



«Σχολή Θετικών Επιστημών & Τεχνολογίας»

Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών:

«Διαχείριση και Τεχνολογία Ποιότητας»

Τίτλος Διπλωματικής Εργασίας:

***«Διαπίστευση μεθόδων σε εργαστήριο πετρελαιοειδών σύμφωνα
με το διεθνές πρότυπο ΕΛΟΤ EN/ISO/IEC 17025:2017.***

***Επαλήθευση και επικύρωση μεθόδων για τυχόν
επιμόλυνση/νοθεία του πετρελαίου κίνησης.»***

Φοιτήτρια: Σάαμπ-Σέρτη Μαγδαλένα

Επιβλέπων Α΄: Βαρζάκας Θεόδωρος

Επιβλέπων Β΄: Αναστασιάδου Σοφία

Σεπτέμβριος, 2024

Η παρούσα διατριβή, η οποία εκπονήθηκε στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος σπουδών «Διαχείριση και Τεχνολογία Ποιότητας» και τα λοιπά αποτελέσματα της αντίστοιχης Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ) αποτελούν συνιδιοκτησία του ΕΑΠ και του φοιτητή, ο καθένας από τους οποίους έχει το δικαίωμα ανεξάρτητης χρήσης και αναπαραγωγής τους (στο σύνολο ή τμηματικά) για διδακτικούς και ερευνητικούς σκοπούς, σε κάθε περίπτωση αναφέροντας τον τίτλο και το συγγραφέα και το ΕΑΠ όπου εκπονήθηκε η ΔΕ καθώς και τον επιβλέποντα και την επιτροπή κρίσης.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία, η οποία αποτελείται από δυο ενότητες (θεωρητική και πειραματική), διεξάγεται στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος «Διαχείριση και Τεχνολογία Ποιότητας» και έχει ως σκοπό την παρουσίαση αλλά και ανάλυση κατάλληλων μεθόδων για την εξέταση επιμόλυνσης/νοθείας του πετρελαίου κίνησης.

Αρχικά αναφέρονται γενικά στοιχεία σχετικά με το ντίζελ κίνησης, ακολουθεί μια αναφορά στην παραγωγή, στη χρήση προσθέτων και στα βασικά χαρακτηριστικά του πετρελαίου κίνησης ή ντίζελ κίνησης, όπως αλλιώς λέγεται. Το κεφάλαιο αυτό ολοκληρώνεται με τις προδιαγραφές που ισχύουν στην Ελλάδα. Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στους τρόπους επιμόλυνσης/νοθείας του πετρελαίου κίνησης, αλλά και τις επιπτώσεις που έχει τόσο στο περιβάλλον όσο και στον κινητήρα του αυτοκινήτου. Εν συνεχεία, τα επόμενα δυο κεφάλαια εστιάζουν στις ιδιότητες του ντίζελ κίνησης και τις αντίστοιχες μεθοδολογίες προσδιορισμού τους, οι οποίες μπορούν να επιβεβαιώσουν την επιμόλυνση/νοθεία του καυσίμου. Από αυτές επιλέχθηκαν τέσσερις μέθοδοι, που είναι ο προσδιορισμός πυκνότητας θείου (S), σημείου ανάφλεξης και τέλος τη θερμοκρασία ανάκτησης για το 95% κατ' όγκο της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση. Οι τρεις πρώτες ανήκουν στο πεδίο διαπίστευσης του εργαστηρίου των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Διύλισης της Ελευσίνας. Για την τέταρτη μέθοδο θα δοθεί μια μεθοδολογία ώστε να ενταχθεί στο πεδίο διαπίστευσης. Για τις τέσσερις προαναφερθείσες μεθόδους αναφέρεται ο τρόπος επαλήθευσης και επικύρωσης αυτών για το συγκεκριμένο εργαστήριο. Η έρευνα βασίστηκε τόσο σε δευτερογενείς πηγές πληροφοριών (βιβλία, άρθρα, εκθέσεις, μελέτες), όσο και σε πρωτογενείς (νομοθετικά κείμενα).

Τέλος στη δεύτερη ενότητα, που αποτελεί το πειραματικό μέρος αυτής της εργασίας, παρασκευάζονται 19 μίγματα- μίγματα ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης, μίγματα ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας, μίγματα με ντίζελ κίνησης με αμόλυβδη βενζίνη και μίγματα με ντίζελ κίνησης με νέφτι (white spirit), στα οποία θα προσδιοριστούν τα παραπάνω χαρακτηριστικά. Τα συμπεράσματα αποτυπώνονται στο τελευταίο κεφάλαιο, όπου προκύπτουν με περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά μίγμα.

Λέξεις-Κλειδιά: νοθεία, πετρέλαιο κίνησης, καύσιμο ντίζελ, επαλήθευση μεθόδου, επικύρωση μεθόδου, ISO 17025:2017, ANOVA.

Abstract

The present study, which consists of two sections (theoretical and experimental), is carried out in the framework of the postgraduate program "Quality Management and Technology" and aims to present and analyze suitable methods for the examination of contamination/adulteration of diesel fuel.

First, general information on diesel fuel is given, followed by a reference to the production, the use of additives and the basic characteristics of diesel fuel or motor diesel, as it is also called. The chapter concludes with the specifications applicable in Greece. In the third chapter, reference is made to the ways of diesel fuel contamination and the effects it has on both the environment and the car's engine. Subsequently, the next two chapters focus on the properties of diesel fuel and the corresponding methodologies for their determination, which can confirm the contamination/intolerance of the fuel. Four methods were selected, which are the determination of sulphur density (S), flash point and finally the recovery temperature for 95% by volume distillation at atmospheric pressure. The first three are within the scope of accreditation of the laboratory of the Industrial Refining Facilities of Elefsina. For the fourth method a methodology will be given to be included in the scope of accreditation., The method of verification and validation for this laboratory is indicated for the aforementioned methods. The research was based on both secondary sources of information (books, articles, reports, studies) and primary sources (legislative texts).

Finally, in the second section, which is the experimental part of this study, nineteen (19) mixtures - blends of diesel fuel with heating diesel, blends of diesel fuel with marine diesel, blends of diesel fuel with unleaded petrol and blends of diesel fuel with white spirit - are prepared, in which the above characteristics will be determined. Conclusions are drawn in the final chapter, derived from descriptive statistics per measurement and per blend.

Keywords: adulteration, diesel fuel, method verification, method validation, ISO 17025:2017, ANOVA.

Περιεχόμενα

| | |
|--|----|
| Περίληψη..... | 2 |
| Περιεχόμενα | 4 |
| Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων | 5 |
| Κατάλογος Πινάκων | 5 |
| 1 Εισαγωγή..... | 6 |
| 2 Ντίζελ Κίνησης | 8 |
| 2.1 Γενικά Στοιχεία | 8 |
| 2.2 Παραγωγή πετρελαίου κίνησης και χρήση προσθέτων..... | 9 |
| 2.3 Βασικά Χαρακτηριστικά | 11 |
| 2.4 Ισχύουσες Προδιαγραφές στην Ελλάδα | 15 |
| 3 Τρόποι επιμόλυνσης και νοθείας στο ντίζελ κίνησης και επιπτώσεις αυτών. | 16 |
| 4 Επαλήθευση και επικύρωση μεθόδων | 19 |
| 5 Πρότυπες μέθοδοι για την ανίχνευση επιμόλυνσης ή νοθείας του ντίζελ κίνησης..... | 21 |
| 5.1 Γενικά | 21 |
| 5.2 Προσδιορισμός πυκνότητας στους 15°C | 21 |
| 5.3 Προσδιορισμός θείου..... | 24 |
| 5.4 Προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης..... | 28 |
| 5.5 Προσδιορισμός της θερμοκρασίας ανάκτησης για το 95% κατ' όγκο της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση | 32 |
| 6 Πειραματική Διαδικασία | 36 |
| 6.1 Μεθοδολογία | 36 |
| 6.2 Παρασκευή μιγμάτων | 37 |
| 6.3 Αποτελέσματα μετρήσεων | 38 |
| 6.3.1 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με βενζίνη 95RON | 39 |
| 6.3.2 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης | 43 |
| 6.3.3 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας | 48 |
| 6.3.4 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με νέφτι | 52 |
| 7 Συμπεράσματα | 63 |
| Βιβλιογραφία..... | 66 |
| Νομοθεσία..... | 68 |

Κατάλογος Εικόνων / Σχημάτων

| | |
|---|----|
| Εικόνα 1. Αυτόματη συσκευή μέτρησης πυκνότητας..... | 22 |
| Εικόνα 2. Συσκευή μέτρησης θείου με φθορισμό υπεριώδους ακτινοβολίας. | 26 |
| Εικόνα 3. Αυτόματη συσκευή μέτρησης σημείου ανάφλεξης..... | 29 |
| Εικόνα 4. Αυτόματη Συσκευή Απόσταξης Υγρών Καυσίμων σε Ατμοσφαιρική Πίεση. ... | 33 |
| Σχήμα 1. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με βενζίνη. | 39 |
| Σχήμα 2. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης. | 44 |
| Σχήμα 3. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας. | 48 |
| Σχήμα 4. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας. | 54 |

Κατάλογος Πινάκων

| | |
|--|----|
| Πίνακας 1. Ελληνικές Προδιαγραφές του Ντίζελ Κίνησης. | 15 |
| Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά ομάδων..... | 34 |
| Πίνακας 3. Δειγματοληψία, Αποθήκευση και Προετοιμασία Δείγματος..... | 34 |
| Πίνακας 4. Προετοιμασία εξοπλισμού και δείγματος..... | 34 |
| Πίνακας 5. Συνθήκες μέτρησης κατά τη διάρκεια της απόσταξης. | 35 |
| Πίνακας 6. Δεδομένα Ακρίβειας για Δείγματα Ομάδας 4 (Αυτόματη Μέθοδος)..... | 35 |
| Πίνακας 7. Δείκτης αξιοπιστίας ICC. | 37 |
| Πίνακας 8. Μέσος όρος των αποτελεσμάτων των ιδιοτήτων που προσδιορίστηκαν για τα 19 μίγματα. | 38 |
| Πίνακας 9. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα μίγματα με βενζίνη (UNL95). | 40 |
| Πίνακας 10. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με βενζίνη. | 40 |
| Πίνακας 11. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με βενζίνη 95RON | 41 |
| Πίνακας 12. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ θέρμανσης. | 45 |
| Πίνακας 13. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με ντίζελ θέρμανσης. | 45 |
| Πίνακας 14. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ θέρμανσης..... | 45 |
| Πίνακας 15. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ ναυτιλίας..... | 49 |
| Πίνακας 16. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με ντίζελ ναυτιλίας (marine) | 49 |
| Πίνακας 17. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ ναυτιλίας..... | 50 |
| Πίνακας 18. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με νέφτι. | 53 |
| Πίνακας 19. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων δειγμάτων με νέφτι. | 54 |
| Πίνακας 20. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με νέφτι | 55 |

1 Εισαγωγή

Η διαπίστευση των εργαστηριακών μεθόδων αποτελεί μια κρίσιμη διαδικασία για την εξασφάλιση της ακρίβειας, αξιοπιστίας και διαφάνειας των αποτελεσμάτων που παράγονται από ένα εργαστήριο. Ειδικά στον τομέα των πετρελαιοειδών, η διαπίστευση βάσει του διεθνούς προτύπου ΕΛΟΤ EN/ISO/IEC 17025:2017 διασφαλίζει ότι το εργαστήριο διαθέτει την τεχνική ικανότητα και την αρτιότητα για την εκτέλεση δοκιμών ή/και διακριβώσεων. Η διαπίστευση εργαστηρίων σύμφωνα με το αυτό το πρότυπο ξεκίνησε ως μια προσπάθεια να ενοποιηθούν οι απαιτήσεις για την ποιότητα και την τεχνική επάρκεια των εργαστηριακών δοκιμών και διακριβώσεων. Το πρότυπο ISO 17025 καθορίζει γενικές απαιτήσεις για την ικανότητα των εργαστηρίων να παράγουν αξιόπιστα και έγκυρα αποτελέσματα (ILAC, 2017). Με την αναθεώρηση του 2017, το πρότυπο προσαρμόστηκε στις σύγχρονες ανάγκες, δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στη διαχείριση των κινδύνων και στη συνεχή βελτίωση. Περιλαμβάνει δύο κύρια μέρη, τις διοικητικές απαιτήσεις, οι οποίες αφορούν το σύστημα διαχείρισης της ποιότητας, και τις τεχνικές απαιτήσεις, οι οποίες επικεντρώνονται στην τεχνική επάρκεια του εργαστηρίου και την ικανότητά του να παράγει αξιόπιστα αποτελέσματα. Οι διοικητικές απαιτήσεις του προτύπου περιλαμβάνουν την τεκμηρίωση του συστήματος διαχείρισης της ποιότητας, τη διαχείριση των εγγράφων, τον έλεγχο των μη συμμορφώσεων και την ανασκόπηση από τη διοίκηση. Αυτές οι απαιτήσεις διασφαλίζουν ότι το εργαστήριο λειτουργεί με έναν συστηματικό και οργανωμένο τρόπο, που προάγει τη συνεχή βελτίωση και τη συμμόρφωση με τις κανονιστικές απαιτήσεις (ILAC, 2017). Οι τεχνικές απαιτήσεις του προτύπου καλύπτουν ζητήματα όπως η ικανότητα του προσωπικού, η συντήρηση του εξοπλισμού, η δειγματοληψία, η ανάλυση των δειγμάτων και η διαχείριση των δεδομένων. Ειδικά για τα εργαστήρια πετρελαιοειδών, οι τεχνικές απαιτήσεις είναι ιδιαίτερα αυστηρές, δεδομένου ότι η ανάλυση καυσίμων απαιτεί υψηλό επίπεδο ακρίβειας και εξειδίκευσης.

Η διαπίστευση εργαστηρίων βάσει του προτύπου ΕΛΟΤ EN/ISO/IEC 17025:2017 είναι ζωτικής σημασίας για την εξασφάλιση της ποιότητας και της αξιοπιστίας των αναλύσεων. Παρέχει ένα πλαίσιο για τη συνεχή βελτίωση των διαδικασιών και της τεχνικής επάρκειας των εργαστηρίων. Στην εποχή της παγκοσμιοποίησης, η διαπίστευση συμβάλλει στην

εξάλειψη των εμποδίων στο εμπόριο και ενισχύει την εμπιστοσύνη των καταναλωτών και των επιχειρήσεων στα αποτελέσματα των αναλύσεων (ILAC, 2020).

Η επαλήθευση και επικύρωση των μεθόδων ανάλυσης είναι κρίσιμης σημασίας για τα εργαστήρια πετρελαιοειδών και αναλύονται στο τέταρτο κεφάλαιο. Η επαλήθευση αφορά την επιβεβαίωση ότι μια μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στο συγκεκριμένο εργαστήριο και υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας του. Η επικύρωση, από την άλλη, είναι μια πιο εκτεταμένη διαδικασία που περιλαμβάνει την αξιολόγηση της απόδοσης της μεθόδου βάσει προκαθορισμένων κριτηρίων (Eurachem, 2014). Η επαλήθευση των μεθόδων περιλαμβάνει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων με αυτά από ένα αναγνωρισμένο πρότυπο ή τη χρήση αναλυτικών εργαλείων για την αξιολόγηση της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της μεθόδου. Αυτή η διαδικασία διασφαλίζει ότι η μέθοδος μπορεί να παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα στο πλαίσιο των συνθηκών του εργαστηρίου (Eurachem, 2014). Η επικύρωση των μεθόδων περιλαμβάνει μια σειρά δοκιμών και αναλύσεων για να επιβεβαιωθεί ότι η μέθοδος πληροί τα απαιτούμενα πρότυπα απόδοσης. Αυτές οι δοκιμές μπορεί να περιλαμβάνουν την αξιολόγηση της ακρίβειας, της ευαισθησίας, της ειδικότητας, της γραμμικότητας, της ανάλυσης των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, καθώς και την ανάλυση της ανθεκτικότητας της μεθόδου σε διάφορες συνθήκες.

Η ανίχνευση επιμόλυνσης και νοθείας στα καύσιμα είναι μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές των διαπιστευμένων μεθόδων στα εργαστήρια πετρελαιοειδών. Οι επιμολύνσεις και οι νοθείες μπορούν να προκύψουν από διάφορους παράγοντες, όπως η ανάμειξη καυσίμων με φθηνότερα προϊόντα, η χρήση παλαιών ή κατεστραμμένων αποθεμάτων, ή η εισαγωγή ακαθαρσιών κατά τη μεταφορά και την αποθήκευση (Speight, 2014).

Οι μέθοδοι ανάλυσης που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση επιμόλυνσης και νοθείας περιλαμβάνουν τη χρωματογραφία αερίου (GC), την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), τη φασματομετρία μάζας (MS) και τη φασματοσκοπία υπέρυθρου (IR). Αυτές οι μέθοδοι επιτρέπουν την ακριβή ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση των συστατικών των καυσίμων, καθώς και την ανίχνευση τυχόν ανωμαλιών στη σύνθεση των καυσίμων (Knothe et al., 2005). Σε αυτή την εργασία θα χρησιμοποιηθούν τέσσερις ελληνικές πρότυπες μέθοδοι από τον Ελληνικό Οργανισμό τυποποίησης (ΕΛΟΤ), που περιγράφονται στο πέμπτο κεφάλαιο, οι οποίες είναι ο προσδιορισμός πυκνότητας με τη μέθοδο ψηφιακού μετρητή (ISO 12185:2024), ο προσδιορισμός περιεκτικότητας θείου με τη μέθοδο υπεριώδους φθορισμού (ISO 20846:2019), ο προσδιορισμός του σημείου ανάφλεξης κλειστού δοχείου κατά Pensky-Martens (EN ISO 2719:2016) και ο προσδιορισμός

χαρακτηριστικών απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση (ISO 3405:2019). Με τα αποτελέσματα αυτών των αναλύσεων στα 8 μίγματα ντίζελ κίνησης με νέφτι, 2 μίγματα ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης, 2 μίγματα ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας, 3 μίγματα ντίζελ κίνησης με αμόλυβδη βενζίνη 95 RON και τα αυτούσια δείγματα ντίζελ κίνησης, ντίζελ θέρμανσης, ντίζελ ναυτιλίας και αμόλυβδης βενζίνης, θα γίνει στατιστική ανάλυση Διακύμανσης (Analysis of Variance, ANOVA), ώστε να συγκρίνει τις μέσες τιμές των παραπάνω αναλύσεων για κάθε ομάδα ανάμιξης που έγινε και έτσι να καθορίσει αν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους.

