ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΛΙΠΑΝΤΙΚΩΝ

Τομέας IV

Τομέας Σύνθεσης και Ανάπτυξης Βιομηχανικών Διαδικασιών

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Εκτίμηση Αβεβαιότητας Νέας Μεθόδου Προσδιορισμού Οριακών Προσμίξεων Πετρελαίου Ντήζελ Σε Βενζίνη

Σπουδαστής : Παναγιώτου Βασίλειος
Επιβλέπων Καθηγητής : Ζαννίκος Φανούριος

ΑΘΗΝΑ
Οκτώβριος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Εκτίμηση Αβεβαιότητας Νέας Μεθόδου Προσδιορισμού Οριακών Προσμίξεων Πετρελαίου Ντήζελ σε Βενζίνη» πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον υπεύθυνο του θέματος Καθηγητή του τμήματος Χημικών Μηχανικών κ. Ζαννίκο Φανούριο για την ανάθεση της εργασίας αυτής και για τη συμβολή του στην ολοκλήρωσή της. Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το Χημικό Μηχανικό και Υποψήφιο Διδάκτορα Θεοδώρου Δημήτριο τόσο για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε στο κομμάτι του υπολογισμού των Αβεβαιοτήτων, όσο και για την προθυμία του σχετικά με την επίλυση όλων των απορριών μου.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω και τη Χημικό Μηχανικό και Υποψήφια Διδάκτορα κα Ζαννίκου Υπατία για την καθοδήγηση, τη βοήθεια και τη στήριξη που μου παρείχε καθ’ όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος της βενζίνης και γίνεται εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου. Η νέα αυτή μέθοδος είναι πιο γρήγορη από εκείνη της ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ απαιτεί και πολύ μικρότερη ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml). Το βασικότερο όμως πλεονέκτημά της είναι ότι μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τον εντοπισμό επιμολύνσεων χαμηλότερων ποσοστών, ειδικότερα στην περιοχή συγκεντρώσεων γύρω από το 2 % w/w.

Εκτιμήθηκε η αβεβαιότητα της μεθόδου προσδιορισμού του υπολείμματος εφαρμόζοντας την Οδηγία ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή η συνολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης εκτιμάται αφού αναγνωρισθούν, ποσοτικοποιηθούν και συνδυαστούν όλες οι συνιστώσες (πηγές) αβεβαιότητας που σχετίζονται με τη μέτρηση αυτή. Ακολουθήθηκαν τα βασικά στάδια της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης που είναι η διαμόρφωση (formulation), η διάδοση (propagation) και η σύνοψη (summarizing).

Διαμορφώθηκαν τα αντίστοιχα ισοζύγια αβεβαιότητας και προέκυψαν οι τιμές των αβεβαιοτήτων (υπολογισμένες για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, k=2) καθώς και τα εύρη σφαλμάτων (Error Span) για μίγματα 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80 % w/w ντήζελ. Ο καθορισμός ενός εύρους στο οποίο θα εμπεριέχεται ένα μεγάλο ποσοστό (95%) των μετρούμενων τιμών, συμβατών με τις συνθήκες μέτρησης του υπολείμματος, διευκολύνει στην περίπτωση λήψης αποφάσεων και αξιολόγησης της συμμόρφωσης ενός καυσίμου.

Οι αβεβαιότητες που προέκυψαν κρίνονται κατάλληλες για την σκοπούμενη χρήση της νέας μεθόδου, λαμβάνοντας τιμές από 0,09 έως 0,31 % w/w.

Επειδή ο κυρίαρχος παράγοντας αβεβαιότητας είναι η διασπορά των μετρήσεων λόγω τυχαίων σφαλμάτων υπάρχει η δυνατότητα για σημαντική μείωση της αβεβαιότητας της μεθόδου μέσω διενέργειας περισσοτέρων μετρήσεων και υπολογισμού του μέσου όρου αυτών. Για το λόγο αυτό έγιναν υπολογισμοί αβεβαιοτήτων με αποτελέσματα που δίνονται ως μέσος όρος 1, 2, 3, 4 και 5 επαναληπτικών μετρήσεων, από όπου διαπιστώθηκε η μείωση έως και 50% της διευρυμένης (ολικής) αβεβαιότητας.

ABSTRACT

In this work, a new method for measuring the residue in gasoline is presented and an estimation of the uncertainty of the method. This new method is faster than that of atmospheric distillation, while requiring much smaller sample (about 4 ml). To main advantage is however that it can give better results in terms of detection of lower levels of contamination, especially in the concentration range around 2 % w/w.

The uncertainty of the method for the determination of the residue was estimated by applying the guideline ISO / IEC Guide 98-3: 2008 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement". According to this guideline, the total (expended) uncertainty of a measurement is estimated after identifying, quantifying and combining all components (sources) of uncertainty associated with this measurement. The basic steps of estimating the uncertainty of measurement were followed: formulation, propagation and summarizing stage.

The respective uncertainty budgets were formulated and the values of uncertainties and ranges of error (Error Span) were estimated (calculated confidence interval 95%, k = 2) for mixtures of 1,61, 2,20, 2,50 and 2,80 % w/w of diesel. The definition of a range in which a large proportion (95 %) of the measured values is contained is compatible with the conditions of measurement of the residue and facilitates decision-making in the case and the conformity assessment of a fuel.

The uncertainties arising are appropriate for the intended use of the new method, taking values from 0.09 up to 0,31 % w /w.

As the dominant factor of the uncertainty is the dispersion of the measurements due to random errors, it is possible to significantly reduce the uncertainty of the method by performing several measurements and averaging them. For this reason, calculations of uncertainties of measurement results given as mean 1, 2, 3, 4 and 5 replicate measurements were made, and a reduction of up to 50 % of the expanded (total) uncertainty was achieved.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ……8

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2. ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗ ΒΕΝΖΙΝΩΝ ΜΕ ΒΑΡΥΤΕΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ……10

2.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ…….10

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ…….14

2.2.1 ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΕΝΖΙΝΩΝ……14

2.2.2 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ……...16

2.2.2.1 ΑΠΟΣΤΑΞΗ……..16

2.2.2.2 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ……..20

2.2.2.3 ΛΟΓΟΣ ΑΤΜΩΝ – ΥΓΡΟΥ……..20

2.2.3 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΙΞΩΔΕΣ…….21

2.2.4 ΣΥΣΤΑΣΗ……..22

2.2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ…….22

2.2.6 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ……23

2.2.7 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ……23

2.3 ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ……24

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ……...29

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ……29

3.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ISO "GUM"……31

3.2.1 Η ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ……31

3.2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ…..31

3.2.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Α……..32

3.2.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Β……..34

3.3 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ……..35

3.3.1 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΩΝ……38

3.4 ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ……...39

3.5 Έκφραση του αποτελεσματος της μετρησης……41

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ……...43

4.1 ΣΚΟΠΟΣ……...43

4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ……....43

4.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ……...43

4.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ……..44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΛΑΙΣΙΟΥ - ΑΠΟΛΗΞΕΩΝ (BOX PLOT)……..46

5.1.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ NORMAL Q-Q PLOT…….51

5.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΩΝ……..54

5.3 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ……57

5.4 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΟΛΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΡΙΘΜΟ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ…….65

5.5 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ……...69

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ……..70

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ……73

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1…….75

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2…….79

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3…….81

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4…….82

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5…….84

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6…….92

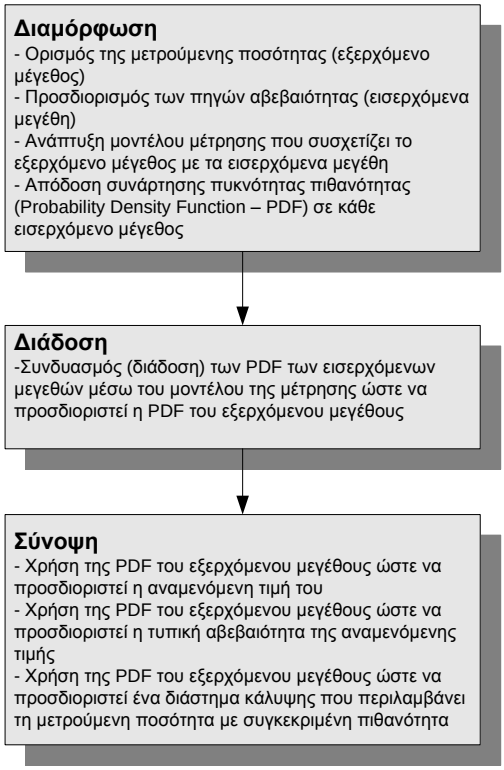
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα βαρύτερα συστατικά της βενζίνης είναι σημαντικός παράγοντας για την αποτελεσματική και περιβαλλοντικά αποδεκτή λειτουργία των σύγχρονων βενζινοκινητήρων. Τα βαρύτερα συστατικά της περιοχής του ντήζελ, εάν εμφανιστούν σε βενζίνες, δεν καίγονται τελείως κατά τον κύκλο καύσης και αυξάνουν τις εκπομπές καυσαερίων και τον σχηματισμό εναποθέσεων στον θάλαμο καύσης. Η παρουσία τέτοιων συστατικών οφείλεται στα κατάλοιπα δεξαμενών και σωληνώσεων ή στην κακή διαχείριση της εφοδιαστικής αλυσίδας καυσίμου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης, είναι η μέθοδος της ατμοσφαιρικής απόσταξης, κατά EN ISO 3405 [1] (ASTM D 86) [2], όπου καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος απόσταξης. Το υπόλειμμα πρέπει να είναι μέχρι 2% V/V σύμφωνα με το πρότυπο EN 228 [3]. Στην παρούσα διπλωματική εργασία , παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος της βενζίνης και γίνεται εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου. Η μέθοδος αυτή πλεονεκτεί σε σχέση με την EN ISO 3405 γιατί είναι απλή, γρήγορη και κυρίως γιατί αρκεί μικρή ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml). Μικρή ποσότητα δείγματος ζυγίζεται, τοποθετείται σε φιαλίδιο και θερμαίνεται σε θερμοκρασία 220 °C κοντά στην ανώτατη επιτρεπόμενη από το πρότυπο EN 228 (210 °C), για το τελικό σημείο βρασμού της βενζίνης. Η βενζίνη εξατμίζεται και το υπόλειμμα μετριέται με ζύγιση της τελικής μάζας του φιαλιδίου. Η μέθοδος ελέγχθηκε σε δείγματα όπου προστέθηκε σε βενζίνη ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις από 1,61%, 2,20%, 2,50% και 2,80% w/w. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με εκείνα που προήλθαν από μετρήσεις με την μέθοδο EN ISO 3405.

Το αποτέλεσμα οποιασδήποτε μέτρησης για να χρησιμοποιηθεί σωστά είναι απαραίτητο να συνοδεύεται από μια δήλωση αβεβαιότητας. Η δήλωση αυτή αποτελεί ουσιαστικά μια ποσοτική ένδειξη της ποιότητας και της αξιοπιστίας του αποτελέσματος. Η αβεβαιότητα είναι σημαντική και για τις μετρήσεις ιδιοτήτων καυσίμων καθώς αυτές αξιοποιούνται για περαιτέρω υπολογισμούς με τεχνολογικές, περιβαλλοντικές ή οικονομικές προεκτάσεις. Εξάλλου, και το Διεθνές Πρότυπο ISO/IEC 17025 [4] σύμφωνα με το οποίο διαπιστεύονται τα εργαστήρια δοκιμών και διακριβώσεων απαιτεί από τα εργαστήρια «να διαθέτουν και να εφαρμόζουν διαδικασίες για την εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων».

Ο τρόπος εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης περιγράφεται αναλυτικά στην Οδηγία ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” [5] που εκδόθηκε αρχικά το 1995 από τη Μικτή Επιτροπή για τους Οδηγούς Μετρολογίας (JCGM) του Διεθνούς Γραφείου Μέτρων και Σταθμών (BIPM).

Τα βασικά στάδια της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης είναι η διαμόρφωση (formulation), η διάδοση (propagation) και η σύνοψη (summarizing). Οι ενέργειες των σταδίων αυτών αναλύονται στο Σχήμα 1.



Σχήμα 1. Διάγραμμα ροής με τα στάδια της διαδικασίας της εκτίμησης της βεβαιότητας μιας μέτρησης

2. ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΗ ΒΕΝΖΙΝΩΝ ΜΕ ΒΑΡΥΤΕΡΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ

2.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ

Η βενζίνη είναι μίγμα πολλών διαφορετικών υδρογονανθράκων, με διαφορετικά σημεία βρασμού. Επομένως η περιοχή βρασμού της βενζίνης διαφέρει από τα σημεία βρασμού των καθαρών ενώσεων που την αποτελούν. Μια καμπύλη απόσταξης παρουσιάζει τις θερμοκρασίες στις οποίες εξατμίζονται συγκεκριμένα ποσοστά της βενζίνης. Τα χαρακτηριστικά απόσταξης είναι διαφορετικά για την καλοκαιρινή και χειμερινή περίοδο. Εκτός από εποχιακές υπάρχουν και κλιματικές συνθήκες, ανά περιοχή, που απαιτούν διαφορετικά χαρακτηριστικά πτητικότητας. [6]

Η βενζίνη πρέπει να έχει κατάλληλη πτητικότητα, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται εύκολο ξεκίνημα, γρήγορη προθέρμανση και επαρκής εξάτμιση για τη σωστή παροχή στο σύστημα τροφοδοσίας καυσίμου. Αντίθετα, δεν πρέπει να είναι ιδιαίτερα πτητική για να μην παρατηρείται υπερβολική εξάτμιση, ή να προκαλεί προβλήματα ατμόφραξης στην τροφοδοσία καυσίμου. Διάφορα κλάσματα απόσταξης συσχετίζονται με την απόδοση του καυσίμου. Από τη μετωπική πτητικότητα εξαρτάται η ευκολία εκκίνησης, η αποφυγή προβλημάτων απόφραξης, η ελαχιστοποίηση απωλειών λόγω εξάτμισης και οι εκπομπές καυσαερίων. Από τη μέση πτητικότητα εξαρτάται η γρήγορη προθέρμανση, η ομαλή λειτουργία, η οικονομία καυσίμου σε μικρές αποστάσεις, η ισχύς και η επιτάχυνση. Η πτητικότητα ουράς σχετίζεται με την οικονομία καυσίμου μετά την προθέρμανση, την αποφυγή σχηματισμού εναποθέσεων και την ελαχιστοποίηση της αραίωσης του λιπαντικού του κινητήρα με καύσιμο. [7]

Η διαφορετική πτητικότητα που επιβάλλεται από γεωγραφικές και εποχιακές συνθήκες, κάνει την παραγωγή και διανομή καυσίμου πολύπλοκη διαδικασία. Το διυλιστήριο παράγει καύσιμα για διαφορετικές περιοχές, με διαφορετική πτητικότητα, που αλλάζει από μήνα σε μήνα. Κάθε καύσιμο πρέπει να αποστέλλεται ξεχωριστά σε κάθε περιοχή.

Ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης (CEN) έχει θέσει συγκεκριμένα όρια για την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του προτύπου EN 228. Οι προδιαγραφές αυτές αφορούν την τάση ατμών, την απόσταξη (επί τοις εκατό αποστάγματα σε τρεις θερμοκρασίες, τελικό σημείο βρασμού (FBP), υπόλειμμα απόσταξης) και το δείκτη

ατμόφραξης VLI. Επιπρόσθετα, καθορίζονται έξι περιοχές πτητικότητας που αναφέρονται ανά χώρα σε χειμερινή, καλοκαιρινή και μεταβατική περίοδο. [3]

ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ

Πίνακας 1

		Ελάχιστο	**Μέγιστο**	
Ερευνητικός αριθμός οκτανίου,RON		95,0	-	prEN ISO 5164
Αριθμός οκτανίου κινητήρα, MON		85,0	-	prEN ISO 5163
Πυκνότητα στους 15°C	kg/m^{3}	720	775	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Περιεκτικότητα σε μόλυβδο	mg/l	-	5	prEN 237
Αντοχή στην οξείδωση	Λεπτά	360	-	EN ISO 7536
Περιεκτικότητα σε θείο	mg/kg	-	150 (μέχρι 31.12.2004) 50,0	EN ISO 20846 EN ISO 20847 EN ISO 20884
			10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Περιεχόμενα κομιώδη	mg/100ml	-	5	EN ISO 6246
Ανάλυση υδρογονανθράκων - ολεφίνες - αρωματικοί	% (v/v)	- -	18,0 42,0 (μέχρι 31.12.2004) ή 35,0	prEN 14517 ASTM D 1319
- βενζόλιο	% (v/v)	-	1,00	EN 12177 EN 238 PrEN 14517

Πίνακας 2

		Ελάχιστο	**Μέγιστο**	
Διάβρωση χάλκινου ελάσματος (3 ώρες σε 50 ^{o}C)	Διαβάθμιση	Κλάση 1		EN ISO 2160
Περιεκτικότητα σε οξυγόνο	% m/m	-	2.7	EN 1601 EN 13132
Οξυγονούχες ουσίες	% (v/v)			EN 1601 EN 13132
- Μεθανόλη (πρέπει να προστίθενται σταθεροποιητές)		-	3,0	
- Αιθανόλη (μπορεί να χρειάζεται η προσθήκη σταθεροποιητών)		-	5,0	
-Ισοπροπυλική Αλκοόλη		-	10,0	
- Τριτοταγής βουτυλική αλκοόλη		-	7,0	
- Ισοβουτυλική αλκοόλη		-	10,0	
Άλλες οξυγονούχες ενώσεις		-	10,0	

Απαιτήσεις πτητικότητας αναφέρονται στον ακόλουθο Πίνακα

Πίνακας 3

			Κλάση A	Κλάση C	Κλάση C_1	
Τάση ατμών	KPα	Ελάχιστο Μέγιστο	45,0 60,0	50,0 80,0	50,0 80,0	EN 13016-1
Απόσταξη						
- απόσταγμα στους 70°C	% (v/v)	Ελάχιστο Μέγιστο	20,0 48,0	22,0 50,0	22,0 50,0	
- απόσταγμα στους 100°C	% (v/v)	Ελάχιστο Μέγιστο	46,0 71,0	46,0 71,0	46,0 71,0	
- απόσταγμα στους 150°C	% (v/v)	Ελάχιστο Μέγιστο	75,0 -	75,0 -	75,0 -	
- τέλος απόσταξης	^{o}C	Μέγιστο	210	210	210	EN ISO 3405
- υπόλειμμα απόσταξης	% (v/v)	Μέγιστο	2	2	2	
Δείκτης ατμόφραξης (VLI) (10VP+7E70) ([1])		Μέγιστο	-	-	1050	

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ

Η βενζίνη είναι ένα μίγμα από πολλά διαφορετικά συστατικά, καθένα από τα οποία έχει τις δικές του ιδιότητες. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στη βενζίνη είναι της τάξης C_4 ως C_{12}. Οι ιδιότητες των βενζινών είναι συνάρτηση των συστατικών και της περιεκτικότητας σε κάθε συστατικό.

2.2.1 ΑΝΤΙΚΡΟΤΙΚΟΤΗΤΑ ΒΕΝΖΙΝΩΝ

Βασική ιδιότητα των βενζινών είναι η αντικροτικότητα και μετράται με τον **αριθμό οκτανίου**. Ο Αριθμός Οκτανίου (Α.Ο.) που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της αντικροτικότητας του καυσίμου στηρίζεται σε μια (αυθαίρετη) κλίμακα μέτρησης από 0 μέχρι 100. Η αντικροτικότητα εξαρτάται από δύο παράγοντες, το είδος των υδρογονανθράκων και τα χαρακτηριστικά του κινητήρα.

Στο ισοοκτάνιο (2,2,4 τριμέθυλο-πεντάνιο), δόθηκε ο αριθμός οκτανίου 100, του οποίου η τάση για κτύπημα είναι μικρή, ενώ στο κ-επτάνιο, το οποίο είναι παραφινικός υδρογονάνθρακας και εμφανίζει μεγάλη τάση για κτύπημα σε βενζινοκινητήρες, δόθηκε ο αριθμός οκτανίου 0. Έτσι, ο αριθμός οκτανίου είναι το επί τοις εκατό ποσοστό του ισο-οκτανίου σε μίγμα κ-επτανίου/ ισο-οκτανίου που παρουσιάζει την ίδια αντικροτικότητα με το εξεταζόμενο καύσιμο, υπό τις ίδιες συνθήκες.

Η μέτρηση του αριθμού οκτανίου των βενζινών γίνεται με δύο διαφορετικές μεθόδους, με τον ερευνητικό αριθμό οκτανίου (Research Octane Number – RON) και με την μέθοδο του κινητήρα (Motor Octane Number – MON). Η πρώτη μέθοδος δίνει αποτελέσματα σε ήπιες συνθήκες οδήγησης και χαμηλές στροφές, ενώ η δεύτερη σε υψηλές στροφές και μεταβατικές συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, ορίζεται ο Δείκτης Αντικροτικότητας (Antiknock Index – AI):

$$\mathbf{AI = 0.5 \cdot (RON+MON)}$$

Η διαφορά μεταξύ RON και MON ονομάζεται ευαισθησία της βενζίνης και αντιπροσωπεύει την ευαισθησία της αντικροτικής ικανότητας του καυσίμου στις μεταβολές των συνθηκών λειτουργίας του κινητήρα. Στην Ευρώπη αναφέρονται χωριστά οι αριθμοί RON και MON, ενώ στις ΗΠΑ χρησιμοποιείται ο Δείκτης Αντικροτικότητας.

Οι μέθοδοι μέτρησης του αριθμού οκτανίου είναι οι ASTM D-2699 (EN ISO 5164) για τον RON και ASTM D-2700 (EN ISO 5163) για τον MON. Για τα μίγμα υδρογονανθράκων που παρουσιάζουν αριθμούς οκτανίου πάνω από 100 ή κάτω από 0, έχει προταθεί ο τύπος:

$$\mathbf{AO = 100 + (AΛ - 100)/3}$$

Ανάλογα με το είδος των υδρογονανθράκων, επηρεάζεται και η αντικροτικότητα των βενζινών. Η σειρά κατάταξης της αντικροτικότητας των οργανικών ενώσεων είναι:

Αρωματικά > Ισοπαραφίνες > Ναφθένια > Ολεφίνες > Παραφίνες

Η αύξηση της αλυσίδας των παραφινικών ενώσεων αυξάνει την τάση για κτύπημα στον κινητήρα, καθώς και η αύξηση του βαθμού κορεσμού των αρωματικών δακτυλίων. Από την άλλη, ο ισομερισμός των παραφινικών ενώσεων και η προσθήκη αρωματικού δακτυλίου στις παραφινικές ενώσεις αυξάνει την αντικροτική ικανότητα, καθώς και η αλκυλίωση των αρωματικών υδρογονανθράκων.

Παράλληλα, οι διακλαδισμένες και συντακτικά συμπαγείς παραφίνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τις λιγότερο διακλαδισμένες και ευθείας αλυσίδας ισομερείς τους. Επιπλέον η παρουσία μεθυλίου, αντί άλλου αλκυλίου στις διακλαδώσεις αυξάνει τον αριθμό οκτανίου.

Η αντικροτικότητα των ολεφινών εξαρτάται από το βαθμό διακλάδωσής τους. Για ισομερείς ολεφίνες, αυτές με τη μεγαλύτερη κύρια αλυσίδα παρουσιάζουν τη χαμηλότερη αντικροτικότητα, όπως φαίνεται στην Σχήμα 2. Αύξηση του μήκους της αλυσίδας αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στις διολεφίνες φαίνεται ότι οι συζυγείς διπλοί δεσμοί προσδίδουν μεγαλύτερη αντικροτικότητα από τους διαδοχικούς ή τους μεμονωμένους. Τα ναφθένια παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με τις παραφίνες. Η αύξηση του μεγέθους του δακτυλίου και η προσθήκη πλευρικής αλυσίδας μειώνει την αντικροτικότητα. Ναφθένια με δύο διακλαδώσεις στο ίδιο άτομο άνθρακα του δακτυλίου εμφανίζουν σχετικά υψηλή αντικροτικότητα.

Οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζουν μικρή τάση για κτύπημα, λόγω της σταθερότητας του αρωματικού δακτυλίου και της αντίστασής του στην αυτανάφλεξη λόγω συμπίεσης. Η αύξηση του μήκους του υποκαταστάτη στον αρωματικό δακτύλιο μειώνει τον αριθμό οκτανίου. Αύξηση του βαθμού διακλάδωσης του υποκαταστάτη αυξάνει τον αριθμό οκτανίου. Στην περίπτωση αρωματικών με δύο υποκαταστάτες, ενώσεις με διάταξη μέτα- παρουσιάζουν υψηλότερη αντικροτικότητα από τις όρθο-

και πάρα- ισομερείς τους.

Πέρα από το είδος των υδρογονανθράκων και ο σχεδιασμός του κινητήρα επηρεάζει την αντικροτική ικανότητα των βενζινών, καθώς το κτύπημα είναι χημική αντίδραση και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και το χρόνο της αντίδρασης.

Για την βελτίωση της αντικροτικότητας προστίθενται στην βενζίνη αντικροτικές ενώσεις (πρόσθετα). Στην αμόλυβδη βενζίνη τα οξυγονούχα αντικροτικά που χρησιμοποιούνται είναι οι αλκοόλες και οι αιθέρες. Οι αλκοόλες που χρησιμοποιούνται είναι η μεθανόλη (MeOH), η αιθανόλη (EtOH), η ισοπροπανόλη (IPA), η τριτοταγής βουτανόλη (TBA) και τα μίγματά τους. Οι αιθέρες που χρησιμοποιούνται είναι ο μέθυλο-τ-βουτυλαιθέρας (MTBE), ο αιθυλο-τ-βουτυλαιθέρας (ETBE), ο τ-αμυλ-μεθυλαιθέρας (TAME) και τα μίγματά τους. Οι οξυγονούχες ενώσεις εμφανίζουν το πλεονέκτημα των μειωμένων εκπομπών αερίων, των μειωμένων αποθέσεων στον κινητήρα και μπορούν να προέλθουν από ανανεώσιμες πρώτες ύλες.

2.2.2 ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

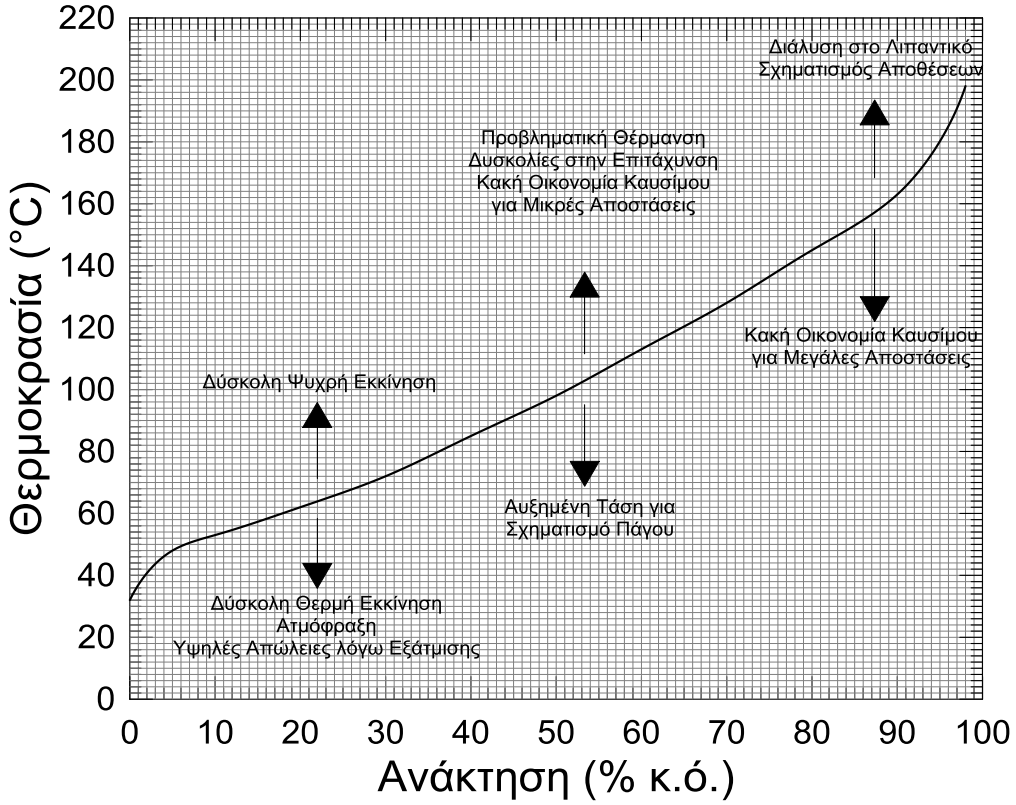
Η πτητικότητα είναι από τις σημαντικότερες ιδιότητες των βενζινών. Η πτητικότητα μετράται με την **τάση ατμών** (Reid Vapor Pressure – ASTM D 323, EN 13016), την **καμπύλη απόσταξης** (ASTM D 86, EN ISO 3405) και το **λόγο ατμών-υγρού** (ASTM D 2533). Μέσω αυτών μπορούν να μελετηθούν τα χαρακτηριστικά των βενζινών που σχετίζονται με την πτητικότητα.

