπάνω στατιστική τεχνική μπορεί να δώσει λύση στη δυσκολία που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 3.3 . Δηλαδή, με δεδομένα τις πιστοποιημένες τιμές απορρόφησης των πρότυπων φίλτρων σε κάποια συγκεκριμένα μήκη κύματος, μπορεί να γίνει εκτίμηση της απορρόφησης σε μήκη κύματος για τα οποία δεν διατίθενται πιστοποιημένες τιμές. Με χρήση ενός φασματοφωτομέτρου μεταφοράς

ιχνηλασιμότητας μπορεί να μετρηθούν οι τιμές απορρόφησης των πρότυπων φίλτρων στα μήκη κύματος για τα οποία υπάρχουν πιστοποιημένες τιμές και να υπολογιστεί η διαφορά μεταξύ μετρούμενων και πιστοποιημένων τιμών (διάνυσμα Y). Έπειτα, μπορεί να βρεθεί το διάνυσμα β ώστε να γίνει εκτίμηση της διόρθωσης που πρέπει να εφαρμοστεί συναρτήσει του μήκους κύματος (διάνυσμα X) στα σημεία ενδιαφέροντος.

4.1.2 Πολυωνυμική Παλινδρόμηση

Η πολυωνυμική παλινδρόμηση είναι μια μορφή παλινδρόμησης στην οποία η σχέση μεταξύ της ανεξάρτητης μεταβλητής X και της εξαρτώμενης μεταβλητής Y μοντελοποιείται ως ένα n βαθμού πολυώνυμο του x . Χρησιμοποιείται για την περιγραφή μη γραμμικών μοντέλων όπως ο ρυθμός ανάπτυξης των ιστών [14] ή η εξάπλωση επιδημιών [15]. Παρόλο που η πολυωνυμική παλινδρόμηση μοντελοποιεί τα δεδομένα σε ένα μη γραμμικό μοντέλο, αποτελεί γραμμικό πρόβλημα στατιστικής εκτίμησης, υπό την έννοια ότι η συνάρτηση παλινδρόμησης είναι γραμμική ως προς τις άγνωστες παραμέτρους που εκτιμώνται από τα δεδομένα. Για αυτό τον λόγο, θεωρείται μια ειδική περίπτωση της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης [16].

Συγκεκριμένα το μοντέλο πολυωνυμικής παλινδρόμησης με τη μορφή:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \beta_2 x_i^2 + \dots + \beta_m x_i^m + \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, n)$$

μπορεί να εκφραστεί σε μορφή πινάκων ως εξής:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & x_1 & x_1^2 & \dots & x_1^m \\ 1 & x_2 & x_2^2 & \dots & x_2^m \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & x_n & x_n^2 & \dots & x_n^m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_m \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_m \end{bmatrix}$$

όπου ε το διάνυσμα των τυχαίων σφαλμάτων

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων το διάνυσμα των συντελεστών της πολυωνυμικής παλινδρόμησης β προκύπτει από τη σχέση (4):

$$\vec{\beta} = (X^T X)^{-1} X^T \vec{y} \quad (4)$$

με την προϋπόθεση να ισχύει $m > n$ ώστε ο πίνακας X να είναι αντιστρέψιμος.

Εκτός από τον υπολογισμό του διανύσματος β είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η διακύμανση του τυχαίου σφάλματος ε . Η διακύμανση αυτή, στην περίπτωση της πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης, της οποίας μπορεί να θεωρηθεί υποπερίπτωση και η πολυωνυμική παλινδρόμηση, προκύπτει από την σχέση (5):

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n - p} \quad (5)$$

Όπου p ο αριθμός των παραμέτρων, και θα είναι $p = m + 1$ για μοντελοποίηση με πολυωνυμική παλινδρόμηση βαθμού m [16], και n ο αριθμός των πιστοποιημένων σημείων από τα οποία προκύπτει η συνάρτηση παλινδρόμησης.

4.1.3 Χρήση της παλινδρόμησης στον τομέα της διακρίβωσης

Επειδή η διόρθωση της τιμής απορρόφησης δεν περιμένουμε να ακολουθεί κάποιο συγκεκριμένο μοτίβο επιλέχθηκε πολυωνυμική παλινδρόμηση και όχι π.χ. γραμμική ή λογαριθμική. Εφαρμόστηκε πολυωνυμική παλινδρόμηση 2^{ου} και 3^{ου} βαθμού, κατά περίπτωση, λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των διαθέσιμων πιστοποιημένων τιμών. Γενικά, προτιμάται η χρήση του μοντέλου με τον μικρότερο δυνατό βαθμό πολυωνύμου που είναι συνεπές με τα δεδομένα [16].

Αναλυτικότερα, στην μεθοδολογία που πραγματεύεται αυτή η εργασία, ως μεταβλητή y ορίζεται η διόρθωση της τιμής απορρόφησης, δηλαδή η διαφορά της πιστοποιημένης τιμής από τη μετρούμενη και ως μεταβλητή x ορίζεται το μήκος κύματος. Έτσι, προκύπτει μία εξίσωση για κάθε πιστοποιημένη τιμή απορρόφησης και ως εκ τούτου ο υπολογισμός του διανύσματος β είναι απλή υπόθεση. Έπειτα, με χρήση του πολυωνύμου που προκύπτει μπορεί να υπολογιστεί η διόρθωση που πρέπει να εφαρμοστεί στις μετρούμενες τιμές απορρόφησης, στα μήκη κύματος για τα οποία δεν υπάρχουν πιστοποιημένες τιμές.

Στον τομέα της διακρίβωσης, η παραπάνω μέθοδος βρίσκει εφαρμογή και σε άλλα όργανα όπου προκύπτει η ανάλογη ανάγκη. Παραδείγματος χάρη, σε όργανα όπως θερμομέτρα, υγρασιόμετρα, βαρόμετρα και άλλα, δεν διατίθενται πιστοποιημένες τιμές σε όλα τα σημεία ενδιαφέροντος. Έτσι, προκύπτει η ανάλογη ανάγκη για τη συσχέτιση της διόρθωσης των μετρούμενων τιμών με την θερμοκρασία ή την υγρασία, στην περίπτωση των θερμομέτρων και των υγρασιομέτρων αντίστοιχα. Άλλωστε, είναι πρακτικώς αδύνατο και οπωσδήποτε ασύμφορο, ένα θερμομέτρο, για παράδειγμα, να διακριβώνεται και ως εκ τούτου να διατίθενται πιστοποιημένες τιμές σε όλες τις θερμοκρασίες που δύναται να χρησιμοποιηθεί.

4.2 Μοντέλο εκτίμησης αβεβαιότητας μέτρησης απορρόφησης

Καμία μέτρηση δεν είναι απόλυτα ακριβής. Όταν μετριέται μια ποσότητα, το αποτέλεσμα εξαρτάται από εξοπλισμό που χρησιμοποιείται, τη διαδικασία μέτρησης, την ικανότητα του χειριστή, το περιβάλλον και άλλους παράγοντες. Ακόμη και αν η ποσότητα μετρηθεί πολλές φορές, με τον ίδιο τρόπο και υπό τις ίδιες συνθήκες, μια διαφορετική μετρούμενη τιμή θα λαμβάνεται κάθε φορά, αν υποθέσουμε ότι η διακριτική ικανότητα του οργάνου μέτρησης επαρκεί για να γίνει διάκριση μεταξύ των τιμών.

Στη μετρολογία, αβεβαιότητα μέτρησης ονομάζεται μία μη-αρνητική παράμετρος που χαρακτηρίζει τη διακύμανση των τιμών που αποδίδονται σε μία μετρούμενη ποσότητα. Κάθε μέτρηση εμπεριέχει αβεβαιότητα και το αποτέλεσμα της μπορεί να θεωρηθεί ολοκληρωμένο, μόνο εαν συνοδεύεται με τη δήλωση της αβεβαιότητας αυτής [17]. Όταν η εκτίμηση της αβεβαιότητας μιας μεταβλητής εισόδου προκύπτει από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις χαρακτηρίζεται ως τύπου A. Όταν προκύπτει από επιστημονική κρίση ή άλλες πληροφορίες που αφορούν τις πιθανές τιμές μιας ποσότητας χαρακτηρίζεται ως τύπου B. Στις εκτιμήσεις αβεβαιότητας τύπου A, συχνά γίνεται η υπόθεση ότι η κατανομή που περιγράφει καλύτερα τις

επαναλαμβανόμενες τιμές μιας μεταβλητής εισόδου είναι η κανονική κατανομή. Όσον αφορά τις εκτιμήσεις τύπου Β, ορισμένες φορές η μόνη πληροφορία που είναι διαθέσιμη είναι ότι η μεταβλητή εισόδου βρίσκεται μέσα σε ένα συγκεκριμένο διάστημα. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η αβεβαιότητα της μεταβλητής εισόδου χαρακτηρίζεται κατ' εκτίμηση από μια ορθογώνια κατανομή με όρια τα άκρα του εν λόγω διαστήματος. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της περίπτωσης είναι η στρογγυλοποίηση της ένδειξης σε ένα ψηφιακό όργανο. Αντίθετα, αν για κάποιο λόγο εκτιμάται ότι η μεταβλητή βρίσκεται μεν σε ένα συγκεκριμένο διάστημα αλλά είναι πιθανότερο να είναι κοντά στο μέσο του απ' ότι στα άκρα, χρησιμοποιείται κατ' εκτίμηση τριγωνική κατανομή.

Η αβεβαιότητα μιας μέτρησης δίνεται μαζί με τον συντελεστή κάλυψης (coverage factor) k . *Τυπική αβεβαιότητα* ονομάζεται η αβεβαιότητα με συντελεστή κάλυψης $k=1$, δηλαδή βαθμό εμπιστοσύνης περίπου 67% που σημαίνει ότι το αποτέλεσμα της μέτρησης βρίσκεται στο συγκεκριμένο εύρος με πιθανότητα 67%. Η τυπική αβεβαιότητα συμβολίζεται με u . Σε πολλές περιπτώσεις, όπως στον τομέα της υγείας, ο βαθμός εμπιστοσύνης 67% δεν επαρκεί και γι αυτό επιλέγεται ο συντελεστής κάλυψης σε τιμές από 2 έως 3 που αντιστοιχούν σε βαθμό εμπιστοσύνης από 95% έως 99,7% αντίστοιχα. Η αβεβαιότητα, για συντελεστή κάλυψης μεγαλύτερο από 1 ονομάζεται *διευρυμένη αβεβαιότητα* και συμβολίζεται με U .

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πηγές αβεβαιότητας που επηρεάζουν τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, χωρισμένες σε τύπου Α και τύπου Β, οι σχέσεις από τις οποίες υπολογίζονται καθώς και η κατανομή που ακολουθούν. Οι περισσότερες από αυτές τις πηγές αβεβαιότητας επηρεάζουν κάθε φασματοφωτομετρική μέτρηση και ως εκ τούτου θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.

Τύπου Α

Επαναληψιμότητα μέτρησης (s_{rep})

Αν επαναλάβουμε ακριβώς την ίδια μέτρηση πολλές φορές, η τιμή που θα μετρήσουμε ενδέχεται να μην είναι η ίδια. Η επαναληψιμότητα μέτρησης αποτελεί μια συνιστώσα αβεβαιότητας τύπου Α. Εξαρτάται κυρίως από το όργανο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση και θεωρούμε ότι ακολουθεί κανονική κατανομή. Η τυπική αβεβαιότητα που εξαρτάται από την επαναληψιμότητα μέτρησης δίνεται από τη σχέση (6):

$$u(s_{rep}) = s_{rep} \quad (6)$$

όπου s_{rep} η τυπική απόκλιση της σειράς των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος και μετρούμενο υλικό.

Τύπου Β

Διακριτική ικανότητα (δ_{dig})

Η τυπική αβεβαιότητα $u(\delta_{dig})$, η οποία οφείλεται στη διακριτική ικανότητα του φασματοφωτομέτρου υπολογίζεται από τη διακριτική ικανότητά του, και εκτιμάται από την ελάχιστη ψηφιακή ένδειξη d του οργάνου θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή. Δίνεται από τη σχέση (7):

$$u(\delta_{dig}) = \frac{d}{2\sqrt{3}} \quad (7)$$

Τυπική αβεβαιότητα υλικού αναφοράς (u_{ref})

Η τυπική αβεβαιότητα u_{ref} , του πιστοποιημένου υλικού αναφοράς υπολογίζεται από το πιστοποιητικό διακρίβωσής του, θεωρώντας ότι ακολουθεί κανονική κατανομή. Επειδή στο πιστοποιητικό διακρίβωσης, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις, δίνεται η διευρυμένη αβεβαιότητα του υλικού αναφοράς, U_{cert} η τυπική αβεβαιότητα είναι:

$$u_{ref} = \frac{U_{cert}}{2} \quad (8)$$

Ολίσθηση (u_{drift})

Η φθορά που υπόκειται τα υλικά αναφοράς με την πάροδο του χρόνου ονομάζεται *ολίσθηση* (*drift*) και αποτελεί μία συνιστώσα αβεβαιότητας.

Η τυπική αβεβαιότητα u_{drift} , εκτιμάται από την ολίσθηση του υλικού αναφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών διακρίβωσεων, θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή. Δίνεται από τη σχέση:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU_{drift}}{\sqrt{3}} \quad (9)$$

Όπου ΔAU_{drift} είναι η μεταβολή της τιμής απορρόφησης για το υλικό αναφοράς όπως προκύπτει από δύο διαδοχικά Πιστοποιητικά διακρίβωσης.

Αστάθεια γραμμής βάσης (u_{bls})

Η τυπική αβεβαιότητα u_{bls} , εκτιμάται από την σταθερότητα της γραμμής βάσης στα διάφορα μετρούμενα μήκη κύματος αναφοράς, λαμβάνοντας την μεγαλύτερη μετρούμενη αστάθεια, θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή.

Υπολογίζεται από τη σχέση (10):

$$u_{bls} = \frac{MAX(\Delta AU)_{bls}}{2\sqrt{3}} \quad (10)$$

Όπου $MAX(\Delta AU)_{bls}$ είναι η μέγιστη διακύμανση της απορρόφησης δέκα επαναλαμβανόμενων μετρήσεων στα μήκη κύματος αναφοράς διατηρώντας τη θέση μέτρησης και τη θέση αναφοράς στον αέρα.

Σφάλμα επιλογής μήκους κύματος (u_{wv})

Καθορίζεται από τη μεγαλύτερη μετρούμενη διακύμανση της απορρόφησης σε περιοχή γύρω από τα μήκη κύματος των πιστοποιημένων τιμών και σε εύρος που καθορίζεται από το μέγιστο σφάλμα επιλογής μήκους κύματος του φασματοφωτομέτρου όπως προκύπτει από τη δοκιμή με Όλμιο και Διδύμιο.

Υπολογίζεται από την παρακάτω σχέση, θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή:

$$u_{wv} = \frac{MAX(\Delta AU)_{wv}}{2\sqrt{3}} \quad (11)$$

Όπου $MAX(\Delta AU)_{wv}$ είναι η μέγιστη διακύμανση της απορρόφησης σε περιοχή σάρωσης $W \pm e$ όπου W είναι το πιστοποιημένο μήκος κύματος και e το μέγιστο

σφάλμα επιλογής μήκους κύματος, όπως προκύπτει από τη δοκιμή Ολμίου και Διδυμίου.

Σφάλμα πολωνυμικής παλινδρόμησης (δ_{reg})

Η πολωνυμική παλινδρόμηση διέπεται από το τυχαίο σφάλμα ε όπως περιγράφηκε στη προηγούμενη παράγραφο. Αυτό το τυχαίο σφάλμα αποτελεί συνιστώσα αβεβαιότητας και θεωρείται ότι ακολουθεί κανονική κατανομή. Η τυπική αβεβαιότητα που οφείλεται στην εφαρμογή της πολωνυμικής παλινδρόμησης $u(\delta_{reg})$ δίνεται από την τυπική απόκλιση του τυχαίου σφάλματος ε από τη σχέση (12):

$$u(\delta_{reg}) = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n-p}} \quad (12)$$

Όπου p ο αριθμός των παραμέτρων, και θα είναι $p = m + 1$ για μοντελοποίηση με πολωνυμική παλινδρόμηση βαθμού m [16], και n ο αριθμός των πιστοποιημένων σημείων από τα οποία προκύπτει η συνάρτηση παλινδρόμησης.

Ισοζύγιο αβεβαιότητας μετρήσεων σε ενδιάμεσα μήκη κύματος

Το στατιστικό μοντέλο που περιγράφει το αποτέλεσμα της μέτρησης της απορρόφησης σε κάθε μήκος κύματος είναι μια συνάρτηση πολλών μεταβλητών και συσχετίζει την ένδειξη (εξαγόμενη εκτίμηση της απορρόφησης) με τη διόρθωση για το σφάλμα που εισάγει το φασματοφωτόμετρο στις μετρήσεις των υλικών και τις εκτιμήσεις των πηγών αβεβαιότητας, έχοντας την γενική μορφή που αποτυπώνεται στη παρακάτω σχέση

$$y = f(\delta_{dig}, s_{rep}, u_{ref}, u_{drift}, u_{bls}, u_{wv}, \delta_{reg})$$

Η έκφραση της διευρυμένης αβεβαιότητας της απορρόφησης του υλικού σε συγκεκριμένο ενδιάμεσο μήκος κύματος είναι αποτέλεσμα του μετρητικού μοντέλου που περιγράφηκε. Για συντελεστή κάλυψης $k=2$ (βαθμός εμπιστοσύνης 95%) εκφράζεται ως:

$$U = 2 \sqrt{u(\delta_{dig})^2 + u_{ref}^2 + u_{drift}^2 + u_{bls}^2 + u_{wv}^2 + u(s_{rep})^2 + u(\delta_{reg})^2} \quad (13)$$

Το αποτέλεσμα της διακρίβωσης του υλικού σε συγκεκριμένο ενδιάμεσο μήκος κύματος δίνεται ως η μέση τιμή της μετρούμενης ένδειξης απορρόφησης των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν, διορθωμένη ως προς το συστηματικό σφάλμα του φασματοφωτομέτρου όπως έχει εκτιμηθεί μέσω της πολωνυμικής παλινδρόμησης για το συγκεκριμένο μήκος κύματος, συνοδευόμενη με τη δήλωση της αβεβαιότητας.

5 Πειραματική Διαδικασία

5.1 Διαδικασία Μετρήσεων

Για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτής της εργασίας, δηλαδή η εύρεση της απορρόφησης των φίλτρων αναφοράς στα μήκη κύματος που δεν περιλαμβάνονται στα πιστοποιητικά διακρίβωσής τους, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π. και σε αυτό της Total Q A.E. με δύο όργανα αρκετά διαφορετικά στον τρόπο λειτουργίας τους.

Η πραγματοποίηση της διαδικασίας σε δύο εργαστήρια με αρκετά διαφορετικό εξοπλισμό αποπειράται να αναδείξει ότι η διαδικασία είναι αποτελεσματική ανεξάρτητα από τον εξοπλισμό και τον χώρο που πραγματοποιούνται οι μετρήσεις. Ωστόσο είναι αναμενόμενο η χρήση διαφορετικού εξοπλισμού να οδηγήσει σε διαφορετικά αποτελέσματα όσον αφορά την αβεβαιότητα μέτρησης.

Η διαδικασία των μετρήσεων προσεγγίστηκε σύμφωνα με τη δημοσίευση του NIST για την πιστοποίηση φίλτρων αναφοράς φασματοφωτομέτρων [18]. Η φιλοσοφία που διέπει τη συγκεκριμένη δημοσίευση επικεντρώνεται στη διατήρηση ενός φασματοφωτομέτρου πολύ μεγάλης ακρίβειας στο οποίο πραγματοποιούνται συχνοί έλεγχοι καθώς και συγκρίσεις με άλλα τέτοια αντίστοιχα που διαθέτουν τα εθνικά ινστιτούτα μετρολογίας διαφόρων χωρών.

Στη βάση αυτής της φιλοσοφίας, το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας περιλαμβάνει μετρήσεις της απορρόφησης των πρότυπων φίλτρων μετάλλου σε χαλαζία (metal on quartz), σε σειρές 9 διαδοχικών μετρήσεων ανά ημέρα σε 4 ημέρες συνολικά ώστε να διασφαλιστεί η σταθερότητα των μετρήσεων και να αντισταθμιστούν τυχαίοι παράγοντες που επιδρούν στο αποτέλεσμα. Συγκεκριμένα θα πρέπει να διασφαλίζεται ότι οι βαθμοί ελευθερίας ν είναι ≥ 30 όπως προκύπτουν από τη σχέση (14) παρακάτω:

$$\nu = n_{rep} \cdot n_f \cdot n_d \quad (14)$$

όπου:

- n_{rep} : Ο αριθμός επαναλήψεων σε κάθε σειρά μετρήσεων (9 επαναλήψεις),
- n_f : Ο αριθμός των σειρών μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν την ίδια ημέρα (1 μέτρηση/ημέρα)
- n_d : Ο αριθμός των ημερών που πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις (4 ημέρες)

Προφανώς όμως αυτές οι μετρήσεις διέπονται από το σφάλμα του οργάνου που τις πραγματοποιεί. Με χρήση της πολυωνυμικής παλινδρόμησης που περιγράφηκε στο 4^ο κεφάλαιο και των πιστοποιημένων σημείων που διατίθενται από το πιστοποιητικό διακρίβωσης κάθε φίλτρου μπορεί να υπολογιστεί η διορθωμένη τιμή των παραπάνω μετρήσεων και επομένως να αποδοθεί η τιμή απορρόφησης των φίλτρων σε όλο το φάσμα ανάμεσα στο μικρότερο και μεγαλύτερο πιστοποιημένο μήκος κύματος.

Η διαδικασία αυτή εκτιμάται ότι θα έχει αξιόπιστα αποτελέσματα επειδή το φάσμα απορρόφησης των φίλτρων δεν έχει απότομες κορυφές και κοιλίες και ως εκ τούτου η διόρθωση του οργάνου θα έχει, αναλογικά, περίπου την ίδια επίδραση στη μετρούμενη απορρόφηση

5.1.1 Εργαστήριο Διακριβώσεων Total Q A.E.

Σε πρώτη φάση, οι μετρήσεις έγιναν στο εργαστήριο διακριβώσεων της Total Q, όπου χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο μεταφοράς ιχνηλασιμότητας διπλής δέσμης VARIAN Cary 100 Conc. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του φασματοφωτόμετρου όπως αναγράφονται στο εγχειρίδιο του κατασκευαστή συνοψίζονται στον Πίνακα 1.

Cary 100	
Monochromator	Czerny-Turner 0.278 m
Grating	30 x 35 mm, 1200 lines/mm, blaze angle 8.6° at 240 nm
Beam splitting system	Chopper (30+ Hz)
Detectors	R928 PMT
UV-Vis limiting resolution (nm)	≤ 0.24
Stray light (%T)	
At 198 nm (12 g/L KCl, TGA & BP/EP method)	≤ 1%
At 220 nm (10 g/L NaI ASTM method)	≤ 0.02%
At 370 nm (50 mg/L NaNO ₂)	≤ 0.005%
Wavelength range (nm)	190-900
Wavelength accuracy (nm)	± 0.2
Wavelength reproducibility (nm)	
Peak separation of repetitive scanning of a UV-Vis line source	< 0.08
Standard deviation of 10 measurements	< 0.02
Photometric accuracy (Abs)	
Using double aperture method at 0.3 Abs	± 0.0006
Using NIST 930D filters at 1 Abs	± 0.003
At 0.5 Abs	± 0.002
Standard solution methods:	
At 0.2, 0.5 & 0.75 Abs (14.2% w/v KNO ₃ , TGA method)	± 0.01
0.292 to 0.865 Abs (60.06 mg/L K ₂ Cr ₂ O ₇ , BP method)	± 0.01
Photometric range (Abs)	3.7
Photometric display	
(Abs)	± 9.9999
(%T)	± 200.00
Photometric reproducibility (Abs)	
Using NIST 930D filters, at 590 nm, 2 nm SBW, 2 s SAT	
Maximum deviation at 1 Abs	< 0.0008
Standard deviation for 10 measurements	< 0.00016
Using NIST 930D filters, at 546.1 nm, 2 nm SBW, 2 s SAT	
Maximum deviation at 0.5 Abs	< 0.0004
Standard deviation for 10 measurements	< 0.00008
Photometric stability (Abs/hour)	
After 2 hour warm up, 500 nm, 2 nm SBW, 1 s SAT	< 0.0003
Photometric noise (Abs, RMS)	
500 nm, 2 nm SBW, 1 s SAT	
At 0 Abs	< 0.000085
At 1 Abs	< 0.0002
At 2 Abs	< 0.0008
At 3 Abs, 1.6 Abs RBA	< 0.00037
At 4 Abs, 1.6 Abs RBA	-
At 5 Abs, 1.6 Abs RBA	-
Baseline flatness (Abs)	
200 to 850 nm, smooth 21 filter applied, baseline corrected	± 0.001
Sample compartment beam separation (mm)	110
Compartment size (WxDxH)	139 mm x 389 mm x 129 mm Extended Sample Compartment fitted
Access	Top and front
Instrument dimensions (WxDxH)	640 mm x 650 mm x 320 mm
Purging	Sample compartment
Instrument weight	45 kg

Πίνακας 1: Τεχνικά χαρακτηριστικά – Varian Cary 100 Conc.