2 Ντίζελ Κίνησης

2.1 Γενικά Στοιχεία

Το ντίζελ κίνησης ή πετρέλαιο κίνησης έχει μια πλούσια ιστορία που ξεκινά από τις αρχές του 20ού αιώνα και συνεχίζει να εξελίσσεται μέχρι σήμερα. Πήρε το όνομα του από τον Γερμανό Rudolf Diesel, ο οποίος ανέπτυξε τον πρώτο κινητήρα ντίζελ το 1897. Η εφεύρεσή του βασίστηκε στην ιδέα της χρήσης υψηλής συμπίεσης για την ανάφλεξη του καυσίμου, χωρίς την ανάγκη για σπινθήρα (Miller, 2016). Στις αρχές του 20ού αιώνα, οι κινητήρες ντίζελ άρχισαν να χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές και στη ναυτιλία. Η πρώτη εμπορική εφαρμογή του ντίζελ σε πλοίο έγινε το 1903 στο πλοίο "Selandia" (Wilson, 2019). Η εισαγωγή του ντίζελ σε οχήματα ξεκίνησε τη δεκαετία του 1920. Το 1923, η γερμανική εταιρεία MAN παρουσίασε το πρώτο φορτηγό με κινητήρα ντίζελ. Μέχρι τη δεκαετία του 1930, οι κινητήρες ντίζελ είχαν γίνει δημοφιλείς σε βαρέα φορτηγά και λεωφορεία (Smith & Johnson, 2018). Κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, οι κινητήρες ντίζελ χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς από τον στρατό, ιδιαίτερα σε άρματα μάχης και υποβρύχια, λόγω της υψηλής τους αποδοτικότητας αλλά και αξιοπιστίας (Brown, 2020). Μετά τον πόλεμο, η τεχνολογία του ντίζελ συνέχισε να εξελίσσεται και έτσι τη δεκαετία του 1950 είδε την αύξηση της δημοτικότητας των ντίζελ κινητήρων σε επιβατικά αυτοκίνητα στην Ευρώπη. Η Mercedes-Benz εισήγαγε το πρώτο επιβατικό αυτοκίνητο με κινητήρα ντίζελ το 1936, το Mercedes-Benz 260D (Green, 2017). Σήμερα, το ντίζελ κίνησης παραμένει σημαντικό καύσιμο για πολλά οχήματα και βιομηχανικές εφαρμογές. Οι τεχνολογικές βελτιώσεις έχουν οδηγήσει σε πιο αποδοτικούς και καθαρότερους κινητήρες ντίζελ, αν και οι περιβαλλοντικές ανησυχίες παραμένουν ένα κρίσιμο ζήτημα (Williams, 2021).

Το ντίζελ κίνησης είναι ένα παράγωγο του αργού πετρελαίου και αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα υδρογονανθράκων. Η χημική του σύσταση μπορεί να επηρεαστεί από τη διαδικασία διύλισης και τις προδιαγραφές του τελικού προϊόντος. Η μοριακή σύνθεση του ντίζελ περιλαμβάνει κορεσμένους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες (C10-C15), γραμμικοί ή διακλαδισμένοι, ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Chevron, 2020). Τα ναφθένια πρόκειται για κυκλικούς κορεσμένους υδρογονάνθρακες, που προσδίδουν στο ντίζελ χαρακτηριστικά όπως την καλή καύση του και τη σταθερότητά του (ExxonMobil, 2019). Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες περιλαμβάνουν ενώσεις όπως το βενζόλιο και τα παράγωγά του και παρόλο που προσδίδουν υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες σχετίζονται με αυξημένες εκπομπές ρύπων (Smith & Brown, 2018).

2.2 Παραγωγή πετρελαίου κίνησης και χρήση προσθέτων

Το ντίζελ κίνησης παράγεται κυρίως από την επεξεργασία του πετρελαίου, και συγκεκριμένα από τη διύλιση του αργού πετρελαίου (crude oil). Κατά τη διαδικασία αυτή, η οποία λέγεται κλασματική απόσταξη, το αργό πετρέλαιο θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες και αναγκάζει τα διάφορα στοιχεία του πετρελαίου να χωρίζονται με βάση τις θερμοκρασίες βρασμού αυτών και να περάσουν από μια σειρά διαδοχικών στηλών (distillation columns) με διαφορετικές θερμοκρασίες, και τα προϊόντα που προκύπτουν περνούν από περαιτέρω επεξεργασίες για να βελτιωθούν οι επιδόσεις και η ποιότητά τους.

Ένας τρόπος περαιτέρω επεξεργασίας της παραπάνω διαδικασίας είναι η απόσταξη κενού (vacuum distillation), η οποία χρησιμοποιεί χαμηλή πίεση για να επιτρέψει στα βαρύτερα πετρελαϊκά προϊόντα, όπως το μαζούτ (fuel oil), να διαλυθούν σε ακόμη χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης το βαρύτερο προϊόν της απόσταξη κενού, το υπόλειμμα κενού ή αλλιώς άσφαλτος (vacuum residue) υπόκειται παραπάνω επεξεργασία με τη διεργασία Θερμικής Πυρόλυσης (Flexicoker), και έτσι μειώνονται αισθητά τα βαρύτερα υπολειμματικά προϊόντα. Τα προϊόντα των 2 αυτών διαδικασιών χρησιμοποιούνται ως η τροφοδοσία για μονάδες παραγωγής πετρελαίου πολύ χαμηλού θειαφίου (ultra-low Sulphur Diesel), τα οποία με διάφορα πρόσθετα χρησιμοποιούνται ως ντίζελ κίνησης. Τέτοιες μονάδες διεργασίας είναι η υδρογονοθεραπεία (hydrotreating), η κατακόρυφη διύλιση

μεμβράνης (membrane distillation), η υδρογονοαποθείωση (hydrodesulfurization) και η καταλυτική υδρογονοπυρόλυση (hydrocracking), οι οποίες μειώνουν την περιεκτικότητα σε θείο και αυτό είναι το ζητούμενο, λόγω των αυστηρών περιβαλλοντικών κανονισμών και των απαιτήσεων για καθαρότερα καύσιμα. Επίσης, το βιοντίζελ είναι μια εναλλακτική μορφή ντίζελ που παράγεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως φυτικά έλαια και ζωικά λίπη, το οποίο αναμιγνύεται σε ποσοστό όχι πάνω από 7% με το ντίζελ κίνησης. Η κύρια μέθοδος παραγωγής βιοντίζελ είναι η μετεστεροποίηση, όπου τα τριγλυκερίδια αντιδρούν με μεθανόλη ή αιθανόλη παρουσία καταλύτη για την παραγωγή μεθυλεστέρων λιπαρών οξέων (FAME) και γλυκερίνης (Ma & Hanna, 1999). Η παραγωγή του ντίζελ κίνησης είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που περιλαμβάνει διάφορες τεχνολογίες και μεθόδους. Από την απόσταξη του αργού πετρελαίου και την υδρογονοπυρόλυση έως την υδρογονοθεραπεία και την παραγωγή βιοντίζελ, κάθε μέθοδος παίζει κρίσιμο ρόλο στην εξασφάλιση της ποιότητας και της απόδοσης του τελικού προϊόντος. Η συνεχής έρευνα και ανάπτυξη σε αυτόν τον τομέα είναι απαραίτητη για τη βελτίωση της αποδοτικότητας και την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων.

Τα παρακάτω πρόσθετα χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της απόδοσης του καυσίμου ντίζελ κίνησης, την προστασία του κινητήρα και τη μείωση των εκπομπών ρύπων:

1. Βελτιωτής Αριθμού Κετανίου (Cetane Improvers), το οποίο αυξάνει τον αριθμό κετανίου του καυσίμου, βελτιώνοντας την ποιότητα της ανάφλεξης και μειώνοντας τις εκπομπές καυσαερίων (Qi et al., 2011).

2. Σταθεροποιητές Καυσίμου (Fuel Stabilizers), τα οποία προστατεύουν το καύσιμο από την οξείδωση και τη διάσπαση κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

3. Πρόσθετα Λιπαντικότητας (Lubricity Additives), τα οποία βελτιώνουν τη λίπανση των εξαρτημάτων του κινητήρα, προστατεύοντάς τα από φθορά (Wojtyniak et al., 2018).

4. Αντιπηκτικά (Anti-Gelling Agents), τα οποία προστατεύουν το καύσιμο από την κρυστάλλωση παραφίνης σε χαμηλές θερμοκρασίες, εξασφαλίζοντας την ομαλή ροή του καυσίμου.

5. Απορρυπαντικά και Πρόσθετα Ελέγχου Καταλοίπων (Detergents and Deposit Control Additives), τα οποία καθαρίζουν τα μπεκ ψεκασμού, τις βαλβίδες εισαγωγής και τους θαλάμους καύσης από κατάλοιπα.

6. Αναστολείς Διάβρωσης (Corrosion Inhibitors), τα οποία προστατεύουν τις μεταλλικές επιφάνειες στο σύστημα καυσίμου από σκουριά και διάβρωση.

7. Βιοκτόνα (Biocides), τα οποία καταπολεμούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο καύσιμο, προστατεύοντας το σύστημα καυσίμου από βλάβες.

Χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα πρόσθετα, μπορούμε να εξασφαλίσουμε τη βέλτιστη απόδοση του καυσίμου ντίζελ, να προστατεύσουμε τον κινητήρα και να μειώσουμε τις εκπομπές ρύπων.

2.3 Βασικά Χαρακτηριστικά

Το ντίζελ κίνησης είναι ένα υγρό καύσιμο που χρησιμοποιείται ευρέως σε κινητήρες εσωτερικής καύσης, ειδικά σε οχήματα και βιομηχανικές εφαρμογές. Οι ιδιότητές του καθορίζουν την απόδοσή του και την καταλληλότητά του για συγκεκριμένες χρήσεις. Η ποιότητα του ντίζελ καθορίζεται από προδιαγραφές που έχουν θεσμοθετηθεί από διεθνείς και εθνικούς οργανισμούς επιφορτισμένους με τον έλεγχο της ποιότητας των καυσίμων. Τα πρότυπα εκπομπών Euro έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση με σκοπό τη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης που προκαλείται από τα αυτοκίνητα. Αυτά τα πρότυπα έχουν εξελιχθεί από το Euro 1 έως το πιο πρόσφατο Euro 7, με κάθε νέο πρότυπο να θέτει αυστηρότερα όρια εκπομπών και απαιτεί την υιοθέτηση προχωρημένων τεχνολογιών κινητήρων. Το πρότυπο Euro 1 εισήχθη το 1992 και ήταν το πρώτο βήμα για την καθιέρωση των ορίων εκπομπών καυσαερίων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Οι κανονισμοί αυτοί επέβαλαν τη χρήση καταλυτικών μετατροπών για όλα τα νέα οχήματα και έθεσαν όρια στις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO), υδρογονανθράκων (HC) και οξειδίων του αζώτου (NO_x). Οι κανονισμοί Euro 1 δεν περιλάμβαναν συγκεκριμένα όρια για την περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα. Ωστόσο, η χρήση καθαρότερων καυσίμων άρχισε να γίνεται προτεραιότητα για τη μείωση των εκπομπών ρύπων (European Commission, 2020). Το πρότυπο Euro 2 εισήχθη το 1996, επιβάλλοντας αυστηρότερα όρια εκπομπών σε σχέση με το Euro 1. Οι κανονισμοί αυτοί έθεσαν χαμηλότερα όρια για το CO, HC και NO_x, ενισχύοντας την ανάγκη

για καθαρότερες τεχνολογίες κινητήρων. Με το πρότυπο Euro 2, άρχισαν να εφαρμόζονται πιο αυστηρά πρότυπα για την περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα, προωθώντας τη χρήση καυσίμων με χαμηλότερη περιεκτικότητα θείου (Mock, 2014). Οι κανονισμοί Euro 3, που τέθηκαν σε ισχύ το 2000, εισήγαγαν αυστηρότερα όρια για τα οξείδια του αζώτου (NO_x) και τα σωματίδια (PM) από πετρελαιοκίνητα οχήματα. Οι κανονισμοί αυτοί επίσης επεκτάθηκαν για τα βενζινοκίνητα οχήματα, εισάγοντας τη χρήση προηγμένων συστημάτων ψεκασμού καυσίμου και καταλυτικών μετατροπών. Επίσης περιόρισε την περιεκτικότητα θείου στο ντίζελ κίνησης σε 350 ppm, υποχρεώνοντας τη χρήση πιο καθαρών καυσίμων για να μειωθούν οι εκπομπές ρύπων (ACEA, 2021). Το πρότυπο Euro 4 εισήχθη το 2005, επιβάλλοντας αυστηρότερα όρια για τα οξείδια του αζώτου και τα σωματίδια από τα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Οι κανονισμοί αυτοί οδήγησαν στην ευρεία υιοθέτηση φίλτρων σωματιδίων για τα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Με το Euro 4, η περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα μειώθηκε περαιτέρω στα 50 ppm, διευκολύνοντας τη λειτουργία των καταλυτικών μετατροπών και τη μείωση των εκπομπών (Transport & Environment, 2019). Οι κανονισμοί Euro 5, που τέθηκαν σε ισχύ το 2009, επιβάλλουν περαιτέρω μείωση των επιτρεπόμενων επιπέδων ρύπων, με έμφαση στα πετρελαιοκίνητα οχήματα. Οι κανονισμοί αυτοί απαιτούσαν τη χρήση προηγμένων συστημάτων ελέγχου των εκπομπών, όπως τα συστήματα μείωσης καταλυτών SCR (Selective Catalytic Reduction). Η περιεκτικότητα θείου στα καύσιμα, και στο ντίζελ κίνησης και στην βενζίνη, μειώθηκε στα 10 ppm, γνωστά και ως καύσιμα "σχεδόν χωρίς θείο", διευκολύνοντας την αποδοτικότητα των συστημάτων μείωσης των εκπομπών (European Commission, 2020). Το πρότυπο Euro 6 εισήχθη το 2014, θέτοντας αυστηρότερα πρότυπα για τις εκπομπές ρύπων, κυρίως για τα οξείδια του αζώτου και τα σωματίδια. Οι κανονισμοί αυτοί επιβάλλουν τη χρήση των πιο προηγμένων τεχνολογιών ελέγχου των εκπομπών. Οι κανονισμοί Euro 7, που βρίσκονται ακόμη σε στάδιο ανάπτυξης και αναμένεται να τεθούν σε ισχύ το 2025, στοχεύουν στη περαιτέρω μείωση των εκπομπών ρύπων από όλες τις πηγές των οχημάτων, συμπεριλαμβανομένων των φρένων και των ελαστικών. Οι κύριες φυσικοχημικές και λειτουργικές ιδιότητες του ντίζελ παρουσιάζονται ως κατωτέρω:

- **Φυσικοχημικές Ιδιότητες**

1. **Πυκνότητα:** Η πυκνότητα του ντίζελ είναι συνήθως μεταξύ 0.82 και 0.85 kg/m³ στους 15°C. Η πυκνότητα επηρεάζει την ενέργεια που περιέχει το καύσιμο ανά μονάδα όγκου. Ο ακριβής προσδιορισμός της πυκνότητας του πετρελαίου και των προϊόντων του είναι πολύ σημαντικός για τη μετατροπή μετρημένων όγκων σε όγκους στη θερμοκρασία αναφοράς και άρα για την αγοραπωλησία τους. Θα προσδιορίσουμε αυτή την ιδιότητα στο πειραματικό μέρος με τη πρότυπη μέθοδο EN ISO 12185.
2. **Κινηματικό Ιξώδες:** Το κινηματικό ιξώδες του ντίζελ, δηλαδή η αντίστασή του καυσίμου στη ροή κάτω από την επίδραση της βαρύτητας, κυμαίνεται από 2.0 έως 4.5 cSt στους 40°C. Η γνώση του ιξώδους είναι σημαντική για τον τρόπο διακίνησης των προϊόντων και επίσης λόγω ότι επηρεάζει την αντλησιμότητα και την ψεκαστικότητα του καυσίμου στους κινητήρες. Το ιξώδες του ντίζελ είναι σημαντικό για τη ροή του καυσίμου μέσω του συστήματος έγχυσης.
3. **Σημείο Ανάφλεξης,** το οποίο ορίζεται η χαμηλότερη θερμοκρασία διορθωμένη σε ατμοσφαιρική πίεση 101,3 kPa, στην οποία η προσαγωγή της πηγής έναυσης πάνω από το δείγμα προκαλεί ανάφλεξη των ατμών του δείγματος και επέκταση του μετώπου φλόγας σε όλη την επιφάνεια του δείγματος στο δοχείο. Είναι μια από τις ιδιότητες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την εξέταση του κινδύνου της φωτιάς, για παράδειγμα ένα υψηλό σημείο ανάφλεξης μειώνει τον κίνδυνο πυρκαγιάς. . Θα προσδιορίσουμε αυτή την ιδιότητα στο πειραματικό μέρος με τη πρότυπη μέθοδο EN ISO 2719.
4. **Θερμογόνος Δύναμη:** Η θερμογόνος δύναμη του ντίζελ είναι περίπου 43 MJ/kg. Αυτό σημαίνει ότι το ντίζελ παρέχει υψηλή ενεργειακή απόδοση όταν καίγεται.
5. **Σημείο Ροής:** Το σημείο ροής είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία το ντίζελ παραμένει ρευστό. Το σημείο ροής του ντίζελ κυμαίνεται συνήθως μεταξύ -15°C και -5°C, ανάλογα με την ποιότητα και τα πρόσθετα του καυσίμου.
6. **Σημείο Θόλωσης:** Το σημείο θόλωσης είναι η θερμοκρασία στην οποία αρχίζουν να σχηματίζονται κρύσταλλοι παραφίνης στο ντίζελ, καθιστώντας το καύσιμο θολό. Για το ντίζελ, το σημείο θόλωσης μπορεί να κυμαίνεται από -10°C έως 0°C.

▪ Χημικές Ιδιότητες

1. **Περιεκτικότητα σε Θείο:** Η περιεκτικότητα σε θείο στο ντίζελ κίνησης έχει μειωθεί δραματικά με τους κανονισμούς για την παραγωγή ULSD (ultra-low sulfur diesel). Το ULSD περιέχει λιγότερο από 10 ppm θείου. Η χαμηλή περιεκτικότητα σε θείο

είναι απαραίτητη για τη μείωση των εκπομπών ρύπων και για την προστασία των καταλυτών στις συσκευές εκπομπών των κινητήρων.

2. **Αριθμός Κετανίου:** Ο αριθμός κετανίου είναι ένα μέτρο της ανάφλεξης του καυσίμου και επηρεάζει την απόδοση και την εκπομπή ρύπων του κινητήρα. Το ντίζελ έχει αριθμό κετανίου που κυμαίνεται συνήθως από 40 έως 55. Ένας υψηλός αριθμός κετανίου σημαίνει καλύτερη ποιότητα καύσης. Το ελάχιστο όριο σύμφωνα με τις ελληνικές προδιαγραφές είναι 51.0, και διορθώνεται με πρόσθετα.
3. **Περιεκτικότητα σε Αρωματικούς Υδρογονάνθρακες:** Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες στο ντίζελ επηρεάζουν τις εκπομπές ρύπων και την απόδοση του καυσίμου. Οι κανονισμοί περιορίζουν την περιεκτικότητα σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες στο ντίζελ για να μειωθούν οι εκπομπές τοξικών ουσιών.

▪ Λειτουργικές Ιδιότητες

1. **Απόδοση Καύσης:** Η απόδοση καύσης του ντίζελ είναι υψηλή λόγω της υψηλής θερμογόνου δύναμης και του αριθμού κετανίου. Αυτό το καθιστά αποδοτικό για κινητήρες που απαιτούν μεγάλη ισχύ και ροπή.
2. **Εκπομπές Ρύπων:** Το ντίζελ παράγει εκπομπές ρύπων όπως οξείδια του αζώτου (NO_x), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), σωματίδια αιθάλης και υδρογονάνθρακες. Η χρήση ντίζελ κίνησης και σύγχρονων τεχνολογιών επεξεργασίας καυσαερίων (όπως τα φίλτρα σωματιδίων και οι SCR καταλύτες) μειώνει τις επιβλαβείς εκπομπές.
3. **Αυτονομία και Απόδοση:** Τα οχήματα που χρησιμοποιούν ντίζελ έχουν μεγαλύτερη αυτονομία λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας του καυσίμου. Οι κινητήρες ντίζελ είναι πιο αποδοτικοί από τους κινητήρες βενζίνης, ειδικά σε εφαρμογές μεγάλων αποστάσεων και φορτίων.
4. **Συμβατότητα με Τεχνολογίες Ανανεώσιμων Καυσίμων:** Το ντίζελ μπορεί να αναμιχθεί με βιοντίζελ, ένα ανανεώσιμο καύσιμο που παράγεται από φυτικά έλαια ή ζωικά λίπη. Η χρήση βιοντίζελ μειώνει τις εκπομπές CO_2 και άλλων ρύπων.