2.2.2.1 ΑΠΟΣΤΑΞΗ

Η καμπύλη απόσταξης προσδιορίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο EN ISO 3405 (ASTM D 86). Πιο συγκεκριμένα, 100 ml από το καύσιμο θερμαίνονται κάτω από τις συνθήκες που αναφέρει η μέθοδος και καταγράφονται οι θερμοκρασίες στις οποίες αποστάζουν συγκεκριμένα ποσοστά του καυσίμου. Μπορεί επίσης να σημειωθεί και το ποσοστό του καυσίμου που έχει εξατμιστεί ή έχει συλλεχθεί σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από τη σύσταση της βενζίνης.

Το Σχήμα 2 που ακολουθεί δείχνει πώς επιδρά μια βενζίνη στη λειτουργία του κινητήρα.



Σχήμα 2: Τυπική καμπύλη απόσταξης βενζίνης και επίδραση στη λειτουργία του κινητήρα

Από την καμπύλη απόσταξης υπολογίζεται και ο δείκτης οδηγησιμότητας (driveability index – DI):

$$\mathbf{DI = 1.5*T10+3*T50+T90}$$

με τα σημεία της καμπύλης απόσταξης συνήθως σε °F.

Η πτητικότητα των καυσίμων ελέγχεται με την Αμερικανική προδιαγραφή ASTM D4814 που ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης, θέτει όρια για την τάση ατμών, το δείκτη οδηγησιμότητας, τα σημεία T10, T50, T90 και το τελικό σημείο βρασμού.

Η προδιαγραφή χρησιμοποιεί έξι κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4:

Πίνακας 4: Κλάσεις τάσης ατμών/απόσταξης σύμφωνα με το ASTM D4814 [8]

Κλάση τάσης ατμών/ απόσταξης	**Τάση Ατμών max (kPa) (psi)**	**T10 max ^oC (^oF)**	**T50 (min-max) ^oC (^oF)**	**T90 (max) ^oC (^oF)**	**Τελικό Σημείο max, ^oC (^oF)**	**Δείκτης Οδηγησιμότητας max, ^oC (^oF)**
AA	54 (7,8)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
A	62 (9,0)	70 (158)	77-121 (170-250)	190 (374)	225 (437)	597 (1250)
B	69 (10,0)	65 (149)	77-118 (170-245)	190 (374)	225 (437)	591 (1240)
C	79 (11,5)	60 (140)	77-116 (170-240)	185 (365)	225 (437)	586 (1230)
D	93 (13,5)	55 (131)	77-113 (170-235)	185 (365)	225 (437)	580 (1220)
E	103 (15,0)	50 (122)	77-110 (170-230)	185 (365)	225 (437)	569 (1200)

Αντίστοιχα, ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Τυποποίησης (CEN) ελέγχει την πτητικότητα της βενζίνης μέσω του EN 228, που θέτει όρια για την τάση ατμών, το υπόλειμμα απόσταξης, το δείκτη ατμόφραξης, τα σημεία E70, E100, E150, καθώς και για το τελικό σημείο βρασμού. Χρησιμοποιεί έξι κλάσεις πτητικότητας που παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 5):

Πίνακας 5: Κλάσεις πτητικότητας σύμφωνα με το EN 228

Ιδιότητες	A	B	C/C1	D/D1	E/E1	F/F1
Τάση Ατμών (DVPE), kPa (psi)	45 - 60 (6,5 - 8,7)	45 - 70 (6,5 - 10,2)	50 -80 (7,3 - 11,6)	60 - 90 (8,7 - 13,1)	65 - 95 (9,4 - 13,8)	70 - 100 (10,2 - 14,5)
E70 vol%	22-48	20-48	22-50	22-50	22-50	22-50
E100 vol%	46-71	46-71	46-71	46-71	46-71	46-71
E150 vol% (min)	75	75	75	75	75	75
Τελικό Σημείο Βρασμού, ^{o}C (^{o}F), (max)	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)	210 (410)
Υπόλειμμα Απόσταξης vol%, max	2	2	2	2	2	2
VLI max	-	-	C [-] C1 [1050]	D [-] D1 [1150]	E [-] E1 [1200]	F [-] F1 [1250]

Τέλος, να σημειωθεί ότι η Ελλάδα εμπίπτει στην Κλάση A (45 – 60kPa) για την καλοκαιρινή περίοδο και στην Κλάση C (50 - 80kPa) για τη χειμερινή περίοδο.

2.2.2.2 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ

Επειδή η βενζίνη είναι μίγμα πολλών συστατικών, δεν μπορεί να προσδιοριστεί η τάση ατμών της όπως σε μία απλή ένωση. Ο τρόπος μέτρησης της τάσης ατμών των βενζινών είναι κατά Reid σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D-323. Στη μέθοδο αυτή ο λόγος ατμών-υγρού είναι 4:1, και η θερμοκρασία 37.8 °C (100 °F). Το δείγμα αφού έχει ψυχθεί τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό και ανακινείται περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη του μανόμετρου και αναφέρεται σαν τάση ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure, RVP).

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι της ASTM D-323, οι οποίες δίνουν αποτελέσματα συμβατά με αυτές της τεχνικής κατά Reid (χρησιμοποιούν θερμοκρασία 37.8 °C – 100 °F και λόγο ατμών-υγρού 4:1) αλλά χρησιμοποιούν πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (λιγότερο από 5 ml) και σε αρκετές περιπτώσεις δεν είναι υποχρεωτική η ψύξη του δείγματος πριν τη μέτρηση. Με βάση το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1.

2.2.2.3 ΛΟΓΟΣ ΑΤΜΩΝ - ΥΓΡΟΥ

Ο λόγος ατμών υγρού προσδιορίζει τον όγκο της βενζίνης που εξατμίζεται από συγκεκριμένη ποσότητα υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συγκεκριμένη θερμοκρασία. Ο λόγος ατμών υγρού έχει ιδιαίτερη σημασία, ιδίως σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας περιβάλλοντος (ατμόφραξη). Χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D-2533. Μερικές φορές ενδιαφέρει η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται ένας συγκεκριμένος λόγος ατμών υγρού. Στην περίπτωση αυτή μετριέται ο λόγος ατμών υγρού σε διάφορες θερμοκρασίες και χαράσσεται καμπύλη θερμοκρασίας - λόγου ατμών-υγρού και η απαιτούμενη θερμοκρασία βρίσκεται από αυτή την καμπύλη.

Η τάση ατμών και ο λόγος ατμών – υγρού σχετίζονται κυρίως με το πρόβλημα ατμόφραξης του κινητήρα σε υψηλές θερμοκρασίες. Για το λόγο αυτό πρέπει να βρίσκονται εντός των ορίων που επιβάλλονται από τη νομοθεσία και είναι συνάρτηση των κλιματολογικών συνθηκών της περιοχής. Η τάση ατμών σχετίζεται άμεσα με την μετωπική πτητικότητα και με προβλήματα ατμόφραξης και εκπομπής

υδρογονανθράκων. Μέσω της τάσης ατμών και της καμπύλης απόσταξης έχουμε τον Δείκτη Ατμόφραξης (Vapour Lock Index – VLI) σύμφωνα με το πρότυπο EN 228:

$$\mathbf{VLI = 10 \cdot RVP + 7 \cdot E70}$$

Η τιμή του VLI δεν βρίσκεται μεταξύ κάποιων ορίων, εκτός από την ομάδα μεταβατικών βενζινών που τότε η μέγιστη τιμή του είναι 1050 – 1250, ανάλογα με το είδος της βενζίνης. Ο δείκτης VLI σχετίζεται με την ευκολία οδήγησης σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς εξαρτάται από την τάση ατμών (RVP) και τη μετωπική πτητικότητα (E70) του καυσίμου.

2.2.3 ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ – ΙΞΩΔΕΣ

Η πυκνότητα ενός καυσίμου δίνει το λόγο της μάζας ενός συγκεκριμένου όγκου καυσίμου προς τον όγκο αυτό. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πυκνότητας είναι η EN ISO 3675 (ASTM D-1298), όπου το πυκνόμετρο που είναι ένας γυάλινος βαθμονομημένος πλωτήρας βυθίζεται μέσα στο καύσιμο και η πυκνότητα διαβάζεται στο σημείο που η κλίμακα τέμνει την επιφάνεια του υγρού. Η πυκνότητα αναφέρεται πάντα στους 15 °C. Οι μονάδες της πυκνότητας στο SI είναι kg/m^3 ή g/ml.

Παραφίνες < Ολεφίνες < Ναφθένια < Αρωματικά

Η πυκνότητα αναφέρεται γενικά στους 15 ^oC, αλλά πέρα από τον λόγο της μάζας του καυσίμου προς τον όγκο του, ορίζονται το σχετικό ειδικό βάρος (Specific Gravity – SG), που είναι το πηλίκο της πυκνότητας του δείγματος προς του νερού στην ίδια θερμοκρασία (60 ^oF) και το βάρος API που ορίζεται:

$$\text{API}(°) = \frac{141.5}{SG_{60°F}} - 131.5$$

Το ιξώδες επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων, καθώς ο αριθμός Reynolds είναι συνάρτηση και του ιξώδους. Όμως ο συντελεστής ροής μέσω των διαφραγμάτων είναι περίπου σταθερός όταν ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή κι επειδή για τους περισσότερους κινητήρες ο αριθμός Reynolds είναι πάνω από αυτό το όριο, δεν παρατηρούνται προβλήματα για τις συνήθεις τιμές κύμανσης του ιξώδους. Αν όμως αυξηθεί υπερβολικά το ιξώδες τότε η ροή παύει να είναι τυρβώδης, και το υψηλό ιξώδες δεν επιτρέπει ροή της απαιτούμενης ποσότητας καυσίμου και έτσι δημιουργείται φτωχό μίγμα. Το ιξώδες των βενζινών μετριέται με τη μέθοδο EN ISO 3104 (ASTM D-445), η οποία μετρά

κινηματικό ιξώδες. Μετριέται ο χρόνος που κάνει να τρέξει μια συγκεκριμένη ποσότητα του δείγματος μέσω συγκεκριμένου τριχοειδούς λόγω βαρύτητας, υπό σταθερή θερμοκρασία. Το ιξώδες των βενζινών, που δεν αποτελεί προδιαγραφή σύμφωνα με το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 0.6 cSt σε συνήθη θερμοκρασία.

2.2.4 ΣΥΣΤΑΣΗ

Η περιεκτικότητα στις κατηγορίες υδρογονανθράκων είναι σημαντική γιατί μέσω αυτής μπορεί να γίνει η εκτίμηση της τάσης της βενζίνης για σχηματισμό κομμιωδών ουσιών και αποθέσεων. Η πιο απλή μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων είναι η ASTM D-1319 (EN 15553). Πιο συγκεκριμένα, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 θέτει μέγιστο όριο περιεκτικότητας σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες 35% κ.ό., μέγιστη περιεκτικότητα σε βενζόλιο 1% κ.ό., περιεκτικότητα σε ολεφινικούς υδρογονάνθρακες 18% κ.ό. Η προαναφερθείσα μέθοδος της χρωματογραφίας στήλης δε δίνει πολύ ακριβή αποτελέσματα καθώς οι διολεφίνες, τα αρωματικά με ολεφινική διακλάδωση και οι θειούχες και αζωτούχες ενώσεις εμφανίζονται στο κλάσμα των αρωματικών. Για αυτό το λόγο και για καλύτερο διαχωρισμό των διαφόρων τύπων υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται τεχνικές χρωματογραφίας οι οποίες μπορούν να δώσουν πλήρη διαχωρισμό της βενζίνης στα συστατικά της. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται πλέον για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας της βενζίνης στις διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων και παρέχει δυνατότητα για λεπτομερή προσδιορισμό των κατηγοριών υδρογονανθράκων στην περιοχή $C_4 – C_{11}$ είναι η EN 14517.

2.2.5 ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΧΗΜΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ

Η σταθερότητα στην οξείδωση μιας βενζίνης εξαρτάται άμεσα από τη σύστασή της και μετράται με τη μέθοδο ASTM D-525 (EN ISO 7536). Οι ολεφινικές και διολεφινικές ενώσεις, που προέρχονται από διεργασίες πυρόλυσης, παρουσιάζουν μικρότερη σταθερότητα σε σύγκριση με τις παραφινικές και αρωματικές ενώσεις. Οι ενώσεις αυτές παράγουν επίσης κομμιώδεις ουσίες, λόγω οξείδωσης και πολυμερισμού, οι οποίες είναι αδιάλυτες στο καύσιμο με αποτέλεσμα τη δημιουργία

αποθέσεων στο σύστημα τροφοδοσίας του κινητήρα και στις βαλβίδες. Η μέθοδος που προσδιορίζει τις δυνητικές κομμιώδεις ουσίες είναι η ASTM D-873 (EN ISO 6246). Η οξείδωση ευνοείται από την παρουσία θειούχων και αζωτούχων ενώσεων και καταλύεται από ορισμένα μέταλλα, όπως ο χαλκός, με αποτέλεσμα την ανάγκη να αποφεύγεται η χρήση τους στα συστήματα καυσίμου.

Η διάβρωση που επέρχεται από το καύσιμο προκαλεί φθορές στο σύστημα καυσίμου, ενώ τα μέταλλα που αποσπώνται μπορούν να λειτουργήσουν ως καταλύτες οξείδωσης. Η διάβρωση είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του καυσίμου σε νερό, οξυγονούχα συστατικά, θειούχες ενώσεις και αντιδιαβρωτικά πρόσθετα και μετράται με την μέθοδο ASTM D-130 (EN ISO 2160).

2.2.6 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΝΕΡΟ

Η περιεκτικότητα σε νερό μιας βενζίνης αποτελεί μία ακόμα σημαντική ιδιότητα του καυσίμου και σχετίζεται με την διάβρωση του κινητήρα. Η παρουσία του νερού στην βενζίνη μπορεί να προκαλέσει διάβρωση και φθορά στο σύστημα τροφοδοσίας, καθώς και σχηματισμό πάγου στη δικλείδα του εξαεριωτή, σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ αντίθετα μπορεί να οδηγήσει και σε ψύξη του άκαυστου μίγματος και να μειώσει το κτύπημα. Η διαλυτότητα του νερού στη βενζίνη μειώνεται με αύξηση της περιεκτικότητας σε αρωματικά και αυξάνει με τη θερμοκρασία και μετράται με την μέθοδο Karl Fisher.

2.2.7 ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΘΕΙΟ

Η περιεκτικότητα σε θείο των βενζινών είναι πολύ χαμηλή με μέγιστο επιτρεπτό όριο 0,1% w/w. Η παρουσία του θείου είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους κι επειδή συμβάλλει στο σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Το θείο βρίσκεται στη βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσοσμες και διαβρωτικές. Απομακρύνονται συνήθως με διεργασίες γλύκανσης. Λόγω της πολύ χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο που απαιτούν οι προδιαγραφές, όλα τα κλάσματα που χρησιμοποιεί το διυλιστήριο για την παραγωγή της βενζίνης πρέπει να υποστούν έντονη αποθείωση. [9]

2.3 ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΜΟΛΥΝΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΛΛΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Μια τυχαία επιμόλυνση των καυσίμων και ως εκ τούτου η θέση τους εκτός προδιαγραφών μπορεί να προκαλέσει ιδιαίτερα προβλήματα σε μια εταιρία εμπορίας ή σε έναν πρατηριούχο, είτε με την επιβολή προστίμων από τους αρμόδιους φορείς αν τυχόν ανιχνευθεί σε ποσότητα που πωλήθηκε σε τελικό καταναλωτή, είτε λόγω του κόστους επαναδιύλισης της επιμολυσμένης ποσότητας και καθαρισμού της από τα διυλιστήρια. Στη συνέχεια θα αναφέρουμε τις διάφορες περιπτώσεις επιμολύνσεων που αφορούν στην εφοδιαστική αλυσίδα και τα συστατικά ανάμιξης, ειδικά ανάμιξη στις βενζίνες με ντήζελ.

- **Από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου μέσω συστήματος αγωγών στις δεξαμενές της εταιρίας εμπορίας**

Τα προϊόντα που αγοράσθηκαν από την εταιρία εμπορίας μεταφέρονται διαμέσου συστήματος σωληνώσεων στις δεξαμενές αποθήκευσης στις εγκαταστάσεις της. Η προώθησή τους γίνεται μέσω αντλιών. Συνήθως χρησιμοποιούνται ξεχωριστοί αγωγοί για την μεταφορά του κάθε καυσίμου, συχνά όμως χρησιμοποιούνται αγωγοί για ομάδες καυσίμων (βενζίνες ή πετρέλαια). Έτσι λοιπόν μπορούμε να διακρίνουμε δυο περιπτώσεις κατά την μεταφορά τους μέσα στον αγωγό.

- Ο αγωγός να είναι διαφορετικός για κάθε καύσιμο, οπότε να επαναχρησιμοποιείται όπως είναι σε κάθε μεταφορά.
- Να χρησιμοποιείται ο ίδιος αγωγός για περισσότερα καύσιμα, οπότε να επιβάλλεται ο καθαρισμός του πριν την επαναχρησιμοποίηση του για ένα διαφορετικό προϊόν.

Στην πρώτη περίπτωση δεν παρουσιάζεται κανένα πρόβλημα κατά την μεταφορά. Όταν επαναχρησιμοποιηθεί για καινούργια τροφοδοσία των δεξαμενών δεν ενέχεται κίνδυνος επιμόλυνσης της καινούργιας ποσότητας καυσίμου από υπολείμματα προηγούμενης καθώς είναι ιδίων προδιαγραφών.

Στην δεύτερη περίπτωση όμως, ο αγωγός μετά από την μεταφορά συγκεκριμένης ποσότητας καυσίμου πρέπει να καθαρίζεται για να είναι εφικτή η επαναχρησιμοποίηση του. Έτσι σε πιθανό μη αποτελεσματικό καθαρισμό του αγωγού ή ακόμα και σε καθόλου καθαρισμό του ο κίνδυνος επιμόλυνσης του ενός

είδους καυσίμου με το άλλο είναι πολύ πιθανός, με αποτέλεσμα να προκύψουν καύσιμα εκτός προδιαγραφών. Αν το καύσιμο που προστίθεται στις δεξαμενές έχει επιμολυνθεί σε κάποιον από τους παραπάνω συνδυασμούς το πρόβλημα μεγαλώνει, καθώς με την σειρά του επιμολύνει όλη την δεξαμενή. Το πρόβλημα ακολούθως αποκτά άλλες διαστάσεις και πολύ μεγάλο κόστος.

- **Από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου μέσω παράκτιων αγωγών σε δεξαμενόπλοια είτε σε δεξαμενόπλοια - οχηματαγωγά**

Σε αυτή την περίπτωση, τα προϊόντα φορτώνονται απευθείας από τα διυλιστήρια μέσω παράκτιων αγωγών σε δεξαμενόπλοια για την τροφοδοσία των εγκαταστάσεων είτε για την τροφοδοσία των νησιών. Προβλήματα στο σύστημα αυτό μπορεί να προκύψουν είτε από επιμόλυνση εξαιτίας της εγκατάστασης φόρτωσης είτε λόγω παραμονής στις δεξαμενές του πλοίου προϊόντος από την προηγούμενη φόρτωση. Εξαιτίας ατυχήματος ή πλημμελούς καθαρισμού μπορεί επίσης να υπάρχει ποσότητα νερού ή σκουριάς στις δεξαμενές. Τέλος, από ανθρώπινο σφάλμα είτε από αστοχία υλικού (μιας βάνας ή τυφλής) μπορεί είτε κατά τη φόρτωση είτε κατά την εκφόρτωση του, το προϊόν να κατευθυνθεί σε σωλήνωση ή δεξαμενή που περιέχει διαφορετικό καύσιμο.

- **Από τις δεξαμενές του διυλιστηρίου ή τις δεξαμενές της εταιρίας εμπορίας μέσω του συστήματος φόρτωσης στα διαμερίσματα των βυτιοφόρων και από εκεί στις δεξαμενές των πελατών**

Μετά την αποθήκευσή τους στις δεξαμενές των εγκαταστάσεων τα προϊόντα φορτώνονται στα βυτιοφόρα και από εκεί κατευθύνονται στους προορισμούς τους. Κατά τη φόρτωση των καυσίμων ενδέχεται να υπάρξει ανάμιξη ή μεταβολή των ιδιοτήτων τους στις δεξαμενές των βυτιοφόρων. Ο αποθηκευτικός χώρος κάθε βυτιοφόρου χωρίζεται σε διαμερίσματα ώστε να δίνεται η δυνατότητα να μεταφέρονται σε μία διαδρομή παραπάνω από ένα προϊόντα, αλλά και να παραδίδονται τμηματικά οι ποσότητες σε περισσότερους από έναν πελάτες, χωρίς να τίθεται σε κίνδυνο η κίνηση του βυτιοφόρου εξαιτίας του κυματισμού του καυσίμου σε μια όχι πλήρη δεξαμενή μεταφοράς. Παρόλο που θεωρητικά το κάθε διαμέρισμα του βυτιοφόρου αδειάζει πλήρως κάθε φορά που γίνεται η παράδοση του καυσίμου, είτε από ανθρώπινο σφάλμα είτε από τεχνική αστοχία (μη επαρκές άνοιγμα της

πυθμενοβαλβίδας του διαμερίσματος, εκφόρτωση με το βυτιοφόρο υπό κλίση κ.ά.), μπορεί να παραμείνει στο διαμέρισμα μικρή ποσότητα καυσίμου. Αν στην επόμενη φόρτωση στο διαμέρισμα φορτωθεί άλλο προϊόν, υπάρχει κίνδυνος επιμόλυνσης. Από σφάλμα του οδηγού επίσης μπορούν να αναμιχθούν καύσιμα κατά τη φόρτωση, γεγονός που ενδεχομένως ο ίδιος να αντιληφθεί αλλά πιθανόν φοβούμενος τις συνέπειες να μην το αναφέρει.

Όλοι οι συνδυασμοί ανάμιξης είναι πιθανοί. Ανάμιξη προϊόντων κατά τη φόρτωση του βυτιοφόρου μπορεί ακόμη να συμβεί στην περίπτωση που οι υπεύθυνοι των εγκαταστάσεων προέβησαν σε συντήρηση ή αλλαγές στο σύστημα φόρτωσης (σωληνώσεις, αντλίες, αλλαγή δεξαμενών) χωρίς να τηρήσουν ορθά τις διαδικασίες που πρέπει να έχουν θεσπιστεί για τέτοιες περιπτώσεις. Τα συνηθέστερα πάντως προβλήματα δημιουργούνται όταν κατά την εκφόρτωση του βυτιοφόρου στις δεξαμενές του πρατηρίου από ανθρώπινο σφάλμα είτε του οδηγού είτε του πρατηριούχου καύσιμο εκφορτώνεται σε δεξαμενή που περιέχει διαφορετικό προϊόν.

Τέλος, έχουν εντοπιστεί και ποιοτικά προβλήματα που δημιουργήθηκαν από δόλο του οδηγού του βυτιοφόρου, ο οποίος υπεξαίρεσε ποσότητες από διαμερίσματα, συνήθως AD (Automotive Diesel - Ντήζελ Κίνησης) και τα αντικατέστησε με άλλα προϊόντα ώστε να μην εντοπιστεί η παρακράτηση από τον πελάτη. Η υπεξαίρεση ποσοτήτων από τους οδηγούς βυτιοφόρων αποτελεί πάγια πρακτική και αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες δημιουργίας ποσοτικών προβλημάτων. Ειδικότερα, από τα βυτιοφόρα τα καύσιμα παραδίδονται στα πρατήρια όπου διαμέσου ελαστικών εύκαμπτων σωληνώσεων που βρίσκονται πάνω στο όχημα μεταφέρονται στις υπόγειες συνήθως δεξαμενές αποθήκευσης των πρατηρίων. Οι πιθανές περιπτώσεις ανάμιξης των καυσίμων είναι οι ίδιες που περιγράφηκαν και προηγουμένως, όπως άλλωστε και τα προβλήματα.

- **HD σε UN95**

Σε περίπτωση που ο αγωγός ή η δεξαμενή πριν να χρησιμοποιηθεί για την μεταφορά ή αποθήκευση UN95 (Αμόλυβδη 95 Οκτανίων) περιείχε HD (Heating Diesel – Ντήζελ Θέρμανσης) και έχει παραμείνει υπολειμματική ποσότητα, τότε η UN95 θα επιμολυνθεί από αυτή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα οι προδιαγραφές της UN95 να επηρεαστούν και συγκεκριμένα η περιεκτικότητα σε θείο να ανέβει κατακόρυφα λόγω της χαμηλής της περιεκτικότητας σε αυτό. Η μέγιστη

επιτρεπόμενη περιεκτικότητα στην UN95 είναι 10 ppm από την προδιαγραφή αλλά συνήθως είναι κάτω από 5 ppm, ενώ αντίστοιχα στο HD είναι max 0,1% w/w ή 1.000 ppm. Η παρουσία λοιπόν θείου στην UN95 είναι ανεπιθύμητη για περιβαλλοντικούς λόγους καθώς και γιατί συμβάλλει στον σχηματισμό αποθέσεων στο θάλαμο καύσης. Το θείο βρίσκεται στην βενζίνη στη μορφή μερκαπτανών, σουλφιδίων, δισουλφιδίων και θειοφαινίων. Οι μερκαπτάνες είναι ανεπιθύμητες επειδή είναι δύσοσμες και διαβρωτικές, προκαλώντας έτσι προβλήματα στους κινητήρες των οχημάτων που θα χρησιμοποιηθούν. Επίσης θα μπορεί να ανιχνευθεί παρουσία euromarker και χρώματος στην UN95. Τέλος θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η παρουσία καυσίμων χαμηλής πτητικότητας και με υψηλό κλάσμα απόσταξης προκαλεί πολλά προβλήματα στην καύση του από τον κινητήρα. Γενικά οι καμπύλες απόσταξης των βενζινών δεν είναι πάντα ίδιες, καθώς το σχήμα της καμπύλης εξαρτάται από την σύσταση της βενζίνης. Όταν στις βενζίνες υπάρχει παρουσία τέτοιων συστατικών λιγότερο πτητικών η καμπύλη απόσταξής της μπορεί να διαφέρει σημαντικά από τις συνηθισμένες. Έτσι η *μετωπική πτητικότητα*, δηλαδή το κλάσμα των συστατικών που έχουν σημείο βρασμού μέχρι τους 70 °C, επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης ενός κινητήρα και δημιουργεί προβλήματα ατμόφραξης σε θερμές κλιματολογικές συνθήκες. Η *πτητικότητα του μέσου κλάσματος* επηρεάζει τη συμπεριφορά του κινητήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες και στο χρόνο θέρμανσης του κινητήρα. Επηρεάζει επίσης και την τάση για σχηματισμό πάγου στον εξαεριωτή σε συνθήκες χαμηλής θερμοκρασίας και υψηλής υγρασίας. Η *πτητικότητα ουράς* περιλαμβάνει τα συστατικά που έχουν υψηλό σημείο βρασμού και υψηλό θερμικό περιεχόμενο και επομένως επηρεάζει την οικονομία καυσίμου όταν ο κινητήρας έχει θερμανθεί. Επίσης μερικά από αυτά τα συστατικά μπορεί να περάσουν μέσω των ελατηρίων στην ελαιολεκάνη και να αλλάξουν προς το χειρότερο τις ιδιότητες του λιπαντικού. Η παρουσία πετρελαίου σε βενζίνες ανεβάζει το τελικό σημείο απόσταξης, μειώνοντας την πτητικότητα του καυσίμου και προκαλεί σημαντικά προβλήματα στην λειτουργία του κινητήρα του οχήματος.