Το φασματοφωτόμετρο υποβάλλεται σε αρχική εκτεταμένη διακρίβωση και ελέγχους πριν την πρώτη χρήση και σε ετήσιο έλεγχο επίδοσης.

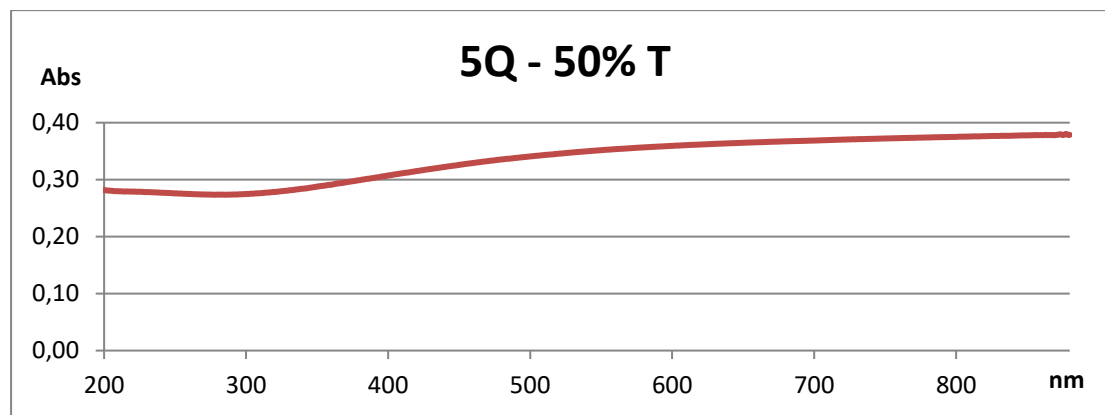
Η διαδικασία περιελάμβανε τη λήψη 9 διαδοχικών φασμάτων για κάθε φίλτρο εντός μίας ημέρας, και επανάληψη για συνολικά 4 ημέρες εντός μίας εβδομάδας ώστε τελικά να διασφαλίζεται ότι οι βαθμοί ελευθερίας είναι ≥ 30 [18] σύμφωνα με τη σχέση (14).

Για κάθε ακέραιο μήκος κύματος στην περιοχή σάρωσης θα υπολογιστεί η μέση μετρούμενη απορρόφηση.

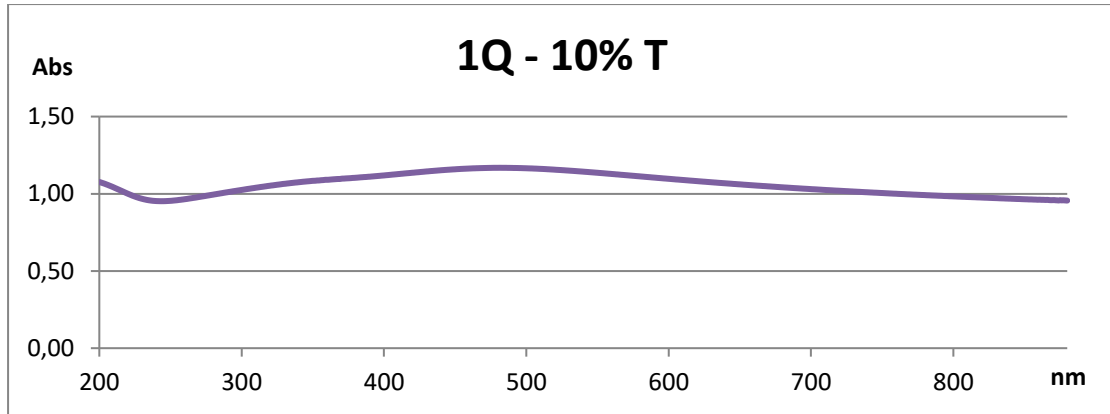
Η διαδικασία ξεκινά με ενεργοποίηση του φασματοφωτομέτρου στον τρόπο λειτουργίας SCAN που δίνει τη δυνατότητα για σάρωση ενός εύρους μηκών κύματος. Πριν την έναρξη των μετρήσεων απαιτείται αναμονή τουλάχιστον μίας ώρας ώστε να σταθεροποιηθεί η παραγόμενη ακτινοβολία της λυχνίας. Τα υλικά (φίλτρα αναφοράς του εργαστηρίου) μεταφέρονται στον ίδιο χώρο προκειμένου να αποκατασταθεί θερμική ισορροπία. Η θερμοκρασία περιβάλλοντος ρυθμίζεται στην περιοχή από 20°C έως 22°C και η σχετική υγρασία πρέπει είναι μικρότερη από 70%RH [18]. Αφού ικανοποιηθούν οι παραπάνω απαιτήσεις πραγματοποιούνται 9 μετρήσεις του φάσματος την ημέρα για συνολικά 4 μέρες σε βάθος μία εβδομάδας.

Αποτελέσματα Μετρήσεων:

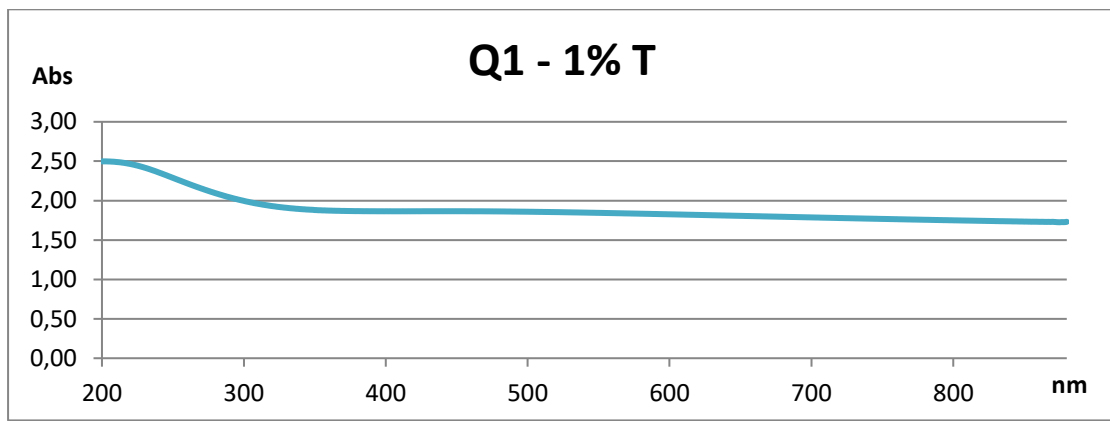
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα για κάθε ένα από τα τρία φίλτρα. Στον κάθετο άξονα είναι η μέση τιμή της απορρόφησης που προέκυψε από τις σειρές μετρήσεων που περιγράφηκαν παραπάνω και στον οριζόντιο άξονα το μήκος κύματος. Τα δεδομένα υπάρχουν αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.1.



Διάγραμμα 1: Φίλτρο 5Q 50%T – μετρήσεις απορρόφησης – Total Q



Διάγραμμα 2: Φίλτρο 1Q 10%T – μετρήσεις απορρόφησης – Total Q



Διάγραμμα 3: Φίλτρο Q1 1%T – μετρήσεις απορρόφησης – Total Q

5.1.2 Εργαστήριο Φωτοτεχνίας Ε.Μ.Π.

Η διαδικασία λήψης 9 διαδοχικών φασμάτων για τέσσερις διαφορετικές ημέρες πραγματοποιήθηκε έπειτα στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το φασματόμετρο OceanOptics HR2000 τα τεχνικά χαρακτηριστικά του οποίου φαίνονται παρακάτω:

CCD Detector Specifications

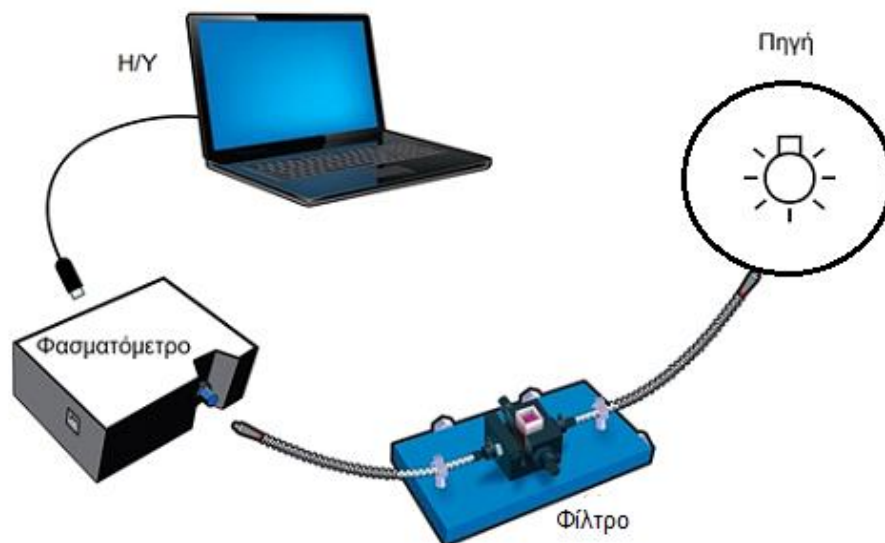
Detector:	Sony ILX511 linear silicon CCD array
No. of elements:	2048 pixels
Pixel size:	14 μm x 200 μm
Pixel well depth:	62,500 electrons
Signal-to-noise ratio:	250:1 (at full signal)
A/D resolution:	12 bit
Dark noise:	2.5 RMS counts
Corrected linearity:	>99.8%

HR2000 Spectrometer Specifications

Dimensions:	148.6 mm x 104.8 mm x 45.1 mm
Weight:	570 g
Power consumption:	95 mA @ 5 VDC
Detector range:	200-1100 nm
Gratings:	13 gratings available
Entrance aperture:	5, 10, 25, 50, 100 or 200 μm wide slits or fiber (no slit)
Order-sorting filters:	Installed longpass and bandpass filters
Focal length:	f/4, 101 mm
Optical resolution:	Depends on grating and size of entrance aperture
Stray light:	<0.05% at 600 nm; <0.10% at 435 nm
Dynamic range:	2×10^8 (system); 2000:1 for a single scan
Fiber optic connector:	SMA 905 to single-strand optical fiber (0.22 NA)
Data transfer rate:	Full scans into memory every 13 milliseconds
Integration time:	3 milliseconds to 65 seconds
Operating systems:	Windows 98/Me/2000/XP when using the USB interface on desktop or notebook PCs Any 32-bit Windows operating system when using the serial port on desktop or notebook PCs

Πίνακας 2: Τεχνικά χαρακτηριστικά – OceanOptics HR2000.

Η διάταξη που εφαρμόστηκε περιείχε μία σφαίρα στην οποία τοποθετήθηκε η φωτεινή πηγή και στην οποία συνδέθηκε η οπτική ίνα που μετέφερε την ακτινοβολία στο φίλτρο και έπειτα στο φασματόμετρο όπως φαίνεται στο Σχήμα 8.



Σχήμα 8: Διάταξη μετρήσεων στο εργαστήριο φωτοτεχνίας

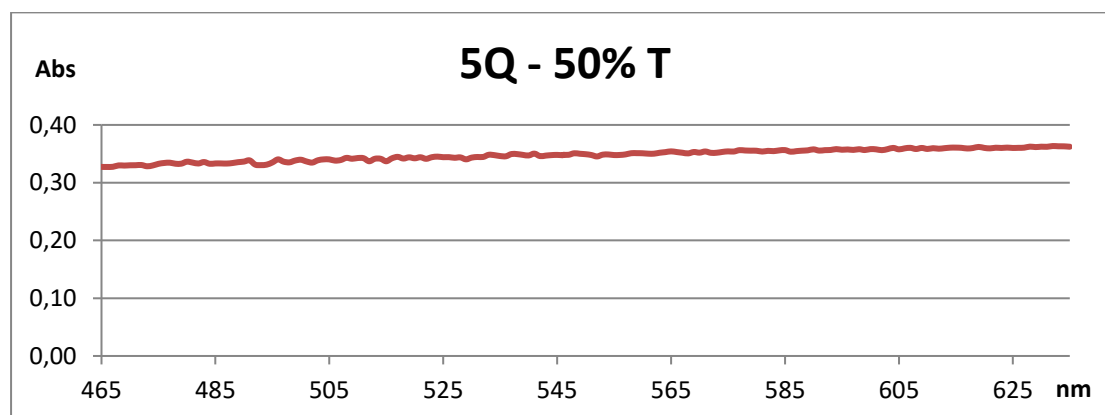
Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το OOIBase32. Συγκεκριμένα, τα δεδομένα ελήφθησαν μέσω της επιλογής Save->Sample και η επεξεργασία έγινε έπειτα στο Microsoft excel. Συγκεκριμένα, έγινε μέτρηση με κλειστή την φωτεινή πηγή και χωρίς να έχει τοποθετηθεί κάποιο φίλτρο(dark). Έπειτα έγινε μέτρηση με την φωτεινή πηγή ανοιχτή και το κενό φίλτρο τοποθετημένο (reference). Τέλος πραγματοποιήθηκε η μέτρηση για το φίλτρο που εξετάζεται (filter) και μέσω μαθηματικής επεξεργασίας υπολογίζεται εύκολα η απορρόφηση. Ουσιαστικά, μετρήθηκε η ένταση ακτινοβολίας κατά περίπτωση και υπολογίστηκε έπειτα η απορρόφηση μέσω της σχέσης (15). Επειδή η ένταση της ακτινοβολίας είχε μεγάλες αυξομειώσεις σε διαφορετικά μήκη κύματος του φάσματος μετρήθηκε η ένταση σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα π.χ. 1600ms και 6400ms για το φίλτρο ονομαστικής διαπερατότητας 10% ώστε να μειωθεί η επίδραση του θορύβου.

$$Absorbance = -\log_{10} \frac{filter - dark}{reference - dark} \quad (15)$$

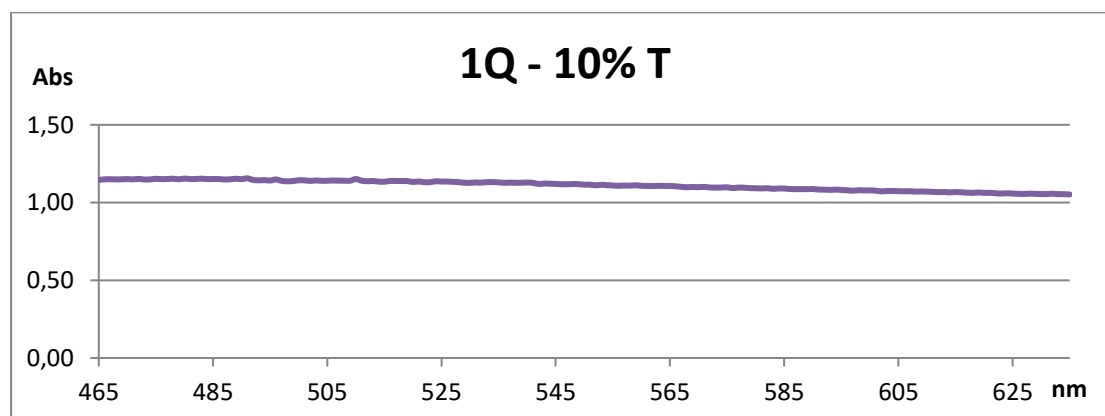
Η παραπάνω μαθηματική επεξεργασία απέδωσε χρήσιμα δεδομένα στο εύρος μηκών κύματος από 465 έως 635 nm. Τα δεδομένα στα χαμηλότερα μήκη κύματος απορρήφθηκαν επειδή η λυχνία που χρησιμοποιήθηκε για την περιοχή του υπεριώδους και του χαμηλού ορατού φάσματος είχε φάσμα με πολλές κορυφές και κοιλίες που οδήγησαν σε μεγάλες διαφορές της έντασης σε πολύ κοντινά μήκη κύματος. Έτσι σε πολλές περιπτώσεις η ένταση που μετρήθηκε ήταν ουσιαστικά μόνο θόρυβος με αποτέλεσμα να υπολογίζεται η απορρόφηση αρνητική κάτι που όπως είναι προφανές είναι φύσει αδύνατον. Τα δεδομένα πάνω από 635nm απορρήφθηκαν διότι το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε δεν μπορούσε να μετρήσει έως τα 880nm που είναι το αμέσως μεγαλύτερο πιστοποιημένο σημείο μετά τα 635nm και η μέθοδος της παλινδρόμησης μπορεί να έχει εφαρμογή μόνο ενδιάμεσα στα γνωστά σημεία.

Αποτελέσματα Μετρήσεων:

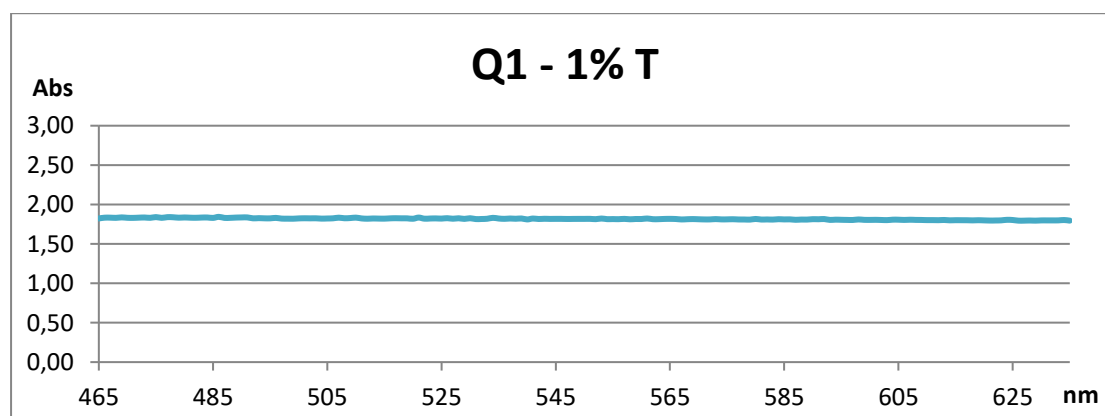
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται συνοπτικά στα παρακάτω διαγράμματα. Τα δεδομένα υπάρχουν αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.1.



Διάγραμμα 4: Φίλτρο 5Q 50%T – μετρήσεις απορρόφησης – NTUA



Διάγραμμα 5: Φίλτρο 1Q 10%T – μετρήσεις απορρόφησης – NTUA

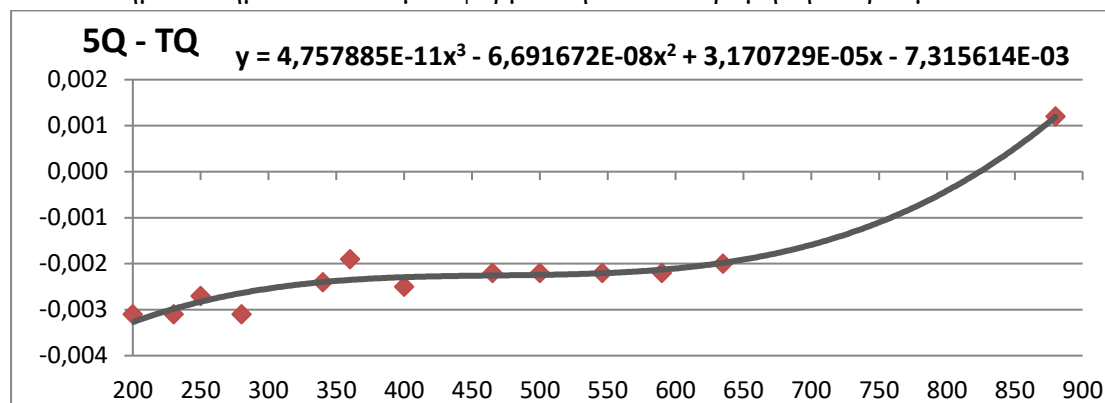


Διάγραμμα 6: Φίλτρο Q1 1%T – μετρήσεις απορρόφησης – NTUA

5.2 Μαθηματική Επεξεργασία

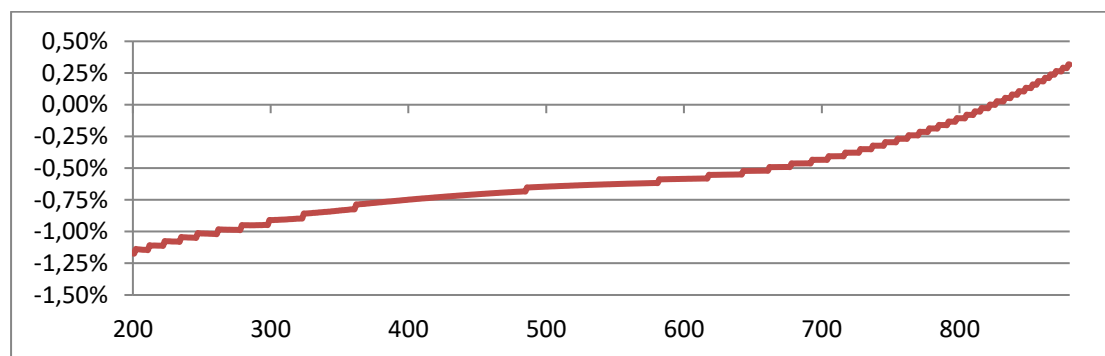
Μέσω του μαθηματικού μοντέλου που περιγράφηκε στο κεφάλαιο 4 μπορεί να υπολογιστεί η διόρθωση που πρέπει να εφαρμοστεί στα δεδομένα των μετρήσεων που λάβαμε, σύμφωνα με τις πιστοποιημένες τιμές που είναι διαθέσιμες για τα τρία φίλτρα.

Συγκεκριμένα, για τα δεδομένα που ελήφθησαν στο εργαστήριο διακρίβωσης της Total Q που καλύπτουν το φάσμα από 200 έως 880 nm και για τα οποία υπάρχουν 13 πιστοποιημένα σημεία διαθέσιμα εφαρμόστηκε παλινδρόμηση 3^{ου} βαθμού.

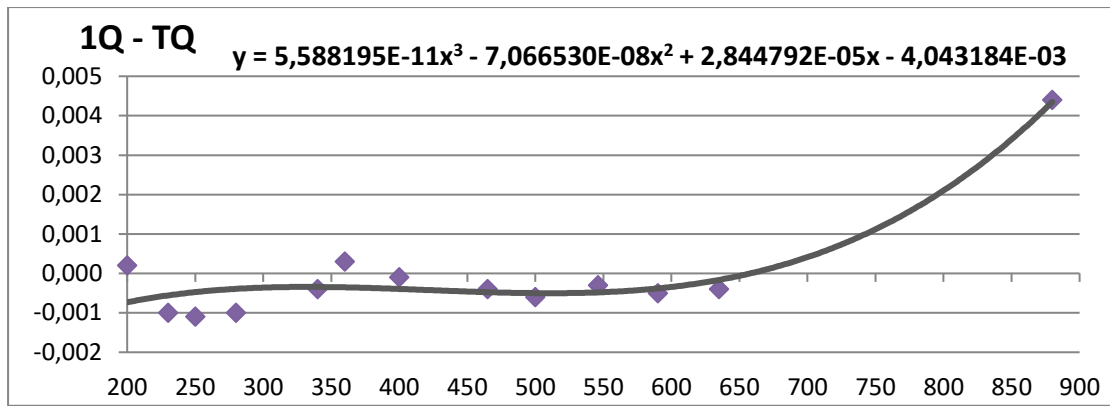


Διάγραμμα 7: Φίλτρο 5Q 50%T–εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – Total Q

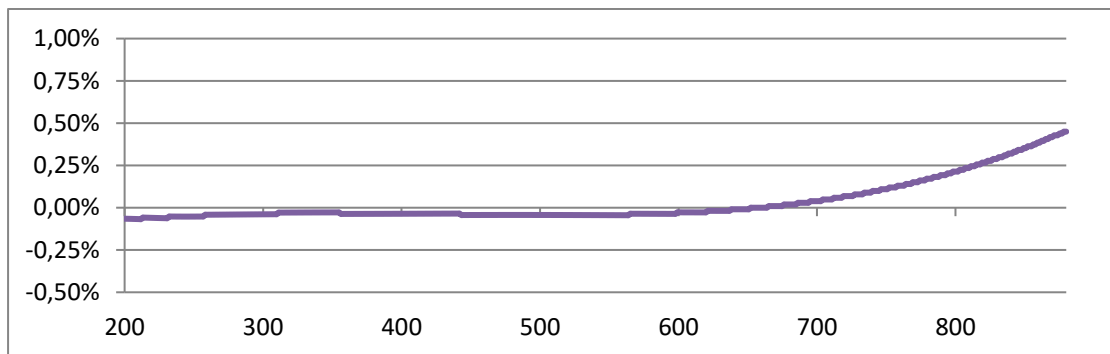
Στη συνέχεια παρουσιάζεται η εξίσωση με την οποία υπολογίζεται η διόρθωση συναρτήσει του μήκους κύματος για κάθε φίλτρο καθώς και η διόρθωση εκφρασμένη ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής.