2.4 Ισχύουσες Προδιαγραφές στην Ελλάδα

Οι ισχύουσες ελληνικές προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης καθορίζονται από το Ελληνικό Οργανισμό Τυποποίησης (ΕΛΟΤ) και το Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας και παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Ελληνικές Προδιαγραφές του Ντίζελ Κίνησης.

| Χαρακτηριστικό / Ιδιότητα | Μονάδα Μέτρησης | Όρια | Μέθοδος |
|---|-------------------|-----------------|--|
| <i>Πυκνότητα στους 15°C</i> | kg/m ³ | 820,0 έως 845,0 | EN ISO 12185* EN 3675 |
| <i>Περιεκτικότητα σε θείο</i> | mg/kg | μέγιστο 10,0 | EN ISO 20846* EN ISO20884 EN ISO 13032 |
| <i>Σημείο Ανάφλεξης</i> | °C | πάνω από 55,0 | EN ISO 2719* |
| <i><u>Απόσταξη</u></i> | | | |
| <i>Απόσταγμα στους 250°C</i> | %v/v | μέγιστο 65 | EN ISO 3405* EN ISO 3924 |
| <i>Απόσταγμα στους 350°C</i> | %v/v | ελάχιστο 85 | |
| <i>95% απόσταγμα στους</i> | °C | 360 | |
| <i>Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες</i> | %(m/m) | μέγιστο 8,0 | EN 12916 |
| <i>Αριθμός Κετανίου</i> | | ελάχιστο 51,0 | EN ISO 5165 EN 15195 EN 16144 |
| <i>Δείκτης Κετανίου</i> | | ελάχιστο 46,0 | EN ISO 4264 |
| <i>CFFP</i> | °C | | EN 116 EN 16329 |
| <i>1/10-31/3</i> | | -5 | |
| <i>1/4-30/9</i> | | 5 | |
| <i>Υγρασία</i> | mg/kg | μέγιστο 200 | EN ISO 12937 |
| <i>Ανθρακούχο Υπόλειμμα (στο 10% υπόλειμμα της απόσταξης)</i> | % m/m | μέγιστο 0,30 | EN ISO 10370 |
| <i>Τέφρα</i> | % m/m | μέγιστο 0,01 | EN ISO 6245 |
| <i>Κινηματικό Ιξώδες στους 40°C</i> | cSt | 2 έως 4,5 | EN ISO 3104 |
| <i>Διάβρωση Χάλκινου Ελάσματος</i> | | class 1 | EN ISO 2160 |
| <i>Αιωρούμενα Σωματίδια</i> | mg/kg | μέγιστο 24 | EN ISO 12662 |
| <i>Αντοχή στην οξείδωση</i> | g/m ³ | ελάχιστο 20 | EN ISO 12205 |
| <i>Λιπαντικότητα. Διορθωμένη διάμετρος φθοράς σφαιριδίου (wsd1.4) στους 60 °C</i> | μm | μέγιστο 460 | EN ISO 12156-1 |
| <i>Χρώμα</i> | | Φυσικό | Οπτικός Έλεγχος |

| | | | |
|-----------------------------------|------|-------------|--------------|
| <i>Μεθυλεστέρας Λιπαρού Οξέος</i> | %v/v | μέγιστο 7,0 | EN ISO 14078 |
| <i>Περιεκτικότητα σε Μαγγάνιο</i> | mg/l | μέγιστο 2,0 | prEN 16576 |

Οι προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης ορίζονται από την CEN (Committee European de Normalization) και κατόπιν από τα κράτη μέλη με εθνικούς νόμους. Πρόκειται για το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 590, που ορίζει τις ιδιότητες, τα όρια, τις μεθόδους ελέγχου και τα επιτρεπόμενα πρόσθετα για το προϊόν, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 2009/30/EK. Οι προδιαγραφές για το ντίζελ κίνησης είναι σημαντικά αυστηρότερες από του ντίζελ θέρμανσης αλλά του ντίζελ ναυτιλίας, ιδιαίτερα στην πυκνότητα, τον αριθμό κετανίου και στην περιεκτικότητα σε θείο. Για την αποφυγή νοθείας στο ντίζελ θέρμανσης και ναυτιλίας προστίθεται μοριακός ιχνηθέτης καθώς και χρωστική ουσία.

3 Τρόποι επιμόλυνσης και νοθείας στο ντίζελ κίνησης και επιπτώσεις αυτών.

Η επιμόλυνση και η νοθεία στο ντίζελ κίνησης είναι πρακτικές που αποσκοπούν στην παραπλάνηση ή την παράνομη αλλοίωση του καυσίμου. Αυτές οι πρακτικές έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην απόδοση των κινητήρων, την περιβαλλοντική ρύπανση και την υγεία των ανθρώπων. Οι επιπτώσεις αυτών των πρακτικών είναι καταστροφικές και μπορούν να επηρεάσουν το περιβάλλον και την ανθρώπινη ζωή.

Οι κύριοι τρόποι επιμόλυνσης και νοθείας στο ντίζελ κίνησης περιλαμβάνουν:

1. Προσθήκη χαμηλής ποιότητας πρόσθετων: Πρόσθετα χαμηλής ποιότητας, όπως διαλυτικά, διαβρωτικά και άλλα χημικά, μπορούν να προστεθούν στο ντίζελ κίνησης για να αυξηθεί ο όγκος του ή να αλλοιωθούν οι αναλύσεις ποιότητας.
2. Διαδικασία νοθείας με άλλα προϊόντα: Προκειμένου να μειωθούν οι δαπάνες, μπορεί να γίνει ανάμειξη του πετρελαίου κίνησης με άλλα υποκατάστατα, όπως φυτικά έλαια ή υγρά απόβλητα, που δεν πληρούν τις απαιτούμενες προδιαγραφές. Η άλλα υγρά καύσιμα, όπως ντίζελ ναυτιλίας ή θέρμανσης που έχουν υψηλότερο θειάφι κ άρα είναι πιο φθηνά.
3. Μικροβιακή Μόλυνση: Η παρουσία νερού στο ντίζελ μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη μικροοργανισμών, οι οποίοι σχηματίζουν βιολογικό φράγμα και παράγουν οξέα που διαβρώνουν τα συστήματα καυσίμου (Passman, 2013).

4. Μόλυνση από Σωματίδια: Κατά τη μεταφορά και αποθήκευση, το ντίζελ μπορεί να επιμολυνθεί με σωματίδια όπως σκόνη, σκουριά και άλλες ακαθαρσίες που επηρεάζουν την απόδοση και τη διάρκεια ζωής των φίλτρων καυσίμου (Knothe et al., 2005).

Οι επιπτώσεις αυτών των πρακτικών είναι πολλαπλές:

1. Μειωμένη Απόδοση και Αξιοπιστία: Η παρουσία ακαθαρσιών ή νοθευτικών ουσιών στο ντίζελ μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα στην καύση, μειωμένη απόδοση και αυξημένη κατανάλωση καυσίμου (Speight, 2014).
2. Φθορά του Συστήματος Καυσίμου: Τα μολυσμένα ή νοθευμένα καύσιμα μπορούν να προκαλέσουν φθορά στα συστήματα καυσίμου, όπως τα μπεκ και οι αντλίες, οδηγώντας σε υψηλά κόστη επισκευής και συντήρησης.
3. Αυξημένες Εκπομπές Ρύπων: Τα νοθευμένα καύσιμα συχνά περιέχουν ουσίες που παράγουν υψηλότερα επίπεδα ρύπων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC) και οξείδια του αζώτου (NO_x) (Knothe et al., 2005).
4. Μόλυνση Υδάτων και Εδάφους: Η διαρροή ή ακατάλληλη απόρριψη μολυσμένων καυσίμων μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση των υδάτινων πόρων και του εδάφους, με αρνητικές συνέπειες για τα οικοσυστήματα (Passman, 2013).
5. Απώλειες για τους Καταναλωτές: Οι καταναλωτές πληρώνουν για καύσιμο που δεν παρέχει την αναμενόμενη απόδοση, οδηγώντας σε αυξημένο κόστος λειτουργίας των οχημάτων τους (Speight, 2014).
6. Κόστη για τις Βιομηχανίες: Οι βιομηχανίες που βασίζονται σε ντίζελ για τη λειτουργία τους αντιμετωπίζουν αυξημένα κόστη συντήρησης και μειωμένη παραγωγικότητα λόγω των επιπτώσεων της επιμόλυνσης και νοθείας (Knothe et al., 2005).

Είναι σημαντικό να διασφαλίζεται η ποιότητα του πετρελαίου κίνησης και να αποφεύγονται οι πρακτικές επιμόλυνσης και νοθείας προς όφελος του περιβάλλοντος, της ασφάλειας, της υγείας καθώς και των φορολογικών εσόδων του κράτους.

Η νοθεία καυσίμων αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα στην Ελλάδα, με σημαντικές επιπτώσεις στην οικονομία, το περιβάλλον και την απόδοση των οχημάτων. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, έχουν εφαρμοστεί διάφορα μέτρα και πολιτικές. Η

ελληνική κυβέρνηση έχει θεσπίσει σειρά νομοθετικών μέτρων για την καταπολέμηση της νοθείας καυσίμων, τα οποία περιλαμβάνουν αυστηρότερα πρότυπα ποιότητας καυσίμων και αυστηρότερες ποινές για όσους παραβιάζουν τους κανονισμούς. Ο Νόμος 4177/2013 για τη ρύθμιση της αγοράς προϊόντων και της παροχής υπηρεσιών εισήγαγε αυστηρότερους ελέγχους και ποινές για τη νοθεία καυσίμων, ενισχύοντας την εποπτεία των πρατηρίων καυσίμων και των εταιρειών διακίνησης. Οι αρμόδιες αρχές, όπως το Υπουργείο Ανάπτυξης και Επενδύσεων και η Οικονομική Αστυνομία, διεξάγουν τακτικούς και έκτακτους ελέγχους στα πρατήρια καυσίμων και τις εταιρείες διανομής για να διασφαλίσουν τη συμμόρφωση με τα πρότυπα ποιότητας. Επίσης, λαμβάνονται δείγματα καυσίμων από τα πρατήρια και εξετάζονται από πιστοποιημένα εργαστήρια για να διαπιστωθεί αν πληρούν τα προδιαγραφές ποιότητας. Σε περιπτώσεις μη συμμόρφωσης, επιβάλλονται πρόστιμα και άλλες κυρώσεις. Η χρήση προηγμένων τεχνολογιών για την ανίχνευση της νοθείας καυσίμων έχει καταστεί ζωτικής σημασίας. Οι τεχνολογίες αυτές περιλαμβάνουν χημικούς ανιχνευτές και αναλυτές φασματογραφίας. Ακόμη, η εγκατάσταση ηλεκτρονικών συστημάτων ελέγχου στα πρατήρια καυσίμων επιτρέπει τη συνεχή παρακολούθηση της ποιότητας των καυσίμων και την άμεση ανίχνευση τυχόν παραβάσεων. Σημαντικό ρόλο για την πρόληψη της νοθείας παίζει η εκπαίδευση και η ενημέρωση των καταναλωτών και των επαγγελματιών του κλάδου, όπως και να πραγματοποιούνται ενημερωτικές εκστρατείες για την ευαισθητοποίηση των καταναλωτών σχετικά με τους κινδύνους της νοθείας καυσίμων και τις ενδείξεις που πρέπει να προσέχουν. Τέλος, η συνεργασία με διεθνείς οργανισμούς και άλλες χώρες είναι κρίσιμη για την καταπολέμηση της νοθείας καυσίμων. Η ανταλλαγή τεχνογνωσίας και καλών πρακτικών μπορεί να ενισχύσει τις προσπάθειες της Ελλάδας στον τομέα αυτό. Έτσι, η Ελλάδα συμμετέχει σε ευρωπαϊκά προγράμματα και πρωτοβουλίες που στοχεύουν στην καταπολέμηση της νοθείας καυσίμων και την ενίσχυση της διαφάνειας στην αγορά καυσίμων.

Η καταπολέμηση της νοθείας καυσίμων στην Ελλάδα απαιτεί συντονισμένη δράση και τη συνεργασία πολλών φορέων. Τα νομοθετικά μέτρα, οι εντατικοί έλεγχοι, οι τεχνολογίες ανίχνευσης, η εκπαίδευση και ενημέρωση, καθώς και η διεθνής συνεργασία αποτελούν κρίσιμες συνιστώσες αυτής της προσπάθειας. Η συνεχιζόμενη βελτίωση και εφαρμογή αυτών των μέτρων είναι απαραίτητη για την εξασφάλιση της ποιότητας των καυσίμων και την προστασία των καταναλωτών.

4 Επαλήθευση και επικύρωση μεθόδων

Σκοπός οποιοδήποτε χημείου, που φέρει διαπίστευση ISO 17025:2017, είναι η εξασφάλιση της ποιότητας των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται κατά την εκτέλεση των δοκιμών, ακολουθώντας τις αντίστοιχες μεθόδους και ο προσδιορισμός της συμμόρφωσης των δοκιμών αυτών με τις απαιτήσεις που προδιαγράφονται από τη μέθοδο ή τη σχετική διεθνή προδιαγραφή και έτσι συντάσσει μια διαδικασία επαλήθευσης μεθόδων.

Οι Επαληθεύσεις ανασκοπούνται και περιλαμβάνουν, όπου αυτό είναι κατάλληλο, αλλά χωρίς να περιορίζονται σε αυτά, τα κάτωθι:

- Υπολογισμό της αβεβαιότητας των εκτελούμενων δοκιμών
- Συμμετοχή σε Δοκιμές Ικανότητας ή άλλες Διεργαστηριακές Συγκρίσεις.
- Τακτική χρήση Πιστοποιημένων Πρότυπων Υλικών Αναφοράς ή/και Εσωτερικό Έλεγχο της Ποιότητας με τη χρήση Δευτερευόντων Υλικών Αναφοράς.
- Συσχετισμό των αποτελεσμάτων για διαφορετικά χαρακτηριστικά του αντικειμένου.
- Διαγράμματα Shewhart

Τέλος, η εξέταση της αξιοπιστίας της Μεθόδου Δοκιμής και συνίσταται στην εκτίμηση της επαναληψιμότητας, της αναπαραγωγιμότητας, καθώς και της αβεβαιότητας αυτής. Η εκτίμηση των μεγεθών αυτών βέβαια αποτελεί επίσης και συστατικό στοιχείο της διαδικασίας επαλήθευσης της δοκιμής. Η διαδικασία της επικύρωσης εφαρμόζεται όταν το Εργαστήριο χρησιμοποιεί μεθόδους που είτε έχουν αναπτυχθεί από αυτό, είτε προέρχονται από τροποποίηση διεθνών μεθόδων.

Η **επαναληψιμότητα** είναι η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων επιτυχών διαδοχικών μετρήσεων του ίδιου μετρούμενου στοιχείου, που διεξάγονται υπό τις ίδιες συνθήκες μέτρησης, με τον ίδιο αναλυτή.

Η **αναπαραγωγιμότητα** είναι η διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων μετρήσεων του ίδιου μετρούμενου στοιχείου, που διεξάγονται υπό μεταβαλλόμενες συνθήκες μέτρησης (σε διαφορετικό χρόνο, με διαφορετική συσκευή και αναλυτή).

Η **αβεβαιότητα** είναι μια παράμετρος που συνδέεται με το αποτέλεσμα μιας μέτρησης και η οποία χαρακτηρίζει την διασπορά των τιμών, που θα μπορούσε λογικά να αποδοθεί στη συγκεκριμένη μετρούμενη ποσότητα

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τα αποτελέσματα μιας δοκιμής και την αβεβαιότητά τους διακρίνονται σε:

1. Τεχνικούς παράγοντες, που είναι η δειγματοληψία, η μέθοδος δοκιμής και ο εξοπλισμός. Η επίδραση των ανωτέρω παραγόντων ελαττώνεται και ελέγχεται μέσω:
 - Του καθορισμού με ακρίβεια του εξοπλισμού που χρησιμοποιείται.
 - Της διαθεσιμότητας Προτύπων Μεθόδων και των Γενικών Τεχνικών Διαδικασιών και των Σύντομων Οδηγιών (όπου αφορά), συμπεριλαμβανομένης της λειτουργίας του εξοπλισμού, όπου αφορά.
 - Των Διαδικασιών Επαλήθευσης και Διακρίβωσης, καθώς και της εξασφάλισης της ιχνηλασιμότητας των μετρήσεων.
2. Ανθρώπινους παράγοντες, οι οποίοι ελέγχονται μέσω της εκπαίδευσης, της επιμόρφωσης, της πρακτικής εμπειρίας, της παρακολούθησης της επίδοσης, αλλά και της παρακολούθησης εκτέλεσης των εργασιών και τη συμμετοχής σε δοκιμές ικανότητας.
3. Περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως ελεγχόμενες συνθήκες για την αποθήκευση των δειγμάτων ή για τη διεξαγωγή των δοκιμών, όπου αυτό απαιτείται.

Η επικύρωση των μεθόδων μπορεί κατά περίπτωση να υλοποιηθεί με:

- Συμμετοχή σε διεργαστηριακές συγκρίσεις.
- Χρησιμοποίηση διακρίβωσης.
- Καλά αξιολογημένο προσωπικό με επαγγελματική κρίση.
- Προσομοίωση και σχεδίαση.
- Άλλες προσεγγίσεις, όπως επανάληψη της δοκιμής με τις ίδιες ή μεταβαλλόμενες συνθήκες ή χρήση υλικών αναφοράς.

Το εργαστήριο μεριμνά για τον έλεγχο της ισοδυναμίας των αποτελεσμάτων των συσκευών που χρησιμοποιούνται σε κάθε δοκιμή. Η συχνότητα του ελέγχου της ισοδυναμίας γίνεται κάθε δύο έτη ή συχνότερα αφ' όσον κρίνει ο τεχνικός υπεύθυνος.

5 Πρότυπες μέθοδοι για την ανίχνευση επιμόλυνσης ή νοθείας του ντίζελ κίνησης.

5.1 Γενικά

Για την ανίχνευση της νοθείας, χρησιμοποιούνται προηγμένες αναλυτικές μέθοδοι όπως η αέρια χρωματογραφία (GC), η οποία χρησιμοποιείται για τον διαχωρισμό και την ταυτοποίηση των συστατικών του καυσίμων και η φασματοσκοπία υπερύθρων (IR), η οποία χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση χημικών ενώσεων βάσει των χαρακτηριστικών φασμάτων απορρόφησης. Όταν εξετάζεται δείγμα πετρελαίου κίνησης για τυχόν νοθεία οι κύριες παράμετροι που ελέγχονται σε ένα εργαστήριο, είναι η περιεκτικότητα του θείου, ώστε να προσδιοριστεί εάν έχει επιμολυνθεί με ντίζελ ναυτιλίας ή θέρμανσης, η περιεκτικότητα σε νερό, ο αριθμός κετανίου, το σημείο ανάφλεξης σε περίπτωση που έχει αναμιχθεί με κάποια πτητική ουσία, όπως βενζίνη ή νέφτι. Επίσης, η πτητικότητα του δείγματος ελέγχεται με την απόσταξη του δείγματος αλλά και τον προσδιορισμό πυκνότητας στους 15°C. Παρακάτω παρουσιάζονται οι μέθοδοι τεσσάρων παραμέτρων που θα ελεγχθούν για την εργασία αυτή.

5.2 Προσδιορισμός πυκνότητας στους 15°C

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 12185 περιγράφει τη μέθοδο μέτρησης της πυκνότητας με ψηφιακό μετρητή, η οποία δύναται να εφαρμοστεί σε υγρά οποιασδήποτε τάσης ατμών, αρκεί να γίνεται η κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος ώστε να μη χαθούν πτητικές ουσίες και εκφράζεται σε kg/m³ στους 15°C. Οπότε μπορεί να εφαρμοστεί σε προϊόντα πετρελαίου, όπως σε ντίζελ και βενζίνες.