- **HD σε SU100**

Σε περίπτωση που η SU (Σούπερ Αμόλυβδη 100 Οκτανίων) επιμολυνθεί από HD, οι προδιαγραφές της θα επηρεαστούν όπως αντίστοιχα και της UN95 (αύξηση περιεκτικότητας σε θείο, αυξηση τελικού σημείου απόσταξης, μείωση πτητικότητας,

φθορές στους κινητήρες, αποθέσεις και δημιουργία προβλημάτων ακόμα και στο λιπαντικό) καθώς οι διαφορές μεταξύ αυτών των δύο καυσίμων είναι μόνο ο αριθμός οκτανίων μιας και η SU έχει υψηλότερο και κάποια επιπλέον πρόσθετα οξυγονούχα. Επίσης θα μπορεί να ανιχνευθεί παρουσία euromarker και χρώματος στην SU.

- **AD σε UN95, SU, LRP**

Στην περίπτωση που UN95, SU ή LRP (Βενζίνη Με Υποκατάστατο Μολύβδου) επιμολυνθεί από AD, η παρουσία του σε ποσότητα βενζινών εξακολουθεί να θέτει αυτά τα καύσιμα εκτός προδιαγραφών με τους ίδιους μηχανισμούς που αναφέρθηκαν προηγουμένως για το HD. Η μόνη διαφορά είναι πως επειδή το AD είναι καύσιμο με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο (μέγιστο 10ppm), δεν δημιουργεί πρόβλημα θείου. Γενικά η παρουσία του σε αυτά τα καύσιμα είναι υπαίτια για επιβλαβείς εκπομπές στο περιβάλλον, δημιουργία αποθέσεων στον θάλαμο καύσης του κινητήρα και ως επακόλουθο μεγάλη φθορά σε αυτόν, ταπείνωση της πτητικότητας και τέλος ανύψωση του τελικού σημείου απόσταξης, προκαλώντας προβλήματα λειτουργίας και απόδοσης στους βενζινοκινητήρες. [10]

3. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαδικασία της μέτρησης είναι τόσο παλιά όσο και η ανθρώπινη ύπαρξη. Σήμερα, οι μετρήσεις που γίνονται καθημερινά αποτελούν το μέσο προαγωγής της επιστημονικής έρευνας και των τεχνολογικών κατακτήσεων ταυτόχρονα επηρεάζοντας βαθύτατα την ζωή κάθε ανθρώπου σε όλες τις εκφάνσεις της. Η εξέλιξη της τεχνολογίας την τελευταία εικοσαετία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση τόσο των δυνατοτήτων όσο και των απαιτήσεων που αφορούν στην ακρίβεια με την οποία πραγματοποιούνται μετρήσεις ενώ η τάση τους συνεχίζει να είναι αυξητική.

Η αξιολόγηση της ορθότητας ενός μετρητικού αποτελέσματος από την απαρχή των σύγχρονων φυσικών επιστημών απασχόλησε τον κλάδο της μετρολογίας και εξακολουθεί σήμερα να εμφανίζεται ως το κεντρικό ερώτημα της αποτίμησης μετρητικών αποτελεσμάτων. Στο παρελθόν, πηγές συστηματικών και τυχαίων μετρητικών σφαλμάτων θεωρούνταν η αιτία του λιγότερο ή περισσότερο ακριβούς προσδιορισμού μιας ποσότητας. Βάσει αυτής της άποψης τα μετρητικά σφάλματα περιγράφουν την απόκλιση μιας μέτρησης από την «πραγματική τιμή» της ποσότητας. Δεδομένου όμως ότι ο προσδιορισμός της «πραγματικής τιμής» της ποσότητας είναι και ο σκοπός πραγματοποίησης της μέτρησης, ο ορισμός των μετρητικών σφαλμάτων σε σχέση με αυτή την άγνωστη «πραγματική τιμή» προκαλεί εννοιολογικά προβλήματα στην κατανόηση της ορθότητας του αποτελέσματος.

Αναγνωρίζοντας αυτό το πρόβλημα καθώς επίσης και το γεγονός ότι δεν υπάρχει ένας και μοναδικός τρόπος ποσοτικής έκφρασης της αμφιβολίας για την ορθότητα ενός μετρητικού αποτελέσματος, η Διεθνής Συνέλευση Μέτρων και Σταθμών (CIPM), που είναι η ανώτατη επιτροπή για θέματα μετρολογίας, το 1978 ζήτησε από το εκτελεστικό της όργανο, το Διεθνές Γραφείο Μέτρων και Σταθμών (BIPM), να καθορίσει συμφωνημένες θεμελιώδεις αρχές που θα αφορούσαν στο πρόβλημα έκφρασης και υπολογισμού της διασποράς των τιμών ενός μετρούμενου μεγέθους (measurand) σε σχέση με την καλύτερη εκτίμησή του. Ταυτόχρονα, υιοθετήθηκε ο όρος «μετρητική αβεβαιότητα» για την περιγραφή αυτής της διασποράς των τιμών. Αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας ήταν η έκδοση της σύστασης INC-1 το 1980. Οι γενικές αρχές που περιέχονταν στην παραπάνω σύσταση διαμορφώθηκαν στην συνέχεια σε μία πρακτική τεχνική οδηγία από την

Τεχνική Συμβουλευτική Επιτροπή στην Μετρολογία (TAG 4) του διεθνούς οργανισμού ISO σε συνεργασία με το BIPM, το IEC και το OIML και το 1993 εκδόθηκε το “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement” ή ISO “GUM”. Το 1995 επανεκδόθηκε διορθωμένο το “GUM” [5] ενώ πρόσφατα, το 2004, παρουσιάστηκε η πρόχειρη έκδοση του πρώτου συμπληρώματος με τίτλο “Numerical Methods for the Propagation of Distributions” [11]

Η φιλοσοφία του “GUM” διαφέρει από την κλασσική θεώρηση της απόκλισης από την «πραγματική τιμή» λόγω πηγών μετρητικών σφαλμάτων. Κεντρική ιδέα του είναι η όσο το δυνατόν πληρέστερη αποτύπωση της γνώσης που αφορά σε μια συγκεκριμένη μετρητική διεργασία συμπεριλαμβανομένων και των συνθηκών κάτω από τις οποίες αυτή πραγματοποιείται. Βάσει αυτής της προσέγγισης, η ποσότητα που πρόκειται να μετρηθεί προϋπάρχει της πραγματοποίησης της μέτρησης ως φυσικό αντικείμενο και αποτελεί το αίτιο για συγκεκριμένα μετρητικά αποτελέσματα με την μορφή ενδείξεων μιας μετρητικής διάταξης. Αντίθετα, η τιμή του μετρούμενου μεγέθους δεν υπάρχει από πριν αλλά καθορίζεται και αποδίδεται στην ποσότητα η οποία θα μετρηθεί, μέσω της μέτρησης. Η απόδοση αυτή γίνεται συγκρίνοντάς την με μία ποσότητα η τιμή της οποίας είναι γνωστή και συνεπώς η ορθότητα του προσδιορισμού του μετρούμενου μεγέθους ανάγεται στα εξής ερωτήματα: α) κατά πόσο η σύγκριση αντιπροσωπεύει την ισότητα μεταξύ του μετρούμενου μεγέθους και της ποσότητας αναφοράς και β) με πόση ακρίβεια είναι γνωστή η ποσότητα αναφοράς δεδομένου ενός γενικά αποδεκτού συστήματος μονάδων. Η αδυναμία ακριβούς απάντησης στα παραπάνω δύο ερωτήματα είναι και η πηγή αβεβαιότητας στον προσδιορισμό της τιμής του μετρούμενου μεγέθους. Βάσει λοιπόν των παραπάνω προβληματισμών ο αποδεκτός σήμερα ορισμός της μετρητικής αβεβαιότητας είναι:

Μία παράμετρος που σχετίζεται με το αποτέλεσμα της μέτρησης (βάσει της διαθέσιμης πληροφορίας για αυτή) και χαρακτηρίζει την διασπορά των τιμών που θα μπορούσαν λογικά να αποδοθούν στην μετρούμενη ποσότητα.

3.2 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΤΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ ΤΟ ISO "GUM"

3.2.1 Η ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την υλοποίηση της κεντρικής ιδέας του "GUM", δηλ. την πληρέστερη αποτύπωση της γνώσης που αφορά σε μια συγκεκριμένη μετρητική διεργασία, στηρίζεται στην περιγραφή της διαθέσιμης γνώσης για όλα τα σχετικά μεγέθη που υπεισέρχονται σε αυτή με κατανομές πιθανοτήτων. Αυτές, μαζί με την σχεδόν ακριβή γνώση των φυσικών σχέσεων που υλοποιούνται κατά την μέτρηση επιτρέπουν την εξαγωγή στατιστικά «ακριβών» συμπερασμάτων για το αποτέλεσμα της μέτρησης. Γενικώς, μπορεί να αποδειχθεί [12] ότι ένα μέγεθος X μπορεί πάντα να περιγραφεί από μία κατανομή πιθανοτήτων η οποία είναι αντιπροσωπευτική και συμβατή με τον βαθμό γνώσης του μεγέθους. Η καλύτερη εκτίμησή x, για το μέγεθος προκύπτει από την αναμενόμενη τιμή (expectation) E[X] της κατανομής ενώ η αβεβαιότητά της εκτιμάται από την τυπική απόκλιση της κατανομής ως: $u(x) = Var[X]$, όπου Var[X] είναι η διακύμανσή της (variance). Επειδή η μετρητική αβεβαιότητα που προσδιορίζεται με αυτό τον τρόπο σχετίζεται με την τυπική απόκλιση, αποκαλείται τυπική αβεβαιότητα της μέτρησης.

3.2.2 ΤΡΟΠΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΥΠΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

Σύμφωνα με το "GUM" ο υπολογισμός της τυπικής αβεβαιότητας των μετρούμενων μεγεθών θα πρέπει πάντοτε να είναι συμβατός με τον βαθμό γνώσης ή διαθέσιμης πληροφορίας σχετικά με τα μεγέθη αυτά. Για τον λόγο αυτό οι τρόποι υπολογισμού των εκτιμήσεων αριθμητικών τιμών χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- Αυτές που υπολογίζονται από στατιστική ανάλυση σειράς παρατηρήσεων
- Αυτές που υπολογίζονται με χρήση άλλων μεθόδων

Ο πρώτος τρόπος υπολογισμού ονομάζεται **ΤΥΠΟΥ Α** και μεταξύ άλλων περιλαμβάνει την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων και την ανάλυση διακύμανσης (ANOVA). Ο δεύτερος τρόπος ονομάζεται **ΤΥΠΟΥ Β** και βασίζεται στην χρήση

επιστημονικής κρίσης χρησιμοποιώντας όλες τις διαθέσιμες πληροφορίες που μπορεί να περιλαμβάνουν:

- προγενέστερα μετρητικά αποτελέσματα
- εμπειρία ή γενική γνώση της συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των σχετικών υλικών ή μετρητικών οργάνων
- προδιαγραφές κατασκευαστών
- αποτελέσματα από πιστοποιητικά ή εκθέσεις διακρίβωσης
- τιμές αναφοράς και αβεβαιότητες από βιβλιογραφία

Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνουν ορισμένες διευκρινήσεις. Κατ' αρχήν οι όροι «τυχαία» και «συστηματική» αβεβαιότητα πρέπει να αποφεύγονται γιατί η φύση της συνιστώσας αβεβαιότητας καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο ένα μέγεθος εμφανίζεται κάθε φορά στο μετρητικό μοντέλο που περιγράφει την μετρητική διεργασία. Έτσι, ένα μέγεθος που συνεισφέρει με τυχαίο τρόπο σε μία περίπτωση, μπορεί σε κάποια άλλη να συνεισφέρει με συστηματικό. Επομένως γίνεται αντιληπτό ότι δεν υπάρχει πάντοτε μία απλή αντιστοιχία μεταξύ της κατηγοριοποίησης της αβεβαιότητας βάσει του τρόπου υπολογισμού της σε Α και Β και του συχνά, αλλά παραπλανητικά, χρησιμοποιούμενου διαχωρισμού των συνιστωσών της σε «τυχαίες» και «συστηματικές».

3.2.2.1 ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Α

Ο τρόπος υπολογισμού τύπου Α βασίζεται σε στατιστικές μεθόδους επεξεργασίας μετρητικών αποτελεσμάτων. Έστω ότι για τον προσδιορισμό του μετρούμενου μέγεθος Y πραγματοποιούνται n ανεξάρτητες παρατηρήσεις y_1, y_2, y_3, ….,y_i, ….,y_n. Οι τιμές των παρατηρήσεων y_i διαφέρουν μεταξύ τους εξαιτίας των τυχαίων μεταβολών των συνθηκών της μέτρησης. Τότε η αναμενόμενη τιμή του μεγέθους Y είναι ο αριθμητικός μέσος των n παρατηρήσεων

$$\bar{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \qquad (1)$$

Οι n ανεξάρτητες παρατηρήσεις απαρτίζουν μία κατανομή πιθανοτήτων (Παράρτημα 1) με εύρος το οποίο εκτιμάται από την διακύμανση (variance) των πειραματικών παρατηρήσεων και δίνεται από την σχέση

$$\mathrm{Var}\ (y) = s(y)^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(y_i - \overline{y}\right)^2 \qquad (2)$$

Η τετραγωνική ρίζα της διακύμανσης είναι η τυπική απόκλιση της μεμονωμένης παρατήρησης (μέτρησης) και χαρακτηρίζει την διασπορά των παρατηρήσεων. Η καλύτερη εκτίμηση της μετρητικής αβεβαιότητας δίνεται από την τυπική απόκλιση του μέσου ως

$$u(\overline{y}) = s(\overline{y}) = \frac{s(y)}{\sqrt{n}} \qquad (3)$$

που χαρακτηρίζει την διασπορά των εκτιμήσεων $\bar{y}$, του μεγέθους Y. Στην περίπτωση που το πλήθος των επαναλαμβανόμενων ανεξάρτητων μετρήσεων δεν είναι αρκετά μεγάλο, π.χ. $n < 10$, τότε η αξιοπιστία της εκτίμησης της τυπικής απόκλισης του μέσου, $s(\bar{y})$, μπορεί να τεθεί σε αμφισβήτηση. Για την αντιμετώπιση αυτού του ενδεχομένου χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά και άλλες στατιστικές μέθοδοι, όπως αυτή των δραστικών βαθμών ελευθερίας, για αύξηση της αξιοπιστίας του προσδιορισμού της μετρητικής αβεβαιότητας. Στην περίπτωση που μία μετρητική διεργασία βρίσκεται υπό στατιστικό έλεγχο [13], η καλύτερη εκτίμηση της υπάρχουσας μεταβλητότητας μπορεί να θεωρηθεί η συγκεντρωτική τυπική απόκλιση (pooled standard deviation) s_p, που προκύπτει από τον συνδυασμό των επιμέρους τυπικών αποκλίσεων από m διαφορετικές περιστάσεις επαναλαμβανόμενης μέτρησης του συγκεκριμένου μεγέθους Y. Η περίπτωση αυτή είναι η συνήθης σε εργαστήρια όπου εκτελούνται συγκεκριμένες μετρήσεις με μεγάλη συχνότητα επανάληψης κάτω από σαφώς καθορισμένες συνθήκες ώστε η μετρητική διεργασία να μπορεί να θεωρηθεί χαρακτηρισμένη. Τότε, η διακύμανση από την οποία προκύπτει η συγκεντρωτική τυπική αβεβαιότητα δίνεται από την σχέση

$$s_p^2 = \frac{\sum_m v_i s_i^2}{\sum_m v_i} \qquad (4)$$

όπου v_i είναι ο αριθμός των μετρήσεων από τον οποίο προέκυψε η κάθε μία τυπική απόκλιση s_i. Η εκτίμηση της μετρητικής αβεβαιότητας δίνεται ως

$$u(\overline{y}) = \frac{s_p}{\sqrt{n}} \qquad (5)$$

3.2.2.2 ΤΡΟΠΟΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΥΠΟΥ Β

Η μέθοδος με την οποία γίνονται εκμεταλλεύσιμες οι διαθέσιμες πληροφορίες που αφορούν μία συγκεκριμένη μέτρηση στηρίζεται στη θεωρία πιθανοτήτων και στην αποτύπωση της γνώσης σε σχέση με αυτή από μία συνάρτηση κατανομής πιθανοτήτων (Παράρτημα 1). Η αντιμετώπιση αυτή είναι αντικείμενο της στατιστικής θεώρησης κατά Bayes [14]. Πρακτικά, οι κατανομές οι οποίες χρειάζονται για την περιγραφή του βαθμού γνώσης επιλέγονται, ανάλογα με την περίπτωση, ανάμεσα από τις ακόλουθες:

α) Τετραγωνική κατανομή (Σχήμα 1.α) με πλάτος $2\Delta a = a_+ - a_-$, με την υπόθεση ότι η τιμή του μεγέθους X βρίσκεται μεταξύ δύο ακραίων τιμών a_+ και a_-. Η αναμενόμενη τιμή και διακύμανση δίνονται αντίστοιχα ως:

$$E[X] = \frac{(a_+ + a_-)}{2} \quad \text{και} \quad Var[X] = \frac{\Delta a^2}{3}.$$

β) Τριγωνική κατανομή (Σχήμα 1.β) με ήμισυ πλάτος Δa, με την υπόθεση ότι $X = X_1 \pm X_2$ και X_1, X_2 ασυσχέτιστα μεγέθη που διέπονται από τετραγωνικές κατανομές με ίσα ημίσεια πλάτη Δa. Η αναμενόμενη τιμή και διακύμανση δίνονται αντίστοιχα ως: $E[X] = E[X_1] \pm E[X_2]$ και

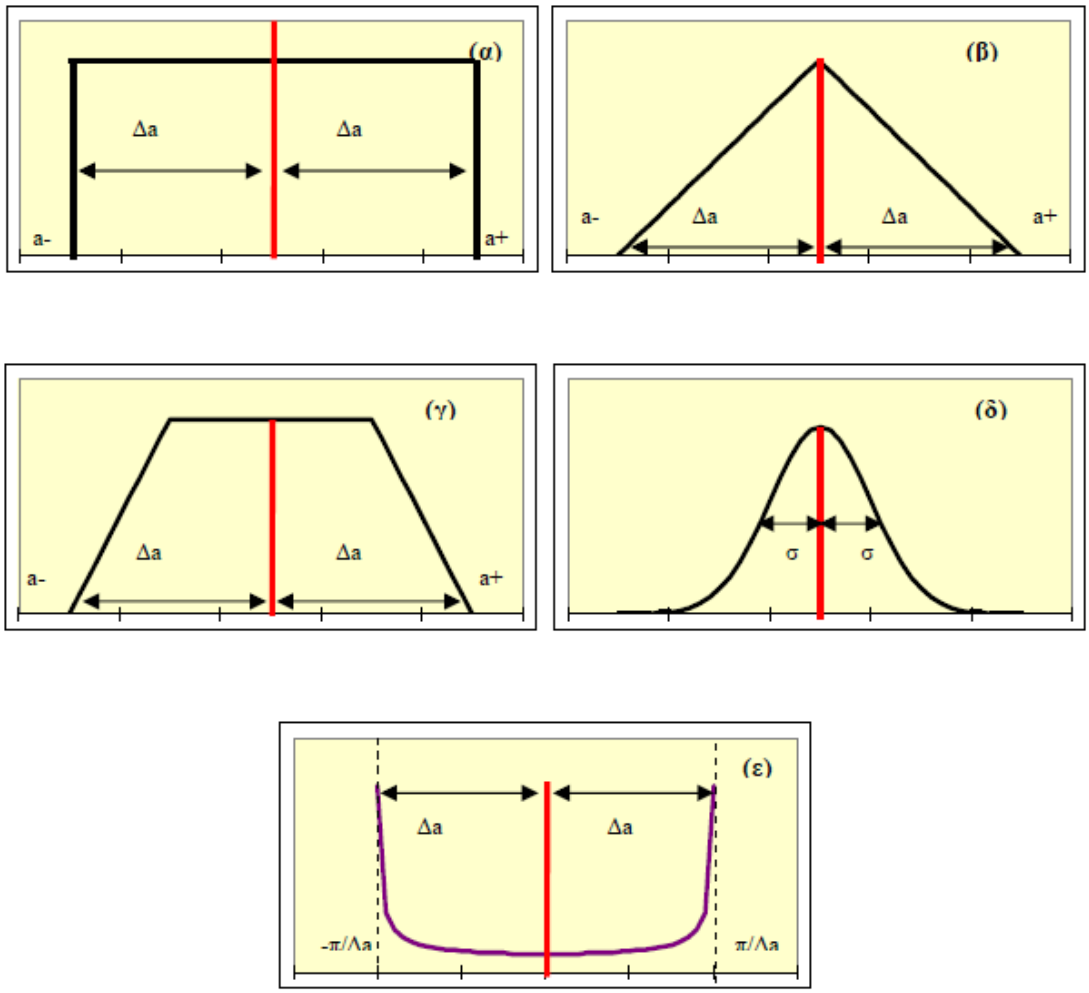
$$Var[X\} = Var[X_1] + Var[X_2] = \frac{\Delta a^2}{6}.$$

γ) Τραπεζοειδής κατανομή (Σχήμα 1.γ) με ήμισυ πλάτος $\Delta a = \Delta a_1 + \Delta a_2$, με την υπόθεση $X = X_1 \pm X_2$ και X_1, X_2 ασυσχέτιστα μεγέθη που διέπονται από τετραγωνικές κατανομές με διαφορετικά ημίσεια πλάτη Δa_1 και Δa_2. Η αναμενόμενη τιμή και διακύμανση δίνονται αντίστοιχα ως: $E[X] = E[X_1] \pm E[X_2]$ και

$$Var[X\} = Var[X_1] + Var[X_2] = \frac{\Delta a^2}{6}\left\{1 + \left(\frac{|\Delta a_1 - \Delta a_2|}{\Delta a_1 + \Delta a_2}\right)^2\right\}.$$

δ) Κανονική κατανομή (Σχήμα 1.δ), με την υπόθεση ότι η καλύτερη εκτίμηση μ και η τυπική απόκλιση σ που μπορούν να αποδοθούν στο μέγεθος X είναι γνωστές. Η αναμενόμενη τιμή και διακύμανση δίνονται αντίστοιχα ως: $E[X] = \mu$ και $Var[X] = \sigma^2$.

ε) U- κατανομή (Σχήμα 1.ε) με ήμισυ πλάτος Δa, με την υπόθεση X = Δa · F(φ), F(φ) περιοδική συνάρτηση και φ να διέπεται από την τετραγωνική κατανομή στο διάστημα (-π, +π). Η αναμενόμενη τιμή και διακύμανση δίνονται αντίστοιχα ως: E[X] = 0 και Var[X] = Δa^2/ 2.



Σχήμα 1. Συνήθης συναρτήσεις κατανομών (πυκνότητας) πιθανοτήτων

3.3 ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, ο προσδιορισμός ενός μεγέθους Y δεν επιτυγχάνεται με την άμεση μέτρησή του, αλλά έμμεσα από τον πειραματικό προσδιορισμό άλλων μεγεθών από τα οποία αυτό εξαρτάται. Επίσης, πολλές φορές υπάρχουν μεγέθη που επιδρούν σε ένα μετρητικό αποτέλεσμα χωρίς να είναι

προφανής ο τρόπος και η σημαντικότητα της επίδρασής τους ώστε να απαιτείται τόσο η ταυτοποίησή τους όσο και ο προσδιορισμός της σημαντικότητάς τους μέσω ανάλυσης αιτίου - αιτιατού (cause - effect analysis). Τότε η μετρητική διαδικασία καθώς και ο τρόπος υπολογισμού του μετρούμενου μεγέθους μπορεί να μοντελοποιηθεί από μια συνάρτηση πολλών μεταβλητών που περιγράφει τον τρόπο συσχέτισης του μετρούμενου μεγέθους με τα μεγέθη από τα οποία εξαρτάται. Οι μεταβλητές αυτές μπορεί, μεταξύ άλλων, να περιγράφουν την επίδραση παραγόντων όπως τα μετρολογικά χαρακτηριστικά ενός οργάνου μέτρησης και της σταθερότητάς τους στον χρόνο, τις περιβαλλοντικές συνθήκες και την δειγματοληψία.

Συνήθως η μαθηματική συνάρτηση που περιγράφει το μετρητικό μοντέλο είναι μία αναλυτική έκφραση, μπορεί όμως να αποτελείται από μία ομάδα εκφράσεων που περιλαμβάνουν διορθωτικούς παράγοντες για την περιγραφή συστηματικών επιδράσεων. Η γενική έκφραση μπορεί να γραφεί ως

$$Y = f(X_1, \ldots, X_\iota, \ldots, X_N) \qquad (6.1)$$

όπου οι μεταβλητές του μοντέλου $X_1, \ldots, X_N$ είναι τα μετρούμενα μεγέθη από τα οποία εξαρτάται το Y.

Σύμφωνα με την βασική παραδοχή της μεθοδολογίας του “GUM”, οι καλύτερες εκτιμήσεις των μεταβλητών του μοντέλου προκύπτουν από τις αναμενόμενες τιμές των αντίστοιχων κατανομών πιθανοτήτων, δηλ. $x_1 = E[X_1]$, $x_2 = E[X_2], \ldots, x_N = E[X_N]$, οι οποίες συνήθως αποκαλούνται οι μεταβλητές εισόδου του μοντέλου της μέτρησης. Η εξαγόμενη εκτίμηση y του μεγέθους Y υπολογίζεται από την μαθηματική συνάρτηση που περιγράφει την μετρητική διαδικασία όταν σε αυτή εισαχθούν ως μεταβλητές εισόδου τα $x_1, x_2, \ldots, x_N$ και γράφεται ως

$$y = f(x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_N) \qquad (6.2)$$

Αντίστοιχα, οι τυπικές αβεβαιότητες που αποδίδονται στις μεταβλητές εισόδου προκύπτουν από τις διακυμάνσεις των κατανομών πιθανοτήτων, δηλ. $u(x_1) = Var[X_1]$, $u(x_2) = Var[X_2]$, …, $u(x_N) = Var[X_N]$.

Με χρήση του νόμου διάδοσης των αβεβαιοτήτων (Παράρτημα 2) η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα της εξαγόμενης εκτίμησης y του μεγέθους Y δίνεται από την σχέση

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2 u^2(x_i) + 2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N} \frac{\partial f}{\partial X_i}\frac{\partial f}{\partial X_j} u(x_i, x_j) \qquad (6.3)$$

όπου οι όροι ανώτερης τάξης παραλείπονται και οι μερικές παράγωγοι είναι

υπολογισμένες για τις τιμές $X_i = x_i$, για $i = 1 \ldots N$ και αποκαλούνται συντελεστές ευαισθησίας, $u(x_i,x_j)$ είναι η συν-διακύμανση των μεταβλητών X_i και X_j. Αν δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών αυτών τότε οι συν-διακυμάνσεις είναι μηδενικές και ο νόμος διάδοσης των αβεβαιοτήτων γράφεται ως

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{\partial f}{\partial X_i}\right)^2 \Big|_{X_i = x_i} u^2(x_i) \qquad (6.4)$$

Μία απλή εφαρμογή των παραπάνω στην περίπτωση που το μαθηματικό μοντέλο της μέτρησης είναι γραμμικό, δηλ., $f(x_1, x_2, \ldots, x_N) = \sum_i \rho_i x_i$, δίνει αντίστοιχα για τις δύο περιπτώσεις ασυσχέτιστων και συσχετισμένων μεταβλητών τις γνωστές εκφράσεις συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας:

- **Ασυσχέτιστες μεταβλητές**

$$u^2(y) = \sum_i [\rho_i u(x_i)]^2 = [\rho_1 u(x_1)]^2 + \ldots + [\rho_N u(x_N)]^2 \quad \text{και αν} \quad \rho_1 = \ldots\ldots \rho_N = \pm 1$$

$$u^2(y) = (\pm 1)^2 [u^2(x_1) + \ldots\ldots + u^2(x_N)] \Rightarrow u\ (y) = [u^2(x_1) + \ldots\ldots + u^2(x_N)]^{1/2}$$

- **Συσχετισμένες μεταβλητές**

$$u^2(y) = \sum_i [\rho_i u(x_i)]^2 + 2\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} \rho_i \rho_j u(x_i) u(x_j) =$$

$$= [\rho_1 u(x_1)]^2 + \ldots\ldots + [\rho_N u(x_N)]^2 + 2\rho_1 u\ (x_1)[\rho_2 u(x_2) + \ldots + \rho_N u(x_N)] +$$

$$+ 2\rho_2 u\ (x_2)[\rho_3 u(x_3) + \ldots + \rho_N u(x_N)] + \ldots + 2\rho_{N-1} u(x_{N-1}) \rho_N u(x_N) =$$

$$= [\rho_1 u(x_1) + \ldots + \rho_N u(x_N)]^2 \Rightarrow u(y) = u(x_1) + \ldots + u(x_N)$$

με $\rho_1 = \ldots \rho_N = \pm 1$

Τελειώνοντας, παρόλο που το "GUM" είναι αρκετά γενικό και επιχειρεί να αντιμετωπίσει την εκτίμηση της μετρητικής αβεβαιότητας για το σύνολο των μετρητικών διεργασιών, στηρίζεται σε ορισμένες παραδοχές οι οποίες θέτουν και τα όρια ισχύος του. Οι παραδοχές αυτές συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι συστηματικές διορθώσεις στο μετρητικό αποτέλεσμα.
- Αφορά γραμμικά ή γραμμικές προσεγγίσεις μετρητικών μοντέλων.
- Τα μετρητικά μοντέλα περιέχουν σημαντικό αριθμό μεταβλητών εισόδου

- Οι κατανομές πιθανοτήτων που χαρακτηρίζουν τις μεταβλητές εισόδου είναι συμμετρικές.