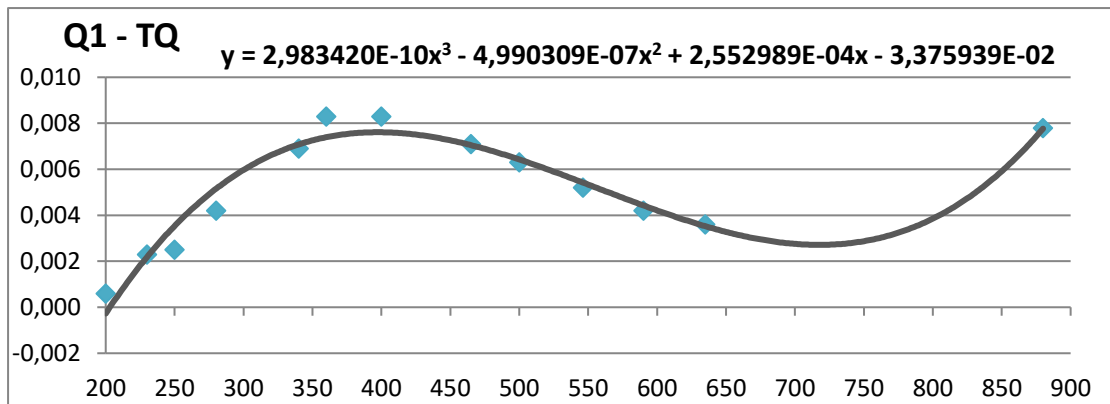
Διάγραμμα 8: Φίλτρο 5Q 50%T–διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – Total Q



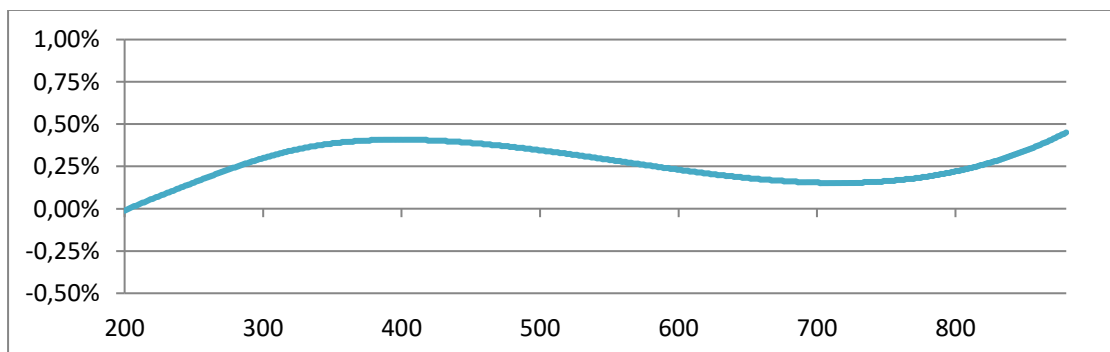
Διάγραμμα 9: Φίλτρο 1Q 10%T-εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – Total Q



Διάγραμμα 10: Φίλτρο 1Q 10%T – διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – Total Q



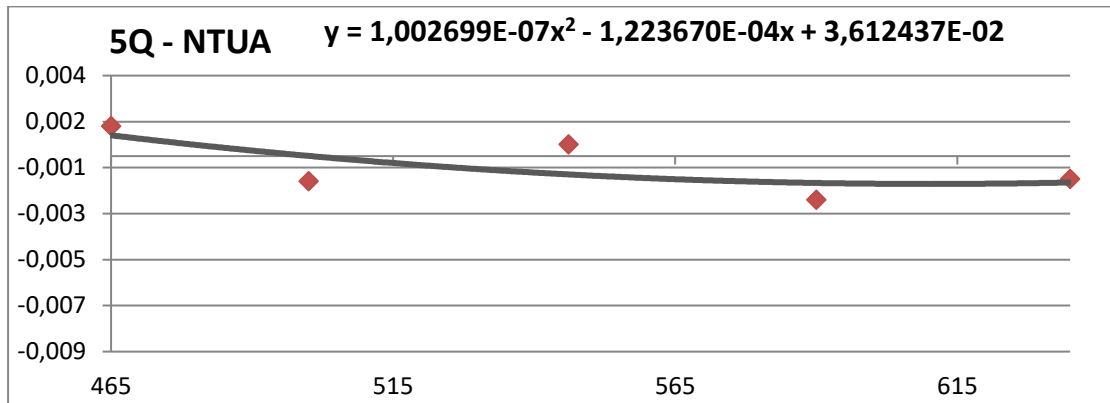
Διάγραμμα 11: Φίλτρο Q1 1%T-εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – Total Q



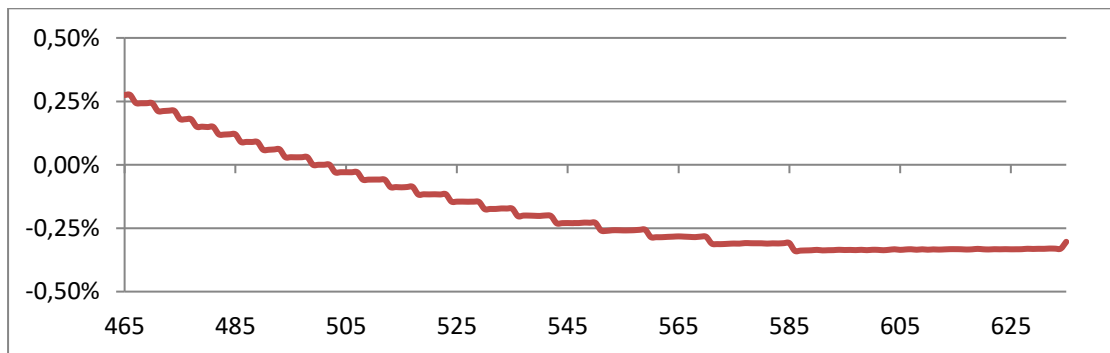
Διάγραμμα 12: Φίλτρο Q1 1%T – διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – Total Q

Τα δεδομένα είναι διαθέσιμα αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.2.

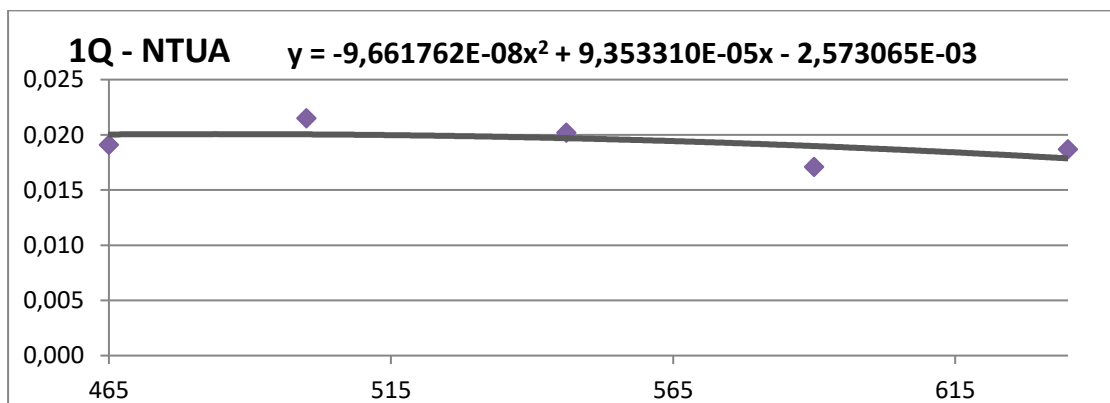
Για τα δεδομένα που ελήφθησαν στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, τα οποία καλύπτουν το φάσμα μηκών κύματος από 465 έως 635nm και για τα οποία υπάρχουν 5 διαθέσιμα πιστοποιημένα σημεία εφαρμόστηκε παλινδρόμηση 2^{ου} βαθμού. Η εξίσωση με την οποία υπολογίζεται η διόρθωση συναρτήσει του μήκους κύματος για κάθε φίλτρο καθώς και η διόρθωση εκφρασμένη ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής παρουσιάζονται στη συνέχεια:



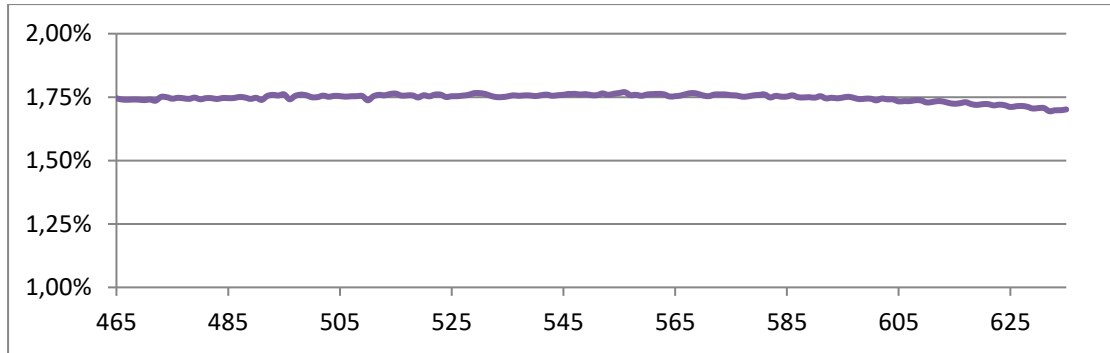
Διάγραμμα 13: Φίλτρο 5Q 50%T-εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – NTUA



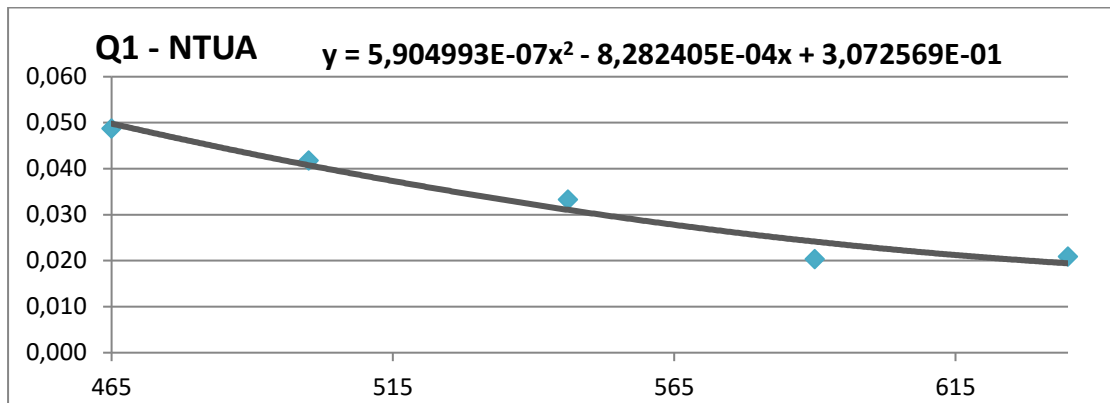
Διάγραμμα 14: Φίλτρο 5Q 50%T – διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – NTUA



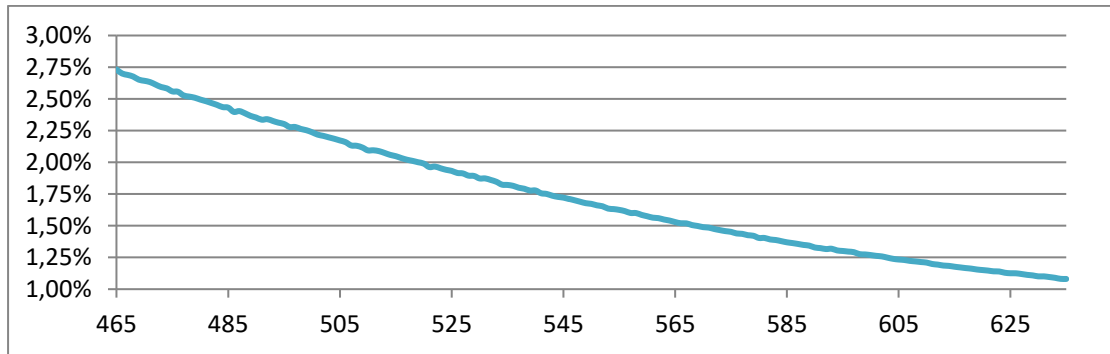
Διάγραμμα 15: Φίλτρο 1Q 10%T-εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – NTUA



Διάγραμμα 16: Φίλτρο 1Q 10%T – διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – NTUA



Διάγραμμα 17: Φίλτρο Q1 1%T –εξίσωση διόρθωσης απορρόφησης – NTUA



Διάγραμμα 18: Φίλτρο Q1 1%T – διόρθωση απορρόφησης ως ποσοστό της μετρούμενης τιμής – NTUA

5.3 Ισοζύγιο Αβεβαιοτήτων

Πηγές αβεβαιότητας	Τυπική αβεβαιότητα	Είδος κατανομής	Συντελεστής συσχέτισης c_i	Συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα $u_i(y)$
Διακριτική ικανότητα	$u(\delta_{dig})$	ορθογώνια	1	$u(\delta_{dig})$
Επαναληψιμότητα μέτρησης απορρόφησης	$u(s_{rep})$	κανονική	1	$u(s_{rep})$
Αβεβαιότητα υλικού αναφοράς	u_{ref}	κανονική	1	u_{ref}
Ολίσθηση υλικού αναφοράς	u_{drift}	ορθογώνια	1	u_{drift}
Σταθερότητα γραμμής βάσης	u_{bls}	ορθογώνια	1	u_{bls}
Ακρίβεια μήκους κύματος	u_{wv}	ορθογώνια	1	u_{wv}
Αβεβαιότητα σφάλματος διόρθωσης ένδειξης από καμπύλη	$u(\delta_{reg})$	ορθογώνια	1	$u(\delta_{reg})$

Πίνακας 3: Πηγές αβεβαιοτήτων

Παρακάτω υπολογίζεται το Ισοζύγιο Αβεβαιοτήτων για κάθε ένα από τα τρία φίλτρα για κάθε εργαστήριο:

5.3.1 Εργαστήριο Διακριβώσεων Total Q

Διακριτική Ικανότητα:

Η διακριτική ικανότητα του φασματοφωτόμετρου μεταφοράς ιχνηλασιμότητας VARIAN Cary 100 Conc είναι $\delta_{dig}=0,0001 AU$ και ακολουθεί ορθογώνια κατανομή επομένως η συνιστώσα αβεβαιότητας της διακριτικής ικανότητας είναι σύμφωνα με τη σχέση (7):

$$u(\delta_{dig}) = \frac{\delta_{dig}}{2\sqrt{3}} = \frac{0,0001 AU}{2\sqrt{3}} = 0,0000289 AU$$

Επαναληψιμότητα μέτρησης απορρόφησης:

Θεωρούμε ότι ακολουθεί κανονική κατανομή. Η μέγιστη τυπική απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε φίλτρο είναι:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

200 έως 650nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0001968 AU$$

650 έως 880nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0003958 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

200 έως 650nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0002127 AU$$

650 έως 880nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0005215 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

200 έως 650nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0004579 AU$$

650 έως 880nm:

$$u(s_{rep}) = 0,0012921 AU$$

Αβεβαιότητα Υλικού Αναφοράς:

Η αβεβαιότητα υλικού αναφοράς δίνεται από το πιστοποιητικό διακρίβωσης και είναι σύμφωνα με τη σχέση (8):

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0025 AU}{2} = 0,0012500 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0045 AU}{2} = 0,0022500 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0059 AU}{2} = 0,0029500 AU$$

Ολίσθηση Υλικού Αναφοράς:

Καθορίζεται από την ολίσθηση του υλικού αναφοράς μεταξύ δύο διαδοχικών διακριβώσεων θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή. Ωστόσο, επειδή τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν έχουν αγορασθεί πρόσφατα και ως εκ τούτου έχουν διακριβωθεί μόνο μία φορά, έγινε εκτίμηση της ολίσθησης με βάση παρόμοια φίλτρα που διατίθενται στο εργαστήριο διακριβώσεων της Total Q. Έτσι η ολίσθηση (drift) κάθε φίλτρου εκτιμήθηκε σύμφωνα με τη σχέση (9):

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0010}{\sqrt{3}} = 0,0005774 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0015}{\sqrt{3}} = 0,0008660 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0020}{\sqrt{3}} = 0,0011547 AU$$

Σταθερότητα γραμμής βάσης:

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4, καθορίζεται από τη μεγαλύτερη μετρούμενη αστάθεια στα μήκη κύματος αναφοράς, θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή. Έτσι, σύμφωνα με τη σχέση (10) έχουμε:

$$u_{bls} = \frac{MAX(\Delta AU)}{2\sqrt{3}} = \frac{0,0004 AU}{2\sqrt{3}} = 0,0001155 AU$$

Ακρίβεια επιλογής μήκους κύματος:

Καθορίζεται από τη μεγαλύτερη μετρούμενη διακύμανση της απορρόφησης σε περιοχή γύρω από τα μήκη κύματος των πιστοποιημένων τιμών και σε εύρος που καθορίζεται από το μέγιστο σφάλμα επιλογής μήκους κύματος του φασματοφωτομέτρου όπως προκύπτει από τη δοκιμή με Όλμιο και Διδύμιο.

Υπολογίζεται από την σχέση (11), θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή:

$$u_{wv} = \frac{MAX(\Delta AU)}{2\sqrt{3}}$$

200 έως 650nm:

$$u_{wv} = \frac{0,0003}{2\sqrt{3}} = 0,0000866 AU$$

650 έως 880nm:

$$u_{wv} = \frac{0,0025}{2\sqrt{3}} = 0,0007217 AU$$

Αβεβαιότητα λόγω σφάλματος παλινδρόμησης:

Εφαρμόστηκε πολυωνυμική παλινδρόμηση 3^{ου} βαθμού ($p = 3$) σε 13 σημεία ($n = 13$) πιστοποιημένων τιμών. Έτσι σύμφωνα με τη σχέση (12) έχουμε:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n - p - 1} = \frac{\sum_{i=1}^{13} e_i^2}{9}$$

που μας δίνει για κάθε ένα φίλτρο:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^{13} e_i^2}{9} = 0,0002620 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^{13} e_i^2}{9} = 0,0005160 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^{13} e_i^2}{9} = 0,0005830 AU$$

Και συνολικά η **διευρυμένη αβεβαιότητα** είναι σύμφωνα με τη σχέση (13) :

$$U(95\%) = 2\sqrt{u(\Delta_{dig})^2 + u(s_{rep})^2 + u_{ref}^2 + u_{drift}^2 + u_{bls}^2 + u_{wv}^2 + u(\delta_{reg})^2}$$

Που μας δίνει για κάθε φίλτρο:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

200 έως 650nm:

$$U(95\%) = 0,0028 AU$$

650 έως 880nm:

$$U(95\%) = 0,0033 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

Που μας δίνει:

200 έως 650nm:

$$U(95\%) = 0,0050 AU$$

650 έως 880nm:

$$U(95\%) = 0,0052 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

200 έως 650nm:

$$U(95\%) = 0,0063 AU$$

650 έως 880nm:

$$U(95\%) = 0,0069 AU$$

5.3.2 Εργαστήριο Φωτοτεχνίας Ε.Μ.Π.

Αντίστοιχα υπολογίζονται οι συνιστώσες αβεβαιότητας για τις μετρήσεις στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π..

Διακριτική Ικανότητα:

Η διακριτική ικανότητα του φασματόμετρου OceanOptics HR2000 που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας είναι $\delta_{dig}=0,001 AU$ και ακολουθεί ορθογώνια κατανομή επομένως η συνιστώσα αβεβαιότητας της διακριτικής ικανότητας είναι σύμφωνα με τη σχέση (7):

$$u(\delta_{dig}) = \frac{\delta_{dig}}{2\sqrt{3}} = \frac{0,001 AU}{2\sqrt{3}} = 0,0002887 AU$$

Επαναληψιμότητα μέτρησης απορρόφησης:

Η μέγιστη τυπική απόκλιση μεταξύ των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν για κάθε φίλτρο είναι:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u(s_{rep}) = 0,0017790 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u(s_{rep}) = 0,0012558 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u(s_{rep}) = 0,0019754 AU$$

Αβεβαιότητα Υλικού Αναφοράς:

Η αβεβαιότητα υλικού αναφοράς δίνεται από το πιστοποιητικό διακρίβωσης και είναι ίδια για τις μετρήσεις κάθε εργαστηρίου αφού αφορούν τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0025 AU}{2} = 0,0012500 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0025 AU}{2} = 0,0012500 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u_{ref} = \frac{U_{ref}}{2} = \frac{0,0059 AU}{2} = 0,0029500 AU$$

Ολίσθηση Υλικού Αναφοράς:

Η ολίσθηση των υλικών αναφοράς είναι επίσης ίδια:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0010}{\sqrt{3}} = 0,0005774 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0015}{\sqrt{3}} = 0,0008660 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u_{drift} = \frac{\Delta AU}{\sqrt{3}} = \frac{0,0020}{\sqrt{3}} = 0,0011547 AU$$

Σταθερότητα γραμμής βάσης:

Στην διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο Φωτοτεχνίας δεν πραγματοποιήθηκε διόρθωση των μετρήσεων με χρήση γραμμής βάσης. Ωστόσο αυτό δεν σημαίνει ότι η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιέχει μικρότερη αβεβαιότητα. Η έλλειψη της συνιστώσας της σταθερότητας γραμμής βάσης πιθανότατα αντισταθμίζεται από την μεγαλύτερη συνιστώσα αβεβαιότητας που αφορά στην επαναληψιμότητα μέτρησης.

Ακρίβεια επιλογής μήκους κύματος:

Καθορίζεται από τη μεγαλύτερη μετρούμενη διακύμανση της απορρόφησης σε περιοχή γύρω από τα μήκη κύματος των πιστοποιημένων τιμών και σε εύρος που καθορίζεται από το μέγιστο σφάλμα επιλογής μήκους κύματος του φασματοφωτομέτρου όπως προκύπτει από τη δοκιμή με Όλμιο και Διδύμιο.

Υπολογίζεται από την σχέση (11), θεωρώντας ότι ακολουθεί ορθογώνια κατανομή:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u_{wv} = \frac{MAX(\Delta AU)}{2\sqrt{3}} = \frac{0,003AU}{2\sqrt{3}} = 0,0008660 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u_{wv} = \frac{MAX(\Delta AU)}{2\sqrt{3}} = \frac{0,005 AU}{2\sqrt{3}} = 0,0014434 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u_{wv} = \frac{MAX(\Delta AU)}{2\sqrt{3}} = \frac{0,010 AU}{2\sqrt{3}} = 0,0028868 AU$$

Αβεβαιότητα λόγω σφάλματος παλινδρόμησης:

Εφαρμόστηκε πολυωνυμική παλινδρόμηση 2^{ου} βαθμού (p = 2) σε 5 σημεία (n = 5) πιστοποιημένων τιμών. Έτσι έχουμε σύμφωνα με τη σχέση (12):

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n - p - 1} = \frac{\sum_{i=1}^5 e_i^2}{2}$$

που μας δίνει για κάθε ένα φίλτρο:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^5 e_i^2}{2} = 0,0013340 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^5 e_i^2}{2} = 0,0019440 AU$$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:

$$u(\delta_{reg}) = \frac{\sum_{i=1}^5 e_i^2}{2} = 0,0023860 AU$$

Και συνολικά η **διευρυμένη αβεβαιότητα** είναι από τη σχέση (13):

$$U(95\%) = 2\sqrt{u(\Delta_{dig})^2 + u(s_{rep})^2 + u_{ref}^2 + u_{drift}^2 + u_{wv}^2 + u(\delta_{reg})^2}$$

Που μας δίνει για κάθε φίλτρο:

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T:
 $U(95\%) = 0,006 AU$

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T:
 $U(95\%) = 0,007 AU$

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T:
 $U(95\%) = 0,011 AU$

6 Αξιολόγηση Αποτελεσμάτων

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν και παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο θα πρέπει να αξιολογηθούν ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσο είναι συμβατά μεταξύ τους, αλλά κυρίως κατά πόσο ανταποκρίνονται στην πραγματικότητα. Το πρώτο είναι σαφώς πιο ευφικτό, το δεύτερο όμως εμπεριέχει δυσκολίες, αφού αν ήταν γνωστές οι τιμές που αναζητούμε δεν θα χρειαζόταν να γίνει εκτίμησή τους με τη χρήση πολυωνυμικής παλινδρόμησης.