Για τη μέτρηση της πυκνότητας σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, χρησιμοποιείται ψηφιακός μετρητής πυκνότητας, ο οποίος θα πρέπει μετά τη βαθμονόμηση να προσδιορίζει την πυκνότητα με ακρίβεια $\pm 0,1 \text{ kg/m}^3$. Η εργαστηριακή συσκευή μέτρησης πυκνότητας αποτελείται από μια κυψελίδα με έναν ταλαντευόμενο σωλήνα τύπου U, έναν αισθητήρα μέτρησης συχνότητας, ένα ηλεκτρονικό σύστημα και την ένδειξη. Οι περισσότερες συσκευές έχουν ενσωματωμένα θερμόμετρα και αυτόματο δειγματολήπτη και τέτοιου τύπου συσκευή χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις μας (Εικόνα 1).

Το προς μέτρηση δείγμα εισάγεται στη ρυθμισμένη και βαθμονομημένη κυψελίδα της συσκευής, η οποία έχει καθαριστεί με κατάλληλους διαλύτες. Η κυψελίδα ταλαντεύεται σταθερά στην χαρακτηριστική της συχνότητα συντονισμού. Η συχνότητα αυτή είναι συνάρτηση της μάζας της κυψελίδας. Η μάζα της κυψελίδας είναι συνάρτηση της πυκνότητας των περιεχομένων της.

Η πυκνότητα του δείγματος υπολογίζεται από την μετρούμενη τιμή, με εφαρμογή των διορθώσεων που καθορίζονται κατά το στάδιο της βαθμονόμησης. Αυτό σημαίνει ότι το υγρό στην κυψελίδα θα πρέπει να μην έχει φυσαλίδες. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του δείγματος, τόσο χαμηλότερη η συχνότητα ταλάντωσης. Τελικά, η πυκνότητα του δείγματος υπολογίζεται από την συχνότητα ταλάντωσης.

Η διαχείριση των δειγμάτων θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε να ελαχιστοποιείται η απώλεια πτητικών συστατικών, είτε κρατώντας το δείγμα σε χαμηλή θερμοκρασία, είτε ελαχιστοποιώντας την ανακίνηση ή ανάδυσή του. Η θερμοκρασία του δείγματος να μην πέφτει κάτω από το σημείο θόλωσής του, όπως αυτό προσδιορίζεται με τη μέθοδο ISO 3015, τη θερμοκρασία εμφάνισης παραφίνης, όπως αυτή προσδιορίζεται με τη μέθοδο IP 389 και να είναι 20 °C πάνω από το σημείο ροής του, όπως αυτό προσδιορίζεται με τη μέθοδο ISO 3016. Αν είναι απαραίτητο να θερμανθεί το δείγμα ώστε να διευκολυνθεί η διαχείρισή του, φροντίζουμε ώστε να μην είναι τόσο ζεστό και προκαλείται απώλεια συστατικών, τα οποία βράζουν σε αυτή τη θερμοκρασία. Η διαδικασία να μην προκαλεί εισαγωγή φυσαλίδων αέρα στο δείγμα, αλλάζοντας έτσι την μετρούμενη πυκνότητα. Τα βαριά μόρια, όπως οι παραφίνες, να έχουν πλήρως διαλυθεί.

Η αναφορά των αποτελεσμάτων πρέπει να περιλαμβάνει τουλάχιστον τα εξής:

- Πληροφορίες για την πλήρη ταυτοποίηση του δείγματος (περιλαμβανομένης και της μεθόδου δειγματοληψίας που χρησιμοποιήθηκε)
- Το Διεθνές Πρότυπο με βάση το οποίο πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της πυκνότητας (δηλαδή ISO 12185:2024).

- Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού, με αναφορά στην παράγραφο που εξηγεί πώς υπολογίστηκαν.
- Οποιαδήποτε απόκλιση από την διαδικασία.
- Οποιαδήποτε ασυνήθιστα χαρακτηριστικά που παρατηρήθηκαν.
- Την ημερομηνία του προσδιορισμού.

Η ακρίβεια της μεθόδου εκτιμάται από την επαναληψιμότητα (r) και αναπαραγωγισιμότητα (R), που είναι για τα διαφανή μεσαία κλάσματα $r=0.2\text{kg/m}^3$ και $R=0.5\text{kg/m}^3$ και για το αργό πετρέλαιο και άλλα πετρελαιοειδή κλάσματα $r=0.4\text{kg/m}^3$ και $R=1.5\text{kg/m}^3$

Τα στοιχεία επαλήθευσης και επικύρωσης και Ποιοτικού Ελέγχου Μεθόδου για το εργαστήριο που φέρει διαπίστευση ISO 17025, παρουσιάζονται ως εξής:

1. **Εκτίμηση της αβεβαιότητας υλοποίησης της δοκιμής:** Η αβεβαιότητα υλοποίησης της δοκιμής προκύπτει ως συνδυασμός των εξής πηγών:
 - i) Της αναπαραγωγισιμότητας εκτέλεσης της δοκιμής από τους αναλυτές του εργαστηρίου. Είναι τύπου A. Η αναπαραγωγισιμότητα προσδιορίζεται μέσω της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων τουλάχιστον 6 επαναληπτικών μετρήσεων ανά αναλυτή σε ίδιο δείγμα όλων των εξουσιοδοτημένων αναλυτών του εργαστηρίου.
 - ii) Της ορθότητας εκτέλεσης της δοκιμής. Η ορθότητα υπολογίζεται από εκτέλεση της δοκιμής σε δείγμα αναφοράς του οποίου είναι γνωστή η τιμή.
 - iii) Της αβεβαιότητας του θερμομέτρου της συσκευής. Είναι τύπου B και προκύπτει από το πιστοποιητικό διακρίβωσης του.
 - iv) Η αβεβαιότητα προσδιορίζεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στην περιοχή μέτρησης.
2. **Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:** Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή (για ένταξη του στο σύστημα) εξετάζεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση τουλάχιστον 6 μετρήσεων σε δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών. Επίσης, μέρος της συνεχούς αξιολόγησης του εξουσιοδοτημένου αναλυτή κατά τη διάρκεια του έτους είναι να εξετάζει οποιοδήποτε δείγμα δυο φορές σε συχνότητα τουλάχιστον δυο φορές το χρόνο. Η

διαφορά των αποτελεσμάτων καταγράφεται και ελέγχεται. Η απόκλιση δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της επαναληψιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο.

3. **Προσδιορισμός αναπαραγωγισιμότητας:** Η αναπαραγωγισιμότητα εξετάζεται σε διαφορετικές συγκεντρώσεις της περιοχής μέτρησης με την υλοποίηση τουλάχιστον 6 μετρήσεων σε δείγματα των συγκεντρώσεων αυτών (σε διαφορετικές ημερομηνίες, ώρες και περιβαλλοντικές συνθήκες) από καθέναν από τους εξουσιοδοτημένους χειριστές του εργαστηρίου. Η προσδιοριζόμενη τιμή δεν πρέπει να υπερβαίνει το όριο της αναπαραγωγισιμότητας που ορίζεται στη μέθοδο.

5. **Ο έλεγχος της βαθμονόμησης γίνεται:**

- i) Με χρήση πιστοποιημένων υλικών αναφοράς (CRM, Certified Reference Material) με συχνότητα μια φορά το μήνα. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών παρακολουθούνται σε διάγραμμα ελέγχου ποιότητας Shewhart .
 - ii) Με χρήση δείγματος ελέγχου (CS, Control Samples), με συχνότητα τρεις φορές τη βδομάδα
6. **Διεργαστηριακές συγκρίσεις:** Το εργαστήριο συμμετέχει σε Διεργαστηριακές συγκρίσεις, αναλόγως της διαθεσιμότητας των προγραμμάτων δοκιμών ικανότητας από τον διοργανωτή, με συχνότητα μια φορά το μήνα. Μέτρο αξιολόγησης της συμμετοχής του εργαστηρίου είναι το z-score.

5.3 Προσδιορισμός θείου

Η μέθοδος EN ISO 20846 καλύπτει τον προσδιορισμό ολικού θείου με φθορισμό υπεριώδους ακτινοβολίας στα εξής προϊόντα με περιεκτικότητα σε θείο μεταξύ 3 mg/kg και 500 mg/kg.

- α) Βενζίνες οχημάτων που περιέχουν οξυγόνο μέχρι 3,7 % κατά βάρος (περιλαμβανομένων και αυτών που είναι αναμεμιγμένες με αιθανόλη σε ποσοστό μέχρι περίπου 10 % κατ' όγκο).
- β) Πετρέλαια (ντίζελ), συμπεριλαμβανομένων και αυτών που περιέχουν μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (βιοντίζελ) μέχρι 30 % κατ' όγκο.

Ένα δείγμα υδρογονάνθρακα εγχύεται απευθείας στην κατάλληλη υποδοχή της συσκευής. Το δείγμα εισάγεται σε ένα σωλήνα καύσης μεγάλης θερμοκρασίας (1000 ως 1100 °C), όπου το θείο οξειδώνεται προς διοξείδιο του θείου (SO_2) σε ατμόσφαιρα πλούσια σε οξυγόνο. Το νερό που παράγεται κατά την καύση απομακρύνεται και τα καυσαέρια εκτίθενται σε υπεριώδες φως. Το διοξείδιο του θείου απορροφά την ενέργεια από το υπεριώδες φως και μετατρέπεται σε διεγερμένο διοξείδιο του θείου (SO_2^*). Όταν η διεγερμένη μορφή του διοξειδίου επιστρέψει σε κανονική κατάσταση, φθορίζει και αυτή η ακτινοβολία που εκπέμπεται περνά από ένα φωτοπολλαπλασιαστή και το σήμα που παράγεται είναι ανάλογο της περιεκτικότητας του προς μέτρηση δείγματος σε θείο.

Προσδιορίζουμε την πυκνότητα του δείγματος σύμφωνα με τις μεθόδους ISO 3675 ή ISO 12185, στη θερμοκρασία μέτρησης του δείγματος. Αν η θερμοκρασία του δείγματος διαφέρει περισσότερο από 3 °C από τη θερμοκρασία προσδιορισμού της πυκνότητας ή αν η πυκνότητα που χρησιμοποιείται είναι μετρημένη σε θερμοκρασία αναφοράς, χρησιμοποιούμε τη μέθοδο ISO 91 για να υπολογίσουμε την πυκνότητα του δείγματος στη θερμοκρασία έγχυσης. Η περιεκτικότητα του προς μέτρηση δείγματος σε θείο, θα πρέπει να είναι μέσα στην περιοχή συγκεντρώσεων των δειγμάτων της ομάδας βαθμονόμησης που έχει επιλεγεί. Αν η περιεκτικότητα του προς μέτρηση δείγματος σε θείο ξεπερνά τα 500 mg/kg, πραγματοποιούμε αραιώση του δείγματος. Τα δεδομένα ακρίβειας της μεθόδου δεν έχουν επιβεβαιωθεί για αραιωμένα δείγματα. Πραγματοποιούμε τρεις μετρήσεις για κάθε δείγμα, σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή και, αν δεν υπάρχει λογισμικό λειτουργίας της συσκευής, υπολογίζουμε το μέσο όρο των μετρήσεων. Αν το αποτέλεσμα της περιεκτικότητας του δείγματος σε θείο είναι μεγαλύτερο από 60 mg/kg, θα πρέπει να το αναφέρετε με ακρίβεια 1 mg/kg. Αν το αποτέλεσμα είναι μικρότερο από 60 mg/kg, θα πρέπει να το αναφέρετε με ακρίβεια 0,1 mg/kg. Στις μετρήσεις του πειράματος έγιναν από το λογισμικό της συσκευής αυτόματα. (Εικόνα 2)



Εικόνα 2. Συσκευή μέτρησης θείου με φθορισμό υπεριώδους ακτινοβολίας.

Η δειγματοληψία γίνεται με τις μεθόδους ISO 3170 ή ISO 3171. Για τη διατήρηση των πτητικών συστατικών στο δείγμα, το δοχείο δείγματος θα πρέπει να διατηρείται στη μικρότερη πρακτικώς δυνατή θερμοκρασία και δε θα πρέπει να μένει ανοιχτό περισσότερο απ' όσο χρειάζεται. Τα δείγματα θα πρέπει να αναλύονται όσο το δυνατό συντομότερα μετά τη δειγματοληψία, ώστε να αποφεύγεται η απώλεια θείου από το δείγμα ή η επιμόλυνση του δείγματος από το δοχείο

Η ακρίβεια της μεθόδου εκτιμάται από την επαναληψιμότητα (r) και αναπαραγωγισιμότητα (R), που δίνεται από τον τύπο για τα ντίτζελ κίνησης $r = 0,0553 \cdot X + 0,55$ και $R = 0,0285 \cdot X + 2$. (Όπου X είναι ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων που συγκρίνονται, σε mg/kg).

Τα στοιχεία επαλήθευσης και επικύρωσης και Ποιοτικού Ελέγχου Μεθόδου για το εργαστήριο που φέρει διαπίστευση ISO 17025, παρουσιάζονται ως εξής:

1. **Εκτίμηση αβεβαιότητας υλοποίησης της δοκιμής:** Η αβεβαιότητα υλοποίησης της δοκιμής προκύπτει ως συνδυασμός των εξής πηγών:
 - i) Της αναπαραγωγισιμότητας εκτέλεσης της δοκιμής από τους αναλυτές του εργαστηρίου. Είναι τύπου A. Η αναπαραγωγισιμότητα προσδιορίζεται μέσω της

- τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων επαναληπτικών μετρήσεων σε ίδιο πρότυπο δείγμα όλων των αναλυτών του εργαστηρίου.
- ii) *Της ορθότητας της τιμής του χρησιμοποιούμενου προτύπου.* Είναι τύπου B.
 - iii) *Της αβεβαιότητας της καμπύλης βαθμονόμησης εξαιτίας παλινδρόμησης.* Είναι τύπου A.
 - iv) *Της αβεβαιότητας εκτέλεσης από το εργαστήριο του προσδιορισμού της τιμής πυκνότητας του δείγματος, με την οποία τροφοδοτείται το όργανο για την μετατροπή της τιμής mg/L σε τιμή mg/kg δείγματος.* Είναι τύπου B.
 - v) *Της αβεβαιότητας λόγω της στρογγυλοποίησης της τιμής πυκνότητας στην θερμοκρασία περιβάλλοντος από τους 15 °C.* Είναι τύπου A.
 - vi) *Της ορθότητας εκτέλεσης της δοκιμής.* Είναι τύπου A. Η ορθότητα προσδιορίζεται μέσω της τυπικής απόκλισης των διαφορών επαναληπτικών μετρήσεων σε ίδιο δείγμα (πρότυπο αναφοράς) σε βάθος χρόνου όλων των εξουσιοδοτημένων αναλυτών του εργαστηρίου.

Η αβεβαιότητα προσδιορίζεται για την περιοχή μέτρησης.

2. **Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:** Η επαναληψιμότητα κάθε χειριστή εξετάζεται στη περιοχή μέτρησης 0-25 mg/kg. Συγκεκριμένα, ο κάθε αναλυτής εξετάζει οποιοδήποτε δείγμα στην περιοχή μέτρησης τρεις φορές. Η διαφορά μεταξύ δύο αποτελεσμάτων δεν πρέπει να υπερβαίνει τη τιμή της επαναληψιμότητας (όπως αυτή υπολογίζεται σύμφωνα με τη μέθοδο) περισσότερο από μια στις είκοσι φορές.
3. **Προσδιορισμός αναπαραγωγιμότητας:** Η αναπαραγωγιμότητα εξετάζεται στη περιοχή μέτρησης 0-25 mg/kg με την υλοποίηση τουλάχιστον 6 μετρήσεων (σε διαφορετικές ημερομηνίες, ώρες και περιβαλλοντικές συνθήκες) από καθέναν από τους χειριστές.
4. **Προσδιορισμός ορθότητας:** Η ορθότητα προσδιορίζεται από τη μέτρηση CRM δειγμάτων. Επίσης, η ορθότητα παρακολουθείται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου. Συγκεκριμένα εξετάζονται δείγματα αναφοράς στην περιοχή μέτρησης. Τα αποτελέσματα καταγράφονται σε διαγράμματα ποιοτικού ελέγχου Shewhart.
5. **Βαθμονόμηση συσκευής:** Η πλήρης βαθμονόμηση της συσκευής γίνεται σύμφωνα με τα περιγραφόμενα στην μέθοδο και υλοποιείται κάθε μήνα.
6. **Έλεγχος βαθμονόμησης συσκευής:** Ο έλεγχος της βαθμονόμησης γίνεται με τη χρήση control samples καθημερινά. Η αποδεκτή τιμή απόκλισης ορίζεται ίση με την

αβεβαιότητα του κάθε control sample όπως αυτή προκύπτει από την αναφορά της διεργαστηριακής σύγκρισης ή των πρωτογενών αποτελεσμάτων μέτρησης τους. Τα αποτελέσματα μετρήσεων αυτών παρακολουθούνται σε διάγραμμα ποιοτικού ελέγχου Shewhart.

7. **Διεργαστηριακές Συγκρίσεις.** Το εργαστήριο συμμετέχει σε Διεργαστηριακές συγκρίσεις ανάλογα με την διαθεσιμότητα των προγραμμάτων δοκιμών ικανότητας από τον διοργανωτή με συχνότητα σύμφωνη με την Πολιτική του ΕΣΥΔ. Μέτρο αξιολόγησης της συμμετοχής του εργαστηρίου είναι το z score.

5.4 Προσδιορισμός σημείου ανάφλεξης

Οι τιμές του σημείου ανάφλεξης χρησιμοποιούνται στους κανονισμούς που αφορούν τη διακίνηση, τη διαχείριση, την αποθήκευση και την ασφάλεια, ως ιδιότητα που βοηθά στην ταξινόμηση των υλικών σε «εύφλεκτα» (flammable) και «καύσιμα» (combustible). Ο ακριβής ορισμός των χαρακτηρισμών αυτών δίνεται σε κάθε συγκεκριμένο κανονισμό.

Η τιμή του σημείου ανάφλεξης καταδεικνύει την ύπαρξη πολύ πτητικών ουσιών σε ένα σχετικά μη-πτητικό ή μη-εύφλεκτο υλικό, ενώ η δοκιμή του σημείου ανάφλεξης μπορεί να είναι ένα πρώτο βήμα για τη διερεύνηση της σύστασης αγνώστων δειγμάτων.

Οι δοκιμές του σημείου ανάφλεξης δεν πρέπει να γίνονται σε δυνητικά ασταθή, αποικοδομήσιμα ή εκρηκτικά υλικά, εκτός αν έχει προηγουμένως επιβεβαιωθεί ότι η θέρμανση της απαιτούμενης ποσότητας δείγματος σε επαφή με τα μεταλλικά εξαρτήματα του συστήματος μέτρησης του σημείου ανάφλεξης, εντός του θερμοκρασιακού εύρους που απαιτείται για τη μέθοδο, δεν προκαλεί αποικοδόμηση, έκρηξη ή άλλα ανεπιθύμητα φαινόμενα.

Οι τιμές σημείου ανάφλεξης δεν είναι σταθερές φυσικοχημικές ιδιότητες των προς εξέταση υλικών. Είναι συνάρτηση του σχεδιασμού και της κατάστασης του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού και της διαδικασίας που ακολουθείται. Έτσι, το σημείο ανάφλεξης μπορεί να οριστεί μόνο στα πλαίσια κάποιας πρότυπης μεθόδου και δεν υπάρχει κάποια γενική συσχέτιση μεταξύ των αποτελεσμάτων σημείου ανάφλεξης μεταξύ διαφορετικών μεθόδων προσδιορισμού ή με εξοπλισμό διαφορετικό από αυτόν των προδιαγραφών.