3.3.1 ΙΣΟΖΥΓΙΟ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΩΝ

Η οδηγία της European Accreditation EA-4/02 [15] προτείνει έναν εύχρηστο τρόπο παρουσίασης της διαδικασίας υπολογισμού της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας u(y) της εξαγόμενης εκτίμησης y του μεγέθους Y. Η μεθοδολογία συνίσταται στην κατάρτιση ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων (uncertainty budget) με την μορφή πίνακα για μία μετρητική διαδικασία. Βασικός σκοπός του ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι η εξαγωγή συμπερασμάτων από αυτό για την μέγιστη ευαισθησία της μετρητικής μεθόδου ως προς κάποιες μεταβλητές εισόδου και κατά συνέπεια η βελτίωση της αξιοπιστίας της. Ένα παράδειγμα ισοζυγίου αβεβαιοτήτων σύμφωνα με την παραπάνω οδηγία παρουσιάζεται στον πίνακα 1. Η ύπαρξη ενός ισοζυγίου αβεβαιοτήτων είναι απαραίτητη για εργαστήρια διακριβώσεων και δοκιμών τα οποία επιδιώκουν διαπίστευση βάσει του προτύπου EN ISO/IEC 17025 με σκοπό την τεκμηρίωση της βέλτιστης μετρητικής τους ικανότητας για κάποιο συγκεκριμένο πεδίο εφαρμογής. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι η μορφή αυτή εξυπηρετεί ιδιαίτερα στην περίπτωση που οι υπολογισμοί θα γίνουν από κάποιο υπολογιστικό φύλλο (spreadsheet), όπως για παράδειγμα του EXCEL.

Οι στήλες του πίνακα αυτού περιέχουν τα παρακάτω δεδομένα:

1. ***Μέγεθος***: οι μεταβλητές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στο μετρητικό μοντέλο.
2. ***Εκτίμηση***: οι αναμενόμενες τιμές των παραμέτρων του μοντέλου όπως προέκυψαν από την μετρητική διεργασία
3. ***Αβεβαιότητα***: οι αντίστοιχες αβεβαιότητες των εκτιμήσεων, οι οποίες μπορεί να είναι είτε Τύπου Α είτε Τύπου Β.
4. ***Κατανομή***: οι αντίστοιχες κατανομές πιθανοτήτων που περιγράφουν καλύτερα την αντίστοιχη παράμετρο του μοντέλου.
5. ***Τυπική Αβεβαιότητα***: οι αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες που έχουν υπολογιστεί από τις δύο προηγούμενες στήλες του πίνακα.
6. ***Συντελεστής Ευαισθησίας***: οι παράγωγοι της μαθηματικής συνάρτησης του μετρητικού μοντέλου ως προς τις μεταβλητές του, υπολογισμένες για τις τιμές

των εκτιμήσεων των μεταβλητών αυτών.

7. ***Συνεισφορά***: το γινόμενο των συντελεστών ευαισθησίας με τις αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες.

Στην τελευταία γραμμή του πίνακα εμφανίζονται οι εκτιμώμενες τιμές του μεγέθους Y και της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας.

Πίνακας 1. Παράδειγμα κατάρτισης ισοζυγίου αβεβαιότητας

Μέγεθος X_i	*Εκτίμηση* x_i	*Αβεβαιότητα* u_i	*Κατ/νομή*	*Τυπική Αβεβαιότητα* $u(x_i)$	*Συντ. Ευαισθησίας*	*Συνεισφορά* $u_i(y)$
X_1	x_1	s_1	*Κανονική*	$s_1/\sqrt{n}$	c_1	$c_1 \cdot u(x_1)$
X_2	x_2	a_2	*Τετραγωνική*	$a_2/\sqrt{3}$	c_2	$c_2 \cdot u(x_2)$
•	•	•	•	•	•	•
•	•	•	•	•	•	•
X_N	x_N	a_3	*Τριγωνική*	$a_N/\sqrt{6}$	c_N	$c_N \cdot u(x_N)$
Y	y					$u(y)$

3.4 ΔΙΕΥΡΥΜΕΝΗ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑ

Σε πολλές περιπτώσεις εμφανίζεται η ανάγκη της σύγκρισης του αποτελέσματος μιας μέτρησης με οριακές τιμές που καθορίζονται είτε από προδιαγραφές είτε από κανονιστικές απαιτήσεις και εν συνεχεία της απόφασης συμμόρφωσης ή μη με αυτές. Στην περίπτωση αυτή η εκτίμηση της αξιοπιστίας του μετρητικού αποτελέσματος εξαρτάται από το κατά πόσο αυτό βρίσκεται εντός των ορίων που έχουν τεθεί. Παρόλο που η φιλοσοφία του ISO "GUM" στηρίζεται στην χρήση της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας ως μία γενική παράμετρο χαρακτηρισμού της ποιότητας της μέτρησης, στην περίπτωση της τεκμηρίωσης της συμμόρφωσης η παράμετρος αυτή δεν είναι η πιο κατάλληλη δεδομένου ότι επιπλέον είναι απαραίτητος ο καθορισμός ενός εύρους στο οποίο θα εμπεριέχεται ένα μεγάλο ποσοστό (π.χ. 95%) των εξαγόμενων τιμών y, συμβατών με τις συνθήκες μέτρησης του μετρούμενου μεγέθους Y. Το εύρος αυτό είναι απαραίτητο ιδιαίτερα στην

περίπτωση λήψης αποφάσεων που αφορούν την ασφάλεια, την υγεία και τις εμπορικές συναλλαγές.

Για τους παραπάνω λόγους στην μεθοδολογία του ISO "GUM" καθιερώθηκε η χρήση της αποκαλούμενης διευρυμένης αβεβαιότητας, U, η οποία δίνεται από το γινόμενο της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας u(y) με ένα συντελεστή κάλυψης k, $U=k\cdot u(y)$, έτσι ώστε να ορίζεται ένα διάστημα πιθανοτήτων [y-U, y+U] εκατέρωθεν της εξαγόμενης εκτίμησης y στο οποίο εμπεριέχεται το απαιτούμενο μεγάλο ποσοστό τιμών του μετρούμενου μεγέθους. Το διάστημα αυτό αντιστοιχεί σε μία πιθανότητα κάλυψης ή επίπεδο εμπιστοσύνης p. Για κάποιο επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης p, ο συντελεστής κάλυψης k προκύπτει από την κατανομή t-student για συγκεκριμένο αριθμό βαθμών ελευθερίας ν, δηλ. $k=t_p(\nu)$.

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας σε έναν απλό προσδιορισμό της τιμής ενός μετρούμενου μεγέθους σχετίζεται με τον αριθμό των μετρήσεων που έγιναν για τον προσδιορισμό αυτό. Στην περίπτωση μιας πολύπλοκης μέτρησης που κατ' επέκταση αντιπροσωπεύεται από ένα εξίσου πολύπλοκο μετρητικό μοντέλο, η συνεισφορά της κάθε μεταβλητής εισόδου του μοντέλου στον προσδιορισμό του συνολικού αριθμού βαθμών ελευθερίας γίνεται μέσω της σχέσης Welch - Satterhwaite ως ακολούθως:

$$\nu_{eff} = \frac{u^4(y)}{\sum_i \frac{c_i^4 u_i^4(y)}{\nu_i}} \quad \text{όπου} \quad c_i = \left.\frac{\partial f}{\partial X_i}\right|_{X_i=x_i}$$

και ν_{eff} είναι οι αποκαλούμενοι δραστικοί βαθμοί ελευθερίας (effective degrees of freedom). ν_i είναι οι βαθμοί ελευθερίας της συνιστώσας $u_i(y)$ της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας u(y). Σημειώνεται ότι η παραπάνω αντιμετώπιση των βαθμών ελευθερίας μιας πολύπλοκης μέτρησης είναι απόρροια της ικανοποίησης των συνθηκών κάτω από τις οποίες ισχύει το Θεώρημα του Κεντρικού Ορίου [16]. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι σε περίπτωση που η κατανομή που διέπει το αποτέλεσμα της μέτρησης προσεγγίζει την κανονική κατανομή, δηλ. ικανοποιείται το Θεώρημα του Κεντρικού Ορίου, και το επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης είναι περίπου 95%, τότε ο συντελεστής κάλυψης ισούται με 2, δηλ. k = 2.

3.5 ΈΚΦΡΑΣΗ ΤΟΥ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΜΕΤΡΗΣΗΣ

Η ορθή έκφραση του αποτελέσματος της μέτρησης είναι εξίσου σημαντική με την εκτίμηση του αποτελέσματος και της μετρητικής αβεβαιότητας που το συνοδεύει. Έτσι, το αποτέλεσμα της μέτρησης του μεγέθους Y εκφράζεται ως

Y =ȳ ± U σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95% περίπου

που σημαίνει ότι η πραγματική τιμή του μετρούμενου μεγέθους έχει περίπου 95% πιθανότητα να βρίσκεται εντός του διαστήματος y-U και y+U.

Σε πολλές περιπτώσεις υπάρχει αμφιβολία για την ορθή αριθμητική έκφραση του αποτελέσματος που αφορά στον αριθμό των ψηφίων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν σε αυτή. Η έννοια των σημαντικών ψηφίων [17] παίζει κεντρικό ρόλο στην αντιμετώπιση του προβλήματος έκφρασης ενός αριθμητικού αποτελέσματος. Γενικά, ένα αριθμητικό ψηφίο στο αποτέλεσμα μιας πειραματικής μέτρησης θεωρείται σημαντικό όταν υπάρχει ένας αρκετά μεγάλος βαθμός εμπιστοσύνης σε αυτό. Σε αποτελέσματα που δεν είναι ακέραιοι, το αριστερότερο μη-μηδενικό ψηφίο θεωρείται το πλέον σημαντικό ενώ το τελευταίο ψηφίο το ελάχιστα σημαντικό. Είναι προφανές ότι ο βαθμός εμπιστοσύνης πηγάζει από την πειραματική διαδικασία που έχει ακολουθηθεί και ειδικότερα από το μέγεθος της μετρητικής αβεβαιότητας που συνοδεύει την μέτρηση.

Δεδομένου ότι η αβεβαιότητα συνήθως είναι ένα μικρό ποσοστό του αποτελέσματος, μπορεί να στρογγυλοποιηθεί βάσει του κανόνα:

Η αναφερόμενη τιμή της αβεβαιότητας μπορεί να εμπεριέχει ένα ή σε περιπτώσεις μετρήσεων μεγάλης ακρίβειας το πολύ δύο σημαντικά ψηφία.

Στον παραπάνω κανόνα υπάρχει μία σημαντική εξαίρεση όταν το πλέον σημαντικό ψηφίο είναι μονάδα. Τότε είναι σχεδόν υποχρεωτικό να χρησιμοποιηθεί και δεύτερο σημαντικό ψηφίο.

Η στρογγυλοποίηση του αποτελέσματος της μέτρησης γίνεται βάσει του κανόνα:

Το τελευταίο σημαντικό ψηφίο συνήθως είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, δηλ. εμφανίζεται στην ίδια δεκαδική θέση, με την αβεβαιότητα.

Σε ενδιάμεσα αποτελέσματα αποσκοπώντας στην μείωση των αποκλίσεων που προέρχονται από τις στρογγυλοποιήσεις και όταν αυτά πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενός τελικού αποτελέσματος ακολουθείται ο κανόνας:

Σε περιπτώσεις ενδιάμεσων αποτελεσμάτων συνήθως κρατείται τουλάχιστον ένα επιπλέον σημαντικό ψηφίο από τον αριθμό ψηφίων που δικαιολογεί το τελικό αποτέλεσμα.

Ως μηδενικός κανόνας μπορεί να θεωρηθεί ότι το εκφραζόμενο τελικό αποτέλεσμα δεν είναι λογικό να περιέχει περισσότερα σημαντικά ψηφία από αυτά που δικαιολογούνται από την διακριτική ικανότητα του οργάνου μέτρησης.

Τέλος, στην περίπτωση τελικού αποτελέσματος που προκύπτει από αριθμητικές πράξεις μεταξύ αριθμών που αντιστοιχούν σε αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων, ο ενδεδειγμένος αριθμός ψηφίων είναι λογικό να εμπεριέχει το πολύ ένα αμφίβολο ψηφίο.

Ανάλογα με την αριθμητική πράξη ακολουθούνται οι εξής κανόνες:

- αν δύο αριθμοί πρόκειται να αθροιστούν τότε το αποτέλεσμα θα έχει τόσα δεκαδικά ψηφία όσα τα ελάχιστα δεκαδικά ψηφία από τους δύο αριθμούς.
- αντίστοιχα στον πολλαπλασιασμό δύο αριθμών το αποτέλεσμα θα έχει τόσα σημαντικά ψηφία όσα τα ελάχιστα από τους δύο αριθμούς.

4. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΕΘΟΔΟΥ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

ΤΑΧΕΙΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΟΣ ΤΗΣ ΒΕΝΖΙΝΗΣ

4.1 ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός της μεθόδου είναι ο ποσοτικός προσδιορισμός του υπολείμματος που απομένει μετά από εξάτμιση και πυρόλυση ενός καυσίμου, το οποίο αν υπερβαίνει το 2 % V/V (το ποσοστό αυτό αν εκφραστεί σε % w/w θα είναι μεγαλύτερο του 2), αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσής του με βαρύτερα κλάσματα πετρελαίου.

4.2 ΜΕΘΟΔΟΣ

Προζυγισμένη ποσότητα καυσίμου εισάγεται σε κατάλληλο γυάλινο φιαλίδιο και τοποθετείται σε φούρνο. Το καύσιμο θερμαίνεται γρήγορα με αποτέλεσμα όλα τα πτητικά συστατικά του, εξατμιζόμενα, να απομακρύνονται από το φιαλίδιο με ή χωρίς διάσπαση ενώ τα βαρύτερα να παραμένουν σε αυτό, ως υπόλειμμα, υφιστάμενα διασπαστικές αντιδράσεις ή και οξειδώσεις λόγω της πιθανής παρουσίας αέρα στο φιαλίδιο. Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα το φιαλίδιο απομακρύνεται από το φούρνο και αφού ψυχθεί ζυγίζεται. Τέλος υπολογίζεται το υπόλειμμα ως ποσοστό της αρχικής μάζας του δείγματος.

4.3 ΣΥΣΚΕΥΕΣ

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται κατά την πειραματική διαδικασία είναι τα εξής:

- Σύριγγες των 5 ή 10 ml
- Διακριβωμένος ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας τύπου METTLER-TOLEDO μέγιστου μετρούμενου βάρους 220 g.
- Γυάλινα φιαλίδια χωρητικότητας 8 ml περίπου, με τριχοειδές άνοιγμα, συμμορφούμενα με τη μέθοδο ASTM D 524.
- Φούρνος της εταιρείας Stanhope-Seta ειδικός για ανάλυση υπολείμματος, με τέσσερις υποδοχές για τα φιαλίδια.
- Φούρνος Thermawatt για τον καθαρισμό των χρησιμοποιημένων φιαλιδίων.

4.4 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

Αρχικά παρασκευάζονται τα τέσσερα υπό εξέταση μίγματα. Αμόλυβδη βενζίνη (οι προδιαγραφές της οποίας παρουσιάζονται στο Παράρτημα 4) επιμολύνεται με ντήζελ κίνησης σε συγκεντρώσεις 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80% w/w. Έχοντας σαν στόχο την ελαχιστοποίηση των απωλειών εξάτμισης κατά τη ζύγιση, τα δείγματά μας ψύχονται σε θερμοκρασία από -15 έως -18°C. Στη συνέχεια αντλούνται με τη σύριγγα περίπου 4 ml από το κάθε δείγμα και εισάγονται σε προζυγισμένο φιαλίδιο, το οποίο διαθέτει τριχοειδές άνοιγμα μικρής διαμέτρου ώστε να μην επιτρέπει την υπερχείλιση του καυσίμου και κατά συνέπεια την απώλειά του. Η στάθμη του καυσίμου μέσα στο φιαλίδιο είναι χαμηλή και για το λόγο αυτό απώλειες λόγω όγκου καυσίμου δεν υφίστανται, ενώ ελαχιστοποιούνται και οι απώλειες λόγω πτητικότητας. Το φιαλίδιο ζυγίζεται εκ νέου ώστε να υπολογιστεί η μάζα του καυσίμου και στη συνέχεια τοποθετείται κάθετα σε μια από τις τέσσερις υποδοχές του φούρνου, όπου και παραμένει για 20 λεπτά, σε θερμοκρασία 220° C, η οποία είναι κοντά στην τελική θερμοκρασία βρασμού της βενζίνης, που θέτει ως όριο το πρότυπο EN 228. Μετά το πέρας των 20 λεπτών το φιαλίδιο απομακρύνεται και αφού ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου για λίγη ώρα ζυγίζεται και πάλι. Με αυτό τον τρόπο υπολογίζεται η μάζα του υπολείμματος του καυσίμου και ανάγεται σε % w/w περιεκτικότητα, η τιμή της οποίας δεν πρέπει να υπερβαίνει το 2 % V/V. Αν το ποσοστό υπολείμματος υπερβαίνει την παραπάνω επιτρεπόμενη τιμή, αυτό αποτελεί ένδειξη επιμόλυνσης του καυσίμου, καθώς εκτός από το υπόλειμμα της βενζίνης έχει απομείνει και μέρος από κάποιο βαρύτερο συστατικό. [18]

Για κάθε ένα από τα μίγματα με συγκεντρώσεις 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80% w/w ντήζελ πραγματοποιήθηκαν δεκαέξι μετρήσεις υπολείμματος (Παράρτημα 5).

Εικ: Φούρνος υπολείμματος

Εικ.: Αρχική ποσότητα βενζίνης και υπόλειμμα

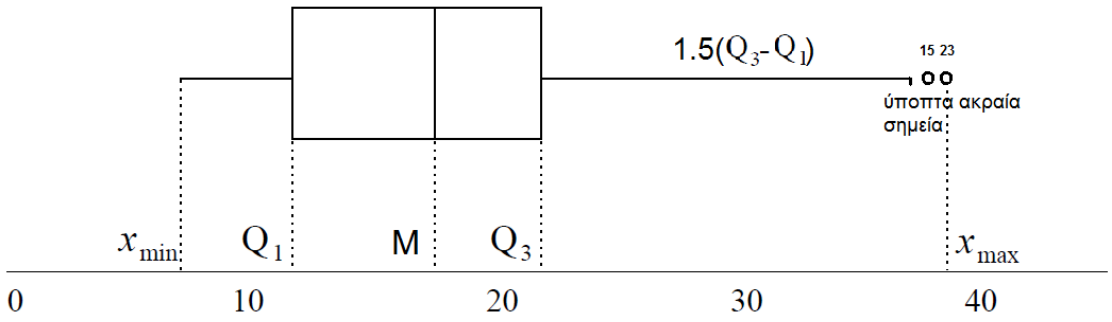
5. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

5.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΛΑΙΣΙΟΥ - ΑΠΟΛΗΞΕΩΝ (BOX PLOT)

Ένας από τους σημαντικότερους τρόπους για να ελέγξουμε γραφικά αν η κατανομή του πλήθους των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν είναι κανονική, είναι τα διαγράμματα box plot ή διαγράμματα πλαισίου – απολήξεων. Το διάγραμμα Boxplot είναι ένας απλός τρόπος γραφικής αναπαράστασης μιας μεταβλητής, ως προς πέντε βασικές παραμέτρους που συνοψίζουν την κατανομή της:

- την ελάχιστη τιμή (Xmin)
- το 1ο τεταρτημόριο (Q25 ή Q1)
- τη διάμεσο (Q50 ή Q2)
- το τρίτο τεταρτημόριο (Q75 ή Q3)
- και τη μέγιστη τιμή (Xmax).

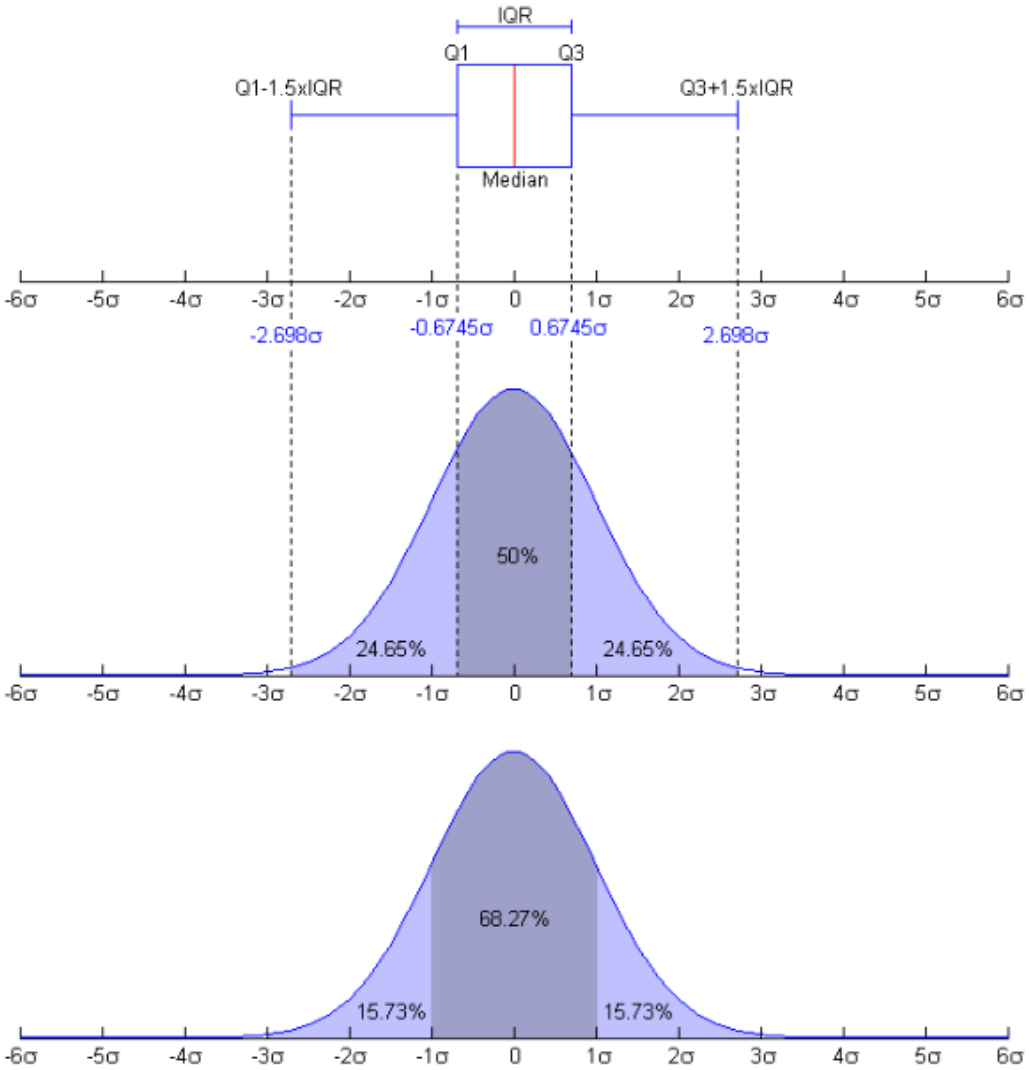
Με το boxplot, μπορούμε επιπλέον να εντοπίσουμε τυχόν ακραίες τιμές (outliers) μιας μεταβλητής.



- Κάθε πλαίσιο-κουτί απεικονίζει το Q1, τη διάμεσο (M) και το Q3.
- Οι απολήξεις (μουστάκια) υποδεικνύουν τα όρια των τιμών min και max όταν το μήκος τους είναι μικρότερο από (1.5*(Q3–Q1))
- Τιμές που βρίσκονται πάνω από (1.5*(Q3–Q1)) ονομάζονται **ύποπτα ακραίες (outlier).**
- Τιμές που βρίσκονται πάνω από (3*(Q3–Q1)) ονομάζονται **ακραίες (extreme).**
- Κατανομές με συμμετρικά θηκογράμματα πλησιάζουν την κανονική.

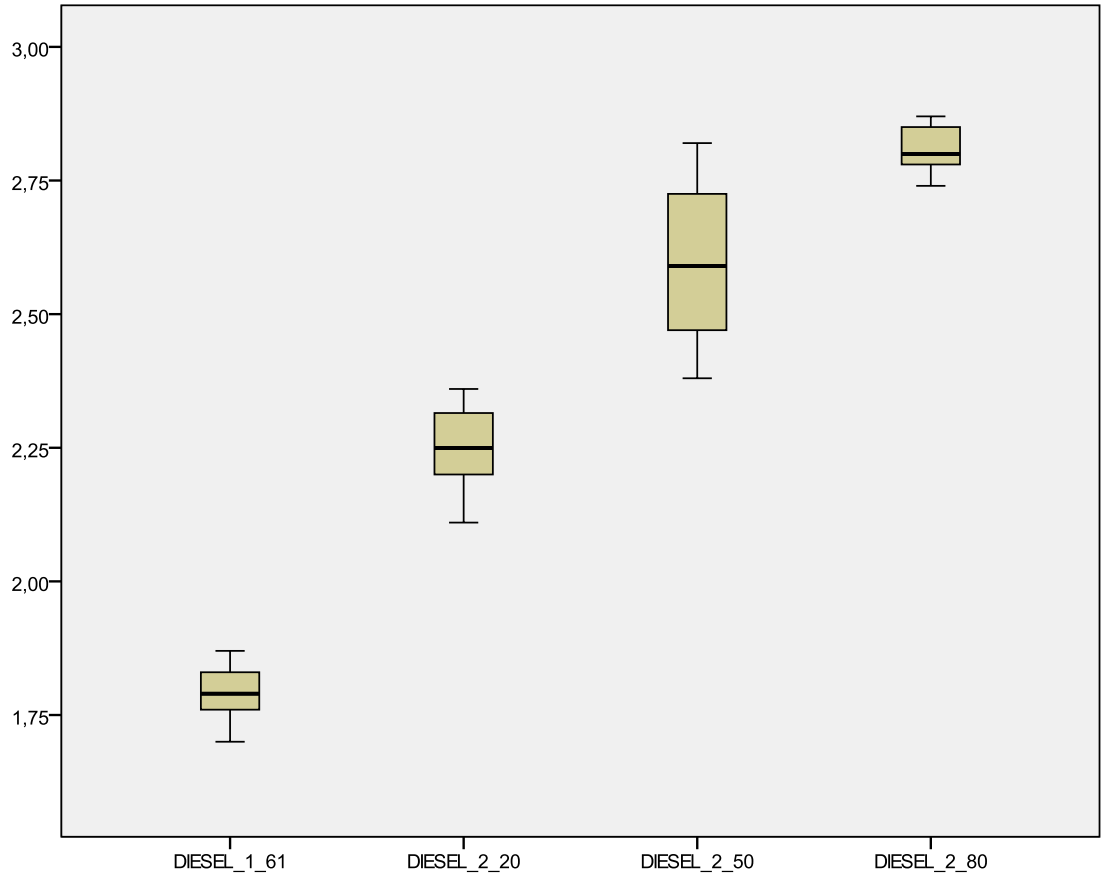
Το boxplot μας επιτρέπει να κρίνουμε αν η κατανομή μιας συνεχούς μεταβλητής είναι κανονική. Για να κάνουμε αυτήν την παραδοχή θα πρέπει:

- η διάμεσος να μην αποκλίνει σημαντικά προς το πρώτο ή το τρίτο τεταρτημόριο, δηλαδή η γραμμή που αντιστοιχεί στη διάμεσο να μην πλησιάζει σε κάποιο από τα δύο άκρα του κουτιού (γιατί αλλιώς αυτό θα σήμαινε πως η κατανομή δεν πλησιάζει την κανονική).
- το εύρος των τιμών στα δύο ακραία τεταρτημόρια να μη διαφέρει σημαντικά, δηλαδή τα μήκη των δύο απολήξεων να είναι συγκρίσιμα (για τη διατήρηση της συμμετρίας).
- να μην υπάρχουν ακραίες τιμές, δηλαδή να μην υπάρχουν σημεία μακριά από τις δύο απολήξεις.