6.1 Σύγκριση Αποτελεσμάτων

Προκειμένου να διαπιστωθεί η συμβατότητα των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τα δύο εργαστήρια θα χρησιμοποιηθεί η μέθοδος που ακολουθείται στις διεργαστηριακές συγκρίσεις. (interlaboratory comparisons – ILCs). Οι διεργαστηριακές συγκρίσεις, όπως διαφαίνεται και από την ονομασία τους, αποτελούν συγκρίσεις μετρήσεων του ίδιου μεγέθους από διαφορετικούς φορείς. Τέτοιοι φορείς μπορεί να είναι διεθνή ινστιτούτα μετρολογίας, ιδιωτικά εργαστήρια διακριβώσεων και λοιπά. Οι διεργαστηριακές συγκρίσεις διοργανώνονται για διάφορους λόγους. Τέτοιοι λόγοι είναι η διαπίστωση της μετρητικής ικανότητας ενός εργαστηρίου, ή η επικύρωση μιας μεθόδου [19]. Ο προτιμότερος τρόπος για να αξιολογηθεί η επίδοση σε μια διεργαστηριακή σύγκριση είναι ο δείκτης E_N [20] ο οποίος υπολογίζεται από τη σχέση (16):

$$E_{N i} = \left| \frac{(\text{υπολογιζόμενη τιμή εργαστηρίου } i) - (\text{τιμή αναφοράς})}{\sqrt{U_{lab i}^2 + U_{αναφοράς}^2}} \right| \quad (16)$$

Όπου:

$U_{lab i}$ Διευρυμένη αβεβαιότητα του εργαστηρίου i
 $U_{αναφοράς}$ Διευρυμένη αβεβαιότητα της τιμής αναφοράς

Η μέτρηση θεωρείται συμβατή όταν $E_N \leq 1$.

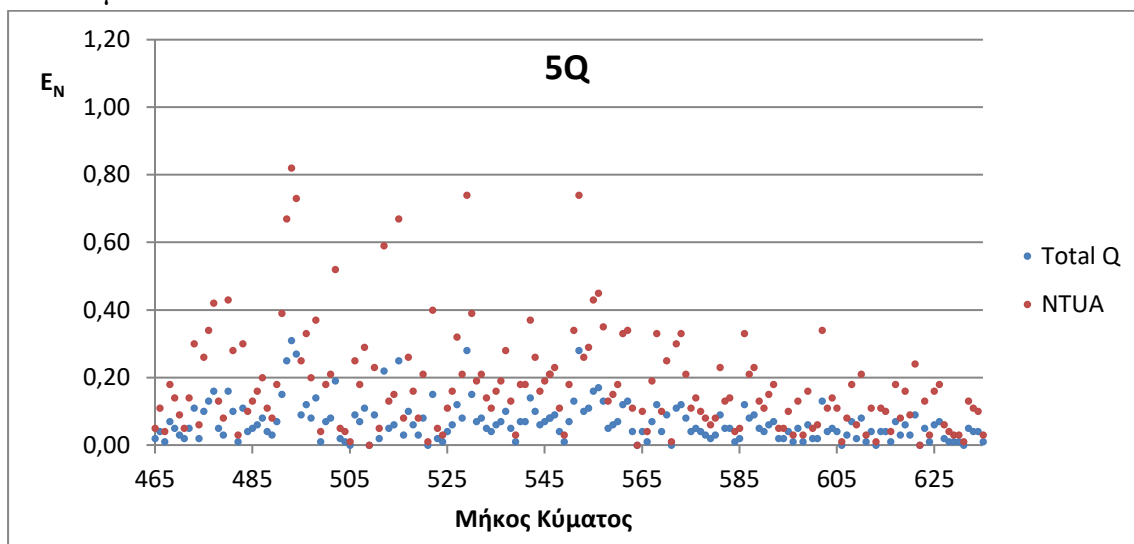
Για τον υπολογισμό της τιμής αναφοράς ακολουθείται η διαδικασία A [21] σύμφωνα με τον M.G.Cox, η οποία βασίζεται στην μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, και χρησιμοποιείται η σχέση (17):

$$(\text{τιμή αναφοράς}) = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{x_i}{U_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{U_i^2}} \quad (17)$$

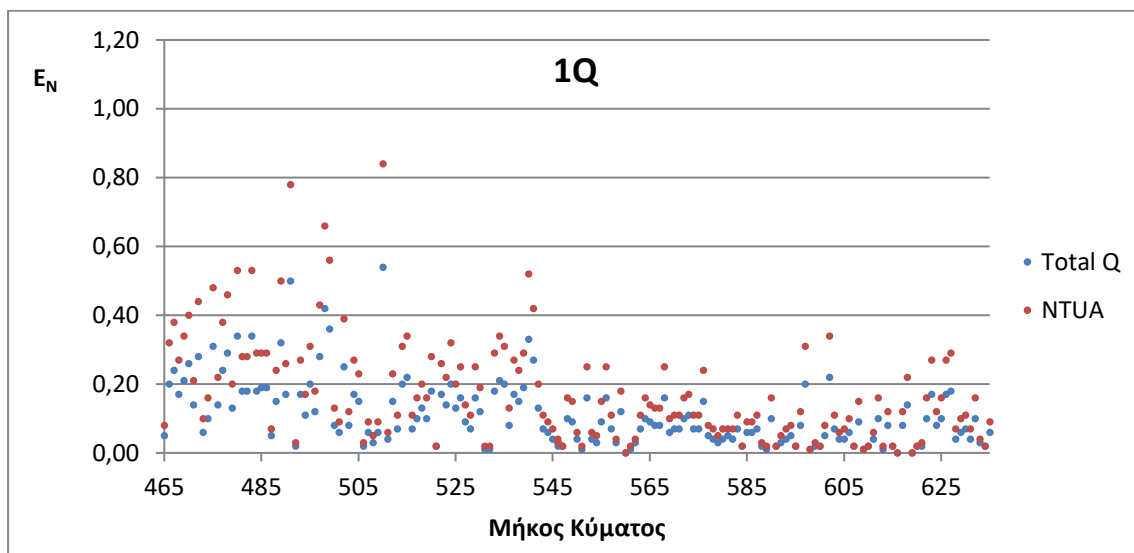
Ο υπολογισμός της αβεβαιότητας της τιμής αναφοράς προκύπτει από τη σχέση (18):

$$\frac{1}{U_{αναφοράς}^2} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{U_i^2} \quad (18)$$

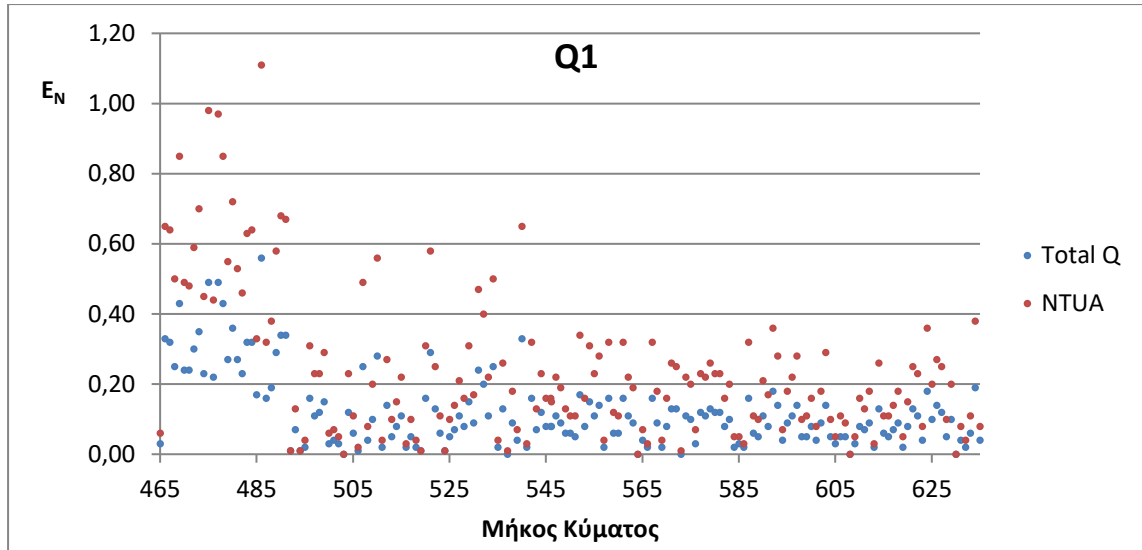
Χρησιμοποιώντας την παραπάνω μέθοδο αξιολόγησης μπορούμε να διαπιστώσουμε εάν τα αποτελέσματα που προέκυψαν στο εργαστήριο φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π. και στο εργαστήριο της Total Q είναι συμβατά μεταξύ τους. Ο βαθμός E_N υπολογίστηκε για κάθε εργαστήριο, για κάθε μήκος κύματος για το οποίο υπάρχουν διαθέσιμα αποτελέσματα και από τα δύο εργαστήρια και για κάθε ένα από τα τρία φίλτρα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω (Διαγράμματα 19, 20, 21) και είναι διαθέσιμα και αναλυτικά στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Π.3.



Διάγραμμα 19: Φίλτρο 5Q 50%T – βαθμός συμβατότητας E_N



Διάγραμμα 20: Φίλτρο 1Q 10%T – βαθμός συμβατότητας E_N



Διάγραμμα 21: Φίλτρο Q1 1%T – βαθμός συμβατότητας E_N

Διαπιστώνουμε ότι τα αποτελέσματα είναι συμβατά σε όλα τα μήκη κύματος και φίλτρα εκτός από το μήκος κύματος 486nm για το φίλτρο Q1 όσον αφορά στα αποτελέσματα από τις μετρήσεις στο εργαστήριο φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π.. Η παραπάνω σύγκριση επιβεβαιώνει ότι τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο εργαστηρίων είναι συμβατά μεταξύ τους κατά πολύ μεγάλο βαθμό αφού από τα 510 σημεία σύγκρισης μόνο σε 1 δεν ικανοποιείται το κριτήριο αξιολόγησης που θεσπίστηκε παραπάνω.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον εντοπίζεται και στην σύγκριση των αβεβαιοτήτων που προκύπτει για κάθε εργαστήριο. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι συνιστώσες της αβεβαιότητας για κάθε ένα φίλτρο και εργαστήριο καθώς και το ποσοστό συνεισφοράς της κάθε συνιστώσας στη συνολική αβεβαιότητα.

UV-VIS Neutral Density filter 5Q - 50% T				
Πηγή Αβεβαιότητας	Total Q		NTUA	
	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά
Διακριτική ικανότητα	0,0000289	0,04%	0,0002887	1,09%
Επαναληψιμότητα	0,0001968	1,91%	0,0017790	41,24%
Πιστοποιητικό διακρίβωσης υλικού αναφοράς	0,0012500	77,16%	0,0012500	20,36%
Ολίσθηση	0,0005774	16,46%	0,0005774	4,34%
Ακρίβεια μήκους κύματος	0,0000866	0,37%	0,0008660	9,77%
Πολυωνυμική παλινδρόμηση	0,0002620	3,39%	0,0013340	23,19%
Ομαλότητα γραμμής βάσης	0,0001155	0,66%	---	---

Πίνακας 4: Φίλτρο 5Q – Ισοζύγιο αβεβαιοτήτων

UV-VIS Neutral Density filter 1Q - 10% T				
Πηγή Αβεβαιότητας	Total Q		NTUA	
	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά
Διακριτική ικανότητα	0,0000289	0,01%	0,0002887	0,63%
Επαναληψιμότητα	0,0002127	0,74%	0,0012558	11,83%
Πιστοποιητικό διακρίβωσης υλικού αναφοράς	0,0022500	82,38%	0,0022500	37,96%
Ολίσθηση	0,0008660	12,20%	0,0008660	5,62%
Ακρίβεια μήκους κύματος	0,0000866	0,12%	0,0014434	15,62%
Πολυωνυμική παλινδρόμηση	0,0005160	4,33%	0,0019440	28,34%
Ομαλότητα γραμμής βάσης	0,0001155	0,22%	---	---

Πίνακας 5: Φίλτρο 1Q – Ισοζύγιο αβεβαιοτήτων

UV-VIS Neutral Density filter Q1 - 1% T				
Πηγή Αβεβαιότητας	Total Q		NTUA	
	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά	Αβεβαιότητα	Συνεισφορά
Διακριτική ικανότητα	0,0000289	0,01%	0,0002887	0,30%
Επαναληψιμότητα	0,0004579	1,98%	0,0019754	13,91%
Πιστοποιητικό διακρίβωσης υλικού αναφοράς	0,0029500	82,04%	0,0029500	31,03%
Ολίσθηση	0,0011547	12,57%	0,0011547	4,75%
Ακρίβεια μήκους κύματος	0,0000866	0,07%	0,0028868	29,71%
Πολυωνυμική παλινδρόμηση	0,0005830	3,20%	0,0023860	20,30%
Ομαλότητα γραμμής βάσης	0,0001155	0,13%	---	---

Πίνακας 6: Φίλτρο Q1 – Ισοζύγιο αβεβαιοτήτων

Από τους παραπάνω πίνακες παρατηρούμε ότι στο εργαστήριο διακρίβωσης της Total Q οι περισσότερες συνιστώσες αβεβαιότητας είναι σχεδόν αμελητέες σε σχέση με αυτή από το πιστοποιητικό διακρίβωσης των υλικών αναφοράς και της ολίσθησης. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι η διαδικασία που ακολουθήθηκε και το φασματοφωτόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ήταν υψηλής ακρίβειας αφού καταφέραμε να υπολογίσουμε τις τιμές απορρόφησης στα μήκη κύματος ενδιάμεσα των πιστοποιημένων τιμών χωρίς να αυξηθεί πολύ η αβεβαιότητα που είχαμε από το πιστοποιητικό διακρίβωσης των φίλτρων.

Απ' την άλλη πλευρά, στο εργαστήριο φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π. σημαντική συνεισφορά στην συνολική αβεβαιότητα έχουν κι οι άλλες συνιστώσες εκτός της διακριτικής ικανότητας. Αυτό οφείλεται στο φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε καθώς είναι χαμηλότερης ακρίβειας. Επίσης λόγω του περιορισμένου εύρους μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν λιγότερα σημεία πιστοποιημένων τιμών για την πολυωνυμική παλινδρόμηση με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη συνιστώσα αβεβαιότητας να είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το εργαστήριο της Total Q. Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία ήταν αρκετά πιο χρονοβόρα στο εργαστήριο της Total Q αφού απαιτήθηκε σάρωση του φάσματος κάτι που δεν απαιτείται με τη χρήση του φασματόμετρου του εργαστηρίου Φωτοτεχνίας.

6.2 Αξιολόγηση Μοντέλου Εκτίμησης Απορρόφησης

Στην προηγούμενη παράγραφο διαπιστώθηκε η συμβατότητα των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο εργαστηρίων. Προκειμένου όμως να διαπιστωθεί κατά πόσο τα αποτελέσματα είναι βάσιμα, πραγματοποιήθηκε ακόμη ένας έλεγχος για την επιβεβαίωση της μεθόδου. Συγκεκριμένα υπολογίστηκε η πολυωνυμική συνάρτηση παλινδρόμησης μόνο που αυτή τη φορά, δεν χρησιμοποιήθηκε κάποιο από τα γνωστά σημεία για τα οποία υπάρχουν πιστοποιημένες τιμές απορρόφησης. Έπειτα υπολογίστηκε η τιμή απορρόφησης για αυτό το σημείο και έγινε σύγκριση με την πιστοποιημένη. Η παραπάνω μέθοδος επιβεβαίωσης πραγματοποιήθηκε για 5 σημεία για το εργαστήριο της Total Q και 3 σημεία για το εργαστήριο Φωτοτεχνίας του Ε.Μ.Π. ώστε να υπάρχει μεγαλύτερο δείγμα για την επαλήθευση της μεθόδου. Στην πρώτη περίπτωση εφαρμόστηκε πολυωνυμική παλινδρόμηση 3^{ου} βαθμού και στην δεύτερη 2^{ου} βαθμού όπως δηλαδή και στην κανονική εφαρμογή της μεθόδου.

Στους πίνακες 7 και 8 φαίνονται οι αποκλίσεις από τις πιστοποιημένες τιμές για κάθε ένα από τα σημεία για τα οποία έγινε η επαλήθευση της μεθόδου.

Total Q						
Φίλτρο	250nm	340nm	400nm	500nm	590nm	U(95%)
5Q	0,0002	0,0000	-0,0003	0,0001	-0,0001	0,0028
1Q	-0,0008	-0,0001	0,0004	-0,0001	-0,0002	0,0050
Q1	-0,0013	-0,0002	0,0009	-0,0001	-0,0003	0,0063

Πίνακας 7: Αποκλίσεις τιμών απορρόφησης – Total Q

NTUA				
Φίλτρο	500nm	546,1nm	590nm	U(95%)
5Q	-0,0017	0,0026	-0,0012	0,006
1Q	0,0023	0,001	-0,0031	0,007
Q1	0,0016	0,0046	-0,0062	0,011

Πίνακας 8: Αποκλίσεις τιμών απορρόφησης – NTUA

Οι αποκλίσεις που παρουσιάζονται παραπάνω καλύπτονται απόλυτα από την αβεβαιότητα επομένως επαληθεύουν πλήρως την μέθοδο και για τα δύο εργαστήρια. Τα αποτελέσματα αυτά είναι άκρως ενθαρρυντικά για το μοντέλο εκτίμησης της απορρόφησης που εφαρμόστηκε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας.

6.3 Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο αυτής της εργασίας σχεδιάστηκε η απόδοση τιμής απορρόφησης στα τρία φίλτρα αναφοράς ονομαστικής τιμής διαπερατότητας 1%T , 10%T και 50%T σε όλα τα μήκη κύματος στην περιοχή από 200nm έως 880nm μέσω ενός φασματοφωτομέτρου μεταφοράς ιχνηλασιμότητας που βρίσκεται εγκατεστημένο στο ιδιωτικό διαπιστευμένο εργαστήριο διακριβώσεων της Total Q και ενός φασματόμετρου οπτικής ίνας υψηλής ακρίβειας που βρίσκεται εγκατεστημένο στο Εργαστήριο Φωτοτεχνίας της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών του Ε.Μ.Π..

Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε με την χρήση πολυωνυμικής παλινδρόμησης με πολύ θετικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα μεταξύ των δύο εργαστηρίων ήταν σχεδόν απόλυτα συμβατά μεταξύ τους. Συγκεκριμένα στα 509/510 μήκη κύματος για τα οποία υπήρχαν αποτελέσματα και από τα δύο εργαστήρια. Συμπεραίνεται, επομένως ότι η μέθοδος δύναται να εφαρμοστεί αποτελεσματικά ανεξαρτήτως του εξοπλισμού που διατίθεται. Ωστόσο, αν η επίδραση του εξοπλισμού στην αβεβαιότητα της τιμής που αποδίδεται στην απορρόφηση των φίλτρων στα ενδιάμεσα μήκη κύματος είναι μεγάλη ενδέχεται τα αποτελέσματα να χάνουν την αξία τους μιας και τα φίλτρα έχουν σκοπό να χρησιμοποιούνται ως υλικά αναφοράς και κάτι τέτοιο θα αυξήσει αναπόφευκτα και την αβεβαιότητα μέτρησης οποιουδήποτε εξοπλισμού διακριβώνεται με αυτά. Η αβεβαιότητα που υπολογίστηκε με χρήση του φασματόμετρου υψηλής ακρίβειας ήταν αισθητά μεγαλύτερη απ' την αντίστοιχη του φασματοφωτομέτρου μεταφοράς ιχνηλασιμότητας. Ωστόσο, η διαδικασία διήρκησε πολύ λιγότερο λόγω της δυνατότητας μέτρησης σε ολόκληρο το φάσμα την ίδια στιγμή. Έτσι λοιπόν, για μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων η χρήση ενός φασματοφωτομέτρου μεταφοράς ιχνηλασιμότητας κρίνεται απαραίτητη ενώ αν απαιτούνται αποτελέσματα μικρότερης ακρίβειας σε μικρότερο χρόνο, ένα φασματόμετρο υψηλής ακρίβειας θα ήταν αποτελεσματικό.

Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου επιβεβαιώθηκε με δοκιμές στις οποίες υπολογίστηκαν απορροφήσεις σε μήκη κύματος για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμες πιστοποιημένες τιμές και συγκρίθηκαν με αυτές. Τα αποτελέσματα, όπως είναι αναμενόμενο ήταν πιο αξιόπιστα όταν υπήρχαν περισσότερα γνωστά σημεία διαθέσιμα χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι δεν ήταν άκρως ικανοποιητικά και στις δύο περιπτώσεις.