Το πρότυπο EN ISO 2719:2016 περιγράφει τρεις διαδικασίες, A, B και C, για τον προσδιορισμό του σημείου ανάφλεξης, με χρήση της συσκευής Pensky-Martens κλειστού

δοχείου, σε καύσιμα υγρά, υγρά με αιωρούμενα στερεά, υγρά που τείνουν να σχηματίσουν επιφανειακές μεμβράνες υπό τις συνθήκες της μεθόδου, βιοντήζελ και άλλα υγρά στο θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 40 °C και 370 °C. Το παρόν πρότυπο δεν αφορά υδατοδιαλυτές βαφές και βερνίκια.

Η διαδικασία Α εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό σημείου ανάφλεξης σε αποστάγματα πετρελαίου (ντίζελ, μίγματα βιοντίζελ, ντίζελ θέρμανσης και καύσιμα για αεριοστρόβιλους), καινούργια και χρησιμοποιημένα λιπαντικά, σε βαφές και βερνίκια και σε άλλα ομογενή πετρελαϊκά υγρά που δεν περιλαμβάνονται στον σκοπό των διαδικασιών Β και C. Η διαδικασία Β εφαρμόζεται για υπολειμματικά καύσιμα και υπολείμματα, χρησιμοποιημένα λιπαντικά, μίγματα υγρών με στερεά, υγρά που έχουν την τάση να σχηματίσουν μεμβράνες στην επιφάνεια υπό τις συνθήκες της μεθόδου, ή σε υγρά τέτοιου κινηματικού ιξώδους που δεν είναι δυνατό να θερμανθούν ομοιόμορφα υπό τις συνθήκες θέρμανσης και ανάδευσης της διαδικασίας Α. Η διαδικασία C εφαρμόζεται σε μεθυλεστέρες λιπαρών οξέων (fatty acids methyl esters – FAME), όπως αυτοί ορίζονται στις προδιαγραφές EN 14214 και ASTM D 6751.



Εικόνα 3. Αυτόματη συσκευή μέτρησης σημείου ανάφλεξης

Το δείγμα προστίθεται στο δοχείο μέτρησης μέχρι τη χαραγή, μιας συσκευής Pensky-Martens (Εικόνα 3) και θερμαίνεται, υπό συνεχόμενη ανάδευση (90 - 120 rpm), ώστε η θερμοκρασία του να αυξάνεται με σταθερό ρυθμό ρυθμό 5 - 6 °C/min (για τη μέθοδο Α). Μια πηγή έναυσης προσάγεται πάνω από το δείγμα, μέσω ενός ανοίγματος στο κάλυμμα του δοχείου μέτρησης, ανά τακτά διαστήματα, με ταυτόχρονη διακοπή της ανάδευσης. Αν το δείγμα έχει αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης μέχρι 110 °C, αρχίστε την εισαγωγή της φλόγας (23 ± 5) °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης. Το σημείο ανάφλεξης είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία η προσαγωγή της πηγής έναυσης

προκαλεί στιγμιαία ανάφλεξη των ατμών πάνω από το δείγμα και επέκταση της φλόγας σε όλη την επιφάνεια του υγρού. Η θερμοκρασία αυτή διορθώνεται ως προς τη βαρομετρική πίεση με τη βοήθεια κατάλληλης εξίσωσης.

Η λήψη του προς ανάλυση δείγματος θα πρέπει να γίνει σύμφωνα με μία από τις μεθόδους ASTM D 4057, ASTM D 4177 ή E 300. Εξασφαλίζουμε ότι είναι διαθέσιμα τουλάχιστον 75 mL δείγματος, ώστε να υπάρχει αρκετή ποσότητα για τη δοκιμή. Όταν λαμβάνεται

δείγμα υπολειμματικού καυσίμου, θα πρέπει το δοχείο δείγματος να είναι 85 ως 95 % πλήρες. Για άλλους τύπους δειγμάτων, η δειγματοληψία θα πρέπει να γίνεται έτσι, ώστε το δοχείο δείγματος να μην είναι περισσότερο από 85 % ή λιγότερο από 50 % πλήρες κατά τη λήψη της προς εξέταση ποσότητας. Στην περίπτωση του βιοντήζελ, συνιστάται η χρήση ενός τυπικού δοχείου ενός λίτρου, γεμάτο κατά 85 %. Από το ίδιο δοχείο δείγματος μπορούν να ληφθούν περισσότερες από μία διαδοχικές ποσότητες δείγματος προς ανάλυση. Τα αποτελέσματα θα είναι εντός της ακρίβειας της μεθόδου όταν το δοχείο δείγματος κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών αυτών είναι πλήρες τουλάχιστον κατά 50 %, ενώ σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να επηρεαστούν οι μετρήσεις. Αν δε ληφθεί μέριμνα για την αποφυγή απώλειας πτητικών συστατικών, τα αποτελέσματα της ανάλυσης σημείου ανάφλεξης θα προκύψουν υψηλότερα από το κανονικό. Τα δοχεία με τα προς εξέταση δείγματα δε θα πρέπει να ανοίγονται άσκοπα, ώστε να εμποδίζεται η απώλεια πτητικών συστατικών, η εισαγωγή υγρασίας ή και τα δύο. Πρέπει επίσης να αποφεύγεται η αποθήκευση των δειγμάτων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 35 °C. Τα προς αποθήκευση δείγματα θα πρέπει να πωματίζονται με εσωτερικά αεροστεγή πώματα. Τέλος, δε θα πρέπει να γίνεται μετάγγιση δείγματος αν η θερμοκρασία του δείγματος είναι μεγαλύτερη από 18 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης του δείγματος. Τα δείγματα δεν πρέπει να φυλάσσονται σε πλαστικά δοχεία γιατί μπορεί τα πτητικά συστατικά να διαπηδήσουν από τα τοιχώματα του δοχείου. Δείγματα σε δοχεία που παρουσιάζουν διαρροές είναι ύποπτα και τα αποτελέσματα των μετρήσεων δεν μπορούν να θεωρούνται έγκυρα. Δείγματα με μεγάλο ιξώδες θα πρέπει να θερμαίνονται στο δοχείο δειγματοληψίας πριν αναλυθούν, με το πώμα του δοχείου ελαφρώς ξεσφιγμένο ώστε να αποφεύγεται η δημιουργία πίεσης στο δοχείο. Η θέρμανση πρέπει να γίνεται σε θερμοκρασία το πολύ 28 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης για 30 min. Αν το δείγμα δεν έχει ρευστοποιηθεί πλήρως στο τέλος των 30 min, παρατείνεται ο χρόνος προθέρμανσης για άλλα 30 min. Στη συνέχεια το δοχείο ανακινείται ελαφρώς και, τέλος, μια ποσότητα δείγματος μεταγγίζεται στο δοχείο μέτρησης. Τα δείγματα δεν πρέπει να θερμαίνονται ή να μεταγγίζονται σε θερμοκρασία που να απέχει λιγότερο από 18 °C από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης. Σε τέτοια περίπτωση, αφήνονται να ψυχθούν μέχρι η θερμοκρασία τους να φτάσει τουλάχιστον 18 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης. Δείγματα που περιέχουν διαλυμένο ή ελεύθερο νερό πρέπει να ξηραίνονται με CaCl_2 ή με διήθηση. Επιτρέπεται η θέρμανση του δείγματος αλλά όχι για παρατεταμένο χρονικό διάστημα και σε θερμοκρασία που απέχει λιγότερο από 18 °C κάτω από το αναμενόμενο σημείο ανάφλεξης.

Η ακρίβεια της μεθόδου εκτιμάται από την επαναληψιμότητα (r) και αναπαραγωγισιμότητα (R), που δίνεται από τον τύπο $r = 0,029 X$ και $R = 0,071 X$. (Όπου X είναι ο μέσος όρος των αποτελεσμάτων που συγκρίνονται, σε $^{\circ}\text{C}$).

Τα στοιχεία επαλήθευσης και επικύρωσης και Ποιοτικού Ελέγχου Μεθόδου για το εργαστήριο που φέρει διαπίστευση ISO 17025, παρουσιάζονται ως εξής:

1. **Εκτίμηση της αβεβαιότητας υλοποίησης της δοκιμής:** Η αβεβαιότητα υλοποίησης της δοκιμής προκύπτει ως συνδυασμός των εξής πηγών:

- i) Της αναπαραγωγισιμότητας εκτέλεσης της δοκιμής από τους αναλυτές του εργαστηρίου. Είναι τύπου A. Η αναπαραγωγισιμότητα προσδιορίζεται μέσω της τυπικής απόκλισης των αποτελεσμάτων επαναληπτικών μετρήσεων σε ίδιο δείγμα (πρότυπο) όλων των εξουσιοδοτημένων αναλυτών του εργαστηρίου.
- ii) Της ορθότητας του χρησιμοποιούμενου πρότυπου δείγματος. Είναι τύπου B.
- iii) Της αβεβαιότητας του θερμομέτρου της συσκευής. Είναι τύπου B.
- iv) Της αβεβαιότητας του βαρομέτρου της συσκευής. Είναι τύπου B.

2. **Προσδιορισμός επαναληψιμότητας:** Η επαναληψιμότητα προσδιορίζεται για κάθε εξουσιοδοτημένο αναλυτή. Συγκεκριμένα ο κάθε αναλυτής εξετάζει οποιοδήποτε δείγμα στην περιοχή μέτρησης τουλάχιστον 6 φορές. Η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων του κάθε αναλυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα όρια της επαναληψιμότητας που ορίζονται στη μέθοδο περισσότερο από μια στις είκοσι φορές (διάστημα εμπιστοσύνης 95%).

3. **Προσδιορισμός αναπαραγωγισιμότητας:** Η αναπαραγωγισιμότητα υπολογίζεται για να συνεκτιμηθεί στον προσδιορισμό της αβεβαιότητας της μέτρησης. Για τον υπολογισμό της εκτελείται η μέτρηση από καθέναν από τους εξουσιοδοτημένους χειριστές σε ίδια δείγματα σε διαφορετικές συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασίας, υγρασίας) και χρόνου.

4. **Έλεγχος συσκευής:** Ο έλεγχος της βαθμονόμησης γίνεται:

- i) Με τη χρήση προτύπων H/C γνωστής καθαρότητας ή με τη χρήση CRM γνωστού FP με συχνότητα μια φορά το μήνα ή όποτε απαιτείται
- ii) Με τη χρήση Control Samples (CS) με συχνότητα τρεις φορές τη βδομάδα

Τα αποτελέσματα των ανωτέρω ελέγχων παρακολουθούνται σε αντίστοιχα διαγράμματα Shewhart.

5. **Διεργαστηριακές συγκρίσεις:** Το εργαστήριο συμμετέχει σε Διεργαστηριακές συγκρίσεις ανάλογα με την διαθεσιμότητα των προγραμμάτων δοκιμών ικανότητας από τον διοργανωτή με συχνότητα σύμφωνη με την Πολιτική του ΕΣΥΔ. Μέτρο αξιολόγησης της συμμετοχής του εργαστηρίου είναι το z score.

5.5 Προσδιορισμός της θερμοκρασίας ανάκτησης για το 95% κατ' όγκο της απόσταξης σε ατμοσφαιρική πίεση

Η πρότυπη μέθοδος EN ISO 3405 αφορά τον προσδιορισμό της απόσταξης πετρελαιοειδών προϊόντων, όπως η βενζίνη, το ντίζελ κίνησης και άλλες παρόμοιες ουσίες. Αυτή η μέθοδος είναι κρίσιμη για την κατανόηση της πτητικότητας και της απόδοσης των καυσίμων, καθορίζοντας τη θερμοκρασία στην οποία τα διάφορα κλάσματα των καυσίμων αποσπάζονται.

Παρακάτω επισημαίνονται κάποιες χρήσιμες ορολογίες της μεθόδου:

- Τελικό Σημείο ή Τελικό Σημείο Ζέσεως (ΤΣΖ) είναι η μέγιστη θερμοκρασία (διορθωμένη) που παρατηρείται κατά τη μέτρηση. Το τελικό σημείο συνήθως παρατηρείται όταν εξατμιστεί όλη η ποσότητα του υγρού από τον κλασματήρα.
- Αρχικό Σημείο Ζέσεως(ΑΣΖ) είναι η θερμοκρασία (διορθωμένη) στην οποία η πρώτη σταγόνα αποστάγματος πέφτει από την άκρη του σωλήνα συμπύκνωσης στον ογκομετρικό κύλινδρο.
- Εξατμισθέν Ποσοστό (percent evaporated) είναι το άθροισμα του ανακτηθέντος ποσοστού και του ποσοστού απωλειών.
- Ποσοστό Απωλειών (percent loss) είναι 100 μείον το συνολικό ανακτηθέν ποσοστό.
- Διορθωμένο ποσοστό Απωλειών (corrected loss) είναι το ποσοστό απωλειών, διορθωμένο ως προς την βαρομετρική πίεση.
- Ανακτηθέν Ποσοστό (percent recovered) είναι ο όγκος αποστάγματος που ανακτάται στον ογκομετρικό κύλινδρο σε οποιοδήποτε σημείο της απόσταξης σε αντιστοιχία την εκάστοτε μέτρηση θερμοκρασίας.
- Ποσοστό Ανάκτησης (percent recovery): είναι το μέγιστο ανακτηθέν ποσοστό, σε σχέση με τον αρχικό όγκο υγρού.

- Διορθωμένο Ποσοστό Ανάκτησης (corrected percent recovery) είναι το ποσοστό ανάκτησης, διορθωμένο ως προς την βαρομετρική πίεση.
- Ποσοστό Υπολείμματος (percent residue) είναι ο όγκος του υπολείμματος στον κλασματήρα, ως ποσοστό του αρχικού όγκου υγρού.



**Εικόνα 4. Αυτόματη Συσκευή
Απόσταξης Υγρών Καυσίμων σε
Ατμοσφαιρική Πίεση.**

Τα βασικά στοιχεία του εξοπλισμού απόσταξης είναι ο κλασματήρας, ο συμπυκνωτήρας και το αντίστοιχο λουτρό ψύξης, μια μεταλλική θήκη για τον κλασματήρα, η πηγή θέρμανσης, η υποδοχή στην οποία θα τοποθετηθεί ο κλασματήρας για να πραγματοποιηθεί η απόσταξη, η διάταξη μέτρησης της θερμοκρασίας και ο ογκομετρικός κύλινδρος όπου συλλέγεται το απόσταγμα. Εκτός από τα βασικά στοιχεία που περιγράφηκαν παραπάνω, οι αυτόματες συσκευές, μια τέτοια χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις μας (Εικόνα 4), διαθέτουν και εξοπλισμό

μέτρησης και αυτόματης καταγραφής της θερμοκρασίας και του αντίστοιχου ανακτηθέντος όγκου δείγματος στον ογκομετρικό κύλινδρο. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση ενός εργαστηριακού αποστακτήρα για την απόσταξη ενός δείγματος πετρελαιοειδούς προϊόντος υπό καθορισμένες συνθήκες. Η διαδικασία αυτή παρέχει πληροφορίες για την πτητικότητα του προϊόντος και τα διάφορα κλάσματα του. Το δείγμα του καυσίμου προετοιμάζεται και ογκομετρείται. Πρέπει να εξασφαλιστεί ότι το δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό και δεν περιέχει ακαθαρσίες. Ο αποστακτήρας πρέπει να είναι καθαρός και σωστά ρυθμισμένος. Το σύστημα θέρμανσης προθερμαίνεται στη σωστή θερμοκρασία εκκίνησης.

Με βάση τη σύσταση του δείγματος, την τάση ατμών, το αναμενόμενο αρχικό ή τελικό σημείο ή συνδυασμό των παραπάνω, το προς εξέταση δείγμα κατατάσσεται σε μια από πέντε ορισμένες ομάδες υγρών. Η διάταξη του εξοπλισμού και οι συνθήκες πραγματοποίησης της διαδικασίας, ορίζονται από την ομάδα στην οποία ανήκει το δείγμα. Για τη μέτρηση χρησιμοποιούνται 100 mL δείγματος, τα οποία αποστάζουν υπό τις συνθήκες που ορίζονται ανάλογα με την ομάδα στην οποία ανήκει το δείγμα, σύμφωνα με τον Πίνακα 2. Η απόσταξη πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και σε συνθήκες που είναι σχεδιασμένες ώστε να προσομοιώνουν διαχωρισμό μιας θεωρητικής βαθμίδας. Κατά τη μέτρηση πραγματοποιείται συστηματική καταγραφή του ανακτηθέντος ποσοστού και

της παρατηρούμενης θερμοκρασίας, αναλόγως με τις απαιτήσεις του χρήστη. Καταγράφονται επίσης ο όγκος των απωλειών και του υπολείμματος. Με την ολοκλήρωση της μέτρησης, οι καταγραμμένες θερμοκρασίες ανάγονται σε ατμοσφαιρική πίεση αυτόματα με το λογισμικό της συσκευής και τα δεδομένα εξετάζονται ως προς τις απαιτήσεις της μεθόδου. Η μέτρηση πρέπει να επαναλαμβάνεται αν κάποια από τις συνθήκες δεν ικανοποιείται. Τα αποτελέσματα της μεθόδου εκφράζονται συνήθως ως ανακτηθέν ποσοστό ως προς την αντίστοιχη θερμοκρασία, είτε σε πίνακα είτε γραφικά.

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά ομάδων

| Χαρακτηριστικά | Ομάδα | | | |
|---------------------------|--------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Τάση ατμών σε 37,8°C, kPa | ≥ 65,5 | <65,5 | <65,5 | <65,5 |
| Απόσταξη, ΑΣΖ, °C | | | ≤100 | >100 |
| ΤΣΖ, °C | ≤250 | ≤250 | >250 | >250 |

Η δειγματοληψία πρέπει να πραγματοποιηθεί με τη μέθοδο ISO 3170 ή ISO 3171 και με τις συνθήκες που περιγράφονται στον Πίνακα 3. Επίσης σε αυτόν τον πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες αποθήκευσης και προετοιμασίας του δείγματος.

Πίνακας 3. Δειγματοληψία, Αποθήκευση και Προετοιμασία Δείγματος

| | Ομάδα | | | |
|---|---------------------------------------|-----|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Θερμοκρασία φιάλης δείγματος, °C | <10 | | | |
| Θερμοκρασία αποθήκευσης δείγματος, °C | <10* | <10 | Περιβάλλοντος | |
| Θερμοκρασία δείγματος μετά την αποθήκευση και πριν τη μέτρηση, °C | <10 | <10 | Περιβάλλοντος ή 9 - 21 °C πάνω από το σημείο ροής | |
| Αν το δείγμα είναι υγρό | Πραγματοποιήστε εκ νέου δειγματοληψία | | Αφύγρανση όπως 6.5.3 | |
| Αν το δείγμα είναι ακόμα υγρό | Αφύγρανση όπως 6.5.2 | | | |

* Το δείγμα μπορεί να διατηρηθεί και σε θερμοκρασία <20°C, αρκεί ο χειριστής να φροντίσει ώστε το δοχείο δείγματος είναι καλά κλεισμένο και χωρίς διαρροές.

Από τον Πίνακα 4 επιλέγουμε τον κατάλληλο εξοπλισμό όπως προβλέπεται για την ομάδα στην οποία ανήκει το δείγμα και φέρτε τον εξοπλισμό στην κατάλληλη θερμοκρασία.