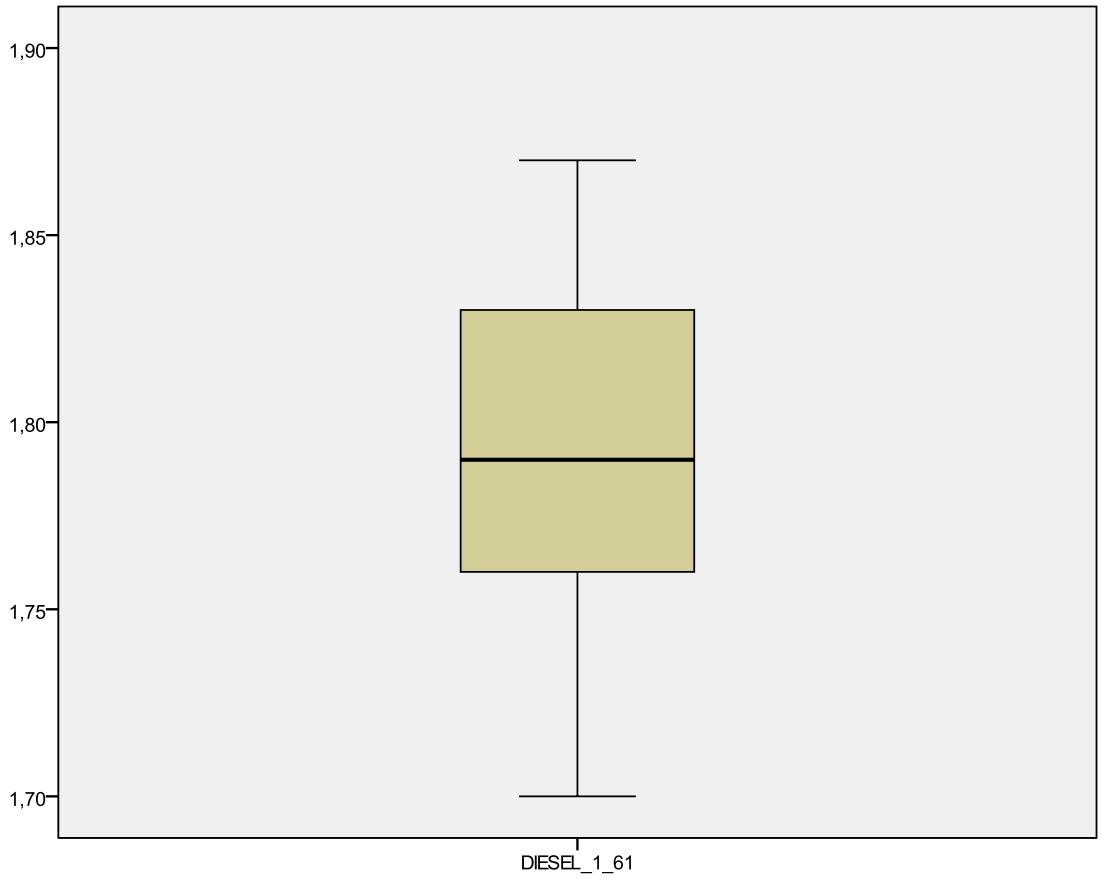


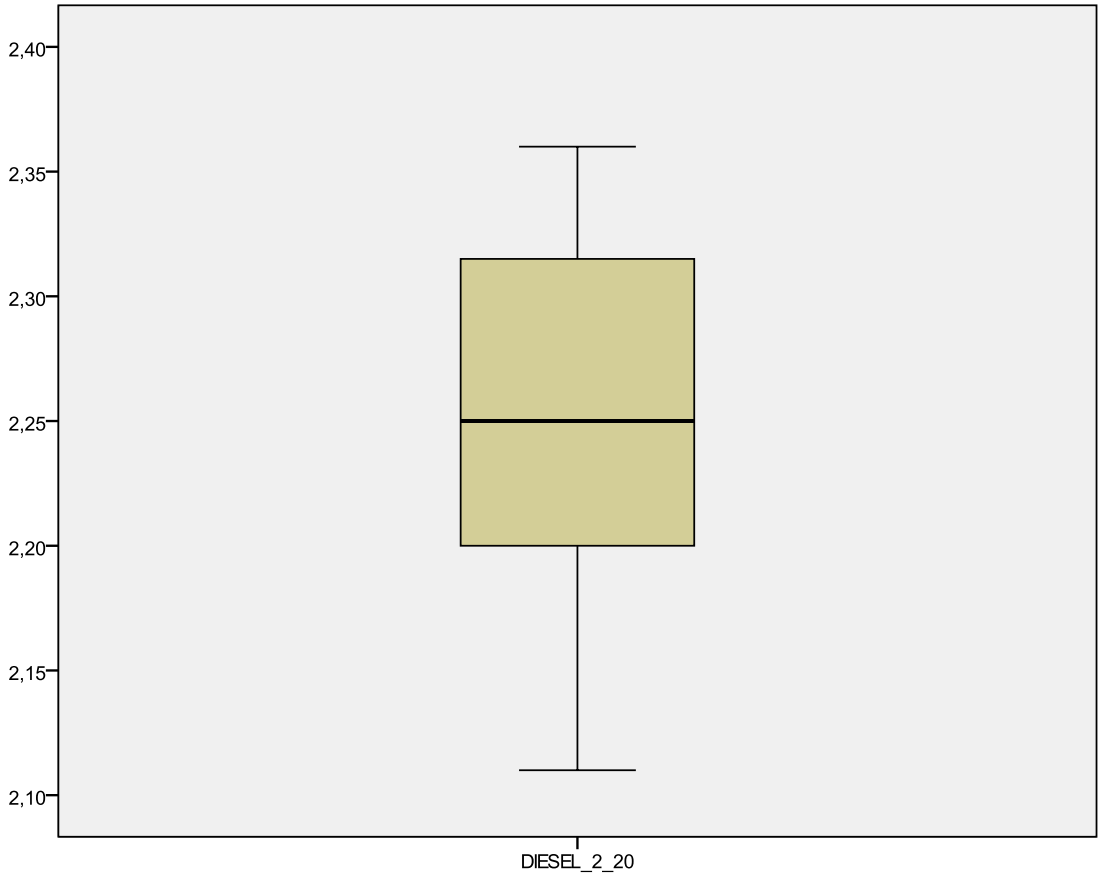
Για τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν τα διαγράμματα box plot που προκύπτουν είναι τα ακόλουθα:

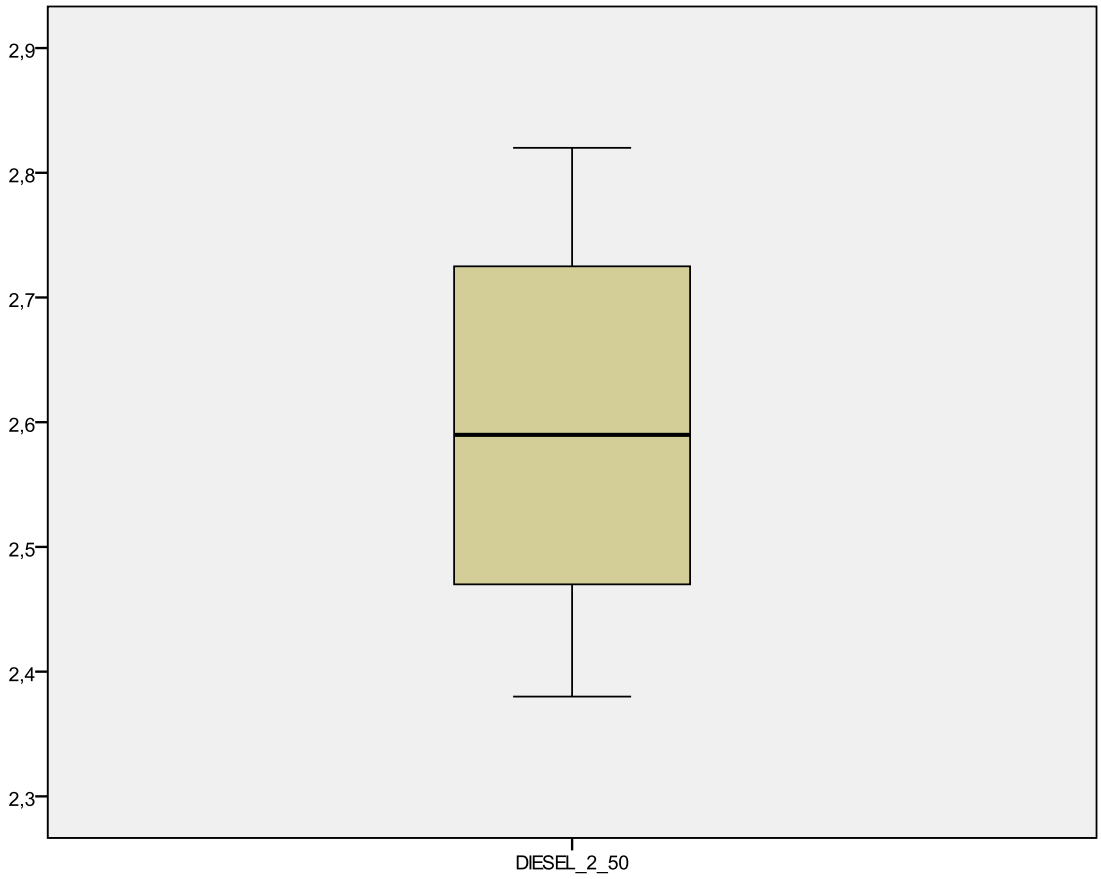
Συγκεντρωτικά



και ξεχωριστά για το κάθε δείγμα:


1,90
1,85
1,80
1,75
1,70
DIESEL_1_61


2,40
2,35
2,30
2,25
2,20
2,15
2,10
DIESEL_2_20

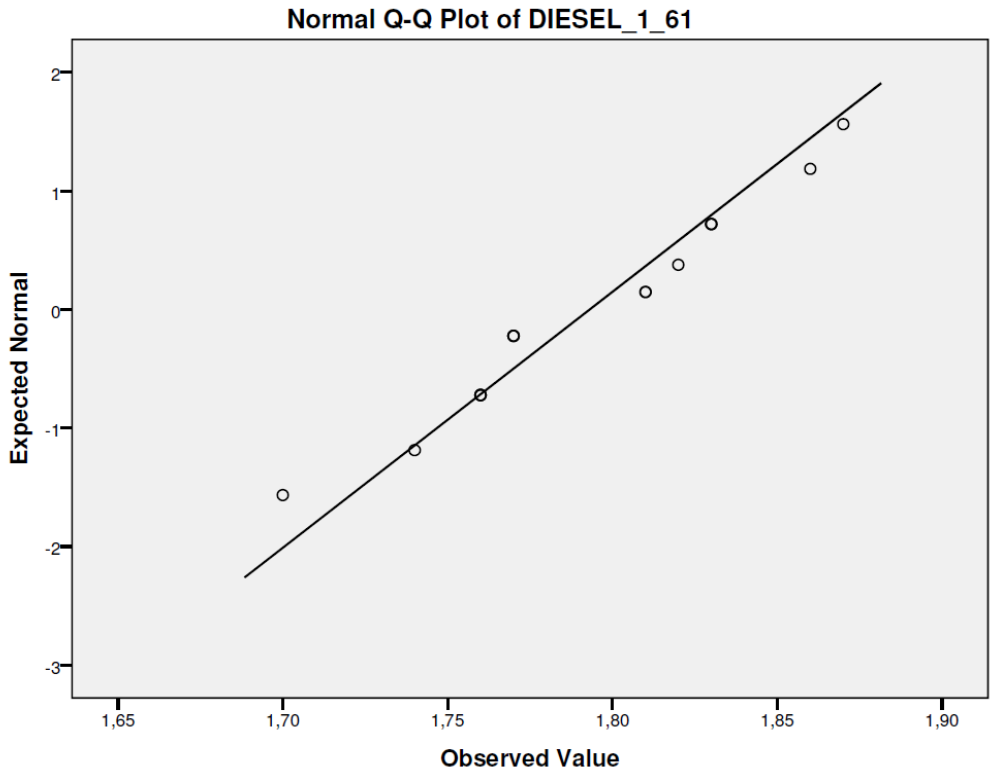

2,9
2,8
2,7
2,6
2,5
2,4
2,3
DIESEL_2_50

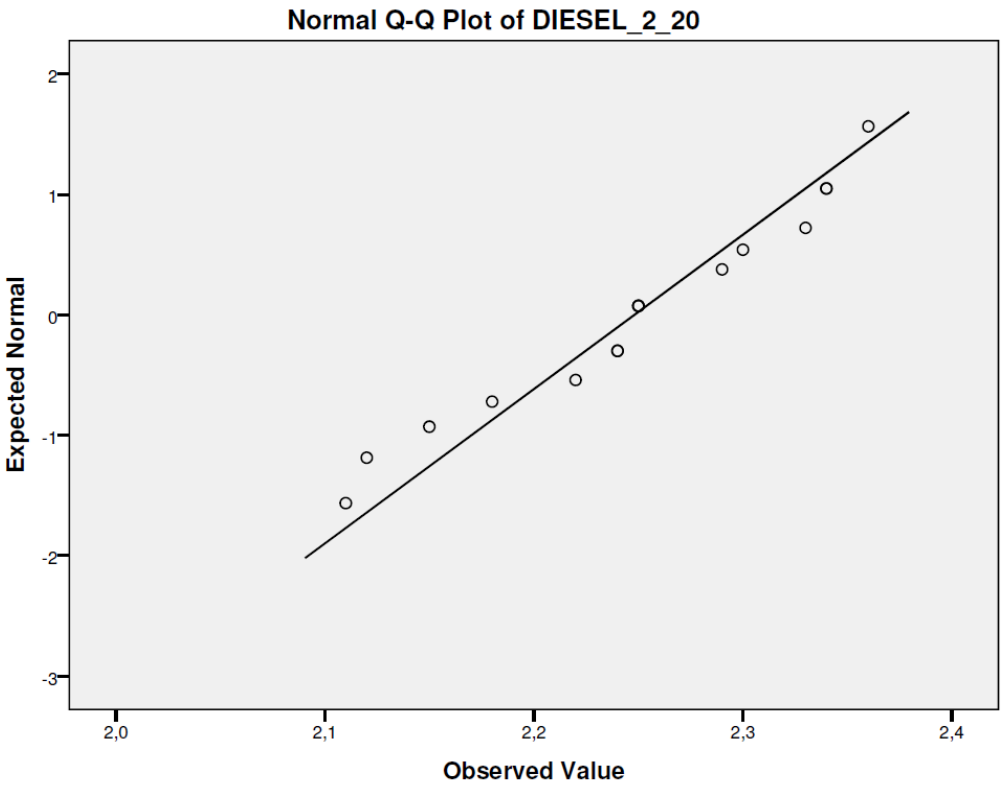
2,875
2,850
2,825
2,800
2,775
2,750
DIESEL_2_80

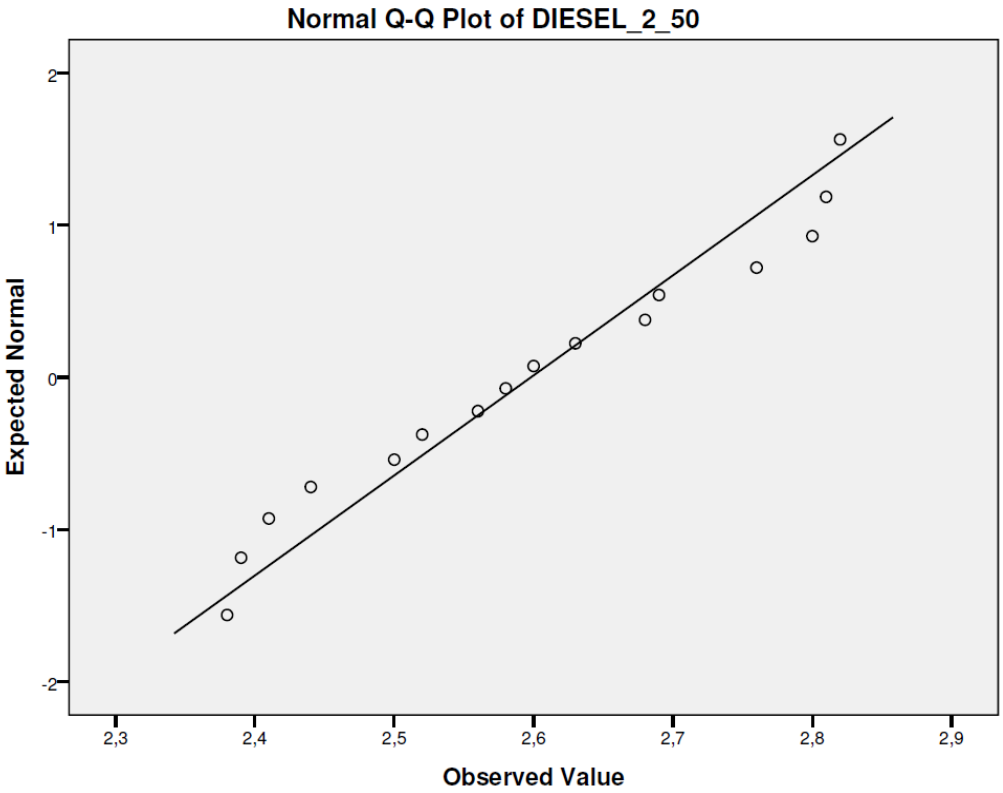
Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα, παρατηρούμε ότι τηρούνται οι προϋποθέσεις ώστε να θεωρήσουμε την κατανομή κανονική.

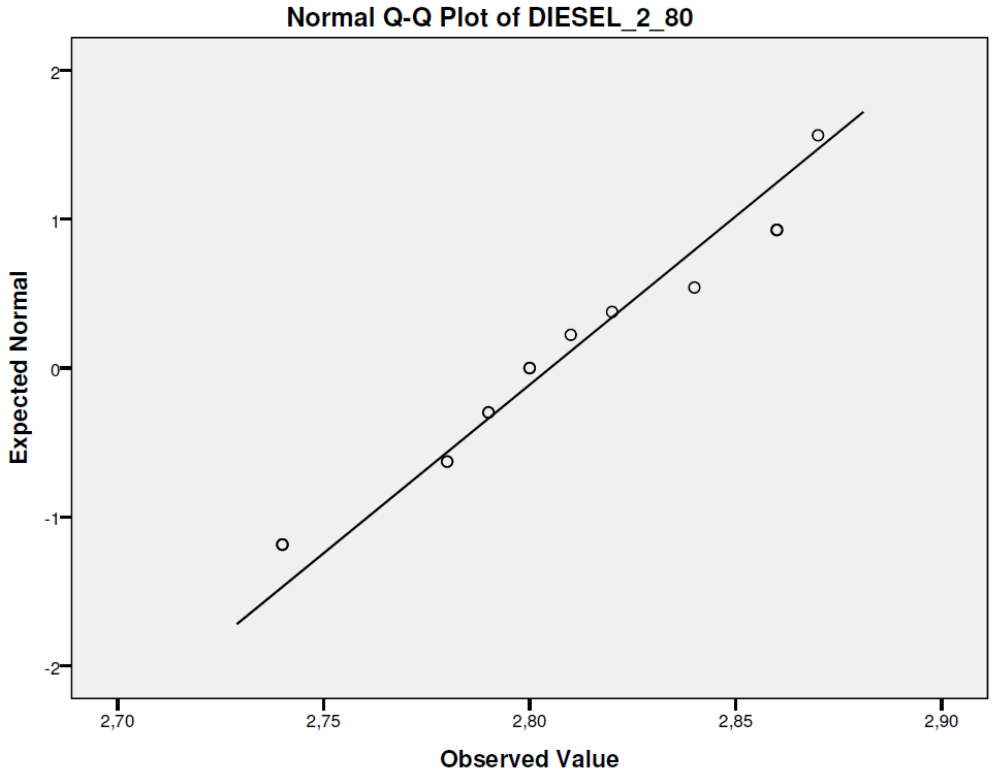
5.1.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ NORMAL Q-Q PLOT

Ένας άλλος γραφικός τρόπος που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της κανονικότητας της κατανομής ενός δείγματος είναι το διάγραμμα normal q-q plot. Πρόκειται για ένα διάγραμμα όπου η παρατηρηθείσα αθροιστική σχετική συχνότητα σχεδιάζεται απέναντι στην αναμενόμενη αθροιστική σχετική συχνότητα, δηλαδή αυτή που θα προέκυπτε αν η κατανομή ήταν κανονική. Όσο πιο κοντά στην ευθεία είναι τα σημεία του σχήματος τόσο πιο πολλές είναι οι ενδείξεις ότι τα δεδομένα ακολουθούν την κανονική κατανομή. Για τα εξετασθέντα δείγματα προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα:




Normal Q-Q Plot of DIESEL_2_20
Expected Normal
Observed Value
2
1
0
-1
-2
-3
2,0
2,1
2,2
2,3
2,4


Normal Q-Q Plot of DIESEL_2_50
Expected Normal
Observed Value
2
1
0
-1
-2
2,3
2,4
2,5
2,6
2,7
2,8
2,9



Στα παραπάνω διαγράμματα, στον άξονα των χ βρίσκονται οι μετρηθείσες % τιμές υπολείμματος ενώ στο άξονα των y οι αναμενόμενες τιμές αυτού. Σε μια ιδανική κατάσταση για την κανονικότητα, όλα τα κυκλάκια θα βρίσκονται πάνω στην διχοτόμο των αξόνων. Αυτό όμως είναι σχεδόν απίθανο, οπότε μας ενδιαφέρει τα κυκλάκια να βρίσκονται πολύ κοντά στην διχοτόμο των αξόνων. Σε μια τέτοια περίπτωση μπορούμε να πούμε ότι το δείγμα ακολουθεί προσεγγιστικά την κανονική κατανομή. Στα συγκεκριμένα διαγράμματα δεν έχουμε μεγάλες αποκλίσεις οπότε μπορούμε να πούμε ότι τα δείγματα προέρχονται από πληθυσμό που ακολουθεί την κανονική κατανομή. [19]

5.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΩΝ

Για τον υπολογισμό του υπολείμματος στα δείγματά μας κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

$$\%\boldsymbol{\upsilon\pi o\lambda} = \frac{\boldsymbol{m_3 - m_1}}{\boldsymbol{m_2 - m_1}}\ \boldsymbol{x\ 100}\% + \boldsymbol{\delta_{rep}} + \boldsymbol{\delta_{BIAS}} \quad \textbf{(5.1)}$$

% υπολ είναι το ποσοστό του υπολείμματος που προσδιορίζεται πειραματικά

$\mathbf{m_1}$ είναι η μάζα του κενού φιαλιδίου το οποίο έχουμε προζυγίσει

$\mathbf{m_2}$ είναι η μάζα του δείγματος που εισάγεται στο κενό φιαλίδιο προκειμένου να τοποθετηθεί στο φούρνο και να προκύψει τελικά το υπόλειμμα, συμπεριλαμβανομένης της μάζας του φιαλιδίου.

$\mathbf{m_3}$ είναι η μάζα του φιαλιδίου μαζί με το υπόλειμμα που έχει απομείνει μετά την έξοδό του από το φούρνο, οπότε και επαναζυγίζεται.

$\boldsymbol{\delta_{rep}}$: μηδενικός παράγοντας προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα λόγω τυχαίων σφαλμάτων (αναπαραγωγιμότητα).

$\boldsymbol{\delta_{BIAS}}$: μηδενικός παράγοντας προκειμένου να ληφθεί υπόψη η αβεβαιότητα λόγω συστηματικών σφαλμάτων (BIAS).

Εκτός από τις μετρήσεις υπολείμματος στα μίγματα 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80% w/w, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις υπολείμματος τόσο στην καθαρή βενζίνη όσο και στο ντήζελ και υπολογίστηκαν οι μέσες τιμές των μετρηθέντων υπολειμμάτων για κάθε μια περίπτωση. Στη συνέχεια, για κάθε μίγμα ξεχωριστά υπολογίζουμε το θεωρητικό υπόλειμμα, βασιζόμενοι στον τύπο

$$\boldsymbol{\%\ \upsilon\pi o\lambda,\theta\epsilon\omega\rho} = \frac{\boldsymbol{\upsilon\pi o\lambda,D \times C_D}}{\boldsymbol{100}} + \frac{\boldsymbol{\upsilon\pi o\lambda,Un \times C_{Un}}}{\boldsymbol{100}} \quad (5.2)$$

όπου $\boldsymbol{\upsilon\pi o\lambda, D}$ και $\boldsymbol{\upsilon\pi o\lambda, Un}$ οι μέσες τιμές των μετρηθέντων υπολειμμάτων σε καθαρό ντήζελ και καθαρή βενζίνη αντίστοιχα

$\boldsymbol{C_D}$ η εκάστοτε περιεκτικότητα σε ντήζελ καθενός από τα μίγματά μας και

$\boldsymbol{C_{Un}}$ η αντίστοιχη περιεκτικότητα σε βενζίνη **(100 -** $\boldsymbol{C_D}$**)**

Ακολουθούν οι υπολογισμοί των μέσων όρων και των τυπικών αποκλίσεων (Παράρτημα 5) καθενός από τους παραπάνω παράγοντες που συνεισφέρουν στην αβεβαιότητα της μέτρησης (m_1, m_2, m_3, αναπαραγωγιμότητα, bias) και στη συνέχεια υπολογίζονται οι αντίστοιχες τυπικές αβεβαιότητες.

- **Υπολογισμός Συνδυασμένης Αβεβαιότητας (Combined Uncertainty)**

Η τιμή της συνδυασμένης αβεβαιότητας, υψωμένη στο τετράγωνο, προκύπτει από το άθροισμα των τετραγώνων των συνεισφορών των m_1, m_2, m_3, της συνεισφοράς της αναπαραγωγιμότητας (Reproducibility) καθώς και της συνεισφοράς BIAS στην αβεβαιότητα του υπολείμματος. Πιο συγκεκριμένα:

$$\boldsymbol{u^2_{(res)} = u^2_{m_1(res)} + u^2_{m_2(res)} + u^2_{m_3(res)} + u^2_{\delta(rep)} + u^2_{\delta(BIAS)}}$$

Και αναλυτικά:

$$\boldsymbol{u^2_{(res)} = \left(\frac{\partial_{res}}{\partial m_1}\right)^2 \times u^2_{m_1} + \left(\frac{\partial_{res}}{\partial m_2}\right)^2 \times u^2_{m_2} + \left(\frac{\partial_{res}}{\partial m_3}\right)^2 \times u^2_{m_3} + \left(\frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}\right)^2 + \left(\frac{s_{BIAS}}{\sqrt{n_{bias}}}\right)^2} \qquad \textbf{(5.3)}$$

- **Υπολογισμός Διευρυμένης Αβεβαιότητας**

Η διευρυμένη αβεβαιότητα $\mathbf{U_{res}}$, δίνεται από το γινόμενο της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας u_{res} με ένα συντελεστή κάλυψης k,

$$\mathbf{U_{(res)} = k \cdot u_{(res)}} \qquad \textbf{(5.4)}$$

Σε περίπτωση που η κατανομή που διέπει το αποτέλεσμα της μέτρησης προσεγγίζει την κανονική κατανομή και το επιζητούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης είναι περίπου 95%, τότε ο συντελεστής κάλυψης ισούται με 2, δηλ. k = 2. Επομένως:

$$\mathbf{U_{(res)} = 2 \cdot u_{(res)}} \qquad \textbf{(5.5)}$$

- **Υπολογισμός Αβεβαιότητας BIAS**

Η αβεβαιότητα BIAS προκύπτει από τη διαφορά του ποσοστού % του υπολείμματος που υπολογίσαμε μείον το ποσοστό % του θεωρητικού υπολείμματος:

$$\textbf{BIAS} = \%\ \textbf{υπολ} - \%\ \textbf{υπολ}_{\textbf{θεωρ}} \quad \textbf{(5.6)}$$

- **Υπολογισμός Error Span**

Το Error Span (εύρος σφαλμάτων) είναι το άθροισμα της διευρυμένης (ολικής) αβεβαιότητας με την απόλυτη τιμή BIAS:

$$\textbf{Error Span} = \textbf{U}_{\textbf{(res)}} + |\ \textbf{BIAS}\ | \quad \textbf{(5.7)}$$

Με βάση τους παραπάνω μαθηματικούς τύπους προκύπτουν οι τιμές των αβεβαιοτήτων για τα μίγματα των 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80 % w/w ντήζελ και διαμορφώνονται τα ακόλουθα ισοζύγια αβεβαιότητας, καθώς και τα διαγράμματα που αποτυπώνουν τη συνεισφορά του κάθε παράγοντα (m_1, m_2, m_3, bias και αναπαραγωγιμότητα - reproducibility) στην ολική αβεβαιότητα, για κάθε μίγμα ξεχωριστά.