Συνοψίζοντας, οι τιμές απορρόφησης που αποδόθηκαν στα φίλτρα στα ενδιάμεσα μήκη κύματος είναι αξιόπιστες και η αβεβαιότητα μέτρησης στα σημεία αυτά δεν είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των πιστοποιημένων τιμών. Το αν η μέθοδος αυτή είναι η βέλτιστη δεν είναι εύκολο να εκτιμηθεί καθώς υπάρχουν αρκετές μαθηματικές μέθοδοι που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την επίλυση ενός τέτοιου προβλήματος και δεν δύναται να εξεταστούν όλες στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας αλλά θα μπορούσαν να αποτελούν πεδίο για περαιτέρω έρευνα. Παρ'όλα αυτά η μαθηματική μέθοδος που εφαρμόστηκε ικανοποίησε απόλυτα τις απαιτήσεις που τέθηκαν σε αυτή την διπλωματική εργασία.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π.1 Πρωτογενείς Μετρήσεις 5Q-50%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	0,2818	240	0,2770	280	0,2737	320	0,2784	360	0,2910	400	0,3074
201	0,2814	241	0,2770	281	0,2737	321	0,2785	361	0,2916	401	0,3077
202	0,2811	242	0,2769	282	0,2737	322	0,2789	362	0,2922	402	0,3080
203	0,2808	243	0,2768	283	0,2737	323	0,2791	363	0,2926	403	0,3084
204	0,2807	244	0,2767	284	0,2737	324	0,2795	364	0,2929	404	0,3089
205	0,2805	245	0,2766	285	0,2735	325	0,2797	365	0,2935	405	0,3092
206	0,2802	246	0,2765	286	0,2736	326	0,2800	366	0,2936	406	0,3097
207	0,2799	247	0,2764	287	0,2736	327	0,2802	367	0,2940	407	0,3100
208	0,2798	248	0,2762	288	0,2736	328	0,2805	368	0,2942	408	0,3104
209	0,2798	249	0,2761	289	0,2737	329	0,2807	369	0,2947	409	0,3108
210	0,2797	250	0,2758	290	0,2739	330	0,2810	370	0,2953	410	0,3113
211	0,2795	251	0,2759	291	0,2738	331	0,2816	371	0,2955	411	0,3115
212	0,2796	252	0,2757	292	0,2740	332	0,2815	372	0,2960	412	0,3119
213	0,2793	253	0,2756	293	0,2739	333	0,2820	373	0,2965	413	0,3123
214	0,2791	254	0,2756	294	0,2740	334	0,2821	374	0,2968	414	0,3125
215	0,2793	255	0,2754	295	0,2743	335	0,2828	375	0,2972	415	0,3129
216	0,2793	256	0,2752	296	0,2743	336	0,2829	376	0,2975	416	0,3134
217	0,2792	257	0,2752	297	0,2744	337	0,2832	377	0,2980	417	0,3138
218	0,2791	258	0,2750	298	0,2745	338	0,2835	378	0,2984	418	0,3141
219	0,2790	259	0,2749	299	0,2747	339	0,2840	379	0,2989	419	0,3147
220	0,2791	260	0,2748	300	0,2747	340	0,2841	380	0,2991	420	0,3150
221	0,2790	261	0,2748	301	0,2750	341	0,2843	381	0,2996	421	0,3153
222	0,2789	262	0,2746	302	0,2749	342	0,2848	382	0,3001	422	0,3157
223	0,2787	263	0,2745	303	0,2753	343	0,2848	383	0,3004	423	0,3161
224	0,2788	264	0,2745	304	0,2753	344	0,2855	384	0,3009	424	0,3165
225	0,2787	265	0,2744	305	0,2754	345	0,2858	385	0,3013	425	0,3168
226	0,2787	266	0,2742	306	0,2757	346	0,2861	386	0,3016	426	0,3173
227	0,2786	267	0,2742	307	0,2758	347	0,2865	387	0,3018	427	0,3177
228	0,2783	268	0,2741	308	0,2760	348	0,2870	388	0,3023	428	0,3180
229	0,2782	269	0,2740	309	0,2761	349	0,2871	389	0,3027	429	0,3185
230	0,2782	270	0,2741	310	0,2762	350	0,2880	390	0,3031	430	0,3187
231	0,2782	271	0,2739	311	0,2764	351	0,2880	391	0,3035	431	0,3191
232	0,2781	272	0,2739	312	0,2766	352	0,2887	392	0,3040	432	0,3195
233	0,2780	273	0,2738	313	0,2770	353	0,2887	393	0,3042	433	0,3199
234	0,2778	274	0,2738	314	0,2772	354	0,2892	394	0,3047	434	0,3201
235	0,2778	275	0,2738	315	0,2773	355	0,2894	395	0,3052	435	0,3206
236	0,2776	276	0,2737	316	0,2774	356	0,2898	396	0,3057	436	0,3209
237	0,2775	277	0,2736	317	0,2778	357	0,2903	397	0,3060	437	0,3213
238	0,2774	278	0,2735	318	0,2779	358	0,2908	398	0,3064	438	0,3217
239	0,2773	279	0,2736	319	0,2784	359	0,2909	399	0,3067	439	0,3220

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	0,3223	480	0,3355	520	0,3455	559	0,3534	599	0,3592	639	0,3636
441	0,3228	481	0,3357	521	0,3458	560	0,3535	600	0,3593	640	0,3638
442	0,3231	482	0,3360	522	0,3459	561	0,3537	601	0,3594	641	0,3639
443	0,3235	483	0,3364	523	0,3461	562	0,3538	602	0,3596	642	0,3640
444	0,3238	484	0,3366	524	0,3465	563	0,3540	603	0,3598	643	0,3640
445	0,3242	485	0,3367	525	0,3466	564	0,3541	604	0,3598	644	0,3641
446	0,3245	486	0,3369	526	0,3469	565	0,3543	605	0,3598	645	0,3642
447	0,3248	487	0,3372	527	0,3471	566	0,3544	606	0,3600	646	0,3643
448	0,3251	488	0,3375	528	0,3473	567	0,3546	607	0,3603	647	0,3645
449	0,3255	489	0,3379	529	0,3475	568	0,3547	608	0,3603	648	0,3644
450	0,3259	490	0,3381	530	0,3477	569	0,3549	609	0,3604	649	0,3646
451	0,3263	491	0,3384	531	0,3480	570	0,3551	610	0,3606	650	0,3647
452	0,3266	492	0,3387	532	0,3482	571	0,3552	611	0,3607	651	0,3648
453	0,3270	493	0,3389	533	0,3484	572	0,3554	612	0,3608	652	0,3649
454	0,3274	494	0,3392	534	0,3486	573	0,3556	613	0,3610	653	0,3650
455	0,3276	495	0,3394	535	0,3488	574	0,3557	614	0,3610	654	0,3651
456	0,3280	496	0,3397	536	0,3490	575	0,3559	615	0,3611	655	0,3651
457	0,3283	497	0,3399	537	0,3492	576	0,3561	616	0,3612	656	0,3653
458	0,3286	498	0,3402	538	0,3494	577	0,3562	617	0,3613	657	0,3653
459	0,3290	499	0,3405	539	0,3496	578	0,3564	618	0,3614	658	0,3655
460	0,3293	500	0,3408	540	0,3498	579	0,3565	619	0,3616	659	0,3655
461	0,3296	501	0,3409	541	0,3500	580	0,3566	620	0,3616	660	0,3656
462	0,3299	502	0,3413	542	0,3503	581	0,3568	621	0,3618	661	0,3656
463	0,3303	503	0,3415	543	0,3504	582	0,3569	622	0,3619	662	0,3657
464	0,3306	504	0,3418	544	0,3506	583	0,3570	623	0,3619	663	0,3658
465	0,3308	505	0,3420	545	0,3508	584	0,3572	624	0,3621	664	0,3659
466	0,3313	506	0,3421	546	0,3510	585	0,3573	625	0,3622	665	0,3660
467	0,3316	507	0,3424	546,1	0,3510	586	0,3575	626	0,3623	666	0,3661
468	0,3319	508	0,3427	547	0,3511	587	0,3576	627	0,3624	667	0,3661
469	0,3322	509	0,3430	548	0,3514	588	0,3577	628	0,3626	668	0,3663
470	0,3325	510	0,3432	549	0,3515	589	0,3579	629	0,3627	669	0,3664
471	0,3328	511	0,3435	550	0,3517	590	0,3580	630	0,3627	670	0,3665
472	0,3331	512	0,3436	551	0,3519	591	0,3581	631	0,3629	671	0,3665
473	0,3335	513	0,3439	552	0,3521	592	0,3583	632	0,3630	672	0,3666
474	0,3336	514	0,3441	553	0,3523	593	0,3583	633	0,3631	673	0,3667
475	0,3340	515	0,3442	554	0,3525	594	0,3585	634	0,3632	674	0,3667
476	0,3343	516	0,3444	555	0,3526	595	0,3587	635	0,3632	675	0,3668
477	0,3347	517	0,3447	556	0,3528	596	0,3587	636	0,3633	676	0,3670
478	0,3350	518	0,3451	557	0,3530	597	0,3589	637	0,3635	677	0,3670
479	0,3353	519	0,3452	558	0,3532	598	0,3591	638	0,3636	678	0,3671

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	0,3672	719	0,3702	759	0,3727	799	0,3750	839	0,3772	879	0,3784
680	0,3672	720	0,3703	760	0,3729	800	0,3750	840	0,3772	880	0,3787
681	0,3673	721	0,3703	761	0,3730	801	0,3753	841	0,3773		
682	0,3675	722	0,3704	762	0,3729	802	0,3754	842	0,3773		
683	0,3674	723	0,3705	763	0,3731	803	0,3753	843	0,3775		
684	0,3675	724	0,3706	764	0,3732	804	0,3755	844	0,3774		
685	0,3677	725	0,3706	765	0,3731	805	0,3754	845	0,3776		
686	0,3676	726	0,3707	766	0,3732	806	0,3756	846	0,3777		
687	0,3677	727	0,3708	767	0,3733	807	0,3755	847	0,3777		
688	0,3679	728	0,3710	768	0,3734	808	0,3756	848	0,3777		
689	0,3678	729	0,3707	769	0,3734	809	0,3756	849	0,3777		
690	0,3678	730	0,3710	770	0,3734	810	0,3758	850	0,3778		
691	0,3680	731	0,3711	771	0,3734	811	0,3757	851	0,3778		
692	0,3680	732	0,3711	772	0,3736	812	0,3759	852	0,3780		
693	0,3681	733	0,3712	773	0,3736	813	0,3760	853	0,3778		
694	0,3682	734	0,3712	774	0,3737	814	0,3759	854	0,3781		
695	0,3682	735	0,3712	775	0,3737	815	0,3760	855	0,3780		
696	0,3684	736	0,3713	776	0,3738	816	0,3759	856	0,3782		
697	0,3684	737	0,3714	777	0,3738	817	0,3761	857	0,3782		
698	0,3685	738	0,3715	778	0,3739	818	0,3761	858	0,3781		
699	0,3685	739	0,3716	779	0,3740	819	0,3763	859	0,3781		
700	0,3686	740	0,3715	780	0,3740	820	0,3763	860	0,3782		
701	0,3686	741	0,3716	781	0,3740	821	0,3763	861	0,3781		
702	0,3688	742	0,3717	782	0,3742	822	0,3764	862	0,3782		
703	0,3688	743	0,3718	783	0,3742	823	0,3765	863	0,3786		
704	0,3689	744	0,3718	784	0,3743	824	0,3766	864	0,3781		
705	0,3691	745	0,3719	785	0,3743	825	0,3766	865	0,3784		
706	0,3691	746	0,3720	786	0,3744	826	0,3767	866	0,3782		
707	0,3692	747	0,3721	787	0,3744	827	0,3766	867	0,3781		
708	0,3693	748	0,3721	788	0,3746	828	0,3767	868	0,3785		
709	0,3693	749	0,3722	789	0,3745	829	0,3766	869	0,3780		
710	0,3694	750	0,3723	790	0,3746	830	0,3768	870	0,3782		
711	0,3695	751	0,3723	791	0,3747	831	0,3768	871	0,3787		
712	0,3696	752	0,3724	792	0,3746	832	0,3769	872	0,3789		
713	0,3697	753	0,3724	793	0,3747	833	0,3770	873	0,3796		
714	0,3698	754	0,3725	794	0,3748	834	0,3770	874	0,3792		
715	0,3699	755	0,3726	795	0,3748	835	0,3769	875	0,3783		
716	0,3699	756	0,3726	796	0,3749	836	0,3770	876	0,3787		
717	0,3701	757	0,3727	797	0,3750	837	0,3770	877	0,3801		
718	0,3701	758	0,3727	798	0,3750	838	0,3768	878	0,3798		

5Q-50%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	0,327	505	0,340	545	0,348	584	0,356	624	0,361
466	0,327	506	0,338	546	0,348	585	0,356	625	0,360
467	0,328	507	0,339	546,1	0,348	586	0,354	626	0,360
468	0,330	508	0,343	547	0,348	587	0,355	627	0,361
469	0,330	509	0,341	548	0,351	588	0,355	628	0,362
470	0,330	510	0,343	549	0,350	589	0,356	629	0,362
471	0,330	511	0,342	550	0,349	590	0,358	630	0,362
472	0,331	512	0,337	551	0,348	591	0,356	631	0,362
473	0,328	513	0,341	552	0,345	592	0,356	632	0,363
474	0,330	514	0,341	553	0,349	593	0,357	633	0,363
475	0,333	515	0,337	554	0,349	594	0,358	634	0,363
476	0,334	516	0,342	555	0,348	595	0,357	635	0,362
477	0,335	517	0,345	556	0,348	596	0,358		
478	0,333	518	0,342	557	0,349	597	0,357		
479	0,333	519	0,344	558	0,351	598	0,358		
480	0,336	520	0,342	559	0,351	599	0,357		
481	0,335	521	0,344	560	0,351	600	0,358		
482	0,333	522	0,341	561	0,350	601	0,358		
483	0,336	523	0,344	562	0,350	602	0,356		
484	0,333	524	0,345	563	0,352	603	0,358		
485	0,333	525	0,344	564	0,353	604	0,360		
486	0,333	526	0,344	565	0,354	605	0,358		
487	0,333	527	0,343	566	0,353	606	0,359		
488	0,334	528	0,344	567	0,352	607	0,360		
489	0,336	529	0,340	568	0,351	608	0,358		
490	0,337	530	0,343	569	0,353	609	0,360		
491	0,339	531	0,345	570	0,352	610	0,358		
492	0,331	532	0,345	571	0,354	611	0,360		
493	0,330	533	0,348	572	0,352	612	0,359		
494	0,331	534	0,348	573	0,352	613	0,360		
495	0,335	535	0,346	574	0,353	614	0,361		
496	0,340	536	0,346	575	0,354	615	0,361		
497	0,336	537	0,350	576	0,354	616	0,360		
498	0,335	538	0,349	577	0,356	617	0,359		
499	0,338	539	0,348	578	0,356	618	0,360		
500	0,340	540	0,347	579	0,355	619	0,362		
501	0,337	541	0,350	580	0,355	620	0,360		
502	0,335	542	0,346	581	0,354	621	0,359		
503	0,339	543	0,347	582	0,355	622	0,361		
504	0,340	544	0,348	583	0,355	623	0,360		

1Q-10%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	1,0762	240	0,9529	280	0,9946	320	1,0524	360	1,0905	400	1,1188
201	1,0735	241	0,9526	281	0,9963	321	1,0538	361	1,0909	401	1,1198
202	1,0703	242	0,9522	282	0,9977	322	1,0547	362	1,0918	402	1,1206
203	1,0674	243	0,9520	283	0,9994	323	1,0561	363	1,0926	403	1,1214
204	1,0641	244	0,9521	284	1,0008	324	1,0573	364	1,0934	404	1,1224
205	1,0606	245	0,9521	285	1,0025	325	1,0586	365	1,0940	405	1,1232
206	1,0570	246	0,9523	286	1,0039	326	1,0597	366	1,0947	406	1,1242
207	1,0532	247	0,9527	287	1,0055	327	1,0609	367	1,0954	407	1,1250
208	1,0496	248	0,9532	288	1,0071	328	1,0622	368	1,0957	408	1,1259
209	1,0458	249	0,9538	289	1,0086	329	1,0636	369	1,0960	409	1,1267
210	1,0418	250	0,9543	290	1,0101	330	1,0645	370	1,0974	410	1,1277
211	1,0376	251	0,9550	291	1,0116	331	1,0653	371	1,0983	411	1,1284
212	1,0336	252	0,9560	292	1,0130	332	1,0667	372	1,0986	412	1,1294
213	1,0295	253	0,9568	293	1,0146	333	1,0676	373	1,0994	413	1,1302
214	1,0255	254	0,9578	294	1,0162	334	1,0688	374	1,0999	414	1,1312
215	1,0213	255	0,9587	295	1,0176	335	1,0698	375	1,1004	415	1,1320
216	1,0171	256	0,9601	296	1,0190	336	1,0709	376	1,1009	416	1,1329
217	1,0129	257	0,9610	297	1,0206	337	1,0720	377	1,1017	417	1,1336
218	1,0087	258	0,9623	298	1,0220	338	1,0730	378	1,1027	418	1,1344
219	1,0046	259	0,9634	299	1,0234	339	1,0737	379	1,1030	419	1,1353
220	1,0005	260	0,9648	300	1,0250	340	1,0749	380	1,1037	420	1,1363
221	0,9966	261	0,9660	301	1,0263	341	1,0757	381	1,1044	421	1,1369
222	0,9928	262	0,9674	302	1,0278	342	1,0768	382	1,1052	422	1,1380
223	0,9889	263	0,9689	303	1,0294	343	1,0778	383	1,1061	423	1,1388
224	0,9854	264	0,9703	304	1,0309	344	1,0786	384	1,1068	424	1,1395
225	0,9820	265	0,9717	305	1,0322	345	1,0795	385	1,1074	425	1,1404
226	0,9787	266	0,9732	306	1,0335	346	1,0803	386	1,1082	426	1,1414
227	0,9757	267	0,9745	307	1,0351	347	1,0811	387	1,1086	427	1,1421
228	0,9726	268	0,9759	308	1,0363	348	1,0819	388	1,1094	428	1,1430
229	0,9700	269	0,9776	309	1,0377	349	1,0830	389	1,1102	429	1,1439
230	0,9675	270	0,9791	310	1,0392	350	1,0838	390	1,1107	430	1,1448
231	0,9651	271	0,9807	311	1,0405	351	1,0842	391	1,1116	431	1,1454
232	0,9630	272	0,9822	312	1,0418	352	1,0847	392	1,1124	432	1,1463
233	0,9610	273	0,9837	313	1,0434	353	1,0860	393	1,1132	433	1,1472
234	0,9592	274	0,9852	314	1,0447	354	1,0861	394	1,1140	434	1,1478
235	0,9578	275	0,9867	315	1,0458	355	1,0870	395	1,1147	435	1,1486
236	0,9564	276	0,9885	316	1,0472	356	1,0880	396	1,1157	436	1,1494
237	0,9552	277	0,9898	317	1,0485	357	1,0885	397	1,1163	437	1,1501
238	0,9542	278	0,9916	318	1,0500	358	1,0895	398	1,1173	438	1,1509
239	0,9536	279	0,9931	319	1,0512	359	1,0905	399	1,1181	439	1,1516

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	1,1524	480	1,1682	520	1,1561	559	1,1291	599	1,0977	639	1,0684
441	1,1531	481	1,1683	521	1,1554	560	1,1283	600	1,0969	640	1,0677
442	1,1537	482	1,1683	522	1,1549	561	1,1275	601	1,0962	641	1,0670
443	1,1545	483	1,1682	523	1,1544	562	1,1268	602	1,0954	642	1,0664
444	1,1551	484	1,1682	524	1,1538	563	1,1259	603	1,0946	643	1,0657
445	1,1557	485	1,1681	525	1,1532	564	1,1253	604	1,0938	644	1,0650
446	1,1563	486	1,1681	526	1,1526	565	1,1244	605	1,0929	645	1,0642
447	1,1569	487	1,1678	527	1,1520	566	1,1235	606	1,0923	646	1,0635
448	1,1576	488	1,1678	528	1,1513	567	1,1227	607	1,0917	647	1,0630
449	1,1581	489	1,1676	529	1,1507	568	1,1221	608	1,0908	648	1,0622
450	1,1586	490	1,1675	530	1,1500	569	1,1212	609	1,0901	649	1,0616
451	1,1594	491	1,1672	531	1,1494	570	1,1204	610	1,0893	650	1,0610
452	1,1599	492	1,1671	532	1,1488	571	1,1197	611	1,0886	651	1,0604
453	1,1604	493	1,1670	533	1,1481	572	1,1189	612	1,0879	652	1,0596
454	1,1610	494	1,1668	534	1,1475	573	1,1181	613	1,0871	653	1,0588
455	1,1614	495	1,1665	535	1,1468	574	1,1173	614	1,0863	654	1,0582
456	1,1619	496	1,1665	536	1,1460	575	1,1165	615	1,0855	655	1,0576
457	1,1623	497	1,1660	537	1,1453	576	1,1158	616	1,0848	656	1,0569
458	1,1628	498	1,1658	538	1,1447	577	1,1149	617	1,0842	657	1,0562
459	1,1632	499	1,1655	539	1,1440	578	1,1141	618	1,0834	658	1,0556
460	1,1637	500	1,1653	540	1,1433	579	1,1134	619	1,0827	659	1,0550
461	1,1640	501	1,1648	541	1,1425	580	1,1126	620	1,0819	660	1,0543
462	1,1645	502	1,1645	542	1,1419	581	1,1117	621	1,0811	661	1,0536
463	1,1648	503	1,1642	543	1,1412	582	1,1110	622	1,0804	662	1,0530
464	1,1651	504	1,1640	544	1,1404	583	1,1101	623	1,0797	663	1,0524
465	1,1655	505	1,1635	545	1,1397	584	1,1094	624	1,0789	664	1,0518
466	1,1657	506	1,1631	546	1,1390	585	1,1086	625	1,0783	665	1,0512
467	1,1660	507	1,1628	546,1	1,1389	586	1,1078	626	1,0776	666	1,0504
468	1,1663	508	1,1623	547	1,1382	587	1,1071	627	1,0768	667	1,0499
469	1,1665	509	1,1618	548	1,1375	588	1,1062	628	1,0761	668	1,0494
470	1,1667	510	1,1614	549	1,1367	589	1,1054	629	1,0754	669	1,0487
471	1,1670	511	1,1610	550	1,1361	590	1,1047	630	1,0746	670	1,0481
472	1,1672	512	1,1605	551	1,1352	591	1,1039	631	1,0740	671	1,0475
473	1,1674	513	1,1600	552	1,1345	592	1,1031	632	1,0732	672	1,0469
474	1,1676	514	1,1595	553	1,1337	593	1,1023	633	1,0726	673	1,0462
475	1,1677	515	1,1589	554	1,1330	594	1,1015	634	1,0718	674	1,0456
476	1,1679	516	1,1584	555	1,1322	595	1,1008	635	1,0711	675	1,0450
477	1,1681	517	1,1578	556	1,1314	596	1,0999	636	1,0704	676	1,0443
478	1,1681	518	1,1573	557	1,1306	597	1,0992	637	1,0698	677	1,0437
479	1,1682	519	1,1567	558	1,1298	598	1,0985	638	1,0690	678	1,0431

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	1,0424	719	1,0201	759	1,0006	799	0,9836	839	0,9685	879	0,9566
680	1,0418	720	1,0196	760	1,0002	800	0,9831	840	0,9684	880	0,9560
681	1,0412	721	1,0190	761	0,9996	801	0,9828	841	0,9678		
682	1,0406	722	1,0186	762	0,9992	802	0,9824	842	0,9675		
683	1,0401	723	1,0180	763	0,9987	803	0,9819	843	0,9670		
684	1,0395	724	1,0175	764	0,9983	804	0,9816	844	0,9667		
685	1,0389	725	1,0170	765	0,9979	805	0,9812	845	0,9663		
686	1,0383	726	1,0166	766	0,9974	806	0,9807	846	0,9661		
687	1,0377	727	1,0160	767	0,9969	807	0,9804	847	0,9658		
688	1,0370	728	1,0155	768	0,9965	808	0,9801	848	0,9653		
689	1,0365	729	1,0150	769	0,9962	809	0,9795	849	0,9650		
690	1,0360	730	1,0144	770	0,9958	810	0,9793	850	0,9646		
691	1,0354	731	1,0140	771	0,9952	811	0,9788	851	0,9643		
692	1,0348	732	1,0135	772	0,9947	812	0,9786	852	0,9641		
693	1,0343	733	1,0130	773	0,9944	813	0,9781	853	0,9635		
694	1,0336	734	1,0126	774	0,9940	814	0,9778	854	0,9634		
695	1,0331	735	1,0120	775	0,9935	815	0,9775	855	0,9632		
696	1,0326	736	1,0114	776	0,9931	816	0,9771	856	0,9627		
697	1,0320	737	1,0110	777	0,9926	817	0,9766	857	0,9623		
698	1,0315	738	1,0104	778	0,9922	818	0,9764	858	0,9622		
699	1,0308	739	1,0100	779	0,9919	819	0,9760	859	0,9614		
700	1,0302	740	1,0095	780	0,9915	820	0,9755	860	0,9616		
701	1,0296	741	1,0090	781	0,9909	821	0,9752	861	0,9615		
702	1,0292	742	1,0085	782	0,9905	822	0,9747	862	0,9609		
703	1,0287	743	1,0081	783	0,9902	823	0,9744	863	0,9610		
704	1,0282	744	1,0075	784	0,9896	824	0,9741	864	0,9604		
705	1,0275	745	1,0072	785	0,9892	825	0,9736	865	0,9601		
706	1,0270	746	1,0067	786	0,9889	826	0,9733	866	0,9605		
707	1,0265	747	1,0062	787	0,9884	827	0,9729	867	0,9595		
708	1,0258	748	1,0057	788	0,9881	828	0,9725	868	0,9588		
709	1,0253	749	1,0052	789	0,9876	829	0,9722	869	0,9586		
710	1,0248	750	1,0048	790	0,9872	830	0,9719	870	0,9589		
711	1,0241	751	1,0044	791	0,9869	831	0,9716	871	0,9589		
712	1,0237	752	1,0038	792	0,9865	832	0,9710	872	0,9579		
713	1,0232	753	1,0033	793	0,9859	833	0,9706	873	0,9576		
714	1,0226	754	1,0029	794	0,9854	834	0,9703	874	0,9567		
715	1,0222	755	1,0023	795	0,9852	835	0,9701	875	0,9586		
716	1,0215	756	1,0019	796	0,9848	836	0,9696	876	0,9573		
717	1,0210	757	1,0014	797	0,9842	837	0,9692	877	0,9579		
718	1,0205	758	1,0009	798	0,9839	838	0,9690	878	0,9574		

1Q-10%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	1,146	505	1,140	545	1,120	584	1,090	624	1,059
466	1,149	506	1,142	546	1,118	585	1,090	625	1,058
467	1,150	507	1,141	546,1	1,118	586	1,087	626	1,056
468	1,149	508	1,141	547	1,118	587	1,086	627	1,055
469	1,150	509	1,140	548	1,119	588	1,087	628	1,057
470	1,151	510	1,151	549	1,118	589	1,086	629	1,056
471	1,149	511	1,141	550	1,115	590	1,087	630	1,055
472	1,152	512	1,137	551	1,115	591	1,084	631	1,055
473	1,148	513	1,138	552	1,111	592	1,083	632	1,057
474	1,149	514	1,135	553	1,114	593	1,082	633	1,054
475	1,153	515	1,134	554	1,112	594	1,083	634	1,054
476	1,150	516	1,139	555	1,110	595	1,081	635	1,052
477	1,152	517	1,139	556	1,108	596	1,079		
478	1,153	518	1,139	557	1,109	597	1,076		
479	1,150	519	1,138	558	1,109	598	1,079		
480	1,154	520	1,132	559	1,111	599	1,078		
481	1,151	521	1,135	560	1,108	600	1,078		
482	1,151	522	1,131	561	1,107	601	1,076		
483	1,154	523	1,131	562	1,106	602	1,072		
484	1,151	524	1,137	563	1,107	603	1,074		
485	1,151	525	1,135	564	1,107	604	1,074		
486	1,151	526	1,135	565	1,106	605	1,073		
487	1,148	527	1,133	566	1,105	606	1,072		
488	1,150	528	1,132	567	1,101	607	1,073		
489	1,153	529	1,127	568	1,099	608	1,070		
490	1,150	530	1,127	569	1,100	609	1,071		
491	1,156	531	1,129	570	1,099	610	1,070		
492	1,146	532	1,128	571	1,101	611	1,069		
493	1,143	533	1,131	572	1,097	612	1,067		
494	1,144	534	1,131	573	1,096	613	1,068		
495	1,142	535	1,130	574	1,096	614	1,066		
496	1,148	536	1,127	575	1,098	615	1,067		
497	1,140	537	1,128	576	1,093	616	1,066		
498	1,137	538	1,127	577	1,096	617	1,064		
499	1,138	539	1,127	578	1,095	618	1,062		
500	1,143	540	1,129	579	1,093	619	1,064		
501	1,143	541	1,127	580	1,092	620	1,063		
502	1,139	542	1,119	581	1,091	621	1,063		
503	1,142	543	1,122	582	1,092	622	1,060		
504	1,140	544	1,121	583	1,089	623	1,058		