Πίνακας 4. Προετοιμασία εξοπλισμού και δείγματος.

| Ομάδα | 1 | 2 | 3 | 4 |
|------------------|-----|-----|-----|-----|
| Κλασματήρας (mL) | 125 | 125 | 125 | 125 |

| | | | | |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Θερμόμετρο ASTM | 7C (7F) | 7C (7F) | 7C (7F) | 8C (8F) |
| Θερμόμετρο IP | Low | low | low | high |
| Στήριγμα Κλασματήρα | B | B | C | C |
| Διάμετρος Οπής (mm) | 38 | 38 | 50 | 50 |
| Κλασματήρας / Θερμόμετρο, °C | 13 – 18 | 13 – 18 | 13 – 18 | Περιβάλλοντος |
| Στήριγμα Κλασματήρα | Περιβάλλοντος | Περιβάλλοντος | Περιβάλλοντος | |
| Κύλινδρος και Δείγμα, °C | 13 – 18 | 13 – 18 | 13 – 18 | 13 – περ. |

Και στον πίνακα 5 παρουσιάζονται οι συνθήκες, που πρέπει να υπάρχουν σε όλη τη διάρκεια της απόσταξης για κάθε ομάδα.

Πίνακας 5. Συνθήκες μέτρησης κατά τη διάρκεια της απόσταξης.

| | Ομάδα | | | |
|---|--------|--------|-------|----------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Θερμοκρασία λουτρού ψύξης, °C* | 0-1 | 0-5 | 0-5 | 0-60 |
| Θερμοκρασία γύρω από τον κύλινδρο, °C | 13-18 | 13-18 | 13-18 | ±3 από θερμ/σία δειγμ/ψίας |
| Χρόνος από εφαρμογή θέρμανσης ως το ΑΣΖ, min | 5-10 | 5-10 | 5-10 | 5-15 |
| Χρόνος από ΑΣΖ ως 5% κ.ο. ανάκτηση, s | 60-100 | 60-100 | | |
| 10% κ.ο. ανάκτηση, min | | | | |
| Ρυθμός ανάκτησης από 5 % ως 95 % κ.ο., mL/min | 4-5 | 4-5 | 4-5 | 4-5 |
| Χρόνος μεταξύ 5% κ.ο. υπόλειμα ως τελικό σημείο, min | 5 max | 5 max | 5 max | 5 max |

Τα δεδομένα ακρίβειας για την ομάδα 4, στην οποία αντιστοιχεί το ντίζελ κίνησης, και για την αυτόματη συσκευή που θα χρησιμοποιήσουμε για τις μετρήσεις μας, για τη μέθοδο ISO 3405, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Δεδομένα Ακρίβειας για Δείγματα Ομάδας 4 (Αυτόματη Μέθοδος)

| Ποσοστό Ανάκτησης | Επαναληψιμότητα, °C | Αναπαραγωγισιμότητα, °C | Εύρος Θερμοκρασιών, °C |
|----------------------|---------------------|-------------------------|------------------------|
| ΑΣΖ | 0,018 T | 0,055 T | 145 – 220 |
| 5 % | 0,0109 T | 0,03 T | 160 – 255 |
| 10 % | 0,0094 T | 0,022 T | 160 – 265 |
| 20 % | 0,00728 T | 0,0208 T | 175 – 275 |
| 30 % | 0,00582 T | 0,0165 T | 185 – 285 |
| 40 % | 0,005 T | 0,014 T | 195 – 290 |

| | | | |
|-------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 50 % | 1,0 | 3,0 | 170 – 295 |
| 60 % | 0,00357 T | 0,0117 T | 220 – 305 |
| 70 % | 0,00355 T | 0,0125 T | 230 – 315 |
| 80 % | 0,00377 T | 0,0136 T | 240 – 325 |
| 90 % | 0,0041 T | 0,015 T | 180 – 340 |
| 95 % | 0,01318 (T-140) | 0,4105 (T-140) | 260 – 360 |
| ΤΣ | 2,2 | 7,1 | 195 – 365 |

όπου T είναι η θερμοκρασία ανάκτησης της δεδομένης ποσότητας αποστάγματος, εντός του εύρους που αναφέρεται.

Οι ενέργειες που θα πρέπει να γίνουν για επέκταση του πεδίου διαπίστευσης, ώστε να ενταχθεί αυτή η πρότυπη μέθοδος ISO 3405 στο Σύστημα Διαχείρισης Ποιότητας, είναι:

- Τεκμηρίωση επάρκειας του εμπλεκόμενου προσωπικού σύμφωνα με τα προβλεπόμενα (εκπαιδεύσεις, επαναληψιμότητες, ακρίβεια στις μετρήσεις)
- Συλλογή στοιχείων επαλήθευσης και επικύρωσης και ποιοτικού ελέγχου της μεθόδου
- Ενημέρωση αρχείου διαχείρισης προσωπικού (αξιολογήσεις, εξουσιοδοτήσεις)
- Ενημέρωση αρχείου ποιοτικού ελέγχου (πρόγραμμα διεργασιολογικών, πρόγραμμα εσωτερικών επιθεωρήσεων, συχνότητα μέτρησης δειγμάτων ελέγχου (Control Sample, CS) και πιστοποιημένων πρότυπα αναφοράς (CRM)
- Ενημέρωση αρχείου εξοπλισμού (πρόγραμμα συντήρησης, πρόγραμμα διακρίβωσης, δελτίο συσκευής, εγχειρίδιο χρήσης συσκευής)
- Ενημέρωση του αρχείου προμηθειών
- Ενημέρωση του αρχείου επιθεωρήσεων
- Ενημέρωση του καταλόγου εξωτερικών εγγράφων αλλά και του καταλόγου εσωτερικών εγγράφων.

6 Πειραματική Διαδικασία

6.1 Μεθοδολογία

Όλες οι αναλύσεις έγιναν με τη μέθοδο Ανάλυση της Διακύμανσης (Analysis of Variance, ANOVA) και pairwise comparisons με τη μέθοδο Bonferroni.

Για τη συμφωνία μεταξύ των μετρήσεων που λήφθηκαν και άρα την αξιοπιστία και την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, υπολογίστηκε ο δείκτης ICC, ο οποίος παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 7)

Πίνακας 7. Δείκτης αξιοπιστίας ICC.

| Measurement | Αξιοπιστία (ICC) |
|-------------------------------------|---------------------|
| 95% v/v απόσταγμα °C | 1.000 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 0.999 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 0.983 |
| Θείο (mg/kg) | 1.000 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 1.000 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 0.999 |

6.2 Παρασκευή μιγμάτων

Η πειραματική διαδικασία διεξήχθη στο εργαστήριο καυσίμων της εταιρείας HellenIQ Energy της Ελευσίνας, όπου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σε συνολικά 19 δείγματα. Τα μίγματα που έγιναν έχουν ως εξής:

- 1) 100% v/v βενζίνης αμόλυβδης 95RON
- 2) 100% v/v ντίζελ θέρμανσης
- 3) 100% v/v ντίζελ κίνησης ως καύσιμο βάσης
- 4) 100% v/v ντίζελ ναυτιλίας
- 5) 100% νέφτι (spirit oil)
- 6) 99.8% v/v ντίζελ κίνησης+ 0.2% v/v βενζίνης αμόλυβδης 95RON
- 7) 99.6% v/v ντίζελ κίνησης+ 0.4% v/v βενζίνης αμόλυβδης 95RON
- 8) 99.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 1% v/v βενζίνης αμόλυβδης 95RON
- 9) 99.6% v/v ντίζελ κίνησης+ 0.4% v/v ντίζελ θέρμανσης
- 10) 99.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 1.0% v/v ντίζελ θέρμανσης
- 11) 99.8% v/v ντίζελ κίνησης+ 0.2% v/v ντίζελ ναυτιλίας
- 12) 99.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 1.0% v/v ντίζελ ναυτιλίας
- 13) 99.8% v/v ντίζελ κίνησης+ 0.2% v/v νέφτι
- 14) 98.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 2.0% v/v νέφτι
- 15) 90.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 10% v/v νέφτι
- 16) 88.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 12% v/v νέφτι
- 17) 86.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 14% v/v νέφτι
- 18) 82.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 18% v/v νέφτι
- 19) 80.0% v/v ντίζελ κίνησης+ 20% v/v νέφτι

Σε αυτά τα μίγματα προσδιορίστηκαν η πυκνότητα στους 15°C, το σημείο ανάφλεξης, το θειάφι και τέλος έγινε η κλασματική απόσταξη αυτών, σύμφωνα με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στο θεωρητικό μέρος. Επίσης για να προσδιοριστεί η επαναληψιμότητα της μεθόδου έγιναν 3 μετρήσεις στην ίδια συσκευή την ίδια μέρα.

6.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας με τους μέσους όρους των αποτελεσμάτων των ιδιοτήτων που μετρήσαμε στα παραπάνω μίγματα:

Πίνακας 8. Μέσος όρος των αποτελεσμάτων των ιδιοτήτων που προσδιορίστηκαν για τα 19 μίγματα.

| Ανάλυση | 95% v/v απόσταγμα | Απόσταγμα στους 250°C | Απόσταγμα στους 350°C | Πυκνότητα στους 15°C | Σημείο Ανάφλεξης | Θείο |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------|
| Μονάδα μέτρησης | °C | %v/v | %v/v | kg/m ³ | °C | mg/kg |
| Μέθοδος | EN ISO 3405 | | | EN ISO 12185 | EN ISO 2719 (Μέθοδος A) | EN ISO 20846 |
| Ντίζελ Κίνησης (ulsd) | 0356,9 | 25,1 | 92,5 | 0,8290 | 65,5 | 7,5 |
| Ντίζελ θέρμανσης (heating) | 371,0 | 46,1 | 89,8 | 0,8391 | 57,5 | 800 |
| Ντίζελ ναυτιλίας (marine) | 373,9 | 28,4 | 87,3 | 0,8655 | 67,5 | 905 |
| Βενζίνη 95RON (UNL95) | 162,3 | | | 0,7270 | | 5,1 |
| Νέφτι (white spirit) | 186,4 | | | 0,7798 | 42,5 | 0,2 |
| 0,2% UNL95 | 355,8 | 26,1 | 92,9 | 0,8288 | 59,0 | 7,3 |
| 0,4% UNL95 | 356,6 | 26,3 | 92,5 | 0,8286 | 53,5 | 7,4 |
| 1% UNL95 | 358,4 | 26,4 | 92,0 | 0,8280 | 39,5 | 7,3 |
| 0,4% heating | 357,7 | 25,3 | 92,2 | 0,8290 | 65,0 | 10,9 |
| 1% heating | 355,7 | 25,8 | 92,9 | 0,8290 | 65,0 | 16,1 |
| 0,2 % marine | 357,2 | 25,7 | 92,3 | 0,8290 | 65,5 | 9,8 |
| 1% marine | 359,1 | 25,5 | 91,9 | 0,8293 | 66,5 | 16,6 |
| 0,2% Νέφτι | 355,6 | 26,1 | 92,8 | 0,8288 | 64,0 | 7,3 |
| 2% Νέφτι | 358,0 | 26,5 | 92,2 | 0,8280 | 62,0 | 7,4 |
| 10% Νέφτι | 356,2 | 34,3 | 92,8 | 0,8242 | 58,0 | 6,7 |
| 12% Νέφτι | 356,7 | 35,7 | 92,8 | 0,8232 | 58,0 | 6,4 |
| 14% Νέφτι | 354,6 | 37,7 | 93,6 | 0,8222 | 57,0 | 6,2 |
| 18% Νέφτι | 354,1 | 40,4 | 93,7 | 0,8203 | 55,0 | 6,2 |
| 20% Νέφτι | 352,7 | 42,4 | 94,2 | 0,8193 | 54,0 | 6,2 |

6.3.1 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με βενζίνη 95RON

Στα δείγματα με αμόλυβδη βενζίνη 95RON (UNL95) όλες οι τιμές παραμένουν εντός ορίων για νόθευση $\leq 0.2\%$ UNL95 ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά νόθευσης ($\geq 0.4\%$), το σημείο ανάφλεξης πέφτει κάτω από το όριο προδιαγραφής ($<55^\circ\text{C}$) (Πίνακας 9). Οι τιμές των υπόλοιπων μετρήσεων παραμένουν εντός ορίων. Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσοι όροι των μετρήσεων ανά δείγμα νοθευμένου ντίζελ κίνησης με βενζίνη.



Σχήμα 1. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με βενζίνη.

Τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα με βενζίνη 95RON παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Σε όλες τις μετρήσεις, εκτός από το απόσταγμα στους 350°C %v/v, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ποσοστών νόθευσης (Πίνακας 10, στήλη p-value < 0.05), η οποία οφείλεται κυρίως στη σύγκριση με τα χαρακτηριστικά των νοθευμένων με την καθαρή βενζίνη 95RON. Παρ' όλα αυτά, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 11, με τις επιμέρους συγκρίσεις, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων μετρήσεων στο 95% v/v απόσταγμα του δείγματος ντίζελ κίνησης και του μίγματος με 1% βενζίνη (αύξηση κατά 1.467, $p=0.021$). Επιπλέον, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων μετρήσεων της

πυκνότητας στους 15°C (kg/m³) του δείγματος ντίζελ κίνησης και του μίγματος με 1% βενζίνη (αύξηση κατά 0.001, $p=0.013$). Τέλος, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των μέσων μετρήσεων σημείου ανάφλεξης του δείγματος ντίζελ κίνησης και όλων των νοθευμένων μιγμάτων με βενζίνη (μείωση κατά 7.33, 12.83 και 26.83 °C για τα δείγματα 0.2%, 0.4% και 1% UNL95 αντίστοιχα).

Πίνακας 9. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα μίγματα με βενζίνη (UNL95).

| Measurement | Ντίζελ Κίνησης ulsd | 0.2% UNL95 | 0.4% UNL95 | 1% UNL95 | Βενζίνη 95RON UNL95 |
|-------------------------------------|------------------------|---------------|---------------|-------------|------------------------|
| 95% v/v απόσταγμα (°C) | 357.0 | 356.1 | 356.0 | 358.4 | 162.3 |
| 95% v/v απόσταγμα (°C) | 357.7 | 357.0 | 356.6 | 359.1 | 163.0 |
| 95% v/v απόσταγμα (°C) | 356.1 | 358.2 | 356.7 | 357.7 | 161.8 |
| Απόσταγμα στους 250°C (%v/v) | 25.1 | 26.1 | 26.0 | 26.4 | |
| Απόσταγμα στους 250°C (%v/v) | 24.6 | 26.0 | 26.3 | 26.5 | |
| Απόσταγμα στους 250°C (%v/v) | 25.5 | 25.7 | 26.4 | 26.3 | |
| Απόσταγμα στους 350°C (%v/v) | 92.5 | 92.9 | 92.7 | 92.0 | . |
| Απόσταγμα στους 350°C (%v/v) | 92.2 | 92.5 | 92.5 | 92.2 | . |
| Απόσταγμα στους 350°C (%v/v) | 92.7 | 92.0 | 92.6 | 92.2 | . |
| Θείο (mg/kg) | 7.5 | 7.3 | 7.4 | 7.3 | 5.1 |
| Θείο (mg/kg) | 7.8 | 7.3 | 7.4 | 7.3 | 5.3 |
| Θείο (mg/kg) | 7.2 | 7.3 | 7.4 | 7.3 | 4.9 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8290 | 0.8288 | 0.8286 | 0.8280 | 0.7270 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8290 | 0.8288 | 0.8285 | 0.8280 | 0.7270 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8289 | 0.8288 | 0.8286 | 0.8281 | 0.7271 |
| Σημείο Ανάφλεξης (°C) | 65.5 | 59.0 | 53.5 | 39.5 | . |
| Σημείο Ανάφλεξης (°C) | 66.5 | 58.0 | 52.5 | 38.5 | . |
| Σημείο Ανάφλεξης (°C) | 66.0 | 59.0 | 53.5 | 39.5 | . |

Πίνακας 10. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με βενζίνη.

| | Ντίζελ Κίνησης (ulsd) | | 0.2% UNL95 | | 0.4% UNL95 | | 1% UNL95 | | Βενζίνη 95RON (UNL95) | | p- value |
|-------------------------------------|-----------------------------|------|------------|------|------------|------|----------|------|-----------------------------|------|-------------|
| | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | |
| 95% v/v απόσταγμα (°C) | 356.9 | 0.80 | 357.1 | 1.05 | 356.4 | 0.38 | 358.4 | 0.70 | 162.4 | 0.60 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 250°C (%v/v) | 25.07 | 0.45 | 25.93 | 0.21 | 26.23 | 0.21 | 26.40 | 0.10 | | | .007 |
| Απόσταγμα στους 350°C (%v/v) | 92.47 | 0.25 | 92.47 | 0.45 | 92.60 | 0.10 | 92.13 | 0.12 | | | .330 |
| Θείο (mg/kg) | 7.50 | 0.30 | 7.30 | 0.00 | 7.40 | 0.00 | 7.30 | 0.00 | 5.10 | 0.20 | <.001 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.73 | 0.00 | <.001 |
| Σημείο Ανάφλεξης (°C) | 66.00 | 0.50 | 58.67 | 0.58 | 53.17 | 0.58 | 39.17 | 0.58 | | | <.001 |

Επισημαίνεται ότι για το Απόσταγμα στους 350°C %v/v δεν παρατηρούνται σημαντικές επιμέρους διαφορές στον Πίνακα 11, γεγονός που υποδεικνύει ότι μάλλον είναι απαραίτητο ένα μεγαλύτερο δείγμα μετρήσεων για να εντοπισθούν επιμέρους σημαντικές συγκρίσεις.