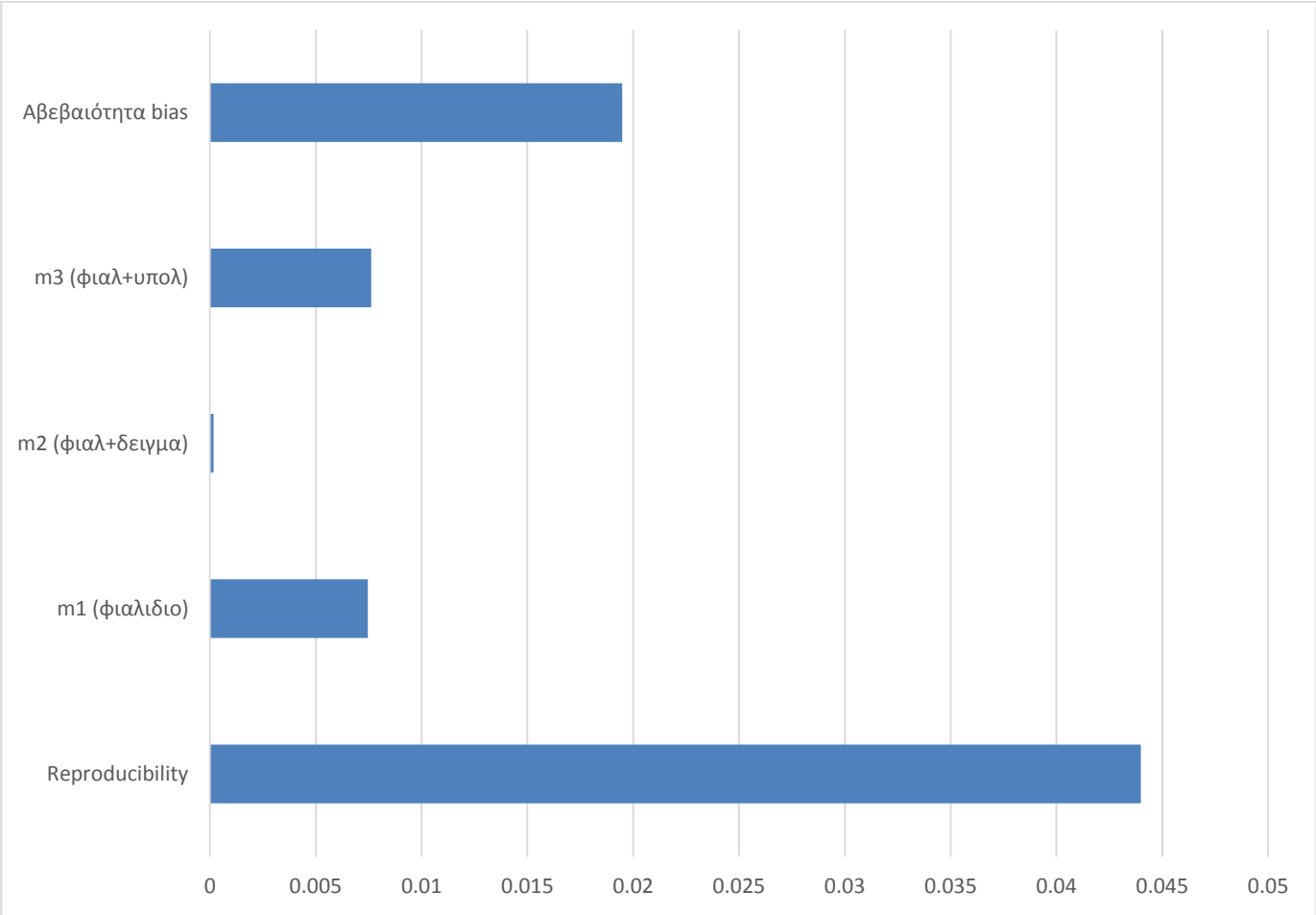
5.3 ΙΣΟΖΥΓΙΑ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ

κ.β. Diesel 1,61

QUANTITY	SYMBOL/ UNITS	ESTIMATE	ERROR (EXP. UNCERTAINTY)	DISTRIBUTION	DIVISOR	STANDARD UNCERTAINTY	SENSITIVITY COEFFICIENT	UNCERTAINTY CONTRIBUTION
Reproducibility	%	1,79299				0,04399	1	0,04398837
m1 (φιαλιδιο)	g	9,70200	0,00045	Normal	2	0,00022	33,29195977	0,007461374
m2 (φιαλ+δειγμα)	g	12,65187	0,00053	Normal	2	0,00027	0,60785357	0,00016259
m3 (φιαλ+υπολ)	g	9,75489	0,00045	Normal	2	0,00022	33,89981334	0,007623964
Αβεβαιότητα bias	%	-0,37311				0,01949	1	0,019485576

Αριθμός Μετρήσεων 1

COMBINED UNCERTAINTY	0,05	
TOTAL UNCERTAINTY	0,10	με διόρθωση
	5%	
Bias	-0,37	
Error Span	0,47	χωρίς διόρθωση
	26%	

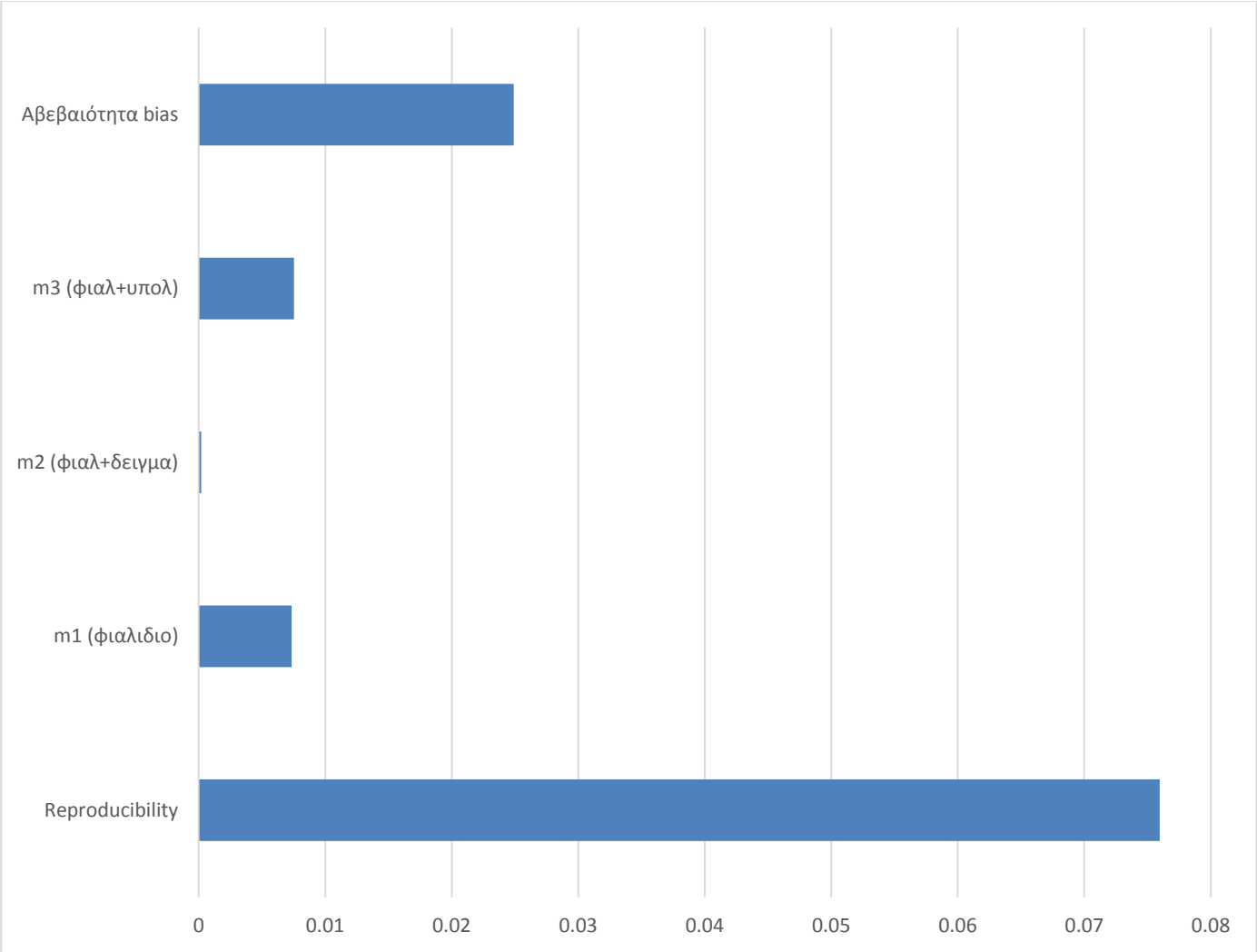

Αβεβαιότητα bias
m3 (φιαλ+υπολ)
m2 (φιαλ+δειγμα)
m1 (φιαλιδιο)
Reproducibility
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
0.035
0.04
0.045
0.05

κ.β. Diesel 2,20

QUANTITY	SYMBOL/ UNITS	ESTIMATE	ERROR (EXP. UNCERTAINTY)	DISTRIBUTION	DIVISOR	STANDARD UNCERTAINTY	SENSITIVITY COEFFICIENT	UNCERTAINTY CONTRIBUTION
Reproducibility	%	2,24898				0,07596	1	0,075962871
m1 (φιαλιδιο)	g	9,46889	0,00044	Normal	2	0,00022	33,24742441	0,007337462
m2 (φιαλ+δειγμα)	g	12,40901	0,00053	Normal	2	0,00026	0,764734938	0,000201823
m3 (φιαλ+υπολ)	g	9,53499	0,00044	Normal	2	0,00022	34,01215935	0,007539285
Αβεβαιότητα bias	%	-0,49634				0,02490	1	0,024902429

Αριθμός Μετρήσεων 1

COMBINED UNCERTAINTY	0,08	
TOTAL UNCERTAINTY	0,16	με διόρθωση
	7%	
Bias	-0,50	
Error Span	0,66	χωρίς διόρθωση
	29%	


Αβεβαιότητα bias
m3 (φιαλ+υπολ)
m2 (φιαλ+δειγμα)
m1 (φιαλιδιο)
Reproducibility
0
0.01
0.02
0.03
0.04
0.05
0.06
0.07
0.08

κ.β. Diesel 2,50

QUANTITY	SYMBOL/ UNITS	ESTIMATE	ERROR (EXP. UNCERTAINTY)	DISTRIBUTION	DIVISOR	STANDARD UNCERTAINTY	SENSITIVITY COEFFICIENT	UNCERTAINTY CONTRIBUTION
Reproducibility	%	2,59753				0,14810	1	0,148100184
m1 (φιαλιδιο)	g	9,74311	0,00045	Normal	2	0,00022	32,67531114	0,007342916
m2 (φιαλ+δειγμα)	g	12,72403	0,00054	Normal	2	0,00027	0,871322874	0,000233988
m3 (φιαλ+υπολ)	g	9,82053	0,00045	Normal	2	0,00023	33,54663401	0,007576903
Αβεβαιότητα bias	%	-0,39515				0,03878	1	0,038780763

Αριθμός Μετρήσεων 1

COMBINED UNCERTAINTY 0,15

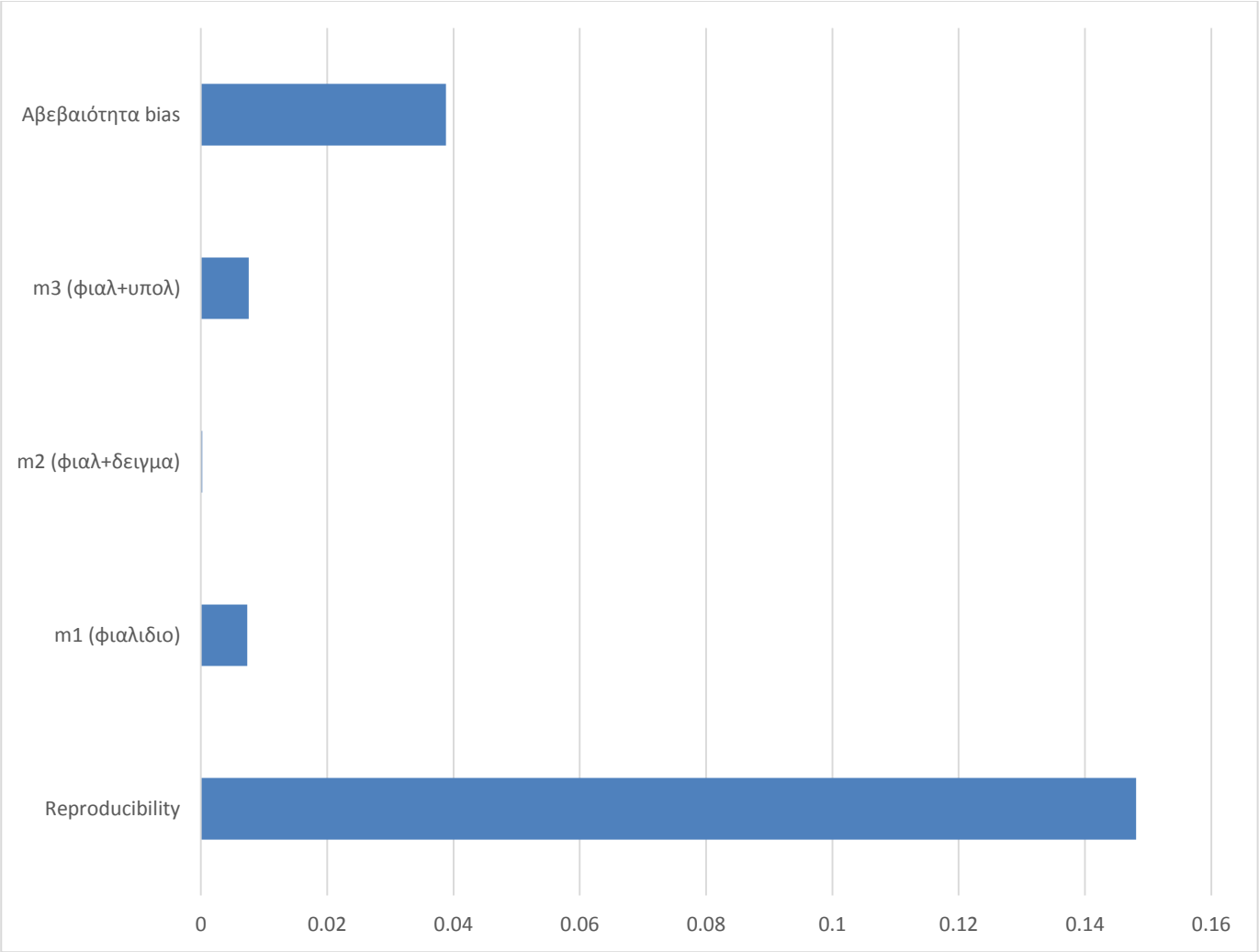
TOTAL UNCERTAINTY 0,31 με διόρθωση

12%

Bias -0,40

Error Span 0,70 χωρίς διόρθωση

27%


Αβεβαιότητα bias
m3 (φιαλ+υπολ)
m2 (φιαλ+δειγμα)
m1 (φιαλιδιο)
Reproducibility
0
0.02
0.04
0.06
0.08
0.1
0.12
0.14
0.16

κ.β. Diesel 2,80

QUANTITY	SYMBOL/ UNITS	ESTIMATE	ERROR (EXP. UNCERTAINTY)	DISTRIBUTION	DIVISOR	STANDARD UNCERTAINTY	SENSITIVITY COEFFICIENT	UNCERTAINTY CONTRIBUTION
Reproducibility	%	2,80501				0,04196	1	0,041956776
m1 (φιαλιδιο)	g	10,06768	0,00046	Normal	2	0,00023	32,51542185	0,007462124
m2 (φιαλ+δειγμα)	g	13,05688	0,00055	Normal	2	0,00027	0,938414989	0,000256596
m3 (φιαλ+υπολ)	g	10,15153	0,00046	Normal	2	0,00023	33,45383684	0,00771872
Αβεβαιότητα bias	%	-0,46424				0,01425	1	0,014253998

Αριθμός Μετρήσεων 1

COMBINED UNCERTAINTY 0,05

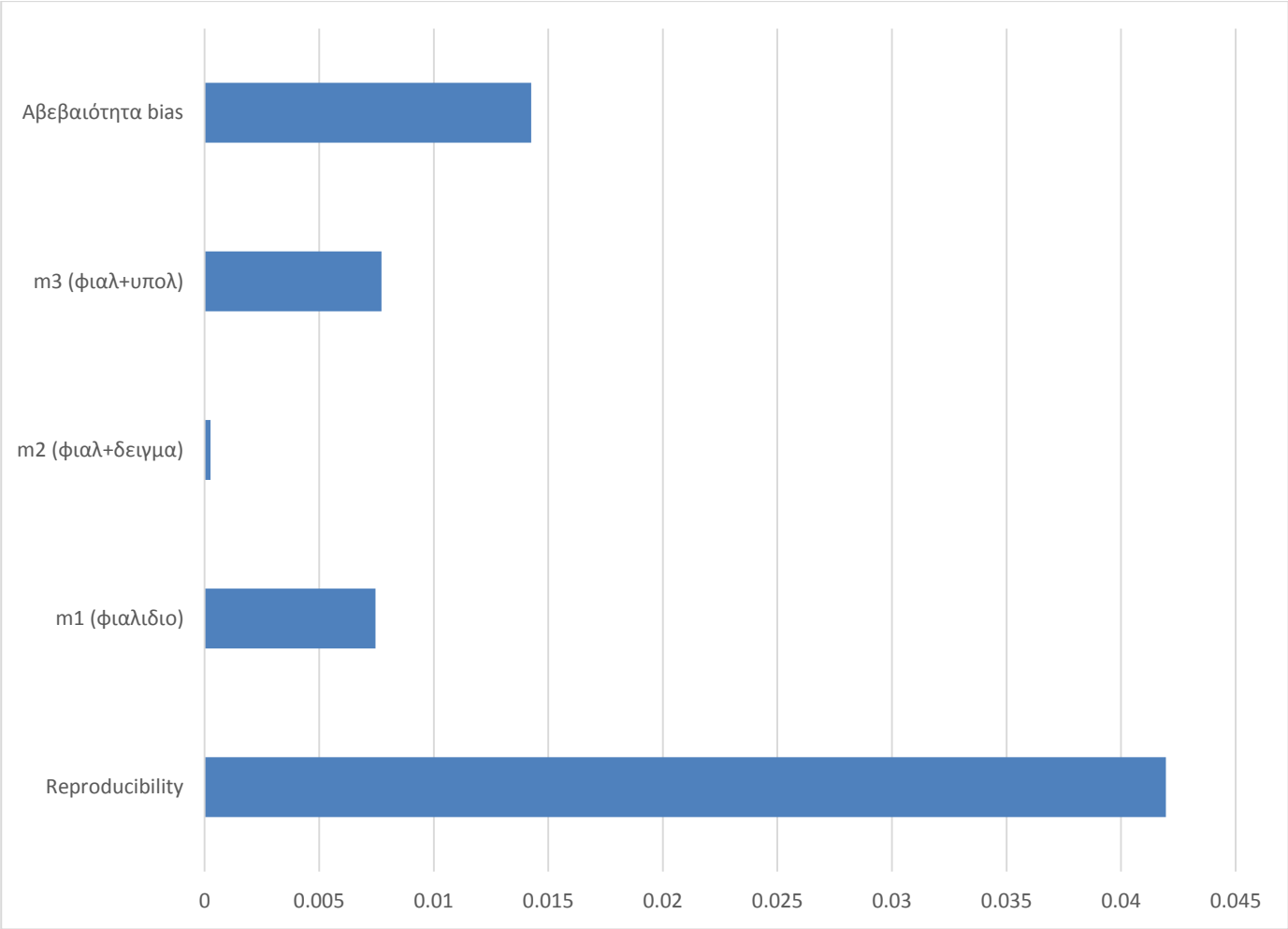
TOTAL UNCERTAINTY 0,09 με διόρθωση

3%

Bias -0,46

Error Span 0,56 χωρίς διόρθωση

20%


Αβεβαιότητα bias
m3 (φιαλ+υπολ)
m2 (φιαλ+δειγμα)
m1 (φιαλιδιο)
Reproducibility
0
0.005
0.01
0.015
0.02
0.025
0.03
0.035
0.04
0.045

5.4 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΟΛΙΚΗΣ ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΑΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΡΙΘΜΟ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Στους μέχρι τώρα υπολογισμούς στα ισοζύγια αβεβαιότητας που προέκυψαν θεωρούσαμε την τιμή του αριθμού μετρήσεων ίση με 1. Μεταβάλλοντας τη συγκεκριμένη παράμετρο, δηλαδή τον αριθμό των μετρήσεων (n), μειώνεται η τιμή της τυπικής αβεβαιότητας της αναπαραγωγιμότητας, η οποία ισούται με το πηλίκο της τυπικής απόκλισης προς την τετραγωνική ρίζα του n, σύμφωνα με τον τύπο $u = \frac{s_{rep}}{\sqrt{n}}$. Ακολούθως μεταβάλλεται η τιμή της συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας, βάση της εξίσωσης (5.3), και επομένως και της ολικής (διευρυμένης). Καταγράφοντας τις αλλαγές στην τιμή της ολικής αβεβαιότητας προκύπτουν οι ακόλουθοι πίνακες:

Αριθμός Μετρήσεων : 1

% w/w Diesel	% Υπόλειμμα (MO)	Total (Expanded) Uncertainty	Bias (MO)	Error Span
1,61	1,79	0,098	-0,37	0,47
2,20	2,25	0,161	-0,50	0,66
2,50	2,60	0,307	-0,40	0,70
2,80	2,81	0,091	-0,46	0,56

Αριθμός Μετρήσεων : 2

% w/w Diesel	% Υπόλειμμα (MO)	Total (Expanded) Uncertainty	Bias (MO)	Error Span
1,61	1,79	0,076	-0,37	0,45
2,20	2,25	0,120	-0,50	0,62
2,50	2,60	0,224	-0,40	0,62
2,80	2,81	0,069	-0,46	0,53

Αριθμός Μετρήσεων : 3

% w/w Diesel	% Υπόλειμμα (MO)	Total (Expanded) Uncertainty	Bias (MO)	Error Span
1,61	1,79	0,067	-0,37	0,44
2,20	2,25	0,103	-0,50	0,60
2,50	2,60	0,189	-0,40	0,58
2,80	2,81	0,060	-0,46	0,52

Αριθμός Μετρήσεων : 4

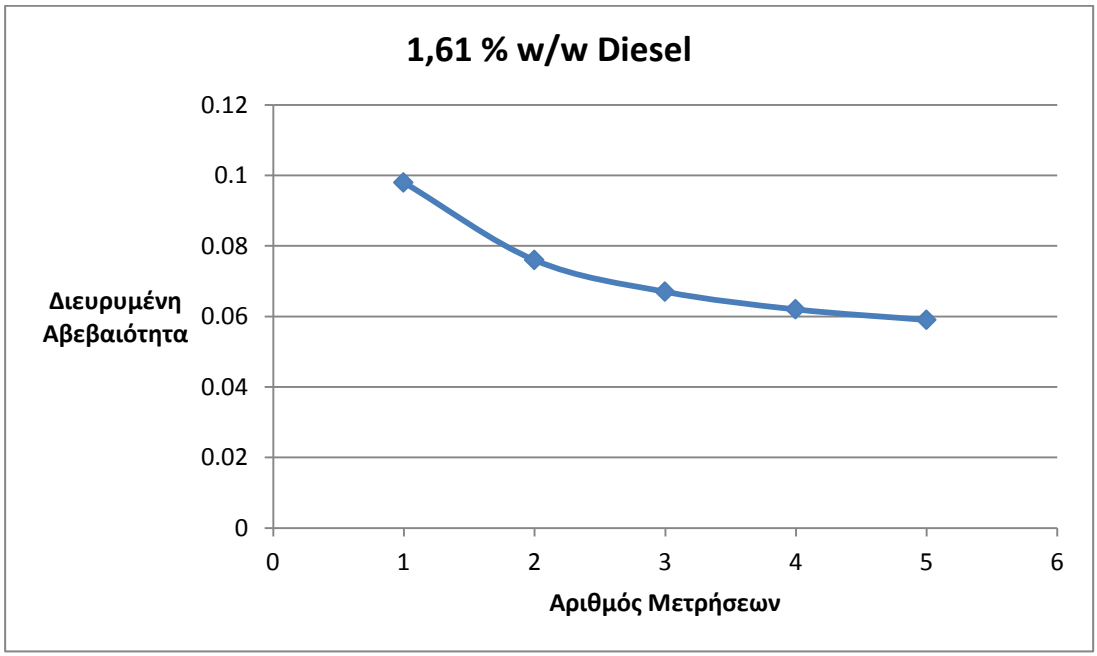
% w/w Diesel	% Υπόλειμμα (MO)	Total (Expanded) Uncertainty	Bias (MO)	Error Span
1,61	1,79	0,062	-0,37	0,44
2,20	2,25	0,093	-0,50	0,59
2,50	2,60	0,168	-0,40	0,56
2,80	2,81	0,055	-0,46	0,52

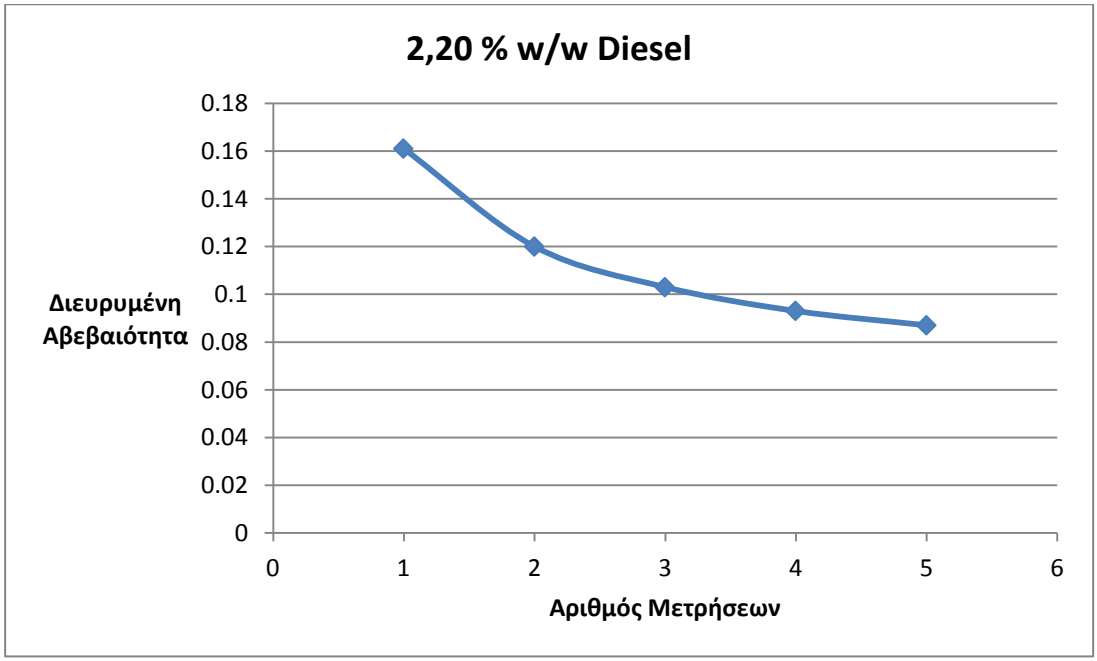
Αριθμός Μετρήσεων : 5

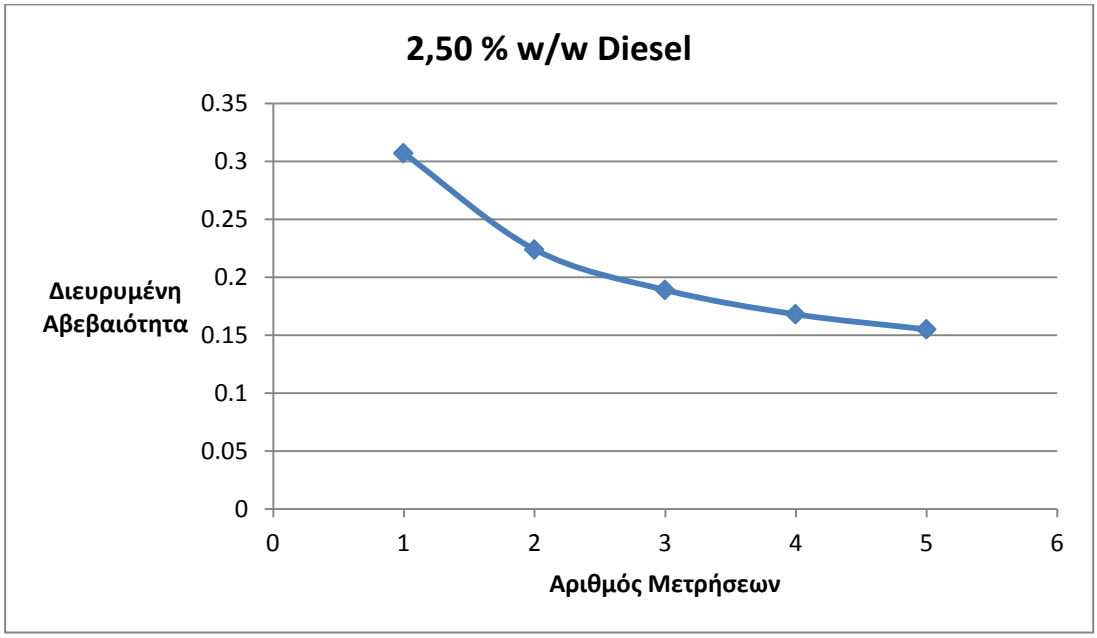
% w/w Diesel	% Υπόλειμμα (MO)	Total (Expanded) Uncertainty	Bias (MO)	Error Span
1,61	1,79	0,059	-0,37	0,43
2,20	2,25	0,087	-0,50	0,58
2,50	2,60	0,155	-0,40	0,55
2,80	2,81	0,052	-0,46	0,52