Q1-1%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	2,4977	240	2,3572	280	2,0941	320	1,9303	360	1,8733	400	1,8648
201	2,4980	241	2,3505	281	2,0888	321	1,9282	361	1,8731	401	1,8649
202	2,4981	242	2,3441	282	2,0831	322	1,9260	362	1,8726	402	1,8647
203	2,4981	243	2,3371	283	2,0776	323	1,9230	363	1,8718	403	1,8648
204	2,4971	244	2,3305	284	2,0724	324	1,9207	364	1,8715	404	1,8647
205	2,4965	245	2,3235	285	2,0672	325	1,9186	365	1,8710	405	1,8646
206	2,4958	246	2,3168	286	2,0616	326	1,9165	366	1,8707	406	1,8647
207	2,4944	247	2,3094	287	2,0565	327	1,9147	367	1,8705	407	1,8646
208	2,4939	248	2,3028	288	2,0509	328	1,9122	368	1,8699	408	1,8646
209	2,4924	249	2,2954	289	2,0464	329	1,9105	369	1,8692	409	1,8647
210	2,4904	250	2,2887	290	2,0417	330	1,9089	370	1,8694	410	1,8646
211	2,4888	251	2,2816	291	2,0367	331	1,9068	371	1,8691	411	1,8646
212	2,4874	252	2,2746	292	2,0318	332	1,9049	372	1,8686	412	1,8648
213	2,4855	253	2,2678	293	2,0269	333	1,9031	373	1,8683	413	1,8647
214	2,4828	254	2,2608	294	2,0224	334	1,9017	374	1,8680	414	1,8647
215	2,4805	255	2,2539	295	2,0182	335	1,9001	375	1,8677	415	1,8646
216	2,4778	256	2,2470	296	2,0135	336	1,8985	376	1,8675	416	1,8648
217	2,4746	257	2,2400	297	2,0091	337	1,8964	377	1,8671	417	1,8647
218	2,4714	258	2,2332	298	2,0050	338	1,8957	378	1,8669	418	1,8649
219	2,4681	259	2,2261	299	2,0010	339	1,8940	379	1,8667	419	1,8649
220	2,4648	260	2,2194	300	1,9967	340	1,8925	380	1,8668	420	1,8649
221	2,4609	261	2,2126	301	1,9922	341	1,8912	381	1,8667	421	1,8649
222	2,4571	262	2,2058	302	1,9882	342	1,8901	382	1,8664	422	1,8651
223	2,4528	263	2,1992	303	1,9846	343	1,8892	383	1,8662	423	1,8650
224	2,4483	264	2,1927	304	1,9807	344	1,8873	384	1,8659	424	1,8650
225	2,4441	265	2,1860	305	1,9770	345	1,8866	385	1,8657	425	1,8650
226	2,4392	266	2,1795	306	1,9734	346	1,8856	386	1,8658	426	1,8652
227	2,4344	267	2,1729	307	1,9693	347	1,8845	387	1,8655	427	1,8652
228	2,4293	268	2,1667	308	1,9661	348	1,8837	388	1,8654	428	1,8652
229	2,4241	269	2,1606	309	1,9628	349	1,8825	389	1,8653	429	1,8653
230	2,4185	270	2,1539	310	1,9598	350	1,8802	390	1,8654	430	1,8651
231	2,4133	271	2,1480	311	1,9563	351	1,8801	391	1,8653	431	1,8653
232	2,4075	272	2,1416	312	1,9537	352	1,8783	392	1,8652	432	1,8653
233	2,4018	273	2,1354	313	1,9500	353	1,8779	393	1,8651	433	1,8652
234	2,3957	274	2,1296	314	1,9471	354	1,8775	394	1,8648	434	1,8653
235	2,3893	275	2,1233	315	1,9442	355	1,8765	395	1,8650	435	1,8652
236	2,3833	276	2,1174	316	1,9415	356	1,8757	396	1,8649	436	1,8653
237	2,3770	277	2,1112	317	1,9386	357	1,8760	397	1,8648	437	1,8652
238	2,3708	278	2,1060	318	1,9357	358	1,8745	398	1,8649	438	1,8653
239	2,3640	279	2,0998	319	1,9331	359	1,8744	399	1,8647	439	1,8654

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	1,8653	480	1,8627	520	1,8542	559	1,8415	599	1,8266	639	1,8111
441	1,8653	481	1,8627	521	1,8540	560	1,8412	600	1,8263	640	1,8105
442	1,8655	482	1,8625	522	1,8537	561	1,8408	601	1,8260	641	1,8101
443	1,8653	483	1,8625	523	1,8533	562	1,8406	602	1,8255	642	1,8098
444	1,8654	484	1,8622	524	1,8530	563	1,8400	603	1,8253	643	1,8095
445	1,8653	485	1,8620	525	1,8527	564	1,8398	604	1,8248	644	1,8090
446	1,8653	486	1,8618	526	1,8524	565	1,8394	605	1,8244	645	1,8086
447	1,8654	487	1,8616	527	1,8521	566	1,8390	606	1,8240	646	1,8081
448	1,8652	488	1,8614	528	1,8518	567	1,8387	607	1,8236	647	1,8078
449	1,8654	489	1,8610	529	1,8514	568	1,8383	608	1,8231	648	1,8074
450	1,8653	490	1,8609	530	1,8512	569	1,8378	609	1,8229	649	1,8071
451	1,8653	491	1,8609	531	1,8508	570	1,8376	610	1,8225	650	1,8067
452	1,8653	492	1,8606	532	1,8505	571	1,8372	611	1,8220	651	1,8063
453	1,8652	493	1,8604	533	1,8502	572	1,8370	612	1,8217	652	1,8060
454	1,8651	494	1,8602	534	1,8500	573	1,8365	613	1,8212	653	1,8054
455	1,8652	495	1,8599	535	1,8496	574	1,8361	614	1,8209	654	1,8049
456	1,8651	496	1,8598	536	1,8494	575	1,8357	615	1,8204	655	1,8048
457	1,8649	497	1,8595	537	1,8490	576	1,8354	616	1,8202	656	1,8043
458	1,8650	498	1,8594	538	1,8487	577	1,8350	617	1,8197	657	1,8039
459	1,8649	499	1,8592	539	1,8483	578	1,8346	618	1,8193	658	1,8034
460	1,8649	500	1,8591	540	1,8481	579	1,8342	619	1,8190	659	1,8030
461	1,8647	501	1,8587	541	1,8477	580	1,8338	620	1,8186	660	1,8027
462	1,8647	502	1,8585	542	1,8474	581	1,8336	621	1,8182	661	1,8022
463	1,8646	503	1,8584	543	1,8471	582	1,8331	622	1,8177	662	1,8019
464	1,8646	504	1,8581	544	1,8466	583	1,8328	623	1,8174	663	1,8016
465	1,8646	505	1,8579	545	1,8463	584	1,8325	624	1,8169	664	1,8011
466	1,8645	506	1,8575	546	1,8461	585	1,8321	625	1,8165	665	1,8007
467	1,8644	507	1,8573	546,1	1,8459	586	1,8316	626	1,8162	666	1,8002
468	1,8644	508	1,8570	547	1,8458	587	1,8313	627	1,8157	667	1,7998
469	1,8643	509	1,8568	548	1,8452	588	1,8308	628	1,8154	668	1,7995
470	1,8641	510	1,8566	549	1,8450	589	1,8304	629	1,8150	669	1,7991
471	1,8640	511	1,8563	550	1,8447	590	1,8302	630	1,8145	670	1,7987
472	1,8639	512	1,8560	551	1,8444	591	1,8298	631	1,8141	671	1,7983
473	1,8638	513	1,8559	552	1,8441	592	1,8295	632	1,8138	672	1,7979
474	1,8637	514	1,8557	553	1,8436	593	1,8290	633	1,8134	673	1,7974
475	1,8636	515	1,8555	554	1,8433	594	1,8285	634	1,8129	674	1,7972
476	1,8633	516	1,8552	555	1,8429	595	1,8282	635	1,8126	675	1,7968
477	1,8633	517	1,8549	556	1,8426	596	1,8278	636	1,8123	676	1,7964
478	1,8632	518	1,8547	557	1,8423	597	1,8276	637	1,8117	677	1,7959
479	1,8629	519	1,8544	558	1,8419	598	1,8271	638	1,8114	678	1,7955

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	1,7953	719	1,7794	759	1,7645	799	1,7506	839	1,7376	879	1,7281
680	1,7948	720	1,7790	760	1,7642	800	1,7501	840	1,7372	880	1,7307
681	1,7944	721	1,7786	761	1,7638	801	1,7495	841	1,7370		
682	1,7940	722	1,7784	762	1,7632	802	1,7496	842	1,7364		
683	1,7934	723	1,7778	763	1,7630	803	1,7491	843	1,7362		
684	1,7931	724	1,7774	764	1,7628	804	1,7487	844	1,7362		
685	1,7927	725	1,7772	765	1,7623	805	1,7484	845	1,7358		
686	1,7923	726	1,7769	766	1,7620	806	1,7479	846	1,7352		
687	1,7920	727	1,7764	767	1,7616	807	1,7476	847	1,7350		
688	1,7916	728	1,7759	768	1,7611	808	1,7474	848	1,7349		
689	1,7913	729	1,7757	769	1,7608	809	1,7470	849	1,7346		
690	1,7908	730	1,7751	770	1,7604	810	1,7468	850	1,7337		
691	1,7905	731	1,7750	771	1,7601	811	1,7465	851	1,7340		
692	1,7900	732	1,7745	772	1,7596	812	1,7461	852	1,7337		
693	1,7898	733	1,7742	773	1,7595	813	1,7458	853	1,7330		
694	1,7892	734	1,7738	774	1,7591	814	1,7455	854	1,7330		
695	1,7889	735	1,7734	775	1,7586	815	1,7452	855	1,7319		
696	1,7885	736	1,7730	776	1,7584	816	1,7448	856	1,7325		
697	1,7881	737	1,7726	777	1,7580	817	1,7445	857	1,7323		
698	1,7878	738	1,7722	778	1,7577	818	1,7440	858	1,7323		
699	1,7873	739	1,7719	779	1,7571	819	1,7438	859	1,7320		
700	1,7870	740	1,7715	780	1,7569	820	1,7436	860	1,7312		
701	1,7865	741	1,7711	781	1,7565	821	1,7430	861	1,7309		
702	1,7861	742	1,7708	782	1,7564	822	1,7430	862	1,7309		
703	1,7858	743	1,7704	783	1,7558	823	1,7425	863	1,7312		
704	1,7854	744	1,7700	784	1,7556	824	1,7421	864	1,7302		
705	1,7852	745	1,7698	785	1,7550	825	1,7419	865	1,7303		
706	1,7846	746	1,7693	786	1,7549	826	1,7416	866	1,7297		
707	1,7840	747	1,7688	787	1,7544	827	1,7412	867	1,7306		
708	1,7838	748	1,7685	788	1,7540	828	1,7410	868	1,7297		
709	1,7833	749	1,7681	789	1,7540	829	1,7406	869	1,7298		
710	1,7829	750	1,7679	790	1,7533	830	1,7401	870	1,7308		
711	1,7825	751	1,7674	791	1,7531	831	1,7401	871	1,7296		
712	1,7822	752	1,7671	792	1,7527	832	1,7394	872	1,7283		
713	1,7818	753	1,7668	793	1,7523	833	1,7390	873	1,7266		
714	1,7814	754	1,7664	794	1,7522	834	1,7391	874	1,7262		
715	1,7811	755	1,7659	795	1,7518	835	1,7388	875	1,7253		
716	1,7807	756	1,7656	796	1,7515	836	1,7386	876	1,7270		
717	1,7803	757	1,7653	797	1,7509	837	1,7381	877	1,7271		
718	1,7798	758	1,7649	798	1,7508	838	1,7381	878	1,7271		

Q1-1%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	1,823	505	1,823	545	1,818	584	1,813	624	1,806
466	1,833	506	1,825	546	1,818	585	1,811	625	1,803
467	1,833	507	1,833	546,1	1,818	586	1,812	626	1,795
468	1,831	508	1,826	547	1,817	587	1,806	627	1,795
469	1,837	509	1,828	548	1,817	588	1,809	628	1,797
470	1,831	510	1,834	549	1,818	589	1,809	629	1,795
471	1,831	511	1,824	550	1,818	590	1,814	630	1,798
472	1,833	512	1,820	551	1,818	591	1,813	631	1,799
473	1,835	513	1,823	552	1,814	592	1,816	632	1,798
474	1,831	514	1,822	553	1,822	593	1,805	633	1,799
475	1,840	515	1,821	554	1,814	594	1,808	634	1,803
476	1,831	516	1,824	555	1,815	595	1,806	635	1,795
477	1,840	517	1,826	556	1,814	596	1,805		
478	1,838	518	1,825	557	1,818	597	1,804		
479	1,833	519	1,824	558	1,813	598	1,810		
480	1,836	520	1,819	559	1,816	599	1,806		
481	1,833	521	1,834	560	1,816	600	1,805		
482	1,832	522	1,820	561	1,823	601	1,806		
483	1,835	523	1,822	562	1,814	602	1,804		
484	1,835	524	1,824	563	1,814	603	1,802		
485	1,830	525	1,822	564	1,817	604	1,808		
486	1,843	526	1,826	565	1,818	605	1,807		
487	1,830	527	1,820	566	1,816	606	1,804		
488	1,831	528	1,826	567	1,811	607	1,807		
489	1,834	529	1,818	568	1,813	608	1,805		
490	1,836	530	1,826	569	1,815	609	1,804		
491	1,836	531	1,815	570	1,813	610	1,802		
492	1,825	532	1,816	571	1,811	611	1,802		
493	1,827	533	1,819	572	1,811	612	1,801		
494	1,825	534	1,831	573	1,815	613	1,804		
495	1,824	535	1,823	574	1,811	614	1,799		
496	1,830	536	1,818	575	1,811	615	1,801		
497	1,821	537	1,822	576	1,813	616	1,801		
498	1,821	538	1,819	577	1,810	617	1,800		
499	1,820	539	1,823	578	1,810	618	1,799		
500	1,824	540	1,811	579	1,809	619	1,801		
501	1,826	541	1,822	580	1,817	620	1,799		
502	1,824	542	1,816	581	1,809	621	1,797		
503	1,825	543	1,819	582	1,810	622	1,797		
504	1,821	544	1,817	583	1,809	623	1,799		

Π.2 Διορθωμένες Τιμές 5Q-50%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	0,2785	240	0,2741	280	0,2711	320	0,2759	360	0,2886	400	0,3051
201	0,2781	241	0,2741	281	0,2711	321	0,2760	361	0,2892	401	0,3054
202	0,2779	242	0,2740	282	0,2711	322	0,2764	362	0,2899	402	0,3057
203	0,2776	243	0,2739	283	0,2711	323	0,2766	363	0,2903	403	0,3061
204	0,2775	244	0,2738	284	0,2711	324	0,2771	364	0,2906	404	0,3066
205	0,2773	245	0,2737	285	0,2709	325	0,2773	365	0,2912	405	0,3069
206	0,2770	246	0,2736	286	0,2710	326	0,2776	366	0,2913	406	0,3074
207	0,2767	247	0,2736	287	0,2710	327	0,2778	367	0,2917	407	0,3077
208	0,2766	248	0,2734	288	0,2710	328	0,2781	368	0,2919	408	0,3081
209	0,2766	249	0,2733	289	0,2711	329	0,2783	369	0,2924	409	0,3085
210	0,2765	250	0,2730	290	0,2713	330	0,2786	370	0,2930	410	0,3090
211	0,2763	251	0,2731	291	0,2712	331	0,2792	371	0,2932	411	0,3092
212	0,2765	252	0,2729	292	0,2714	332	0,2791	372	0,2937	412	0,3096
213	0,2762	253	0,2728	293	0,2713	333	0,2796	373	0,2942	413	0,3100
214	0,2760	254	0,2728	294	0,2714	334	0,2797	374	0,2945	414	0,3102
215	0,2762	255	0,2726	295	0,2717	335	0,2804	375	0,2949	415	0,3106
216	0,2762	256	0,2724	296	0,2717	336	0,2805	376	0,2952	416	0,3111
217	0,2761	257	0,2724	297	0,2718	337	0,2808	377	0,2957	417	0,3115
218	0,2760	258	0,2722	298	0,2719	338	0,2811	378	0,2961	418	0,3118
219	0,2759	259	0,2721	299	0,2722	339	0,2816	379	0,2966	419	0,3124
220	0,2760	260	0,2720	300	0,2722	340	0,2817	380	0,2968	420	0,3127
221	0,2759	261	0,2720	301	0,2725	341	0,2819	381	0,2973	421	0,3130
222	0,2758	262	0,2719	302	0,2724	342	0,2824	382	0,2978	422	0,3134
223	0,2757	263	0,2718	303	0,2728	343	0,2824	383	0,2981	423	0,3138
224	0,2758	264	0,2718	304	0,2728	344	0,2831	384	0,2986	424	0,3142
225	0,2757	265	0,2717	305	0,2729	345	0,2834	385	0,2990	425	0,3145
226	0,2757	266	0,2715	306	0,2732	346	0,2837	386	0,2993	426	0,3150
227	0,2756	267	0,2715	307	0,2733	347	0,2841	387	0,2995	427	0,3154
228	0,2753	268	0,2714	308	0,2735	348	0,2846	388	0,3000	428	0,3157
229	0,2752	269	0,2713	309	0,2736	349	0,2847	389	0,3004	429	0,3162
230	0,2752	270	0,2714	310	0,2737	350	0,2856	390	0,3008	430	0,3164
231	0,2752	271	0,2712	311	0,2739	351	0,2856	391	0,3012	431	0,3168
232	0,2751	272	0,2712	312	0,2741	352	0,2863	392	0,3017	432	0,3172
233	0,2750	273	0,2711	313	0,2745	353	0,2863	393	0,3019	433	0,3176
234	0,2748	274	0,2711	314	0,2747	354	0,2868	394	0,3024	434	0,3178
235	0,2749	275	0,2711	315	0,2748	355	0,2870	395	0,3029	435	0,3183
236	0,2747	276	0,2710	316	0,2749	356	0,2874	396	0,3034	436	0,3186
237	0,2746	277	0,2709	317	0,2753	357	0,2879	397	0,3037	437	0,3190
238	0,2745	278	0,2708	318	0,2754	358	0,2884	398	0,3041	438	0,3194
239	0,2744	279	0,2710	319	0,2759	359	0,2885	399	0,3044	439	0,3197

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	0,3200	480	0,3332	520	0,3433	559	0,3512	599	0,3571	639	0,3616
441	0,3205	481	0,3334	521	0,3436	560	0,3513	600	0,3572	640	0,3618
442	0,3208	482	0,3337	522	0,3437	561	0,3515	601	0,3573	641	0,3619
443	0,3212	483	0,3341	523	0,3439	562	0,3516	602	0,3575	642	0,3620
444	0,3215	484	0,3343	524	0,3443	563	0,3518	603	0,3577	643	0,3621
445	0,3219	485	0,3344	525	0,3444	564	0,3519	604	0,3577	644	0,3622
446	0,3222	486	0,3347	526	0,3447	565	0,3521	605	0,3577	645	0,3623
447	0,3225	487	0,3350	527	0,3449	566	0,3522	606	0,3579	646	0,3624
448	0,3228	488	0,3353	528	0,3451	567	0,3524	607	0,3582	647	0,3626
449	0,3232	489	0,3357	529	0,3453	568	0,3525	608	0,3582	648	0,3625
450	0,3236	490	0,3359	530	0,3455	569	0,3527	609	0,3583	649	0,3627
451	0,3240	491	0,3362	531	0,3458	570	0,3529	610	0,3585	650	0,3628
452	0,3243	492	0,3365	532	0,3460	571	0,3530	611	0,3586	651	0,3629
453	0,3247	493	0,3367	533	0,3462	572	0,3532	612	0,3587	652	0,3630
454	0,3251	494	0,3370	534	0,3464	573	0,3534	613	0,3589	653	0,3631
455	0,3253	495	0,3372	535	0,3466	574	0,3535	614	0,3589	654	0,3632
456	0,3257	496	0,3375	536	0,3468	575	0,3537	615	0,3590	655	0,3632
457	0,3260	497	0,3377	537	0,3470	576	0,3539	616	0,3591	656	0,3634
458	0,3263	498	0,3380	538	0,3472	577	0,3540	617	0,3592	657	0,3634
459	0,3267	499	0,3383	539	0,3474	578	0,3542	618	0,3594	658	0,3636
460	0,3270	500	0,3386	540	0,3476	579	0,3543	619	0,3596	659	0,3636
461	0,3273	501	0,3387	541	0,3478	580	0,3544	620	0,3596	660	0,3637
462	0,3276	502	0,3391	542	0,3481	581	0,3546	621	0,3598	661	0,3637
463	0,3280	503	0,3393	543	0,3482	582	0,3548	622	0,3599	662	0,3639
464	0,3283	504	0,3396	544	0,3484	583	0,3549	623	0,3599	663	0,3640
465	0,3285	505	0,3398	545	0,3486	584	0,3551	624	0,3601	664	0,3641
466	0,3290	506	0,3399	546	0,3488	585	0,3552	625	0,3602	665	0,3642
467	0,3293	507	0,3402	546,1	0,3488	586	0,3554	626	0,3603	666	0,3643
468	0,3296	508	0,3405	547	0,3489	587	0,3555	627	0,3604	667	0,3643
469	0,3299	509	0,3408	548	0,3492	588	0,3556	628	0,3606	668	0,3645
470	0,3302	510	0,3410	549	0,3493	589	0,3558	629	0,3607	669	0,3646
471	0,3305	511	0,3413	550	0,3495	590	0,3559	630	0,3607	670	0,3647
472	0,3308	512	0,3414	551	0,3497	591	0,3560	631	0,3609	671	0,3647
473	0,3312	513	0,3417	552	0,3499	592	0,3562	632	0,3610	672	0,3648
474	0,3313	514	0,3419	553	0,3501	593	0,3562	633	0,3611	673	0,3649
475	0,3317	515	0,3420	554	0,3503	594	0,3564	634	0,3612	674	0,3649
476	0,3320	516	0,3422	555	0,3504	595	0,3566	635	0,3612	675	0,3650
477	0,3324	517	0,3425	556	0,3506	596	0,3566	636	0,3613	676	0,3652
478	0,3327	518	0,3429	557	0,3508	597	0,3568	637	0,3615	677	0,3652
479	0,3330	519	0,3430	558	0,3510	598	0,3570	638	0,3616	678	0,3654