Πίνακας 11. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με βενζίνη 95RON

| Measurement | (I) sample | (J) sample | Mean Difference (I-J) | Std. Error | p-value | 95% Confidence Interval for Difference ^b | |
|------------------------------|------------|------------|-----------------------|-------------|-------------|---|-------------|
| | | | | | | Lower Bound | Upper Bound |
| 95% v/v απόσταγμα (°C) | 1 | 2 | -.167 | .968 | 1.000 | -13.810 | 13.477 |
| | | 3 | .500 | .551 | 1.000 | -7.260 | 8.260 |
| | | 4 | -1.467* | .067 | .021 | -2.406 | -.527 |
| | | 5 | 194.567* | .133 | <.001 | 192.688 | 196.445 |
| | 2 | 1 | .167 | .968 | 1.000 | -13.477 | 13.810 |
| | | 3 | .667 | .426 | 1.000 | -5.329 | 6.663 |
| | | 4 | -1.300 | .902 | 1.000 | -14.006 | 11.406 |
| | | 5 | 194.733* | .835 | <.001 | 182.964 | 206.502 |
| | 3 | 1 | -.500 | .551 | 1.000 | -8.260 | 7.260 |
| | | 2 | -.667 | .426 | 1.000 | -6.663 | 5.329 |
| | | 4 | -1.967 | .484 | .556 | -8.789 | 4.855 |
| | | 5 | 194.067* | .418 | <.001 | 188.182 | 199.951 |
| | 4 | 1 | 1.467* | .067 | .021 | .527 | 2.406 |
| | | 2 | 1.300 | .902 | 1.000 | -11.406 | 14.006 |
| | | 3 | 1.967 | .484 | .556 | -4.855 | 8.789 |
| | | 5 | 196.033* | .067 | <.001 | 195.094 | 196.973 |
| | 5 | 1 | -194.567* | .133 | <.001 | -196.445 | -192.688 |
| | | 2 | -194.733* | .835 | <.001 | -206.502 | -182.964 |
| | | 3 | -194.067* | .418 | <.001 | -199.951 | -188.182 |
| | | 4 | -196.033* | .067 | <.001 | -196.973 | -195.094 |
| Θείο (mg/kg) | 1 | 2 | .200 | .173 | 1.000 | -2.240 | 2.640 |
| | | 3 | .100 | .173 | 1.000 | -2.340 | 2.540 |
| | | 4 | .200 | .173 | 1.000 | -2.240 | 2.640 |
| | | 5 | 2.400* | .058 | .006 | 1.587 | 3.213 |
| | 2 | 1 | -.200 | .173 | 1.000 | -2.640 | 2.240 |
| | | 3 | -.100 | .000 | . | -.100 | -.100 |
| | | 4 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 5 | 2.200* | .115 | .027 | .573 | 3.827 |
| | 3 | 1 | -.100 | .173 | 1.000 | -2.540 | 2.340 |

| | | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|---------|------|-------|--------|--------|
| | | 2 | .100 | .000 | . | .100 | .100 |
| | | 4 | .100 | .000 | . | .100 | .100 |
| | | 5 | 2.300* | .115 | .025 | .673 | 3.927 |
| 4 | | 1 | -.200 | .173 | 1.000 | -2.640 | 2.240 |
| | | 2 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 3 | -.100 | .000 | . | -.100 | -.100 |
| | | 5 | 2.200* | .115 | .027 | .573 | 3.827 |
| 5 | | 1 | -2.400* | .058 | .006 | -3.213 | -1.587 |
| | | 2 | -2.200* | .115 | .027 | -3.827 | -.573 |
| | | 3 | -2.300* | .115 | .025 | -3.927 | -.673 |
| | | 4 | -2.200* | .115 | .027 | -3.827 | -.573 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 1 | 2 | .000 | .000 | .377 | .000 | .001 |
| | | 3 | .000 | .000 | .202 | .000 | .001 |
| | | 4 | .001* | .000 | .013 | .000 | .001 |
| | | 5 | .102* | .000 | <.001 | .101 | .102 |
| | | 2 | .000 | .000 | .377 | -.001 | .000 |
| | 2 | 3 | .000 | .000 | .198 | .000 | .001 |
| | | 4 | .001* | .000 | .019 | .000 | .001 |
| | | 5 | .102* | .000 | <.001 | .101 | .102 |
| | 3 | 1 | .000 | .000 | .202 | -.001 | .000 |
| | | 2 | .000 | .000 | .198 | -.001 | .000 |
| | | 4 | .001 | .000 | .153 | .000 | .001 |
| | | 5 | .102* | .000 | <.001 | .101 | .102 |
| | 4 | 1 | -.001* | .000 | .013 | -.001 | .000 |
| | | 2 | -.001* | .000 | .019 | -.001 | .000 |
| | | 3 | -.001 | .000 | .153 | -.001 | .000 |
| | | 5 | .101 | .000 | . | .101 | .101 |
| | 5 | 1 | -.102* | .000 | <.001 | -.102 | -.101 |
| | | 2 | -.102* | .000 | <.001 | -.102 | -.101 |
| | | 3 | -.102* | .000 | <.001 | -.102 | -.101 |
| | | 4 | -.101 | .000 | . | -.101 | -.101 |
| Απόσταγμα στους 250°C (%v/v) | 1 | 2 | -.867 | .353 | .800 | -4.707 | 2.974 |
| | | 3 | -1.167 | .267 | .291 | -4.070 | 1.736 |
| | | 4 | -1.333 | .318 | .315 | -4.795 | 2.128 |
| | 2 | 1 | .867 | .353 | .800 | -2.974 | 4.707 |
| | | 3 | -.300 | .231 | 1.000 | -2.814 | 2.214 |
| | | 4 | -.467 | .088 | .203 | -1.427 | .493 |
| | 3 | 1 | 1.167 | .267 | .291 | -1.736 | 4.070 |
| | | 2 | .300 | .231 | 1.000 | -2.214 | 2.814 |

| | | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|----------|------|-------|---------|---------|
| | | 4 | -.167 | .145 | 1.000 | -1.748 | 1.415 |
| | 4 | 1 | 1.333 | .318 | .315 | -2.128 | 4.795 |
| | | 2 | .467 | .088 | .203 | -.493 | 1.427 |
| | | 3 | .167 | .145 | 1.000 | -1.415 | 1.748 |
| Απόσταγμα στους 350°C (%v/v) | 1 | 2 | .000 | .351 | 1.000 | -3.823 | 3.823 |
| | | 3 | -.133 | .120 | 1.000 | -1.442 | 1.175 |
| | | 4 | .333 | .167 | 1.000 | -1.481 | 2.148 |
| | 2 | 1 | .000 | .351 | 1.000 | -3.823 | 3.823 |
| | | 3 | -.133 | .240 | 1.000 | -2.750 | 2.483 |
| | | 4 | .333 | .318 | 1.000 | -3.128 | 3.795 |
| | 3 | 1 | .133 | .120 | 1.000 | -1.175 | 1.442 |
| | | 2 | .133 | .240 | 1.000 | -2.483 | 2.750 |
| | | 4 | .467 | .120 | .362 | -.842 | 1.775 |
| | 4 | 1 | -.333 | .167 | 1.000 | -2.148 | 1.481 |
| | | 2 | -.333 | .318 | 1.000 | -3.795 | 3.128 |
| | | 3 | -.467 | .120 | .362 | -1.775 | .842 |
| Σημείο Ανάφλεξης (°C) | 1 | 2 | 7.333* | .601 | .040 | .792 | 13.875 |
| | | 3 | 12.833* | .601 | .013 | 6.292 | 19.375 |
| | | 4 | 26.833* | .601 | .003 | 20.292 | 33.375 |
| | 2 | 1 | -7.333* | .601 | .040 | -13.875 | -.792 |
| | | 3 | 5.500 | .000 | . | 5.500 | 5.500 |
| | | 4 | 19.500 | .000 | . | 19.500 | 19.500 |
| | 3 | 1 | -12.833* | .601 | .013 | -19.375 | -6.292 |
| | | 2 | -5.500 | .000 | . | -5.500 | -5.500 |
| | | 4 | 14.000 | .000 | . | 14.000 | 14.000 |
| | 4 | 1 | -26.833* | .601 | .003 | -33.375 | -20.292 |
| | | 2 | -19.500 | .000 | . | -19.500 | -19.500 |
| | | 3 | -14.000 | .000 | . | -14.000 | -14.000 |

Based on estimated marginal means

*. The mean difference is significant at the .05 level.

a. Adjustment for multiple comparisons: Bonferroni.

6.3.2 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης

Στα δείγματα με ντίζελ θέρμανσης (heating) σε ποσοστά νόθευσης $\geq 0.4\%$, το θείο ξεπερνά το όριο των 10 mg/kg (Πίνακας 12). Οι τιμές των υπόλοιπων μετρήσεων παραμένουν εντός

ορίων. Στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσοι όροι των μετρήσεων ανά δείγμα νοθευμένου ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης



Σχήμα 2. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με ντίζελ θέρμανσης.

Τα περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα με ντίζελ θέρμανσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 13. Σε όλες τις μετρήσεις παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ποσοστών νόθευσης (Πίνακας 13, στήλη p-value < 0.05), η οποία οφείλεται κυρίως στη σύγκριση με τα χαρακτηριστικά των νοθευμένων δειγμάτων με το καθαρό ντίζελ θέρμανσης. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 14 με τις επιμέρους συγκρίσεις, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ όλων των μετρήσεων των νοθευμένων δειγμάτων και του καθαρού ντίζελ θέρμανσης, ενώ παρατηρούμε ότι τα νοθευμένα δείγματα διατηρούν τα χαρακτηριστικά του καθαρού δείγματος ντίζελ κίνησης. Η μόνη μέτρηση στην οποία παρατηρούμε στατιστικά σημαντική και εκτός ορίων (>10mg/kg) αύξηση είναι η περιεκτικότητα σε θείο και συγκεκριμένα, για τα δείγματα με ποσοστά νόθευσης με 0,4% και 1% ντίζελ θέρμανσης παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο κατά 3,2 και 9,03 mg/kg αντίστοιχα.

Πίνακας 12. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ θέρμανσης.

| Measurement | Ντίζελ Κίνησης ulsd | 0,4% | 1% | Ντίζελ θέρμανσης |
|----------------------------|------------------------|--------|--------|---------------------|
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.0 | 357.0 | 355.0 | 371.5 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.7 | 357.9 | 354.5 | 371.0 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 356.1 | 357.5 | 356.9 | 372.0 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.1 | 25.1 | 25.7 | 46.1 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 24.6 | 25.3 | 25.9 | 46.1 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.5 | 25.3 | 25.6 | 46.5 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.5 | 92.0 | 93.0 | 89.8 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.2 | 92.2 | 93.3 | 89.8 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.7 | 92.3 | 92.5 | 90.1 |
| Θείο (mg/kg) | 7.5 | 11.0 | 17.0 | 800 |
| Θείο (mg/kg) | 7.8 | 10.9 | 16.5 | 805 |
| Θείο (mg/kg) | 7.2 | 10.2 | 16.1 | 785 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8290 | 0.8290 | 0.8290 | 0.8391 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8290 | 0.8290 | 0.8290 | 0.8390 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8289 | 0.8290 | 0.8290 | 0.8391 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 65.5 | 65.0 | 65.0 | 57.5 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.5 | 65.0 | 65.0 | 57.0 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.0 | 65.0 | 65.0 | 58.0 |

Πίνακας 13. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με ντίζελ θέρμανσης.

| | Ντίζελ | | | | | | | | p-value |
|----------------------------|--------------|------|--------------|------|------------|------|-----------|-------|---------|
| | Κίνησης ulsd | | 0.4% heating | | 1% heating | | θέρμανσης | | |
| | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 356.93 | 0.80 | 357.47 | 0.45 | 355.47 | 1.27 | 371.50 | 0.50 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.07 | 0.45 | 25.23 | 0.12 | 25.73 | 0.15 | 46.23 | 0.23 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.47 | 0.25 | 92.17 | 0.15 | 92.93 | 0.40 | 89.90 | 0.17 | <.001 |
| Θείο (mg/kg) | 7.50 | 0.30 | 10.70 | 0.44 | 16.53 | 0.45 | 796.67 | 10.41 | <.001 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.84 | 0.00 | <.001 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.00 | 0.50 | 65.00 | 0.00 | 65.00 | 0.00 | 57.50 | 0.50 | <.001 |

Πίνακας 14. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ θέρμανσης.

| ANOVA: Two-Way Comparisons (for a Two-Way ANOVA F-Test for Interaction) | | | | | | | |
|---|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--|----------------|
| Measurement | (I) sample | (J) sample | Mean Difference (I-J) | Std. Error | p-value | 95% Confidence Interval for Difference ^b | |
| | | | | | | Lower Bound | Upper Bound |
| | | | | | | | |
| | 1 | 2 | -.533 | .437 | 1.000 | -5.292 | 4.226 |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|---|---|-----------|-------|-------|----------|----------|
| 95% v/v απόσταγμα °C | 3 | | 1.467 | 1.185 | 1.000 | -11.434 | 14.367 |
| | 4 | | -14.567* | .751 | .016 | -22.745 | -6.388 |
| | 2 | 1 | .533 | .437 | 1.000 | -4.226 | 5.292 |
| | | 3 | 2.000 | .808 | .791 | -6.799 | 10.799 |
| | | 4 | -14.033* | .467 | .007 | -19.113 | -8.953 |
| | 3 | 1 | -1.467 | 1.185 | 1.000 | -14.367 | 11.434 |
| | | 2 | -2.000 | .808 | .791 | -10.799 | 6.799 |
| | | 4 | -16.033* | .467 | .005 | -21.113 | -10.953 |
| | 4 | 1 | 14.567* | .751 | .016 | 6.388 | 22.745 |
| | | 2 | 14.033* | .467 | .007 | 8.953 | 19.113 |
| | | 3 | 16.033* | .467 | .005 | 10.953 | 21.113 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 1 | 2 | -.167 | .273 | 1.000 | -3.137 | 2.803 |
| | | 3 | -.667 | .348 | 1.000 | -4.455 | 3.122 |
| | | 4 | -21.167* | .167 | <.001 | -22.981 | -19.352 |
| | 2 | 1 | .167 | .273 | 1.000 | -2.803 | 3.137 |
| | | 3 | -.500 | .100 | .226 | -1.589 | .589 |
| | | 4 | -21.000* | .115 | <.001 | -22.257 | -19.743 |
| | 3 | 1 | .667 | .348 | 1.000 | -3.122 | 4.455 |
| | | 2 | .500 | .100 | .226 | -.589 | 1.589 |
| | | 4 | -20.500* | .208 | <.001 | -22.766 | -18.234 |
| | 4 | 1 | 21.167* | .167 | <.001 | 19.352 | 22.981 |
| | | 2 | 21.000* | .115 | <.001 | 19.743 | 22.257 |
| | | 3 | 20.500* | .208 | <.001 | 18.234 | 22.766 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 1 | 2 | .300 | .153 | 1.000 | -1.363 | 1.963 |
| | | 3 | -.467 | .376 | 1.000 | -4.556 | 3.623 |
| | | 4 | 2.567* | .088 | .007 | 1.607 | 3.527 |
| | 2 | 1 | -.300 | .153 | 1.000 | -1.963 | 1.363 |
| | | 3 | -.767 | .285 | .688 | -3.867 | 2.334 |
| | | 4 | 2.267* | .067 | .005 | 1.541 | 2.992 |
| | 3 | 1 | .467 | .376 | 1.000 | -3.623 | 4.556 |
| | | 2 | .767 | .285 | .688 | -2.334 | 3.867 |
| | | 4 | 3.033 | .328 | .069 | -.540 | 6.607 |
| | 4 | 1 | -2.567* | .088 | .007 | -3.527 | -1.607 |
| | | 2 | -2.267* | .067 | .005 | -2.992 | -1.541 |
| | | 3 | -3.033 | .328 | .069 | -6.607 | .540 |
| Θείο (mg/kg) | 1 | 2 | -3.200* | .153 | .014 | -4.863 | -1.537 |
| | | 3 | -9.033* | .240 | .004 | -11.650 | -6.417 |
| | | 4 | -789.167* | 5.843 | <.001 | -852.773 | -725.560 |
| | 2 | 1 | 3.200* | .153 | .014 | 1.537 | 4.863 |
| | | 3 | | | | | |

| | | | | | | | |
|---------------------------|---|---|-----------|-------|-------|----------|----------|
| | | 3 | -5.833* | .120 | .003 | -7.142 | -4.525 |
| | | 4 | -785.967* | 5.774 | <.001 | -848.824 | -723.110 |
| | 3 | 1 | 9.033* | .240 | .004 | 6.417 | 11.650 |
| | | 2 | 5.833* | .120 | .003 | 4.525 | 7.142 |
| | | 4 | -780.133* | 5.837 | <.001 | -843.672 | -716.595 |
| | 4 | 1 | 789.167* | 5.843 | <.001 | 725.560 | 852.773 |
| | | 2 | 785.967* | 5.774 | <.001 | 723.110 | 848.824 |
| | | 3 | 780.133* | 5.837 | <.001 | 716.595 | 843.672 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 1 | 2 | -3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 3 | -3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 4 | -.010* | .000 | <.001 | -.011 | -.009 |
| | 2 | 1 | 3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 3 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | -.010* | .000 | <.001 | -.010 | -.010 |
| | 3 | 1 | 3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 2 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | -.010* | .000 | <.001 | -.010 | -.010 |
| | 4 | 1 | .010* | .000 | <.001 | .009 | .011 |
| | | 2 | .010* | .000 | <.001 | .010 | .010 |
| | | 3 | .010* | .000 | <.001 | .010 | .010 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 1 | 2 | 1.000 | .289 | .445 | -2.142 | 4.142 |
| | | 3 | 1.000 | .289 | .445 | -2.142 | 4.142 |
| | | 4 | 8.500* | .500 | .021 | 3.057 | 13.943 |
| | 2 | 1 | -1.000 | .289 | .445 | -4.142 | 2.142 |
| | | 3 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | 7.500* | .289 | .009 | 4.358 | 10.642 |
| | 3 | 1 | -1.000 | .289 | .445 | -4.142 | 2.142 |
| | | 2 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | 7.500* | .289 | .009 | 4.358 | 10.642 |
| | 4 | 1 | -8.500* | .500 | .021 | -13.943 | -3.057 |
| | | 2 | -7.500* | .289 | .009 | -10.642 | -4.358 |
| | | 3 | -7.500* | .289 | .009 | -10.642 | -4.358 |

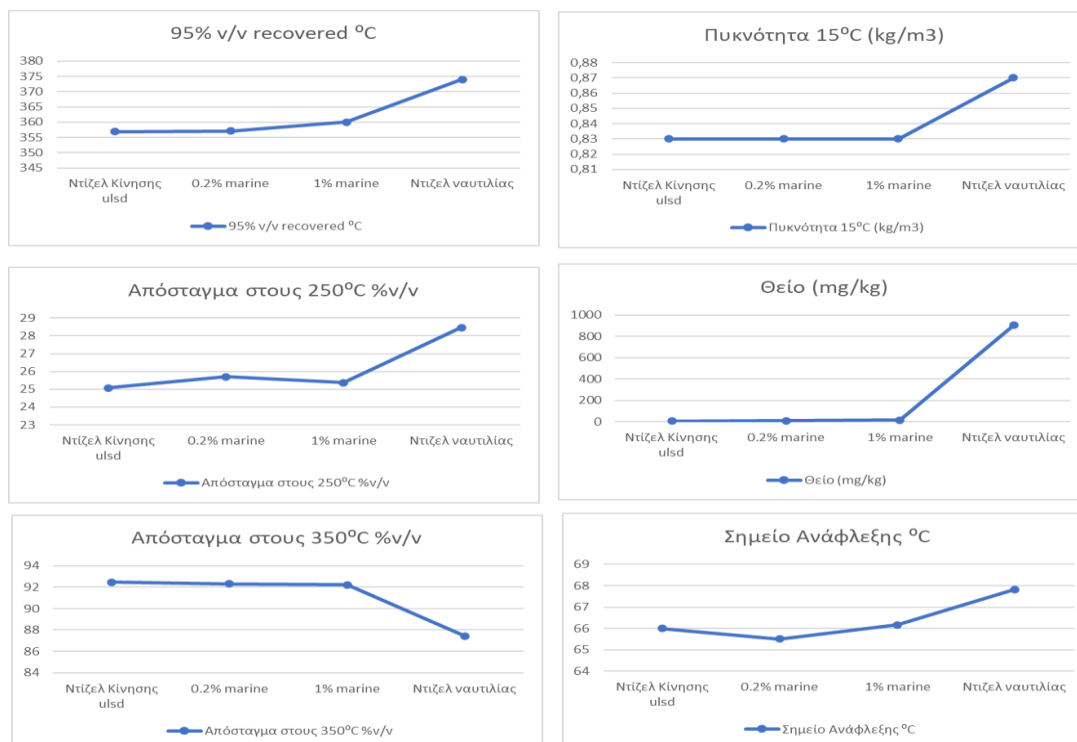
Based on estimated marginal means

*. The mean difference is significant at the .05 level.

b. Adjustment for multiple comparisons: Bonferroni.

6.3.3 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας

Στα δείγματα με ντίζελ ναυτιλίας σε ποσοστά νόθευσης 1%, στο 95% v/v απόσταγμα οι 2 από τις 3 μετρήσεις ξεπερνά το όριο των 360°C, όμως το θείο ξεπερνά το όριο των 10 mg/kg και στις 3 μετρήσεις (Πίνακας 15). Οι τιμές των υπόλοιπων μετρήσεων παραμένουν εντός ορίων. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσοι όροι των μετρήσεων ανά δείγμα νοθευμένου ντίζελ κίνησης με ναυτιλίας.



Σχήμα 3. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντίζελ κίνησης με ντίζελ ναυτιλίας.