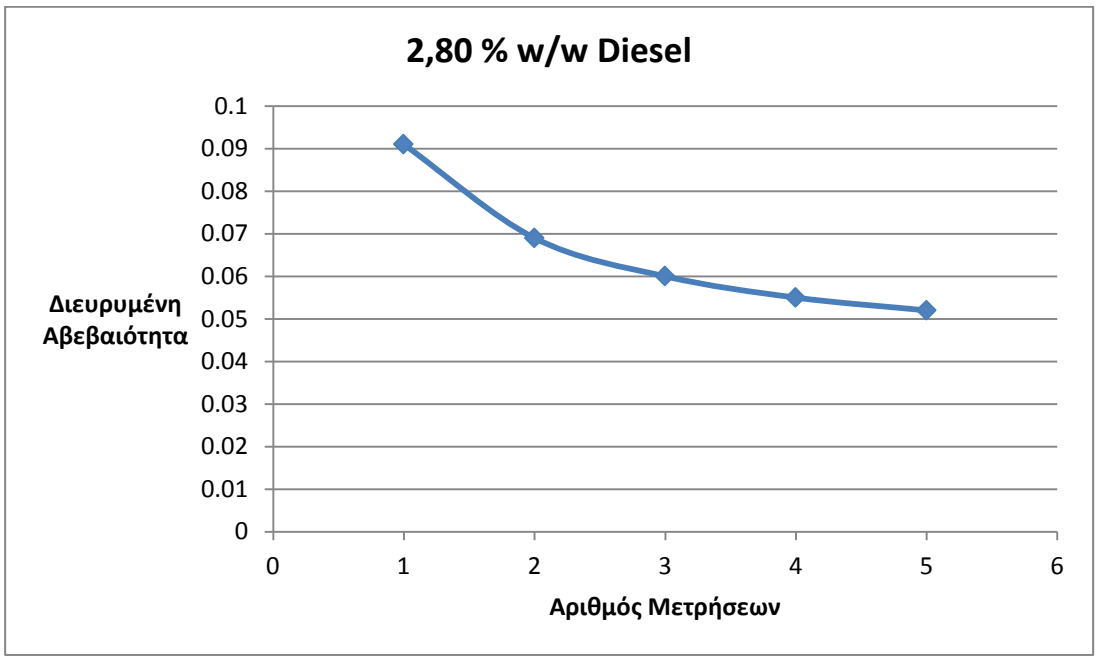
- Στους παραπάνω πίνακες η ολική αβεβαιότητα είναι υπολογισμένη για συντελεστή κάλυψης k = 2 και για επίπεδο εμπιστοσύνης 95%.
- Η τιμή bias προκύπτει από τη διαφορά του μετρούμενου υπολείμματος μείον το θεωρητικό υπόλειμμα.
- Η τιμή Error Span προκύπτει από το άθροισμα της ολικής αβεβαιότητας με την απόλυτη τιμή του bias.

Ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα









Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι η μεταβολή της παραμέτρου του αριθμού των μετρήσεων οδηγεί σε μείωση της τιμής της ολικής αβεβαιότητας πρακτικά μέχρις ότου φτάσει την τιμή των 5 μετρήσεων. Για περισσότερες από 5 μετρήσεις η μεταβολή της ολικής αβεβαιότητας είναι σχεδόν αμελητέα.

5.5 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΟΣ ΠΙΝΑΚΑΣ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

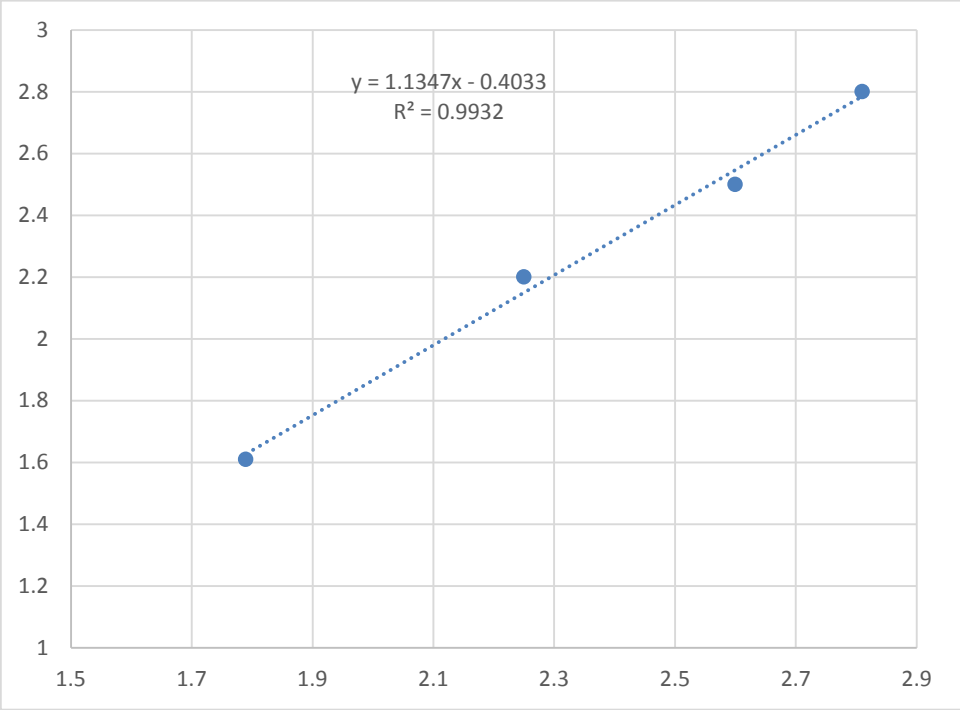
Α/Α	% w/w Ντήζελ	% Υπόλειμμα που μετρήθηκε (MO)	% Θεωρητικό Υπόλειμμα (MO)	Τυπική Απόκλιση (SD)	Συνδυασμένη Τυπική Αβεβαιότητα	Ολική (Διευρυμένη) Αβεβαιότητα	Bias (MO)	Error Span
1	1,61	1,79	2,17	0,04	0,05	0,10	-0,37	0,47
2	2,20	2,25	2,74	0,08	0,08	0,16	-0,50	0,66
3	2,50	2,60	2,99	0,15	0,15	0,31	-0,40	0,70
4	2,80	2,81	3,27	0,04	0,05	0,09	-0,46	0,56

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υπολείμματος της βενζίνης είναι η μέθοδος της ατμοσφαιρικής απόσταξης, κατά EN ISO 3405 (ASTM D 86), όπου καταγράφεται ο όγκος του υπολείμματος απόσταξης. Το υπόλειμμα πρέπει να είναι μέχρι 2% V/V σύμφωνα με το πρότυπο EN ISO 228. Στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζεται μια νέα μέθοδος μέτρησης του υπολείμματος της βενζίνης και γίνεται εκτίμηση της αβεβαιότητας της μεθόδου. Η νέα αυτή μέθοδος είναι πιο γρήγορη από εκείνη της ατμοσφαιρικής απόσταξης, ενώ απαιτεί και πολύ μικρότερη ποσότητα δείγματος (περίπου 4 ml). Το βασικότερο όμως πλεονέκτημά της είναι ότι μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τον εντοπισμό επιμολύνσεων χαμηλότερων ποσοστών, ειδικότερα στην περιοχή συγκεντρώσεων γύρω από το 2% w/w όπου με τη μέθοδο της απόσταξης δεν είναι εφικτός ο εντοπισμός των επιμολύνσεων. Αυτό συμβαίνει κατά κύριο λόγο επειδή η θερμοκρασία στην οποία ρυθμίζεται ο φούρνος του υπολείμματος είναι 220 ^{o}C, ενώ η θερμοκρασία κατά την ατμοσφαιρική απόσταξη δεν ξεπερνάει τους 210 ^{o}C καθώς υπακούει στο όριο που τίθεται από το πρότυπο EN ISO 228. Τα παραπάνω καθιστούν ιδιαίτερα σημαντική τη χρήση της νέας εργαστηριακής μεθόδου.

Από τα τέσσερα επιμολυσμένα δείγματα συγκεντρώσεων 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80% w/w ντήζελ που εξετάστηκαν παρατηρούμε ότι εκείνο με συγκέντρωση 1,61% είναι εντός των προδιαγραφών που θέτει το πρότυπο, όπως οριακά είναι εντός προδιαγραφών και εκείνο με συγκέντρωση 2,20% (με μέση τιμή υπολείμματος 2,25% w/w είναι οριακά κοντά στην τιμή 2% V/V). Αντίθετα, τα δείγματα με συγκεντρώσεις 2,50 και 2,80 % τίθενται εκτός προδιαγραφών λόγω της υψηλής μέσης τιμής του % υπολείμματος που μετρήθηκε.

Μια άλλη παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε είναι η ύπαρξη συσχέτισης ανάμεσα στο ποσοστό επιμόλυνσης της αμόλυβδης βενζίνης με ντήζελ και στο μετρούμενο, άρα και κατ' επέκταση και στο θεωρητικό υπόλειμμα. Η συσχέτιση αυτή μάλιστα είναι γραμμική. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται στο παρακάτω γράφημα όπου στον άξονα των x είναι οι τιμές του μετρηθέντος υπολείμματος ενώ στον άξονα των y οι τιμές των ποσοστών επιμόλυνσης.



Το υπόλειμμα της καθαρής βενζίνης που υπολογίστηκε κατά την εκτέλεση των μετρήσεων ήταν κατά μέση τιμή 0,61%. Η τιμή αυτή θεωρείται ιδιαίτερα χαμηλή, κάτι που υποδηλώνει καλή ποιότητα. Υπάρχουν όμως και δείγματα αμόλυβδης βενζίνης που κατά την καύση τους αφήνουν μεγαλύτερο ποσοστό υπολείμματος (χαμηλότερης ποιότητας). Αν σε τέτοια δείγματα υπάρχει και επιμόλυνση από ντήζελ τότε αθροιστικά το ποσοστό υπολείμματος είναι ακόμα μεγαλύτερο και αυξάνονται έτσι οι πιθανότητες το δείγμα να τεθεί εκτός προδιαγραφών.

Η κανονικότητα της κατανομής των επαναληπτικών μετρήσεων ελέγχθηκε και επιβεβαιώθηκε με τη χρήση διαγραμμάτων normal q-q plot και box plot.

Εκτιμήθηκε η αβεβαιότητα της μεθόδου προσδιορισμού του υπολείμματος εφαρμόζοντας την Οδηγία ISO/IEC Guide 98-3:2008 “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”. Σύμφωνα με την οδηγία αυτή η συνολική αβεβαιότητα μιας μέτρησης εκτιμάται αφού αναγνωρισθούν, ποσοτικοποιηθούν και συνδυαστούν όλες οι συνιστώσες (πηγές) αβεβαιότητας που σχετίζονται με τη μέτρηση αυτή. Ακολουθήθηκαν τα βασικά στάδια της εκτίμησης της αβεβαιότητας μιας μέτρησης που είναι η διαμόρφωση (formulation), η διάδοση (propagation) και η σύνοψη (summarizing).

Η αβεβαιότητα της μεθόδου προσδιορισμού του υπολείμματος εκτιμήθηκε λαμβάνοντας υπόψη του παρακάτω παράγοντες:

- Μέτρηση της μάζας του κενού φιαλιδίου το οποίο έχουμε προζυγίσει
- Μέτρηση της μάζας του δείγματος που εισάγεται στο κενό φιαλίδιο προκειμένου να τοποθετηθεί στο φούρνο και να προκύψει τελικά το υπόλειμμα, συμπεριλαμβανομένης της μάζας του φιαλιδίου.
- Μέτρηση μάζας του φιαλιδίου μαζί με το υπόλειμμα που έχει απομείνει μετά την έξοδό του από το φούρνο, οπότε και επαναζυγίζεται.
- Αβεβαιότητα λόγω τυχαίων σφαλμάτων (αναπαραγωγιμότητα).
- Αβεβαιότητα λόγω συστηματικών σφαλμάτων (bias).

Ο συνδυασμός των τυπικών αβεβαιοτήτων των παραπάνω παραγόντων υλοποιήθηκε μέσω του νόμου διάδοσης των αβεβαιοτήτων (υπολογισμός συνδυασμένης τυπικής αβεβαιότητας).

Διαμορφώθηκαν τα αντίστοιχα ισοζύγια αβεβαιότητας και προέκυψαν οι τιμές των αβεβαιοτήτων (υπολογισμένες για διάστημα εμπιστοσύνης 95%, k=2) καθώς και τα εύρη σφαλμάτων (Error Span) για τα μίγματα των 1,61, 2,20, 2,50 και 2,80 % w/w ντήζελ. Ο καθορισμός ενός εύρους στο οποίο θα εμπεριέχεται ένα μεγάλο ποσοστό (95%) των μετρούμενων τιμών, συμβατών με τις συνθήκες μέτρησης του υπολείμματος διευκολύνει στην περίπτωση λήψης αποφάσεων και αξιολόγησης της συμμόρφωσης ενός καυσίμου.

Οι αβεβαιότητες που προέκυψαν κρίνονται κατάλληλες για την σκοπούμενη χρήση της νέας μεθόδου, λαμβάνοντας τιμές από 0,09 έως 0,31 % w/w.

Επειδή ο κυρίαρχος παράγοντας αβεβαιότητας είναι η διασπορά των μετρήσεων λόγω τυχαίων σφαλμάτων υπάρχει η δυνατότητα για σημαντική μείωση της αβεβαιότητας της μεθόδου μέσω διενέργειας περισσοτέρων μετρήσεων και υπολογισμού του μέσου όρου αυτών. Για το λόγο αυτό έγιναν υπολογισμοί αβεβαιοτήτων με αποτελέσματα που δίνονται ως μέσος όρος 1, 2, 3, 4 και 5 επαναληπτικών μετρήσεων, από όπου διαπιστώθηκε η μείωση έως και 50% της διευρυμένης (ολικής) αβεβαιότητας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. ISO 3405, Petroleum products -- Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2011

2. ASTM D86, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012

3. EN 228, Automotive fuels - Unleaded petrol - Requirements and test methods, CEN-CENELEC Management Centre, Brussels, Belgium, 2012

4. ISO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2005

5. ISO/IEC Guide 98-3, Uncertainty of Measurement-Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 2008.

6. Owen, K., Coley, T. Automotive Fuels Reference Book, 2nd Edition, SAE, 1995

7. Speight J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis, John Wiley & Sons, 2002

8. ASTM D4814 - 14a “Standard Specification for Automotive Spark-Ignition Engine Fuel”, ASTM International, West Conshohocken, Pa., 2014

9. Στούρνας Σ., Λόης Ε., Ζαννίκος Φ., «Τεχνολογία Καυσίμων και Λιπαντικών», Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007.

10. Λιάπης Νικόλαος, “Ανάπτυξη ολοκληρωμένου συστήματος διαχείρισης ποιότητας εφοδιαστικής αλυσίδας υγρών καυσίμων” Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 2012

11. ISO “Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement”, Supplement 1- “Numerical Methods for the Propagation of Distributions” 1st draft, 2004.

12. K. Weise and W. Woeger, “A Bayesian Theory of Measurement Uncertainty”, Meas. Sci. Tech. 4, (1993), 1-11.

13. J.K. Taylor and H.V. Oppermann, "Handbook for the Quality Assurance of Metrological Measurements", NBS Handbook 145, Gaithersburg, 1986.

14. T. Leonard and J.S.J. Hsu “Bayesian Methods”, Cambridge University Press, Cambridge 1999.

15. EA-4/02 “Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration”, 2002.

16. J. Mandel, “The Statistical Analysis of Experimental Data”, Dover Publications, N.Y., 1984.

17. J.R. Taylor “An Introduction to Error Analysis”, 2nd ed. University Science Books, 1997.

18. ASTM International D524, «Standard Test Method for Ramsbottom Carbon Residue of Petroleum Products».

19. Practical Statistics for the Analytical Scientist: A Bench Guide**,** S. L. R. Ellison, Trevor J. Farrant, Vicki Barwick, Royal Society of Chemistry 2nd Edition, 2009.

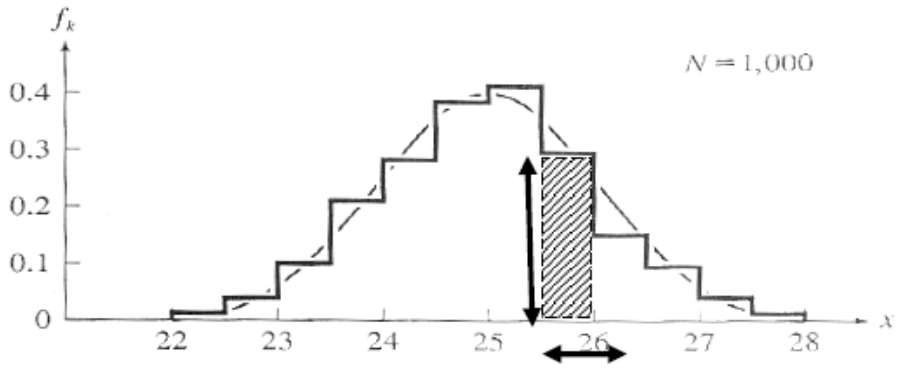
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Κανονική Κατανομή

1. Συνάρτηση Πυκνότητας Πιθανοτήτων

Έστω ότι γίνονται N μετρήσεις $x_1, x_2, \ldots x_i, x_{i+1}, \ldots x_N$ για τον προσδιορισμό της τυχαίας μεταβλητής x. Το σύνολο αυτών των N μετρήσεων αποτελεί ένα δείγμα (sample) του πληθυσμού (population) όλων των πιθανών αποτελεσμάτων της μέτρησης της μεταβλητής αυτής. Διατάσσοντας τις τιμές σε αύξουσα σειρά, δηλ. $x_i < x_{i+1}$, και χωρίζοντας το διάστημα (x_1, x_N) σε υποδιαστήματα Δ_k, μπορούμε να αναζητήσουμε τον τρόπο με τον οποίο είναι κατανεμημένες οι μετρήσεις σε σχέση με τις πιθανές τιμές που λαμβάνει η μεταβλητή x, δηλ. τον αριθμό των μετρήσεων ανά υποδιάστημα προς τον συνολικό αριθμό



Σχήμα A1. Ιστόγραμμα για μεγάλο αριθμό μετρήσεων N. Οι διαστάσεις του γραμμοσκιασμένου παραλληλογράμμου αντιστοιχούν στο υποδιάστημα Δ_k και στο κλάσμα των μετρήσεων f_k εντός αυτού.

των μετρήσεων της μεταβλητής που πραγματοποιήθηκαν. Αν n_k είναι οι μετρήσεις εντός του υποδιαστήματος Δ_k τότε ο ζητούμενος αριθμός f_k δίνεται από τη σχέση

$$f_k = \frac{n_k}{\Delta_k N}$$

Η κατανομή των μετρήσεων μπορεί να αναπαρασταθεί σε γραφική παράσταση με την μορφή ενός ιστογράμματος όπου στον άξονα των τετμημένων αναγράφονται οι μετρήσεις x_i και στον άξονα των τεταγμένων το κλάσμα των μετρήσεων εντός του υποδιαστήματος Δ_k, όπως φαίνεται στο σχήμα A1. Το εμβαδό του $k^{ου}$

παραλληλογράμμου του ιστογράμματος δίνεται ως $f_k \bullet \Delta_k$, δηλ. αντιπροσωπεύει το κλάσμα των μετρήσεων εντός του $k^{ου}$ υποδιαστήματος.

Όταν ο αριθμός των μετρήσεων γίνει πολύ μεγάλος, τότε τα υποδιαστήματα Δ_k θα γίνουν πολύ μικρά και το ιστόγραμμα θα αρχίσει να προσομοιώνει μία συνεχή καμπύλη, όπως φαίνεται στο σχήμα Α1. Σε αυτήν την περίπτωση, δηλ. όταν ο αριθμός των μετρήσεων τείνει στο άπειρο, τότε μιλάμε για την κατανομή του πληθυσμού των μετρήσεων. Μαθηματικά, μία τυχαία συνεχής μεταβλητή x, εκφράζεται από την συνάρτηση πυκνότητας πιθανοτήτων (probability density function) f(x). Το γινόμενό της με ένα μικρό διάστημα dx, f(x)dx, δίνει το κλάσμα των μετρήσεων που αναμένονται στο διάστημα μεταξύ x και x+dx, σε αντιστοιχία με την περίπτωση του πεπερασμένου αριθμού διακριτών τιμών που εξετάσθηκε αρχικά. Αντίστοιχα, μπορούμε να πούμε ότι f(x)dx είναι η πιθανότητα το αποτέλεσμα της μέτρησης να βρίσκεται μεταξύ x και x+dx. Βάσει αυτής της λογικής, η πιθανότητα το αποτέλεσμα της μέτρησης του x να βρίσκεται μεταξύ των τιμών x = a και x = b θα δίνεται από την σχέση

$$\int_a^b f(x)dx \qquad \text{(A1)}$$

όπου οι συνθήκη κανονικοποίησης είναι $\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)dx = 1$. Τα παραπάνω απεικονίζονται στο σχήμα Α2.

Σχήμα Α2. Συνάρτηση πυκνότητας πιθανοτήτων. (α) Το εμβαδόν του παραλληλογράμμου αντιστοιχεί στην πιθανότητα το αποτέλεσμα της μέτρησης να βρίσκεται μεταξύ **x** και **x + dx**. (β) Το εμβαδόν της σκιασμένης περιοχής αντιστοιχεί στην πιθανότητα το αποτέλεσμα της μέτρησης του **x** να βρίσκεται μεταξύ των τιμών **x = a** και **x = b**

Η μέση τιμή της μεταβλητής x ή η αναμενόμενη τιμή της, E(x), για αριθμό μετρήσεων που τείνουν στο άπειρο δίνεται από τη σχέση

$$E(x) = \mu = \int_{-\infty}^{\infty} xf(x)dx \qquad \text{(A2)}$$

και η διακύμανσή της Var(x) δίνεται αντίστοιχα από την

$$Var(x) = E[(x-\mu)]^2 = \sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty}(x-\mu)^2 f(x)dx \qquad (A3)$$

Εξίσου σημαντική είναι και η συγκεντρωτική συνάρτηση κατανομής (cumulative distribution function) που δίνει την πιθανότητα η τιμή της μεταβλητής x να είναι μικρότερη από μία συγκεκριμένη μέτρηση x = b, και δίνεται από την σχέση

$$F(b) = \int_{-\infty}^{b} f(x)dx \qquad (A4)$$

2. Η Κανονική Κατανομή

Έχει βρεθεί ότι πολλά αποτελέσματα μετρήσεων που υπόκεινται σε τυχαίες πηγές σφαλμάτων αντιπροσωπεύονται από μία συμμετρική κωδωνοειδή κατανομή και λέγεται ότι οι μετρήσεις είναι κανονικά κατανεμημένες. Σε αυτή την περίπτωση η τυχαία μεταβλητή x η οποία αντιστοιχίζεται στο μετρούμενο μέγεθος διέπεται από την κανονική συνάρτηση πυκνότητας πιθανοτήτων η οποία δίνεται από την δι-παραμετρική σχέση

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{(x-\mu)^2/2\sigma^2} \qquad (A5)$$

όπου μ είναι η αναμενόμενη τιμή της μεταβλητής x και σ η τυπική απόκλισή της.

Συνήθως οι παράμετροι μ και σ είναι άγνωστες και προκύπτει το πρόβλημα του προσδιορισμού των καλύτερων εκτιμήσεών τους από ένα δείγμα n παρατηρήσεων x_1, x_2, …, x_n. Ο προσδιορισμός αυτός είναι εφικτός βάσει της αρχής του πιθανότερου ενδεχομένου (principle of maximum likelihood) το οποίο αναφέρει ότι: από n παρατηρήσεις x_1, x_2, …, x_n ενός κανονικά κατανεμημένου μεγέθους x, οι καλύτερες εκτιμήσεις της μέσης τιμής μ και της τυπικής απόκλισης σ είναι αυτές για τις οποίες οι παρατηρούμενες τιμές είναι οι πλέον πιθανές, δηλ. με άλλα λόγια η πιθανότητα

$$Prob_{X,\sigma}(x_1,\ldots,x_n) \propto \frac{1}{\sigma^n} e^{\frac{-\sum(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}} = \text{Maximum}$$

Αποτέλεσμα μεγιστοποίησης της πιθανότητας ή εναλλακτικά ελαχιστοποίησης του εκθέτη είναι ότι η εκτίμηση της αναμενόμενης τιμής μ είναι ο μέσος όρος του δείγματος

$$\bar{x} = \frac{\sum_i x_i}{n} \qquad \text{(A6)}$$

Και η καλύτερη εκτίμηση της τυπικής απόκλισης σ είναι η τυπική απόκλιση του δείγματος

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \qquad \text{(A7)}$$

Οι αβεβαιότητες των εκτιμήσεων αυτών είναι αντίστοιχα

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad \text{(A8)}$$

$$s_s = \frac{1}{\sqrt{2(n - 1)}} \qquad \text{(A9)}$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Νόμος Διάδοσης Αβεβαιοτήτων

Σε πολλές περιπτώσεις η μέτρηση ενός μεγέθους Q δεν είναι άμεσα εφικτή αλλά εξαρτάται από την μέτρηση n άλλων μεγεθών $X_1, X_2, \ldots, X_n$, δηλ. ισχύει η μαθηματική σχέση

$$Q = Q(X_1, X_2 \ldots X_n) \qquad (\Gamma 1)$$

Έστω ότι $x_1, x_2, \ldots, x_n$ είναι οι εκτιμήσεις των μεγεθών $X_1, X_2 \ldots X_n$ αντίστοιχα, που προκύπτουν από την μέτρησή τους. Συνέπεια της μέτρησης είναι οι εκτιμήσεις αυτές να εμπεριέχουν τυχαία σφάλματα και τα οποία είναι λογικό να υποτεθεί ότι θα διαδοθούν με κάποιο τρόπο στην εκτίμηση q, του μεγέθους Q. Συνήθως δεν είναι εφικτή μια ποσοτική εκτίμηση των σφαλμάτων αφού οι πραγματικές τιμές των μεγεθών $X_1, X_2 \ldots X_n$ δεν είναι γνωστές. Επομένως είναι προτιμότερο να αναλογισθεί κανείς πώς διαδίδεται κάποιο χαρακτηριστικό της αβεβαιότητας που συνοδεύει τις εκτιμήσεις όπως για παράδειγμα οι τυπικές αποκλίσεις των κατανομών πιθανοτήτων των μεταβλητών $X_1, X_2, \ldots, X_n$, και το αρχικό ερώτημα να αναχθεί σε αυτό της διάδοσης των αβεβαιοτήτων $u(x_1)$, $u(x_2) \ldots u(x_n)$ των εκτιμήσεων των μεγεθών $X_1, X_2 \ldots X_n$ στον προσδιορισμό του μεγέθους Q.