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	0,3655	719	0,3688	759	0,3717	799	0,3746	839	0,3775	879	0,3796
680	0,3655	720	0,3689	760	0,3719	800	0,3746	840	0,3775	880	0,3799
681	0,3656	721	0,3689	761	0,3720	801	0,3749	841	0,3776		
682	0,3658	722	0,3690	762	0,3719	802	0,3750	842	0,3776		
683	0,3657	723	0,3691	763	0,3722	803	0,3749	843	0,3779		
684	0,3658	724	0,3692	764	0,3723	804	0,3751	844	0,3778		
685	0,3660	725	0,3692	765	0,3722	805	0,3751	845	0,3780		
686	0,3659	726	0,3693	766	0,3723	806	0,3753	846	0,3781		
687	0,3660	727	0,3694	767	0,3724	807	0,3752	847	0,3781		
688	0,3662	728	0,3697	768	0,3725	808	0,3753	848	0,3782		
689	0,3661	729	0,3694	769	0,3725	809	0,3753	849	0,3782		
690	0,3661	730	0,3697	770	0,3725	810	0,3755	850	0,3783		
691	0,3663	731	0,3698	771	0,3726	811	0,3755	851	0,3783		
692	0,3663	732	0,3698	772	0,3728	812	0,3757	852	0,3785		
693	0,3665	733	0,3699	773	0,3728	813	0,3758	853	0,3784		
694	0,3666	734	0,3699	774	0,3729	814	0,3757	854	0,3787		
695	0,3666	735	0,3699	775	0,3729	815	0,3758	855	0,3786		
696	0,3668	736	0,3700	776	0,3730	816	0,3758	856	0,3788		
697	0,3668	737	0,3702	777	0,3730	817	0,3760	857	0,3789		
698	0,3669	738	0,3703	778	0,3732	818	0,3760	858	0,3788		
699	0,3669	739	0,3704	779	0,3733	819	0,3762	859	0,3788		
700	0,3670	740	0,3703	780	0,3733	820	0,3762	860	0,3789		
701	0,3670	741	0,3704	781	0,3733	821	0,3762	861	0,3788		
702	0,3672	742	0,3705	782	0,3735	822	0,3764	862	0,3790		
703	0,3672	743	0,3706	783	0,3735	823	0,3765	863	0,3794		
704	0,3673	744	0,3706	784	0,3736	824	0,3766	864	0,3789		
705	0,3676	745	0,3707	785	0,3737	825	0,3766	865	0,3792		
706	0,3676	746	0,3709	786	0,3738	826	0,3767	866	0,3791		
707	0,3677	747	0,3710	787	0,3738	827	0,3767	867	0,3790		
708	0,3678	748	0,3710	788	0,3740	828	0,3768	868	0,3794		
709	0,3678	749	0,3711	789	0,3739	829	0,3767	869	0,3789		
710	0,3679	750	0,3712	790	0,3740	830	0,3769	870	0,3792		
711	0,3680	751	0,3712	791	0,3741	831	0,3769	871	0,3797		
712	0,3681	752	0,3713	792	0,3741	832	0,3770	872	0,3799		
713	0,3682	753	0,3713	793	0,3742	833	0,3772	873	0,3806		
714	0,3683	754	0,3714	794	0,3743	834	0,3772	874	0,3802		
715	0,3684	755	0,3716	795	0,3743	835	0,3771	875	0,3794		
716	0,3684	756	0,3716	796	0,3744	836	0,3772	876	0,3798		
717	0,3687	757	0,3717	797	0,3745	837	0,3772	877	0,3812		
718	0,3687	758	0,3717	798	0,3746	838	0,3771	878	0,3809		

5Q-50%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	0,328	505	0,340	545	0,347	584	0,355	624	0,360
466	0,328	506	0,338	546	0,347	585	0,355	625	0,359
467	0,329	507	0,339	546,1	0,347	586	0,353	626	0,359
468	0,331	508	0,343	547	0,347	587	0,354	627	0,360
469	0,331	509	0,341	548	0,350	588	0,354	628	0,361
470	0,331	510	0,343	549	0,349	589	0,355	629	0,361
471	0,331	511	0,342	550	0,348	590	0,357	630	0,361
472	0,332	512	0,337	551	0,347	591	0,355	631	0,361
473	0,329	513	0,341	552	0,344	592	0,355	632	0,362
474	0,331	514	0,341	553	0,348	593	0,356	633	0,362
475	0,334	515	0,337	554	0,348	594	0,357	634	0,362
476	0,335	516	0,342	555	0,347	595	0,356	635	0,361
477	0,336	517	0,345	556	0,347	596	0,357		
478	0,334	518	0,342	557	0,348	597	0,356		
479	0,334	519	0,344	558	0,350	598	0,357		
480	0,337	520	0,342	559	0,350	599	0,356		
481	0,336	521	0,344	560	0,350	600	0,357		
482	0,334	522	0,341	561	0,349	601	0,357		
483	0,337	523	0,344	562	0,349	602	0,355		
484	0,334	524	0,345	563	0,351	603	0,357		
485	0,333	525	0,344	564	0,352	604	0,359		
486	0,333	526	0,343	565	0,353	605	0,357		
487	0,333	527	0,342	566	0,352	606	0,358		
488	0,334	528	0,343	567	0,351	607	0,359		
489	0,336	529	0,339	568	0,350	608	0,357		
490	0,337	530	0,342	569	0,352	609	0,359		
491	0,339	531	0,344	570	0,351	610	0,357		
492	0,331	532	0,344	571	0,353	611	0,359		
493	0,330	533	0,347	572	0,351	612	0,358		
494	0,331	534	0,347	573	0,351	613	0,359		
495	0,335	535	0,345	574	0,352	614	0,360		
496	0,340	536	0,345	575	0,353	615	0,360		
497	0,336	537	0,349	576	0,353	616	0,359		
498	0,335	538	0,348	577	0,355	617	0,358		
499	0,338	539	0,347	578	0,355	618	0,359		
500	0,340	540	0,346	579	0,354	619	0,361		
501	0,337	541	0,349	580	0,354	620	0,359		
502	0,335	542	0,345	581	0,353	621	0,358		
503	0,339	543	0,346	582	0,354	622	0,360		
504	0,340	544	0,347	583	0,354	623	0,359		

1Q-10%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	1,0755	240	0,9524	280	0,9942	320	1,0521	360	1,0901	400	1,1184
201	1,0728	241	0,9521	281	0,9959	321	1,0535	361	1,0905	401	1,1194
202	1,0696	242	0,9517	282	0,9973	322	1,0544	362	1,0914	402	1,1202
203	1,0667	243	0,9515	283	0,9990	323	1,0558	363	1,0922	403	1,1210
204	1,0634	244	0,9516	284	1,0004	324	1,0570	364	1,0930	404	1,1220
205	1,0599	245	0,9516	285	1,0021	325	1,0583	365	1,0936	405	1,1228
206	1,0563	246	0,9518	286	1,0035	326	1,0594	366	1,0943	406	1,1238
207	1,0525	247	0,9522	287	1,0051	327	1,0606	367	1,0950	407	1,1246
208	1,0489	248	0,9527	288	1,0067	328	1,0619	368	1,0953	408	1,1255
209	1,0451	249	0,9533	289	1,0082	329	1,0633	369	1,0956	409	1,1263
210	1,0411	250	0,9538	290	1,0097	330	1,0642	370	1,0970	410	1,1273
211	1,0369	251	0,9545	291	1,0112	331	1,0650	371	1,0979	411	1,1280
212	1,0329	252	0,9555	292	1,0126	332	1,0664	372	1,0982	412	1,1290
213	1,0289	253	0,9563	293	1,0142	333	1,0673	373	1,0990	413	1,1298
214	1,0249	254	0,9573	294	1,0158	334	1,0685	374	1,0995	414	1,1308
215	1,0207	255	0,9582	295	1,0172	335	1,0695	375	1,1000	415	1,1316
216	1,0165	256	0,9596	296	1,0186	336	1,0706	376	1,1005	416	1,1325
217	1,0123	257	0,9605	297	1,0202	337	1,0717	377	1,1013	417	1,1332
218	1,0081	258	0,9619	298	1,0216	338	1,0727	378	1,1023	418	1,1340
219	1,0040	259	0,9630	299	1,0230	339	1,0734	379	1,1026	419	1,1349
220	0,9999	260	0,9644	300	1,0246	340	1,0746	380	1,1033	420	1,1359
221	0,9960	261	0,9656	301	1,0259	341	1,0754	381	1,1040	421	1,1365
222	0,9922	262	0,9670	302	1,0274	342	1,0765	382	1,1048	422	1,1376
223	0,9883	263	0,9685	303	1,0290	343	1,0775	383	1,1057	423	1,1384
224	0,9848	264	0,9699	304	1,0305	344	1,0783	384	1,1064	424	1,1391
225	0,9814	265	0,9713	305	1,0318	345	1,0792	385	1,1070	425	1,1400
226	0,9781	266	0,9728	306	1,0331	346	1,0800	386	1,1078	426	1,1410
227	0,9751	267	0,9741	307	1,0347	347	1,0808	387	1,1082	427	1,1417
228	0,9720	268	0,9755	308	1,0359	348	1,0816	388	1,1090	428	1,1426
229	0,9694	269	0,9772	309	1,0373	349	1,0827	389	1,1098	429	1,1435
230	0,9669	270	0,9787	310	1,0388	350	1,0835	390	1,1103	430	1,1444
231	0,9645	271	0,9803	311	1,0402	351	1,0839	391	1,1112	431	1,1450
232	0,9625	272	0,9818	312	1,0415	352	1,0844	392	1,1120	432	1,1459
233	0,9605	273	0,9833	313	1,0431	353	1,0857	393	1,1128	433	1,1468
234	0,9587	274	0,9848	314	1,0444	354	1,0858	394	1,1136	434	1,1474
235	0,9573	275	0,9863	315	1,0455	355	1,0867	395	1,1143	435	1,1482
236	0,9559	276	0,9881	316	1,0469	356	1,0876	396	1,1153	436	1,1490
237	0,9547	277	0,9894	317	1,0482	357	1,0881	397	1,1159	437	1,1497
238	0,9537	278	0,9912	318	1,0497	358	1,0891	398	1,1169	438	1,1505
239	0,9531	279	0,9927	319	1,0509	359	1,0901	399	1,1177	439	1,1512

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	1,1520	480	1,1677	520	1,1556	559	1,1286	599	1,0974	639	1,0683
441	1,1527	481	1,1678	521	1,1549	560	1,1278	600	1,0966	640	1,0676
442	1,1533	482	1,1678	522	1,1544	561	1,1270	601	1,0959	641	1,0669
443	1,1540	483	1,1677	523	1,1539	562	1,1263	602	1,0951	642	1,0663
444	1,1546	484	1,1677	524	1,1533	563	1,1254	603	1,0943	643	1,0656
445	1,1552	485	1,1676	525	1,1527	564	1,1248	604	1,0935	644	1,0649
446	1,1558	486	1,1676	526	1,1521	565	1,1240	605	1,0926	645	1,0641
447	1,1564	487	1,1673	527	1,1515	566	1,1231	606	1,0920	646	1,0634
448	1,1571	488	1,1673	528	1,1508	567	1,1223	607	1,0914	647	1,0629
449	1,1576	489	1,1671	529	1,1502	568	1,1217	608	1,0905	648	1,0621
450	1,1581	490	1,1670	530	1,1495	569	1,1208	609	1,0898	649	1,0615
451	1,1589	491	1,1667	531	1,1489	570	1,1200	610	1,0890	650	1,0609
452	1,1594	492	1,1666	532	1,1483	571	1,1193	611	1,0883	651	1,0603
453	1,1599	493	1,1665	533	1,1476	572	1,1185	612	1,0876	652	1,0596
454	1,1605	494	1,1663	534	1,1470	573	1,1177	613	1,0868	653	1,0588
455	1,1609	495	1,1660	535	1,1463	574	1,1169	614	1,0860	654	1,0582
456	1,1614	496	1,1660	536	1,1455	575	1,1161	615	1,0852	655	1,0576
457	1,1618	497	1,1655	537	1,1448	576	1,1154	616	1,0845	656	1,0569
458	1,1623	498	1,1653	538	1,1442	577	1,1145	617	1,0839	657	1,0562
459	1,1627	499	1,1650	539	1,1435	578	1,1137	618	1,0831	658	1,0556
460	1,1632	500	1,1648	540	1,1428	579	1,1130	619	1,0824	659	1,0550
461	1,1635	501	1,1643	541	1,1420	580	1,1122	620	1,0816	660	1,0543
462	1,1640	502	1,1640	542	1,1414	581	1,1113	621	1,0809	661	1,0536
463	1,1643	503	1,1637	543	1,1407	582	1,1106	622	1,0802	662	1,0530
464	1,1646	504	1,1635	544	1,1399	583	1,1097	623	1,0795	663	1,0524
465	1,1650	505	1,1630	545	1,1392	584	1,1090	624	1,0787	664	1,0518
466	1,1652	506	1,1626	546	1,1385	585	1,1082	625	1,0781	665	1,0513
467	1,1655	507	1,1623	546,1	1,1384	586	1,1074	626	1,0774	666	1,0505
468	1,1658	508	1,1618	547	1,1377	587	1,1067	627	1,0766	667	1,0500
469	1,1660	509	1,1613	548	1,1370	588	1,1058	628	1,0759	668	1,0495
470	1,1662	510	1,1609	549	1,1362	589	1,1050	629	1,0752	669	1,0488
471	1,1665	511	1,1605	550	1,1356	590	1,1043	630	1,0744	670	1,0482
472	1,1667	512	1,1600	551	1,1347	591	1,1035	631	1,0738	671	1,0476
473	1,1669	513	1,1595	552	1,1340	592	1,1027	632	1,0730	672	1,0470
474	1,1671	514	1,1590	553	1,1332	593	1,1019	633	1,0724	673	1,0463
475	1,1672	515	1,1584	554	1,1325	594	1,1011	634	1,0716	674	1,0457
476	1,1674	516	1,1579	555	1,1317	595	1,1004	635	1,0709	675	1,0451
477	1,1676	517	1,1573	556	1,1309	596	1,0995	636	1,0702	676	1,0445
478	1,1676	518	1,1568	557	1,1301	597	1,0988	637	1,0696	677	1,0439
479	1,1677	519	1,1562	558	1,1293	598	1,0981	638	1,0689	678	1,0433

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	1,0426	719	1,0208	759	1,0019	799	0,9857	839	0,9716	879	0,9609
680	1,0420	720	1,0203	760	1,0015	800	0,9852	840	0,9715	880	0,9603
681	1,0414	721	1,0197	761	1,0009	801	0,9849	841	0,9709		
682	1,0408	722	1,0193	762	1,0005	802	0,9845	842	0,9707		
683	1,0403	723	1,0187	763	1,0000	803	0,9841	843	0,9702		
684	1,0397	724	1,0182	764	0,9997	804	0,9838	844	0,9699		
685	1,0391	725	1,0177	765	0,9993	805	0,9834	845	0,9696		
686	1,0386	726	1,0173	766	0,9988	806	0,9829	846	0,9694		
687	1,0380	727	1,0168	767	0,9983	807	0,9827	847	0,9691		
688	1,0373	728	1,0163	768	0,9979	808	0,9824	848	0,9686		
689	1,0368	729	1,0158	769	0,9977	809	0,9818	849	0,9684		
690	1,0363	730	1,0152	770	0,9973	810	0,9816	850	0,9680		
691	1,0357	731	1,0148	771	0,9967	811	0,9812	851	0,9677		
692	1,0351	732	1,0143	772	0,9962	812	0,9810	852	0,9676		
693	1,0346	733	1,0138	773	0,9959	813	0,9805	853	0,9670		
694	1,0339	734	1,0135	774	0,9956	814	0,9802	854	0,9669		
695	1,0335	735	1,0129	775	0,9951	815	0,9800	855	0,9667		
696	1,0330	736	1,0123	776	0,9947	816	0,9796	856	0,9663		
697	1,0324	737	1,0119	777	0,9942	817	0,9791	857	0,9659		
698	1,0319	738	1,0113	778	0,9938	818	0,9789	858	0,9658		
699	1,0312	739	1,0109	779	0,9936	819	0,9786	859	0,9651		
700	1,0306	740	1,0105	780	0,9932	820	0,9781	860	0,9653		
701	1,0300	741	1,0100	781	0,9926	821	0,9778	861	0,9652		
702	1,0296	742	1,0095	782	0,9922	822	0,9773	862	0,9647		
703	1,0291	743	1,0091	783	0,9919	823	0,9771	863	0,9648		
704	1,0287	744	1,0085	784	0,9914	824	0,9768	864	0,9642		
705	1,0280	745	1,0082	785	0,9910	825	0,9763	865	0,9640		
706	1,0275	746	1,0078	786	0,9907	826	0,9760	866	0,9644		
707	1,0270	747	1,0073	787	0,9902	827	0,9757	867	0,9634		
708	1,0263	748	1,0068	788	0,9899	828	0,9753	868	0,9628		
709	1,0258	749	1,0063	789	0,9895	829	0,9750	869	0,9626		
710	1,0253	750	1,0059	790	0,9891	830	0,9747	870	0,9629		
711	1,0246	751	1,0055	791	0,9888	831	0,9745	871	0,9630		
712	1,0243	752	1,0050	792	0,9884	832	0,9739	872	0,9620		
713	1,0238	753	1,0045	793	0,9878	833	0,9735	873	0,9617		
714	1,0232	754	1,0041	794	0,9874	834	0,9732	874	0,9608		
715	1,0228	755	1,0035	795	0,9872	835	0,9731	875	0,9628		
716	1,0221	756	1,0031	796	0,9868	836	0,9726	876	0,9615		
717	1,0216	757	1,0026	797	0,9862	837	0,9722	877	0,9621		
718	1,0211	758	1,0022	798	0,9860	838	0,9721	878	0,9617		

1Q-10%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	1,166	505	1,160	545	1,140	584	1,109	624	1,077
466	1,169	506	1,162	546	1,138	585	1,109	625	1,076
467	1,170	507	1,161	546,1	1,138	586	1,106	626	1,074
468	1,169	508	1,161	547	1,138	587	1,105	627	1,073
469	1,170	509	1,160	548	1,139	588	1,106	628	1,075
470	1,171	510	1,171	549	1,138	589	1,105	629	1,074
471	1,169	511	1,161	550	1,135	590	1,106	630	1,073
472	1,172	512	1,157	551	1,135	591	1,103	631	1,073
473	1,168	513	1,158	552	1,131	592	1,102	632	1,075
474	1,169	514	1,155	553	1,134	593	1,101		
475	1,173	515	1,154	554	1,132	594	1,102		
476	1,170	516	1,159	555	1,130	595	1,100		
477	1,172	517	1,159	556	1,128	596	1,098		
478	1,173	518	1,159	557	1,129	597	1,095		
479	1,170	519	1,158	558	1,129	598	1,098		
480	1,174	520	1,152	559	1,131	599	1,097		
481	1,171	521	1,155	560	1,128	600	1,097		
482	1,171	522	1,151	561	1,127	601	1,095		
483	1,174	523	1,151	562	1,126	602	1,091		
484	1,171	524	1,157	563	1,127	603	1,093		
485	1,171	525	1,155	564	1,127	604	1,093		
486	1,171	526	1,155	565	1,126	605	1,092		
487	1,168	527	1,153	566	1,125	606	1,091		
488	1,170	528	1,152	567	1,121	607	1,092		
489	1,173	529	1,147	568	1,119	608	1,089		
490	1,170	530	1,147	569	1,120	609	1,090		
491	1,176	531	1,149	570	1,119	610	1,089		
492	1,166	532	1,148	571	1,121	611	1,088		
493	1,163	533	1,151	572	1,117	612	1,086		
494	1,164	534	1,151	573	1,116	613	1,087		
495	1,162	535	1,150	574	1,116	614	1,085		
496	1,168	536	1,147	575	1,118	615	1,086		
497	1,160	537	1,148	576	1,113	616	1,085		
498	1,157	538	1,147	577	1,116	617	1,082		
499	1,158	539	1,147	578	1,115	618	1,080		
500	1,163	540	1,149	579	1,112	619	1,082		
501	1,163	541	1,147	580	1,111	620	1,081		
502	1,159	542	1,139	581	1,110	621	1,081		
503	1,162	543	1,142	582	1,111	622	1,078		
504	1,160	544	1,141	583	1,108	623	1,076		

Q1-1%T-TQ

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
200	2,4974	240	2,3601	280	2,0992	320	1,9369	360	1,8807	400	1,8724
201	2,4978	241	2,3535	281	2,0940	321	1,9348	361	1,8805	401	1,8725
202	2,4980	242	2,3471	282	2,0883	322	1,9327	362	1,8800	402	1,8723
203	2,4981	243	2,3402	283	2,0829	323	1,9297	363	1,8792	403	1,8724
204	2,4972	244	2,3337	284	2,0777	324	1,9274	364	1,8789	404	1,8723
205	2,4967	245	2,3267	285	2,0726	325	1,9253	365	1,8784	405	1,8722
206	2,4961	246	2,3201	286	2,0670	326	1,9233	366	1,8782	406	1,8723
207	2,4948	247	2,3127	287	2,0620	327	1,9215	367	1,8780	407	1,8722
208	2,4943	248	2,3062	288	2,0564	328	1,9190	368	1,8774	408	1,8722
209	2,4929	249	2,2989	289	2,0519	329	1,9173	369	1,8767	409	1,8723
210	2,4910	250	2,2922	290	2,0473	330	1,9158	370	1,8769	410	1,8722
211	2,4895	251	2,2852	291	2,0423	331	1,9137	371	1,8766	411	1,8722
212	2,4882	252	2,2783	292	2,0375	332	1,9118	372	1,8761	412	1,8724
213	2,4864	253	2,2715	293	2,0326	333	1,9100	373	1,8758	413	1,8723
214	2,4837	254	2,2646	294	2,0281	334	1,9087	374	1,8755	414	1,8723
215	2,4815	255	2,2577	295	2,0240	335	1,9071	375	1,8752	415	1,8722
216	2,4789	256	2,2509	296	2,0193	336	1,9055	376	1,8750	416	1,8724
217	2,4758	257	2,2440	297	2,0150	337	1,9034	377	1,8746	417	1,8723
218	2,4727	258	2,2372	298	2,0109	338	1,9027	378	1,8745	418	1,8725
219	2,4695	259	2,2302	299	2,0069	339	1,9011	379	1,8743	419	1,8724
220	2,4662	260	2,2235	300	2,0027	340	1,8996	380	1,8744	420	1,8724
221	2,4624	261	2,2168	301	1,9982	341	1,8983	381	1,8743	421	1,8724
222	2,4587	262	2,2100	302	1,9942	342	1,8972	382	1,8740	422	1,8726
223	2,4545	263	2,2035	303	1,9907	343	1,8963	383	1,8738	423	1,8725
224	2,4500	264	2,1970	304	1,9868	344	1,8945	384	1,8735	424	1,8725
225	2,4459	265	2,1904	305	1,9831	345	1,8938	385	1,8733	425	1,8725
226	2,4411	266	2,1840	306	1,9796	346	1,8928	386	1,8734	426	1,8727
227	2,4364	267	2,1774	307	1,9755	347	1,8917	387	1,8731	427	1,8727
228	2,4313	268	2,1713	308	1,9723	348	1,8909	388	1,8730	428	1,8727
229	2,4262	269	2,1652	309	1,9691	349	1,8897	389	1,8729	429	1,8728
230	2,4207	270	2,1586	310	1,9661	350	1,8875	390	1,8730	430	1,8726
231	2,4156	271	2,1527	311	1,9626	351	1,8874	391	1,8729	431	1,8728
232	2,4098	272	2,1464	312	1,9601	352	1,8856	392	1,8728	432	1,8728
233	2,4042	273	2,1402	313	1,9564	353	1,8852	393	1,8727	433	1,8726
234	2,3982	274	2,1345	314	1,9535	354	1,8848	394	1,8724	434	1,8727
235	2,3918	275	2,1282	315	1,9507	355	1,8838	395	1,8726	435	1,8726
236	2,3859	276	2,1224	316	1,9480	356	1,8830	396	1,8725	436	1,8727
237	2,3797	277	2,1162	317	1,9451	357	1,8834	397	1,8724	437	1,8726
238	2,3736	278	2,1111	318	1,9423	358	1,8819	398	1,8725	438	1,8727
239	2,3668	279	2,1049	319	1,9397	359	1,8818	399	1,8723	439	1,8728