Ξεκινώντας από το γεγονός ότι τα $x_1, x_2, \ldots, x_n$ είναι «λογικές» εκτιμήσεις των μεγεθών $X_1, X_2, \ldots, X_n$, τότε το Q μπορεί να αναπαρασταθεί με ένα ανάπτυγμα Taylor πρώτης τάξης γύρω από τις εκτιμήσεις ως

$$Q(X_1, \ldots, X_n) \approx Q(x_1, \ldots, x_n) + \frac{\partial Q}{\partial X_1}(X_1 - x_1) + \ldots + \frac{\partial Q}{\partial X_n}(X_n - x_n) \qquad (\Gamma 2)$$

όπου οι παράγωγοι είναι υπολογισμένες στα $X_i = x_i$ ($i = 1 \ldots n$). Εφόσον τα $X_1, X_2 \ldots X_n$ είναι τυχαίες μεταβλητές έπεται ότι και το Q είναι τυχαία μεταβλητή με πιθανότερη τιμή $E(Q) = Q(X_1, \ldots X_n)$. Επομένως

$$(Q(X_1, \ldots, X_n) - Q(x_1, \ldots, x_n))^2 = (Q - E(Q))^2 = \left(\frac{\partial Q}{\partial X_1}(X_1 - x_1) + \ldots + \frac{\partial Q}{\partial X_n}(X_n - x_n)\right)^2 \qquad (\Gamma 3)$$

Έχοντας υπόψη ότι για μια τυχαία μεταβλητή z, η πιθανότερη τιμή E(z) και η διακύμανση Var(z) ορίζονται αντίστοιχα ως

$$E(z) = \int_{-\infty}^{\infty} z f(z) dz \qquad (\Gamma 4)$$

$$Var(z) = E\{(z - E(z))^2\} = \int_{-\infty}^{\infty} (z - E(z))^2 f(z) dz = E(z^2) - E^2(z) \qquad (\Gamma 5)$$

όπου f(z) είναι η συνάρτηση πυκνότητας πιθανοτήτων (pdf) που αντιστοιχεί στη μεταβλητή, προκύπτει ότι

$$E(Q-E(Q))^2 = \left(\frac{\partial Q}{\partial X_1}\right)^2 E(X_1-x_1)^2 + \ldots + \left(\frac{\partial Q}{\partial X_n}\right)^2 E(X_n-x_n)^2 + \sum_{i,j}^{n} \frac{\partial Q}{\partial X_i}\frac{\partial Q}{\partial X_j} E(X_i-x_i)E(X_j-x_j)$$

ή αντικαθιστώντας για τις πιθανότερες τιμές των τετραγωνικών αποκλίσεων

$$Var(Q) = \left(\frac{\partial Q}{\partial X_1}\right)^2 Var(X_1) + \ldots + \left(\frac{\partial Q}{\partial X_n}\right)^2 Var(X_2) + \sum_{i,j}^{n} \frac{\partial Q}{\partial X_i}\frac{\partial Q}{\partial X_j} Cov(X_i, X_j) \qquad (\Gamma 6)$$

που είναι ο νόμος διάδοσης των αβεβαιοτήτων. Αν για τις διακυμάνσεις και συν-διακυμάνσεις χρησιμοποιηθούν οι αντίστοιχες αβεβαιότητες που συνοδεύουν τις πειραματικά προσδιορισμένες εκτιμήσεις η παραπάνω σχέση γράφεται

$$u^2(q) = \left(\frac{\partial Q}{\partial X_1}\right)^2 u^2(x_1) + \ldots + \left(\frac{\partial Q}{\partial X_n}\right)^2 u^2(x_n) + \sum_{i,j}^{n} \frac{\partial Q}{\partial X_i}\frac{\partial Q}{\partial X_j} u(x_i, x_j) \qquad (\Gamma 7)$$

που είναι και το ζητούμενο αποτέλεσμα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Πιστοποιητικό Διακρίβωσης Εργαστηριακού Ζυγού Ακριβείας

ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ
CERTIFICATE OF CALIBRATION

Πύρρωνος 23, 11636, Αθήνα
Τηλ.: 2107564772
Fax: 2107564723
E-mail : validation@linklab.gr

Link Lab Calibration Services

ΕΚΔΟΘΗΚΕ ΑΠΟ: *Issued by*	ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΕΩΝ LINK LAB ΕΠΕ *Link Lab Calibration Services*		Σελίδα 1 από 4 σελίδες *Page 1 from 4 pages*
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΚΔΟΣΗΣ: *Date of issue*	20/1/2012	**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟΥ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΕΩΝ:** *Laboratory Head*	**ΥΠΕΥΘΥΝΟΣ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ:** *Person Responsible for the Calibration*
ΑΡΙΘΜΟΣ ΠΙΣΤΟΠΟΙΗΤΙΚΟΥ: *Certificate number*	292405		
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΥΜΒΑΣΗΣ: *Contract Number*	2708	*Δαλέτος Χρήστος*	*Δαλέτος Χρήστος*

Α. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΟΡΓΑΝΟΥ ΚΑΙ ΠΕΛΑΤΗ
Instrument and Customer's data

Πελάτης *Customer*	Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο - Σχολή Χημικών Μηχανικών Εργαστήριο Καυσίμων & Λιπαντικών
Διεύθυνση *Address*	Πολυτεχνειούπολη, Ζωγράφου
Περιγραφή οργάνου *Instrument Description*	Μη αυτόματος ψηφιακός ζυγός *Non automatic digital weighing machine*
Κατασκευαστής *Manufacturer*	METTLER TOLEDO
Μοντέλο *Model*	AB204-S/FACT
Αριθμός Σειράς *Serial Number*	1126360980
Συνοδευτικά έγγραφα *Relative documents*	Operating instructions
Ημερομηνία διακρίβωσης *Calibration date*	18/1/2012

Β. ΤΕΚΜΗΡΙΩΣΗ ΔΙΑΚΡΙΒΩΣΗΣ
Documentation of calibration

Η διακρίβωση πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις του πελάτη.
The calibration was performed in the customer's facilities.

Συνθήκες περιβάλλοντος χώρου : *Ambient conditions*

Θερμοκρασία: *Temperature*	11,5…11,7 °C
Σχετική υγρασία: *Relative Humidity*	35,7…36,4 %RH
Βαρομετρική πίεση: *Barometric pressure*	1004,3..1004,5 mbar

Πρότυπες διατάξεις και υλικά αναφοράς που χρησιμοποιήθηκαν : *Reference instrumentation and standards*

1 Πρότυπα βάρη (standard weights) KERN κλάσης (class) E2 με ονομαστικές τιμές (with nominal masses) 1mg-200g. Φορέας διακρίβωσης (issuing laboratory): ΕΙΜ. Αριθμός πιστοποιητικού (certificate number): MAS-11-019A.

Το πιστοποιητικό εκδόθηκε σύμφωνα με τις απαιτήσεις του προτύπου ISO 17025. Τεκμηριώνει ότι οι μετρήσεις είναι ιχνηλάσιμες σε διεθνή ή εθνικά πρότυπα που υλοποιούν τις φυσικές μονάδες μέτρησης του Διεθνούς Συστήματος Μονάδων. Το πιστοποιητικό αυτό δεν επιτρέπεται να αναπαραχθεί παρά μόνο σε πλήρη μορφή ή με τη γραπτή έγκριση του εργαστηρίου διακριβώσεων της Link Lab ΕΠΕ.

This certificate issued in accordance to the requirements of standard ISO 17025. It provides traceability of measurement to national standards that realize the physical units of International System of Units (SI). This certificate may not be reproduced other than full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

Δελτίο Ανάλυσης Αμόλυβδης Βενζίνης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των επιμολυσμένων δειγμάτων

ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε.
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΓΚ/ΣΕΙΣ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ
ΧΗΜΕΙΟ

ΔΕΛΤΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
LABORATORY REPORT

Product : Unleaded Gasoline
Προϊόν : Αμόλυβδη Βενζίνη

Date : 12-Ιουλ-2012
Ημερομηνία :

Report No : 958-1
Αριθμός Δελτίου:

LIMS ID : 2033730

Tank Number : P-8763A
Αριθ. Δεξαμενής:

DENSITY AT 15oC ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΣΤΟΥΣ 15oC	EN ISO 3675	0,7430	gr/ml
EVAPORATED AT 70 $_0$C ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΣΤΟΥΣ 70 $_0$C	EN ISO 3405	33,6	% v/v
EVAPORATED AT 100 $_0$C ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΣΤΟΥΣ 100 $_0$C	EN ISO 3405	61,5	% v/v
EVAPORATED AT 150 0C ΑΠΟΣΤΑΓΜΑ ΣΤΟΥΣ 150 $_0$C	EN ISO 3405	89,7	% v/v
FBP ΤΣΒ	EN ISO 3405	187,6	oC
RESIDUE ΥΠΟΛΕΙΜΜΑ	EN ISO 3405	0,9	% v/v
REID VAPOR PRESSURE ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ	PrEN 13016-1	59,3	KPa
VLI ΔΕΙΚΤΗΣ ΑΤΜΟΦΡΑΞΗΣ	PrEN 13016-1	828	
SULFUR ΘΕΙΟ	EN ISO 20846	6,4	mg/Kgr
RON RON	EN 25164	95,3	
MON MON	EN 25163	85,0	
LEAD ΜΟΛΥΒΔΟΣ	EN 237	0,002	g/L
COPPER CORROSION CLASSIFICATION ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΧΑΛΚΟΥ	EN ISO 2160	1A	
EXISTENT GUMS ΥΠΑΡΧΟΝΤΑ ΚΟΜΜΙΩΔΗ	EN ISO 26246	3,00	mg/100ml
OXIDATION STABILITY ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ	EN ISO 7536	>360	min
BENZENE ΒΕΝΖΟΛΙΟ	EN 238	0,81	% v/v
AROMATICS ΑΡΩΜΑΤΙΚΑ	ASTM D-1319	30,3	% v/v
OLEFINS ΟΛΕΦΙΝΕΣ	ASTM D-1319	10,3	% v/v

Ο ΠΡΟΪΣΤΑΜΕΝΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΟΥ
THE CHIEF CHEMIST

ΑΛ. ΧΑΤΖΗΓΑΚΗΣ

Page 1 of 2

Prinded On 12/7/2012

ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΑ Α.Ε.
ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΕΓΚ/ΣΕΙΣ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ

ΧΗΜΕΙΟ

ΔΕΛΤΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
LABORATORY REPORT

Product : Unleaded Gasoline
Προϊόν : Αμόλυβδη Βενζίνη

Date :
Ημερομηνία :

Report No :
Αριθμός Δελτίου: 958-1

LIMS ID : 2033730

Tank Number
Αριθ. Δεξαμενής

OXYGEN CONTENT ΟΛΙΚΟ ΟΞΥΓΟΝΟ	PrEN 13132	1,45
TOTAL ETHERS ΑΙΘΕΡΕΣ ΣΥΝΟΛΙΚΑ	PrEN 13132	8,27
QUINIZARIN ΚΙΝΙΖΑΡΙΝΗ	IP 298	3
COLOR ΧΡΩΜΑ	ΟΠΤΙΚΗ ΕΚΤΙΜΗΣΗ	ΑΧΥΡΟΧΡΟΥΝ

Ο ΠΡΟΪΣΤΑΜΕΝΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΕΙΟΥ
THE CHIEF CHEMIST

ΑΛ. ΧΑΤΖΗΓΑΚΗΣ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 5

Πρωτογενείς Μετρήσεις

κ.β. Diesel **1,61**

	m1		m2	m3					
A/A	**$m_{φιαλ}$**	**$m_{δειγματος}$**	**$m_{φιαλ+δειγμα}$**	**$m_{φιαλ+υπολ}$**		**% υπολ**	**% υπολ θεωρ**		bias
1	9,7882	2,888	12,6762	9,8404		1,81	2,21		-0,40
2	9,2635	2,9705	12,234	9,316		1,77	2,15		-0,38
3	9,3024	2,8706	12,173	9,3533		1,77	2,22		-0,45
4	9,7718	3,0452	12,817	9,8272		1,82	2,10		-0,28
5	9,6358	2,9808	12,6166	9,6882		1,76	2,14		-0,38
6	9,4475	2,9971	12,4446	9,5016		1,81	2,13		-0,33
7	10,0266	2,8859	12,9125	10,0794		1,83	2,21		-0,38
8	9,4656	2,8558	12,3214	9,516		1,76	2,24		-0,47
9	10,0325	3,0108	13,0433	10,0859		1,77	2,12		-0,35
10	9,2259	3,0808	12,3067	9,2822		1,83	2,07		-0,24
11	10,021	2,8564	12,8774	10,0696		1,70	2,24		-0,53
12	9,7561	2,9585	12,7146	9,8082		1,76	2,16		-0,40
13	9,4876	3,0232	12,5108	9,5402		1,74	2,11		-0,37
14	10,0297	2,7748	12,8045	10,0814		1,86	2,30		-0,44
15	10,0092	3,0375	13,0467	10,0659		1,87	2,10		-0,24
16	9,9686	2,962	12,9306	10,0228		1,83	2,16		-0,33
MO	**9,70**		**12,65**	**9,75**	**MO**	**1,79**		**MO**	**-0,37**
sd	**0,29**		**0,28**	**0,29**	**sd**	**0,04**		**sd**	**0,08**
					RSD	2%			

Diesel

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,8807	3,045	12,9257	12,7858	95,4056	2,9051
2	9,9648	3,0221	12,9869	12,8564	95,6818	2,8916
3	9,6503	3,0013	12,6516	12,5154	95,462	2,8651
4	9,4659	2,9256	12,3915	12,2604	95,5189	2,7945
					ΜΟ	**2,864075**

Unleaded

θεωρητικό υπόλειμμα (g) **0,06384641**

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,6357	2,9848	12,6205	9,6537	0,603	0,018
2	9,8913	3,0115	12,9028	9,9102	0,6276	0,0189
3	9,9521	2,8268	12,7789	9,9693	0,6085	0,0172
4	9,6411	2,9923	12,6334	9,6591	0,6015	0,018
					ΜΟ	**0,018025**

κ.β. Diesel **2,20**

	m1		m2	m3						
A/A	**$m_{φιαλ\ (gr)}$**	**$m_{δειγματος\ (gr)}$**	**$m_{φιαλ+δειγμα}$**	**$m_{φιαλ+υπολ\ (gr)}$**		**% υπολ**		**% υπολ θεωρ**		bias
1	9,4639	2,9949	12,4588	9,5275		**2,12**		2,69		-0,57
2	9,0621	3,0054	12,0675	9,1296		**2,25**		2,68		-0,44
3	8,4973	2,9976	11,4949	8,566		**2,29**		2,69		-0,40
4	10,2338	2,9998	13,2336	10,3004		**2,22**		2,69		-0,47
5	10,2305	2,8138	13,0443	10,2968		**2,36**	**max**	2,87		-0,51
6	9,3324	2,9224	12,2548	9,3979		**2,24**		2,76		-0,52
7	9,8308	3,0042	12,835	9,8985		**2,25**		2,68		-0,43
8	9,7011	2,9212	12,6223	9,7693		**2,33**		2,76		-0,43
9	9,4748	2,8635	12,3383	9,5418		**2,34**		2,82		-0,48
10	9,2261	2,8873	12,1134	9,2882		**2,15**		2,79		-0,64
11	9,7899	2,9644	12,7543	9,8594		**2,34**		2,72		-0,38
12	9,4024	2,9503	12,3527	9,4686		**2,24**		2,73		-0,49
13	9,6022	3,1026	12,7048	9,672		**2,25**		2,60		-0,35
14	8,958	2,7532	11,7112	9,0179		**2,18**		2,93		-0,75
15	9,7118	2,8172	12,529	9,7767		**2,30**		2,86		-0,56
16	8,9851	3,0442	12,0293	9,0493		**2,11**	**min**	2,65		-0,54
MO	**9,47**		**12,41**	**9,53**	**MO**	**2,25**			**MO**	**-0,50**
sd	**0,45**		**0,45**	**0,45**	**sd**	**0,08**			**sd**	**0,10**
					RSD	3,38%				

Diesel

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,8807	3,045	12,9257	12,7858	95,4056	2,9051
2	9,9648	3,0221	12,9869	12,8564	95,6818	2,8916
3	9,6503	3,0013	12,6516	12,5154	95,462	2,8651
4	9,4659	2,9256	12,3915	12,2604	95,5189	2,7945
					ΜΟ	**2,864075**

Unleaded

θεωρητικό υπόλειμμα (g) **0,0806381**

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,6357	2,9848	12,6205	9,6537	0,603	0,018
2	9,8913	3,0115	12,9028	9,9102	0,6276	0,0189
3	9,9521	2,8268	12,7789	9,9693	0,6085	0,0172
4	9,6411	2,9923	12,6334	9,6591	0,6015	0,018
					ΜΟ	**0,018025**

κ.β. Diesel **2,50**

	m1		m2	m3						
A/A	**$m_{φιαλ}$ (gr)**	**$m_{δειγματος}$ (gr)**	**$m_{φιαλ+δειγμα}$**	**$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)**		**% υπολ**		**% υπολ θεωρ**		bias
1	12,1466	3,048	15,1946	12,2193		2,39		2,93		-0,54
2	9,8292	2,9029	12,7321	9,9108		2,81		3,07		-0,26
3	9,9064	2,9768	12,8832	9,9832		2,58		3,00		-0,42
4	9,4248	3,0521	12,4769	9,5051		2,63		2,92		-0,29
5	9,6499	3,059	12,7089	9,7265		2,50		2,92		-0,41
6	10,0261	2,9756	13,0017	10,1101		2,82	**max**	3,00		-0,17
7	9,7003	2,9192	12,6195	9,7809		2,76		3,05		-0,29
8	9,3138	3,0098	12,3236	9,3947		2,69		2,96		-0,27
9	9,7511	2,8935	12,6446	9,8263		2,60		3,08		-0,48
10	9,9041	2,9924	12,8965	9,9842		2,68		2,98		-0,30
11	9,4829	2,9963	12,4792	9,5559		2,44		2,98		-0,54
12	9,3537	3,0916	12,4453	9,4402		2,80		2,88		-0,09
13	9,1128	2,9691	12,0819	9,1834		2,38	**min**	3,00		-0,63
14	9,8773	2,94	12,8173	9,9527		2,56		3,03		-0,47
15	8,7159	2,9454	11,6613	8,7868		2,41		3,03		-0,62
16	9,6948	2,9231	12,6179	9,7684		2,52		3,05		-0,53
MO	**9,74**		**12,72**	**9,82**	**MO**	**2,60**			**MO**	**-0,40**
sd	**0,70**		**0,71**	**0,70**	**sd**	**0,15**			**sd**	**0,16**
					RSD	5,70%				

Diesel

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,8807	3,045	12,9257	12,7858	95,4056	2,9051
2	9,9648	3,0221	12,9869	12,8564	95,6818	2,8916
3	9,6503	3,0013	12,6516	12,5154	95,462	2,8651
4	9,4659	2,9256	12,3915	12,2604	95,5189	2,7945
					ΜΟ	**2,864075**

Unleaded

θεωρητικό υπόλειμμα (g) **0,08917625**

A/A	$m_{φιαλ}$ (gr)	$m_{δειγματος}$ (gr)	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ}$ (gr)	% υπολ	υπολ g
1	9,6357	2,9848	12,6205	9,6537	0,603	0,018
2	9,8913	3,0115	12,9028	9,9102	0,6276	0,0189
3	9,9521	2,8268	12,7789	9,9693	0,6085	0,0172
4	9,6411	2,9923	12,6334	9,6591	0,6015	0,018
					ΜΟ	**0,018025**

	κ.β. Diesel	**2,80**								
	m1			**m2**	**m3**					
A/A	**$m_{φιαλ\ (gr)}$**		**$m_{δειγματος\ (gr)}$**	**$m_{φιαλ+δειγμα}$**	**$m_{φιαλ+υπολ\ (gr)}$**		**% υπολ**		**% υπολ θεωρ**		bias
1	11,8663		2,9909	14,8572	11,9483		**2,74**		3,27		-0,53
2	11,9205		2,94	14,8605	12,0039		**2,84**		3,32		-0,49
3	10,0329		3,0218	13,0547	10,1177		**2,81**		3,23		-0,43
4	11,8		2,9548	14,7548	11,8811		**2,74**		3,31		-0,56
5	9,3052		2,9916	12,2968	9,3885		**2,78**		3,27		-0,48
6	9,5557		2,98	12,5357	9,6389		**2,79**		3,28		-0,49
7	9,6354		2,99	12,6254	9,7184		**2,78**		3,27		-0,49
8	9,3254		2,9861	12,3115	9,4087		**2,79**		3,27		-0,48
9	9,6349		3,0507	12,6856	9,7221		**2,86**		3,20		-0,34
10	9,773		3,0325	12,8055	9,8579		**2,80**		3,22		-0,42
11	10,0212		2,954	12,9752	10,1058		**2,86**		3,31		-0,44
12	10,025		3,0153	13,0403	10,1101		**2,82**		3,24		-0,42
13	9,4878		2,9974	12,4852	9,5717		**2,80**		3,26		-0,46
14	9,6391		3,0051	12,6442	9,725		**2,86**		3,25		-0,39
15	9,4409		2,9568	12,3977	9,5219		**2,74**	**min**	3,30		-0,57
16	9,6196		2,9601	12,5797	9,7045		**2,87**	**max**	3,30		-0,43
MO	**10,07**			**13,06**	**10,15**	**MO**	**2,81**			**MO**	**-0,46**
sd	**0,89**			**0,88**	**0,89**	**sd**	**0,04**			**sd**	**0,06**
						RSD	1,50%				

Diesel

A/A	$m_{φιαλ\ (gr)}$	$m_{δειγματος\ (gr)}$	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ\ (gr)}$	% υπολ	υπολ g
1	9,8807	3,045	12,9257	12,7858	95,406	2,9051
2	9,9648	3,0221	12,9869	12,8564	95,682	2,8916
3	9,6503	3,0013	12,6516	12,5154	95,462	2,8651
4	9,4659	2,9256	12,3915	12,2604	95,519	2,7945
					ΜΟ	**2,864075**

Unleaded

θεωρητικό υπόλειμμα (g) **0,0977144**

A/A	$m_{φιαλ\ (gr)}$	$m_{δειγματος\ (gr)}$	$m_{φιαλ+δειγμα}$	$m_{φιαλ+υπολ\ (gr)}$	% υπολ	υπολ g
1	9,6357	2,9848	12,6205	9,6537	0,603	0,018
2	9,8913	3,0115	12,9028	9,9102	0,6276	0,0189
3	9,9521	2,8268	12,7789	9,9693	0,6085	0,0172
4	9,6411	2,9923	12,6334	9,6591	0,6015	0,018
					ΜΟ	**0,018025**

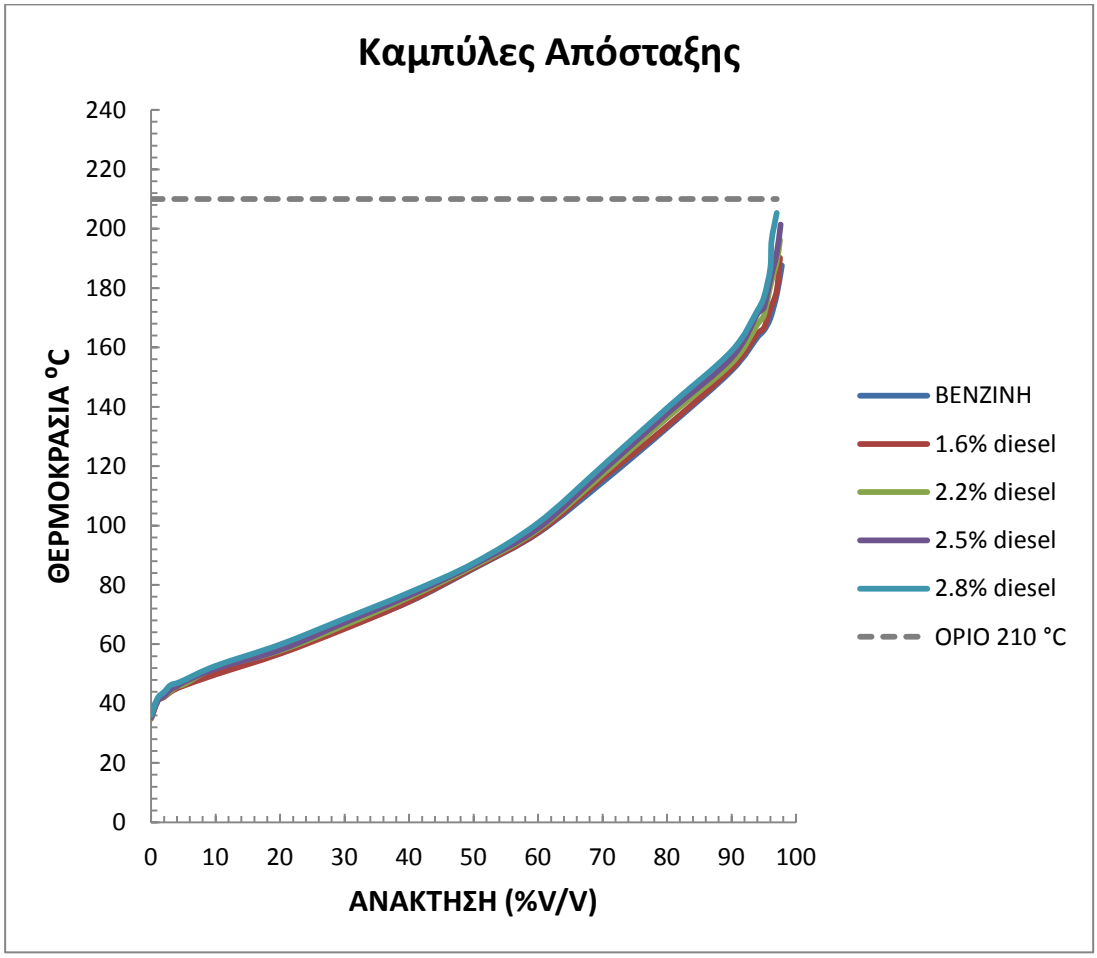
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 6

Μετρήσεις με τη μέθοδο ASTM D86

GASOLINE		1,6% Diesel		2,2% Diesel	
Recovery(%)	Temperature(^oC)	Recovery(%)	Temperature(^oC)	Recovery(%)	Temperature(^oC)
0	35,6	0	34,9	0	35,1
1	41	1	40,8	1	41,2
2	42,8	2	42,2	2	42,5
3	44,2	3	43,9	3	44,1
4	45,4	4	45,1	4	45,8
5	46,1	5	46	5	46,4
10	50,6	10	49,8	10	52
20	57,4	20	56,8	20	57,8
30	65,8	30	65,2	30	66,4
40	74,3	40	74,4	40	75,8
50	85,5	50	85,7	50	86,3
60	97,5	60	97,7	60	98,6
70	114,6	70	115,8	70	117,2
80	132,9	80	133,5	80	136,3
90	152,2	90	152,9	90	154,7
94	163,4	94	164,6	94	167,8
95	165,7	95	166,5	95	170,7
96	169,8	96	172,9	96	180,6
97	177,8	97	179,2	97	188,9
97,8	187,6	97,5	190,2	97,5	196,2

2,5% Diesel	
Recovery(%)	Temperature(^oC)
0	35,4
1	41
2	42,6
3	44,7
4	45,9
5	47,2
10	51,8
20	58,1
30	67,3
40	76,4
50	86,8
60	99,1
70	118,4
80	137,7
90	156,5
94	171,3
95	173,4
96	182,9
97	191,8
97,6	201,4

2,8% Diesel	
Recovery(%)	Temperature(^oC)
0	36,1
1	41,8
2	43,9
3	46,2
4	46,9
5	47,8
10	52,7
20	59,9
30	68,6
40	77,4
50	87,3
60	100,9
70	120,1
80	139,6
90	158,8
94	172,4
95	176,8
96	186,6
96,2	196
97	205,3


Καμπύλες Απόσταξης
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ °C
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ΑΝΑΚΤΗΣΗ (%V/V)
BENZINH
1.6% diesel
2.2% diesel
2.5% diesel
2.8% diesel
OPIO 210 °C