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
440	1,8727	480	1,8695	520	1,8602	559	1,8466	599	1,8308	639	1,8146
441	1,8727	481	1,8695	521	1,8600	560	1,8463	600	1,8305	640	1,8139
442	1,8729	482	1,8693	522	1,8597	561	1,8459	601	1,8302	641	1,8135
443	1,8726	483	1,8692	523	1,8592	562	1,8457	602	1,8297	642	1,8132
444	1,8727	484	1,8689	524	1,8589	563	1,8450	603	1,8294	643	1,8129
445	1,8726	485	1,8687	525	1,8586	564	1,8448	604	1,8289	644	1,8124
446	1,8726	486	1,8685	526	1,8583	565	1,8444	605	1,8285	645	1,8120
447	1,8727	487	1,8683	527	1,8580	566	1,8440	606	1,8281	646	1,8114
448	1,8725	488	1,8681	528	1,8576	567	1,8436	607	1,8277	647	1,8111
449	1,8727	489	1,8676	529	1,8572	568	1,8432	608	1,8271	648	1,8107
450	1,8726	490	1,8675	530	1,8570	569	1,8427	609	1,8269	649	1,8104
451	1,8725	491	1,8675	531	1,8566	570	1,8425	610	1,8265	650	1,8100
452	1,8725	492	1,8672	532	1,8562	571	1,8421	611	1,8260	651	1,8096
453	1,8724	493	1,8670	533	1,8559	572	1,8418	612	1,8257	652	1,8092
454	1,8723	494	1,8667	534	1,8557	573	1,8413	613	1,8251	653	1,8086
455	1,8724	495	1,8664	535	1,8553	574	1,8409	614	1,8248	654	1,8081
456	1,8723	496	1,8663	536	1,8551	575	1,8405	615	1,8243	655	1,8080
457	1,8721	497	1,8660	537	1,8546	576	1,8401	616	1,8241	656	1,8075
458	1,8722	498	1,8659	538	1,8543	577	1,8397	617	1,8236	657	1,8071
459	1,8720	499	1,8656	539	1,8539	578	1,8393	618	1,8231	658	1,8066
460	1,8720	500	1,8655	540	1,8537	579	1,8389	619	1,8228	659	1,8061
461	1,8718	501	1,8651	541	1,8532	580	1,8385	620	1,8224	660	1,8058
462	1,8718	502	1,8649	542	1,8529	581	1,8382	621	1,8220	661	1,8053
463	1,8717	503	1,8648	543	1,8526	582	1,8377	622	1,8215	662	1,8050
464	1,8717	504	1,8644	544	1,8521	583	1,8374	623	1,8211	663	1,8047
465	1,8716	505	1,8642	545	1,8517	584	1,8371	624	1,8206	664	1,8042
466	1,8715	506	1,8638	546	1,8515	585	1,8366	625	1,8202	665	1,8038
467	1,8714	507	1,8636	546,1	1,8513	586	1,8361	626	1,8199	666	1,8033
468	1,8714	508	1,8633	547	1,8512	587	1,8358	627	1,8194	667	1,8028
469	1,8713	509	1,8630	548	1,8506	588	1,8353	628	1,8190	668	1,8025
470	1,8711	510	1,8628	549	1,8504	589	1,8348	629	1,8186	669	1,8021
471	1,8710	511	1,8625	550	1,8500	590	1,8346	630	1,8181	670	1,8017
472	1,8708	512	1,8622	551	1,8497	591	1,8342	631	1,8177	671	1,8013
473	1,8707	513	1,8621	552	1,8494	592	1,8339	632	1,8174	672	1,8009
474	1,8706	514	1,8618	553	1,8489	593	1,8334	633	1,8170	673	1,8004
475	1,8705	515	1,8616	554	1,8485	594	1,8328	634	1,8164	674	1,8002
476	1,8702	516	1,8613	555	1,8481	595	1,8325	635	1,8161	675	1,7998
477	1,8702	517	1,8610	556	1,8478	596	1,8321	636	1,8158	676	1,7993
478	1,8700	518	1,8608	557	1,8475	597	1,8319	637	1,8152	677	1,7988
479	1,8697	519	1,8604	558	1,8471	598	1,8314	638	1,8149	678	1,7984

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
679	1,7982	719	1,7821	759	1,7675	799	1,7544	839	1,7430	879	1,7358
680	1,7977	720	1,7817	760	1,7672	800	1,7540	840	1,7426	880	1,7385
681	1,7973	721	1,7813	761	1,7668	801	1,7534	841	1,7425		
682	1,7969	722	1,7811	762	1,7662	802	1,7535	842	1,7419		
683	1,7963	723	1,7805	763	1,7660	803	1,7530	843	1,7418		
684	1,7960	724	1,7801	764	1,7659	804	1,7527	844	1,7418		
685	1,7956	725	1,7799	765	1,7654	805	1,7524	845	1,7415		
686	1,7951	726	1,7796	766	1,7651	806	1,7519	846	1,7409		
687	1,7948	727	1,7791	767	1,7647	807	1,7517	847	1,7408		
688	1,7944	728	1,7786	768	1,7642	808	1,7515	848	1,7407		
689	1,7941	729	1,7784	769	1,7639	809	1,7511	849	1,7405		
690	1,7936	730	1,7778	770	1,7635	810	1,7510	850	1,7396		
691	1,7933	731	1,7777	771	1,7633	811	1,7507	851	1,7400		
692	1,7928	732	1,7772	772	1,7628	812	1,7503	852	1,7397		
693	1,7926	733	1,7769	773	1,7627	813	1,7501	853	1,7391		
694	1,7920	734	1,7766	774	1,7623	814	1,7498	854	1,7391		
695	1,7917	735	1,7762	775	1,7618	815	1,7495	855	1,7381		
696	1,7913	736	1,7758	776	1,7617	816	1,7492	856	1,7387		
697	1,7909	737	1,7754	777	1,7613	817	1,7489	857	1,7386		
698	1,7906	738	1,7750	778	1,7610	818	1,7485	858	1,7387		
699	1,7901	739	1,7747	779	1,7604	819	1,7483	859	1,7384		
700	1,7898	740	1,7743	780	1,7602	820	1,7481	860	1,7377		
701	1,7893	741	1,7739	781	1,7599	821	1,7476	861	1,7374		
702	1,7888	742	1,7736	782	1,7598	822	1,7476	862	1,7375		
703	1,7885	743	1,7732	783	1,7592	823	1,7472	863	1,7379		
704	1,7881	744	1,7728	784	1,7590	824	1,7468	864	1,7369		
705	1,7879	745	1,7726	785	1,7585	825	1,7466	865	1,7371		
706	1,7873	746	1,7721	786	1,7584	826	1,7464	866	1,7365		
707	1,7867	747	1,7716	787	1,7579	827	1,7460	867	1,7375		
708	1,7865	748	1,7714	788	1,7575	828	1,7459	868	1,7367		
709	1,7860	749	1,7710	789	1,7576	829	1,7455	869	1,7368		
710	1,7856	750	1,7708	790	1,7569	830	1,7450	870	1,7379		
711	1,7852	751	1,7703	791	1,7567	831	1,7451	871	1,7368		
712	1,7849	752	1,7700	792	1,7563	832	1,7444	872	1,7355		
713	1,7845	753	1,7697	793	1,7560	833	1,7441	873	1,7339		
714	1,7841	754	1,7693	794	1,7559	834	1,7442	874	1,7336		
715	1,7838	755	1,7688	795	1,7555	835	1,7440	875	1,7327		
716	1,7834	756	1,7685	796	1,7552	836	1,7438	876	1,7345		
717	1,7830	757	1,7683	797	1,7547	837	1,7434	877	1,7347		
718	1,7825	758	1,7679	798	1,7546	838	1,7434	878	1,7347		

Q1-1%T-NTUA

M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs	M.K.	Abs
465	1,873	505	1,862	545	1,849	584	1,838	624	1,827
466	1,882	506	1,864	546	1,849	585	1,836	625	1,824
467	1,882	507	1,872	546,1	1,849	586	1,837	626	1,815
468	1,880	508	1,865	547	1,848	587	1,831	627	1,815
469	1,886	509	1,866	548	1,848	588	1,833	628	1,817
470	1,879	510	1,872	549	1,848	589	1,833	629	1,815
471	1,879	511	1,862	550	1,848	590	1,838	630	1,818
472	1,881	512	1,858	551	1,848	591	1,837	631	1,819
473	1,882	513	1,861	552	1,844	592	1,840	632	1,818
474	1,878	514	1,859	553	1,852	593	1,829	633	1,819
475	1,887	515	1,858	554	1,843	594	1,832	634	1,823
476	1,878	516	1,861	555	1,844	595	1,830	635	1,815
477	1,886	517	1,863	556	1,843	596	1,828		
478	1,884	518	1,861	557	1,847	597	1,827		
479	1,879	519	1,860	558	1,842	598	1,833		
480	1,882	520	1,855	559	1,845	599	1,829		
481	1,878	521	1,870	560	1,844	600	1,828		
482	1,877	522	1,856	561	1,851	601	1,829		
483	1,880	523	1,857	562	1,842	602	1,827		
484	1,880	524	1,859	563	1,842	603	1,825		
485	1,874	525	1,857	564	1,845	604	1,831		
486	1,887	526	1,861	565	1,846	605	1,829		
487	1,874	527	1,855	566	1,844	606	1,826		
488	1,875	528	1,860	567	1,838	607	1,829		
489	1,877	529	1,852	568	1,840	608	1,827		
490	1,879	530	1,860	569	1,842	609	1,826		
491	1,879	531	1,849	570	1,840	610	1,824		
492	1,867	532	1,850	571	1,838	611	1,824		
493	1,869	533	1,852	572	1,838	612	1,823		
494	1,867	534	1,864	573	1,841	613	1,826		
495	1,866	535	1,856	574	1,837	614	1,821		
496	1,872	536	1,851	575	1,837	615	1,822		
497	1,862	537	1,855	576	1,839	616	1,822		
498	1,862	538	1,851	577	1,836	617	1,821		
499	1,861	539	1,855	578	1,836	618	1,820		
500	1,865	540	1,843	579	1,835	619	1,822		
501	1,866	541	1,854	580	1,842	620	1,820		
502	1,864	542	1,848	581	1,834	621	1,818		
503	1,865	543	1,850	582	1,835	622	1,818		
504	1,861	544	1,848	583	1,834	623	1,820		

Π.3 Βαθμός συμβατότητας EN
5Q – 50%T

M.K.	E _{Total Q}	E _{NTUA}	M.K.	E _{Total Q}	E _{NTUA}	M.K.	E _{Total Q}	E _{NTUA}
465	0,02	0,05	505	0,00	0,01	545	0,07	0,19
466	0,04	0,11	506	0,09	0,25	546	0,08	0,21
467	0,01	0,04	507	0,07	0,18	546,1	0,08	0,21
468	0,07	0,18	508	0,11	0,29	547	0,09	0,23
469	0,05	0,14	509	0,00	0,00	548	0,04	0,11
470	0,03	0,09	510	0,09	0,23	549	0,01	0,03
471	0,02	0,05	511	0,02	0,05	550	0,07	0,18
472	0,05	0,14	512	0,22	0,59	551	0,13	0,34
473	0,11	0,30	513	0,05	0,13	552	0,28	0,74
474	0,02	0,06	514	0,06	0,15	553	0,10	0,26
475	0,10	0,26	515	0,25	0,67	554	0,11	0,29
476	0,13	0,34	516	0,03	0,08	555	0,16	0,43
477	0,16	0,42	517	0,10	0,26	556	0,17	0,45
478	0,05	0,13	518	0,06	0,16	557	0,13	0,35
479	0,03	0,08	519	0,03	0,08	558	0,05	0,13
480	0,16	0,43	520	0,08	0,21	559	0,06	0,15
481	0,10	0,28	521	0,00	0,01	560	0,07	0,18
482	0,01	0,03	522	0,15	0,40	561	0,12	0,33
483	0,11	0,30	523	0,02	0,05	562	0,13	0,34
484	0,04	0,10	524	0,01	0,03	563	0,04	0,11
485	0,05	0,13	525	0,04	0,11	564	0,00	0,00
486	0,06	0,16	526	0,06	0,16	565	0,04	0,10
487	0,08	0,20	527	0,12	0,32	566	0,01	0,04
488	0,04	0,11	528	0,08	0,21	567	0,07	0,19
489	0,03	0,08	529	0,28	0,74	568	0,12	0,33
490	0,07	0,18	530	0,15	0,39	569	0,04	0,10
491	0,15	0,39	531	0,07	0,19	570	0,09	0,25
492	0,25	0,67	532	0,08	0,21	571	0,00	0,01
493	0,31	0,82	533	0,05	0,14	572	0,11	0,30
494	0,27	0,73	534	0,04	0,11	573	0,12	0,33
495	0,09	0,25	535	0,06	0,16	574	0,08	0,21
496	0,12	0,33	536	0,07	0,19	575	0,04	0,11
497	0,08	0,20	537	0,10	0,28	576	0,05	0,14
498	0,14	0,37	538	0,05	0,13	577	0,04	0,10
499	0,01	0,04	539	0,01	0,03	578	0,03	0,08
500	0,07	0,18	540	0,07	0,18	579	0,02	0,06
501	0,08	0,21	541	0,07	0,18	580	0,03	0,08
502	0,19	0,52	542	0,14	0,37	581	0,09	0,23
503	0,02	0,05	543	0,10	0,26	582	0,05	0,13
504	0,01	0,04	544	0,06	0,16	583	0,05	0,14

M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}
584	0,01	0,04	624	0,01	0,03			
585	0,02	0,05	625	0,06	0,16			
586	0,12	0,33	626	0,07	0,18			
587	0,08	0,21	627	0,02	0,06			
588	0,09	0,23	628	0,01	0,04			
589	0,05	0,13	629	0,01	0,03			
590	0,04	0,11	630	0,01	0,03			
591	0,06	0,15	631	0,00	0,01			
592	0,07	0,18	632	0,05	0,13			
593	0,02	0,05	633	0,04	0,11			
594	0,02	0,05	634	0,04	0,10			
595	0,04	0,10	635	0,01	0,03			
596	0,01	0,03						
597	0,05	0,13						
598	0,01	0,03						
599	0,06	0,16						
600	0,02	0,05						
601	0,02	0,06						
602	0,13	0,34						
603	0,04	0,11						
604	0,05	0,14						
605	0,04	0,11						
606	0,00	0,01						
607	0,03	0,08						
608	0,07	0,18						
609	0,02	0,06						
610	0,08	0,21						
611	0,01	0,03						
612	0,04	0,11						
613	0,00	0,01						
614	0,04	0,11						
615	0,04	0,10						
616	0,01	0,04						
617	0,07	0,18						
618	0,03	0,08						
619	0,06	0,16						
620	0,03	0,09						
621	0,09	0,24						
622	0,00	0,00						
623	0,05	0,13						

1Q – 10%T

M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}
465	0,05	0,08	505	0,15	0,23	545	0,04	0,07
466	0,20	0,32	506	0,02	0,03	546	0,03	0,04
467	0,24	0,38	507	0,06	0,09	546,1	0,02	0,03
468	0,17	0,27	508	0,03	0,05	547	0,02	0,02
469	0,21	0,34	509	0,06	0,09	548	0,10	0,16
470	0,26	0,40	510	0,54	0,84	549	0,09	0,15
471	0,14	0,21	511	0,04	0,06	550	0,04	0,06
472	0,28	0,44	512	0,15	0,23	551	0,01	0,02
473	0,06	0,10	513	0,07	0,11	552	0,16	0,25
474	0,10	0,16	514	0,20	0,31	553	0,04	0,06
475	0,31	0,48	515	0,22	0,34	554	0,03	0,05
476	0,14	0,22	516	0,07	0,11	555	0,09	0,15
477	0,24	0,38	517	0,10	0,16	556	0,16	0,25
478	0,29	0,46	518	0,13	0,20	557	0,07	0,11
479	0,13	0,20	519	0,10	0,16	558	0,03	0,04
480	0,34	0,53	520	0,18	0,28	559	0,12	0,18
481	0,18	0,28	521	0,02	0,02	560	0,00	0,00
482	0,18	0,28	522	0,17	0,26	561	0,01	0,02
483	0,34	0,53	523	0,14	0,22	562	0,03	0,04
484	0,18	0,29	524	0,20	0,32	563	0,07	0,11
485	0,19	0,29	525	0,13	0,20	564	0,10	0,16
486	0,19	0,29	526	0,16	0,25	565	0,09	0,14
487	0,05	0,07	527	0,09	0,14	566	0,08	0,13
488	0,15	0,24	528	0,07	0,11	567	0,08	0,13
489	0,32	0,50	529	0,16	0,25	568	0,16	0,25
490	0,17	0,26	530	0,12	0,19	569	0,06	0,10
491	0,50	0,78	531	0,01	0,02	570	0,07	0,11
492	0,02	0,03	532	0,01	0,02	571	0,07	0,11
493	0,17	0,27	533	0,18	0,29	572	0,10	0,16
494	0,11	0,17	534	0,21	0,34	573	0,11	0,17
495	0,20	0,31	535	0,20	0,31	574	0,07	0,11
496	0,12	0,18	536	0,08	0,13	575	0,07	0,11
497	0,28	0,43	537	0,17	0,27	576	0,15	0,24
498	0,42	0,66	538	0,15	0,24	577	0,05	0,08
499	0,36	0,56	539	0,19	0,29	578	0,04	0,07
500	0,08	0,13	540	0,33	0,52	579	0,03	0,05
501	0,06	0,09	541	0,27	0,42	580	0,04	0,07
502	0,25	0,39	542	0,13	0,20	581	0,05	0,07
503	0,08	0,12	543	0,07	0,11	582	0,04	0,07
504	0,17	0,27	544	0,06	0,09	583	0,07	0,11

M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}
584	0,02	0,02	624	0,08	0,12			
585	0,06	0,09	625	0,10	0,16			
586	0,06	0,09	626	0,17	0,27			
587	0,07	0,11	627	0,18	0,29			
588	0,02	0,03	628	0,04	0,07			
589	0,01	0,02	629	0,06	0,10			
590	0,10	0,16	630	0,07	0,11			
591	0,02	0,02	631	0,04	0,07			
592	0,03	0,05	632	0,10	0,16			
593	0,04	0,07	633	0,03	0,04			
594	0,05	0,08	634	0,02	0,02			
595	0,02	0,02	635	0,06	0,09			
596	0,08	0,12						
597	0,20	0,31						
598	0,01	0,01						
599	0,02	0,03						
600	0,02	0,02						
601	0,05	0,08						
602	0,22	0,34						
603	0,07	0,11						
604	0,04	0,06						
605	0,04	0,07						
606	0,06	0,10						
607	0,02	0,02						
608	0,09	0,15						
609	0,01	0,01						
610	0,02	0,02						
611	0,04	0,06						
612	0,10	0,16						
613	0,01	0,02						
614	0,08	0,12						
615	0,02	0,02						
616	0,00	0,00						
617	0,08	0,12						
618	0,14	0,22						
619	0,00	0,00						
620	0,02	0,02						
621	0,02	0,03						
622	0,10	0,16						
623	0,17	0,27						

Q1 – 1%T

M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{NTUA}
465	0,03	0,06	505	0,06	0,11	545	0,08	0,16
466	0,33	0,65	506	0,01	0,02	546	0,08	0,16
467	0,32	0,64	507	0,25	0,49	546,1	0,08	0,15
468	0,25	0,50	508	0,04	0,08	547	0,11	0,22
469	0,43	0,85	509	0,10	0,20	548	0,09	0,19
470	0,24	0,49	510	0,28	0,56	549	0,06	0,13
471	0,24	0,48	511	0,02	0,04	550	0,06	0,11
472	0,30	0,59	512	0,14	0,27	551	0,05	0,11
473	0,35	0,70	513	0,05	0,10	552	0,17	0,34
474	0,23	0,45	514	0,08	0,15	553	0,08	0,16
475	0,49	0,98	515	0,11	0,22	554	0,15	0,31
476	0,22	0,44	516	0,02	0,03	555	0,11	0,23
477	0,49	0,97	517	0,05	0,10	556	0,14	0,28
478	0,43	0,85	518	0,02	0,04	557	0,02	0,04
479	0,27	0,55	519	0,01	0,01	558	0,16	0,32
480	0,36	0,72	520	0,16	0,31	559	0,06	0,12
481	0,27	0,53	521	0,29	0,58	560	0,06	0,11
482	0,23	0,46	522	0,13	0,25	561	0,16	0,32
483	0,32	0,63	523	0,06	0,11	562	0,11	0,22
484	0,32	0,64	524	0,01	0,01	563	0,09	0,19
485	0,17	0,33	525	0,05	0,10	564	0,00	0,00
486	0,56	1,11	526	0,07	0,14	565	0,04	0,07
487	0,16	0,32	527	0,11	0,21	566	0,02	0,03
488	0,19	0,38	528	0,08	0,16	567	0,16	0,32
489	0,29	0,58	529	0,15	0,31	568	0,09	0,18
490	0,34	0,68	530	0,09	0,17	569	0,02	0,04
491	0,34	0,67	531	0,24	0,47	570	0,08	0,16
492	0,01	0,01	532	0,20	0,40	571	0,13	0,26
493	0,07	0,13	533	0,11	0,22	572	0,13	0,25
494	0,01	0,01	534	0,25	0,50	573	0,00	0,01
495	0,02	0,04	535	0,02	0,04	574	0,11	0,22
496	0,16	0,31	536	0,13	0,26	575	0,10	0,20
497	0,11	0,23	537	0,00	0,01	576	0,03	0,07
498	0,12	0,23	538	0,09	0,18	577	0,12	0,23
499	0,15	0,29	539	0,04	0,07	578	0,11	0,22
500	0,03	0,06	540	0,33	0,65	579	0,13	0,26
501	0,04	0,07	541	0,02	0,03	580	0,12	0,23
502	0,03	0,05	542	0,16	0,32	581	0,12	0,23
503	0,00	0,00	543	0,07	0,13	582	0,08	0,16
504	0,12	0,23	544	0,12	0,23	583	0,10	0,20

M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}	M.K.	E_{Total Q}	E_{TUA}
584	0,02	0,05	624	0,18	0,36			
585	0,03	0,05	625	0,10	0,20			
586	0,02	0,03	626	0,14	0,27			
587	0,16	0,32	627	0,12	0,25			
588	0,06	0,11	628	0,05	0,10			
589	0,05	0,10	629	0,10	0,20			
590	0,11	0,21	630	0,00	0,00			
591	0,08	0,17	631	0,04	0,08			
592	0,18	0,36	632	0,02	0,04			
593	0,14	0,28	633	0,06	0,11			
594	0,04	0,07	634	0,19	0,38			
595	0,09	0,18	635	0,04	0,08			
596	0,11	0,22						
597	0,14	0,28						
598	0,05	0,10						
599	0,05	0,11						
600	0,08	0,16						
601	0,04	0,08						
602	0,09	0,18						
603	0,14	0,29						
604	0,05	0,10						
605	0,03	0,05						
606	0,05	0,11						
607	0,05	0,09						
608	0,00	0,00						
609	0,03	0,05						
610	0,08	0,16						
611	0,07	0,13						
612	0,09	0,18						
613	0,02	0,03						
614	0,13	0,26						
615	0,06	0,11						
616	0,05	0,11						
617	0,07	0,14						
618	0,09	0,18						
619	0,02	0,05						
620	0,08	0,15						
621	0,13	0,25						
622	0,11	0,23						
623	0,04	0,08						

Βιβλιογραφία

- [1] *NIST*. (n.d.). Ανάκτηση από <https://www.nist.gov/programs-projects/spectrophotometry>
- [2] *e-ILV cie*. (n.d.). Ανάκτηση από <http://eilv.cie.co.at/>
- [3] Ganguli, I. (Mar. 2006). The first commercial UV-vis spectrophotometer.
- [4] Robert D. Simoni, R. L. (2003). A Classic Instrument: The Beckman DU Spectrophotometer and Its Inventor, Arnold O. Beckman. 278 (49).
- [5] *Fully Automatic Double Beam - Atomic Absorption Spectrophotometer (AA 8000)*. Laboratory Equipment.
- [6] Trumbo, T. A., Schultz, E., Borland, M. G., & Pugh, M. E. (2013). Applied Spectrophotometry: Analysis of a Biochemical Mixture. *Biochemistry and Molecular Biology Education* (243).
- [7] Phillip Ostwald, J. M. (1997). *Manufacturing Processes and Systems (9th Edition)*. John Wiley & Sons.
- [8] Silva, G. d. (2002). *Basic Metrology for ISO 9000 Certification*. Butterworth-Heinemann.
- [9] *The Dissemination of Mass in the United States: Results and Implications of Recent BIPM Calibrations of US National Prototype Kilograms*.
- [10] *Technical Specifications for Certification of Spectrophotometric NTRMs*.
- [11] www.starna.com. (n.d.).
- [12] *European Pharmacopoeia (Chapter 2.2.25)*.
- [13] ΚΟΚΚΙΝΟΣ, Γ. (2011). ΠΑΡΑΛΛΗΛΟΙ ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΙ ΕΞΟΥΥΕΗΣ ΓΝΩΣΗΣ ΑΠΟ ΒΑΣΕΙΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΜΕ ΤΕΧΝΗΤΑ ΝΕΥΡΩΝΙΚΑ ΔΙΚΤΥΑ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΕΣ ΔΙΑΝΥΣΜΑΤΩΝ ΥΠΟΣΤΗΡΙΕΗΣ.
- [14] Shaw, P. (2006). Intellectual ability and cortical development in children and adolescents. (440).
- [15] Greenland, S. (1995). Dose-Response and Trend Analysis in Epidemiology.
- [16] Douglas C. Montgomery, G. C. (n.d.). APPLIED STATISTICS AND PROBABILITY FOR ENGINEERS.
- [17] *JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement, Joint Committee for Guides in Metrology*.
- [18] John C. Travis, M. V. (2000). *NIST Special Publication 260-140 Technical Specifications for Certification of Spectrophotometric NTRMs*.
- [19] Ioannis Papadakis, P. D. (2001). Metrological value of participating in interlaboratory comparisons.
- [20] ISO/IEC 17043:2011. (n.d.).
- [21] M.G.Cox. (n.d.). The evaluation of key comparison data.