Σε όλες τις μετρήσεις παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ποσοστών νόθευσης (Πίνακας 16, στήλη p-value < 0.05), η οποία οφείλεται κυρίως στη σύγκριση με τα χαρακτηριστικά των νοθευμένων δειγμάτων με το καθαρό ντίζελ ναυτιλίας. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 16 με τις επιμέρους συγκρίσεις, παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ όλων των μετρήσεων των νοθευμένων δειγμάτων και του καθαρού ντίζελ ναυτιλίας, ενώ παρατηρούμε ότι τα νοθευμένα δείγματα διατηρούν τα χαρακτηριστικά του καθαρού δείγματος ντίζελ κίνησης. Η μόνη μέτρηση στην οποία παρατηρούμε στατιστικά σημαντική αύξηση είναι η περιεκτικότητα σε θείο και συγκεκριμένα, για τα δείγματα με ποσοστά νόθευσης με 0,2% και 1% ντίζελ ναυτιλίας παρατηρήθηκε αύξηση της περιεκτικότητας σε θείο κατά 2,2 και 8,9 mg/kg αντίστοιχα.

Πίνακας 15. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ ναυτιλίας.

| Measurement | Ντίζελ Κίνησης ulsd | 0,2% marine | 1% marine | Ντίζελ ναυτιλίας |
|----------------------------|------------------------|-------------|--------------|---------------------|
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.0 | 356.8 | 359.1 | 373.9 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.7 | 356.3 | 360.1 | 375.0 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 356.1 | 358.1 | 360.8 | 373.0 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.1 | 25.7 | 25.5 | 28.4 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 24.6 | 25.9 | 25.3 | 28.8 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.5 | 25.5 | 25.3 | 28.2 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.5 | 92.3 | 91.9 | 87.3 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.2 | 92.6 | 92.3 | 88.0 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.7 | 92.1 | 92.5 | 87.0 |
| Θείο (mg/kg) | 7.5 | 9.9 | 16.6 | 905 |
| Θείο (mg/kg) | 7.8 | 9.8 | 17.0 | 910 |
| Θείο (mg/kg) | 7.2 | 9.5 | 15.8 | 902 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8290 | 0.8290 | 0.8293 | 0.8654 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8290 | 0.8290 | 0.8293 | 0.8655 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.8289 | 0.8290 | 0.8293 | 0.8655 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 65.5 | 65.5 | 66.5 | 67.5 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.5 | 65.5 | 65.5 | 67.5 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.0 | 65.5 | 66.5 | 68.5 |

Πίνακας 16. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα, και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων μιγμάτων με ντίζελ ναυτιλίας (marine)

| | Ντίζελ Κίνησης ulsd | | 0.2% marine | | 1% marine | | Ντίζελ ναυτιλίας | | p-value |
|----------------------------|------------------------|------|-------------|------|---------------|-------------|---------------------|------|---------|
| | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 356.93 | 0.80 | 357.07 | 0.93 | 360.00 | 0.85 | 373.97 | 1.00 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.07 | 0.45 | 25.70 | 0.20 | 25.37 | 0.12 | 28.47 | 0.31 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.47 | 0.25 | 92.33 | 0.25 | 92.23 | 0.31 | 87.43 | 0.51 | <.001 |
| Θείο (mg/kg) | 7.50 | 0.30 | 9.73 | 0.21 | 16.47 | 0.61 | 905.67 | 4.04 | <.001 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.87 | 0.00 | <.001 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.00 | 0.50 | 65.50 | 0.00 | 66.17 | 0.58 | 67.83 | 0.58 | .005 |

Πίνακας 17. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με ντίζελ ναυτιλίας.

| Measurement | (I) sample | (J) sample | Mean Difference (I-J) | Std. Error | p-value | 95% Confidence Interval for Difference ^b | |
|-------------------------------|---------------|---------------|-----------------------------|---------------|---------|--|----------------|
| | | | | | | Lower Bound | Upper Bound |
| 95% ν/ν απόσταγμα °C | 1 | 2 | -.133 | .996 | 1.000 | -10.971 | 10.704 |
| | | 3 | -3.067 | .821 | .389 | -12.007 | 5.873 |
| | | 4 | -17.033* | .133 | <.001 | -18.485 | -15.582 |
| | 2 | 1 | .133 | .996 | 1.000 | -10.704 | 10.971 |
| | | 3 | -2.933 | .448 | .136 | -7.815 | 1.948 |
| | | 4 | -16.900* | 1.102 | .025 | -28.891 | -4.909 |
| | 3 | 1 | 3.067 | .821 | .389 | -5.873 | 12.007 |
| | | 2 | 2.933 | .448 | .136 | -1.948 | 7.815 |
| | | 4 | -13.967* | .884 | .024 | -23.588 | -4.346 |
| | 4 | 1 | 17.033* | .133 | <.001 | 15.582 | 18.485 |
| | | 2 | 16.900* | 1.102 | .025 | 4.909 | 28.891 |
| | | 3 | 13.967* | .884 | .024 | 4.346 | 23.588 |
| Απόσταγμα στους 250°C %ν/ν | 1 | 2 | -.633 | .376 | 1.000 | -4.723 | 3.456 |
| | | 3 | -.300 | .265 | 1.000 | -3.180 | 2.580 |
| | | 4 | -3.400 | .436 | .096 | -8.145 | 1.345 |
| | 2 | 1 | .633 | .376 | 1.000 | -3.456 | 4.723 |
| | | 3 | .333 | .133 | .778 | -1.118 | 1.785 |
| | | 4 | -2.767* | .067 | .003 | -3.492 | -2.041 |
| | 3 | 1 | .300 | .265 | 1.000 | -2.580 | 3.180 |
| | | 2 | -.333 | .133 | .778 | -1.785 | 1.118 |
| | | 4 | -3.100* | .200 | .025 | -5.277 | -.923 |
| | 4 | 1 | 3.400 | .436 | .096 | -1.345 | 8.145 |
| | | 2 | 2.767* | .067 | .003 | 2.041 | 3.492 |
| | | 3 | 3.100* | .200 | .025 | .923 | 5.277 |
| Απόσταγμα στους 350°C %ν/ν | 1 | 2 | .133 | .291 | 1.000 | -3.030 | 3.297 |
| | | 3 | .233 | .203 | 1.000 | -1.974 | 2.441 |
| | | 4 | 5.033* | .441 | .046 | .233 | 9.834 |
| | 2 | 1 | -.133 | .291 | 1.000 | -3.297 | 3.030 |
| | | 3 | .100 | .252 | 1.000 | -2.640 | 2.840 |
| | | 4 | 4.900* | .153 | .006 | 3.237 | 6.563 |
| | 3 | 1 | -.233 | .203 | 1.000 | -2.441 | 1.974 |
| | | 2 | -.100 | .252 | 1.000 | -2.840 | 2.640 |
| | | 4 | 4.800* | .361 | .034 | .875 | 8.725 |
| | 4 | 1 | -5.033* | .441 | .046 | -9.834 | -.233 |
| | | 2 | -4.900* | .153 | .006 | -6.563 | -3.237 |

| | | | | | | | |
|---------------------------|---|---|-----------|-------|-------|-----------|----------|
| | | 3 | -4.800* | .361 | .034 | -8.725 | -.875 |
| Θείο (mg/kg) | 1 | 2 | -2.233* | .120 | .017 | -3.542 | -.925 |
| | | 3 | -8.967* | .186 | .003 | -10.987 | -6.946 |
| | | 4 | -898.167* | 2.162 | <.001 | -921.702 | -874.631 |
| | 2 | 1 | 2.233* | .120 | .017 | .925 | 3.542 |
| | | 3 | -6.733* | .260 | .009 | -9.567 | -3.899 |
| | | 4 | -895.933* | 2.262 | <.001 | -920.552 | -871.315 |
| | 3 | 1 | 8.967* | .186 | .003 | 6.946 | 10.987 |
| | | 2 | 6.733* | .260 | .009 | 3.899 | 9.567 |
| | | 4 | -889.200* | 2.003 | <.001 | -911.008 | -867.392 |
| | 4 | 1 | 898.167* | 2.162 | <.001 | 874.631 | 921.702 |
| | | 2 | 895.933* | 2.262 | <.001 | 871.315 | 920.552 |
| | | 3 | 889.200* | 2.003 | <.001 | 867.392 | 911.008 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 1 | 2 | -3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 3 | .000 | .000 | .059 | -.001 | 2.953E-5 |
| | | 4 | -.036* | .000 | <.001 | -.037 | -.036 |
| | 2 | 1 | 3.333E-5 | .000 | 1.000 | .000 | .000 |
| | | 3 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | -.036* | .000 | <.001 | -.037 | -.036 |
| | 3 | 1 | .000 | .000 | .059 | -2.953E-5 | .001 |
| | | 2 | .000 | .000 | . | .000 | .000 |
| | | 4 | -.036* | .000 | <.001 | -.037 | -.036 |
| | 4 | 1 | .036* | .000 | <.001 | .036 | .037 |
| | | 2 | .036* | .000 | <.001 | .036 | .037 |
| | | 3 | .036* | .000 | <.001 | .036 | .037 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 1 | 2 | .500 | .289 | 1.000 | -2.642 | 3.642 |
| | | 3 | -.167 | .601 | 1.000 | -6.708 | 6.375 |
| | | 4 | -1.833 | .441 | .320 | -6.634 | 2.967 |
| | 2 | 1 | -.500 | .289 | 1.000 | -3.642 | 2.642 |
| | | 3 | -.667 | .333 | 1.000 | -4.295 | 2.962 |
| | | 4 | -2.333 | .333 | .119 | -5.962 | 1.295 |
| | 3 | 1 | .167 | .601 | 1.000 | -6.375 | 6.708 |
| | | 2 | .667 | .333 | 1.000 | -2.962 | 4.295 |
| | | 4 | -1.667 | .333 | .226 | -5.295 | 1.962 |
| | 4 | 1 | 1.833 | .441 | .320 | -2.967 | 6.634 |
| | | 2 | 2.333 | .333 | .119 | -1.295 | 5.962 |
| | | 3 | 1.667 | .333 | .226 | -1.962 | 5.295 |

Based on estimated marginal means

*. The mean difference is significant at the .05 level.

b. Adjustment for multiple comparisons: Bonferroni.

6.3.4 Στατιστικά στοιχεία όσο αφορά τη νοθεία του ντίζελ κίνησης με νέφτι

Στα δείγματα με νέφτι το σημείο ανάφλεξης πέφτει κάτω από το όριο των 55 °C μόνο για το δείγμα με ποσοστό νόθευσης 18% (Πίνακας 18). Οι τιμές των υπόλοιπων μετρήσεων παραμένουν εντός ορίων σε όλα τα ποσοστά νόθευσης. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζονται γραφικά οι μέσοι όροι των μετρήσεων ανά δείγμα νοθευμένου ντίζελ κίνησης με νέφτι.

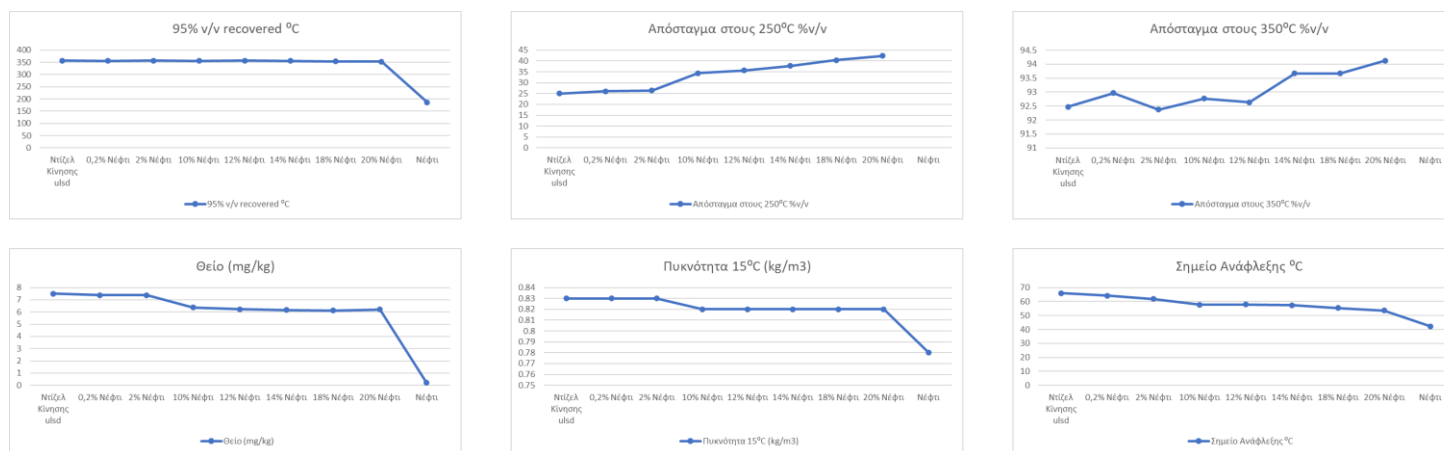
Σε όλες τις μετρήσεις παρατηρείται στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ποσοστών νόθευσης (Πίνακας 19, στήλη p-value < 0.05), η οποία οφείλεται κυρίως στη σύγκριση με τα χαρακτηριστικά των νοθευμένων δειγμάτων με το καθαρό νέφτι. Συγκεκριμένα, όπως προκύπτει από τον Πίνακα 12 με τις επιμέρους συγκρίσεις, στα δείγματα με νέφτι παρατηρήθηκε μια στατιστικά σημαντική μείωση στην πυκνότητα, ανεξαρτήτως ποσοστού νόθευσης, συγκριτικά με το καθαρό ντίζελ κίνησης. Τα δείγματα ως και 10% νέφτι παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικώς υψηλότερη πυκνότητα, συγκριτικά με δείγματα υψηλότερο ποσοστών νόθευσης. Στα δείγματα με νέφτι άνω του 14% παρατηρήθηκε μια στατιστικά σημαντική μείωση στο σημείο ανάφλεξης. Στα δείγματα με νέφτι άνω του 10% παρατηρήθηκε μια στατιστικά σημαντική αύξηση στο απόσταγμα στους 250°C %v/v, συγκριτικά με το καθαρό ντίζελ κίνησης. Επίσης, στα δείγματα με νέφτι άνω του 18% παρατηρήθηκε μια στατιστικά σημαντική αύξηση στο απόσταγμα στους 250°C %v/v, συγκριτικά με τα δείγματα με ποσοστό νόθευσης 14% και κάτω.

Πίνακας 18. Οι μετρήσεις που λήφθηκαν από τα νοθευμένα μίγματα με νέφτι.

| | Ντίζελ Κίνησης | 0,2% | 2% | 10% | 12% | 14% | 18% | 20% | Νέφτι |
|-------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.0 | 355.6 | 358.0 | 356.2 | 356.7 | 356.0 | 353.9 | 352.7 | 186.2 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 357.7 | 356.0 | 357.3 | 356.0 | 358.0 | 354.5 | 353.2 | 352.0 | 185.9 |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 356.1 | 355.8 | 357.0 | 355.6 | 357.2 | 357.0 | 354.9 | 353.0 | 186.9 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.1 | 26.1 | 26.5 | 34.3 | 35.7 | 37.9 | 40.4 | 42.3 | |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 24.6 | 26.0 | 26.4 | 34.2 | 35.5 | 38.3 | 40.5 | 42.5 | |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.5 | 26.1 | 26.3 | 34.5 | 35.6 | 37.0 | 40.3 | 42.1 | |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.5 | 92.8 | 92.2 | 92.8 | 92.8 | 93.8 | 93.6 | 94.2 | . |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.2 | 93.0 | 92.5 | 92.5 | 92.6 | 94.4 | 93.9 | 94.0 | . |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.7 | 93.1 | 92.4 | 93 | 92.5 | 92.8 | 93.5 | 94.2 | . |
| Θείο (mg/kg) | 7.5 | 7.3 | 7.2 | 6.4 | 6.4 | 6.3 | 6.2 | 6 | 0.2 |
| Θείο (mg/kg) | 7.8 | 7.5 | 7.4 | 6.7 | 6 | 6.2 | 6 | 6.2 | 0.2 |
| Θείο (mg/kg) | 7.2 | 7.3 | 7.5 | 6 | 6.3 | 6 | 6.2 | 6.4 | 0.2 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8290 | 0.8288 | 0.8280 | 0.824 | 0.8232 | 0.8222 | 0.8203 | 0.8193 | 0.7798 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8290 | 0.8288 | 0.8280 | 0.8242 | 0.8232 | 0.8223 | 0.8203 | 0.8194 | 0.7798 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.8289 | 0.8288 | 0.8280 | 0.8242 | 0.8232 | 0.8222 | 0.8203 | 0.8193 | 0.7799 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 65.5 | 64.0 | 62.0 | 58.0 | 58,0 | 57.0 | 55.0 | 54.0 | 42.0 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.5 | 64.5 | 61.5 | 57.0 | 57.5 | 58.0 | 56.0 | 53.0 | 42.5 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.0 | 64.0 | 62.0 | 58.0 | 58,0 | 57.0 | 55.0 | 53.5 | 42.0 |

Πίνακας 19. Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία ανά μέτρηση και ανά δείγμα και μεταβολή μεταξύ των νοθευμένων δειγμάτων με νέφτι.

| | Ντιζέλ Κίνησης ulsd | | 0,2% Νέφτι | | 2% Νέφτι | | 10% Νέφτι | | 12% Νέφτι | | 14% Νέφτι | | 18% Νέφτι | | 20% Νέφτι | | Νέφτι | | p- value |
|-------------------------------------|---------------------------|------|------------|------|----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-------|------|-------------|
| | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | M | SD | |
| 95% v/v recovered °C | 356.9 | 0.80 | 355.8 | 0.20 | 357.4 | 0.51 | 355.9 | 0.31 | 357.3 | 0.66 | 355.8 | 1.26 | 354.0 | 0.85 | 352.6 | 0.51 | 186.3 | 0.51 | <.001 |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 25.07 | 0.45 | 26.07 | 0.06 | 26.40 | 0.10 | 34.33 | 0.15 | 35.60 | 0.10 | 37.73 | 0.67 | 40.40 | 0.10 | 42.30 | 0.20 | | | <.001 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 92.47 | 0.25 | 92.97 | 0.15 | 92.37 | 0.15 | 92.77 | 0.25 | 92.63 | 0.15 | 93.67 | 0.81 | 93.67 | 0.21 | 94.13 | 0.12 | | | <.001 |
| Θείο (mg/kg) | 7.50 | 0.30 | 7.37 | 0.12 | 7.37 | 0.15 | 6.37 | 0.35 | 6.23 | 0.21 | 6.17 | 0.15 | 6.13 | 0.12 | 6.20 | 0.20 | 0.20 | 0.00 | <.001 |
| Πυκνότητα 15°C (kg/m ³) | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.83 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.82 | 0.00 | 0.78 | 0.00 | <.001 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 66.00 | 0.50 | 64.17 | 0.29 | 61.83 | 0.29 | 57.67 | 0.58 | 57.83 | 0.29 | 57.33 | 0.58 | 55.33 | 0.58 | 53.50 | 0.50 | 42.17 | 0.29 | .005 |



Σχήμα 4. Διαγράμματα των μέσων όρων των μετρήσεων ανά νοθευμένο δείγμα ντιζέλ κίνησης με ντιζέλ ναυτιλίας.

Πίνακας 20. Pairwise Comparisons για τα νοθευμένα μίγματα με νέφτι

| Measurement | (I) sample | (J) sample | Mean Difference (I- J) | Std. Error | Sig. ^b | 95% Confidence Interval for Difference ^b | |
|-------------------------|---------------|---------------|------------------------------|---------------|-------------------|--|-------------|
| | | | | | | Lower Bound | Upper Bound |
| 95% v/v απόσταγμα °C | 1 | 2 | 1.133 | .426 | 1.000 | -10.274 | 12.541 |
| | | 3 | -.500 | .451 | 1.000 | -12.587 | 11.587 |
| | | 4 | 1.000 | .361 | 1.000 | -8.665 | 10.665 |
| | | 5 | -.367 | .406 | 1.000 | -11.237 | 10.503 |
| | | 6 | 1.100 | 1.185 | 1.000 | -30.654 | 32.854 |
| | | 7 | 2.933 | .956 | 1.000 | -22.699 | 28.566 |
| | | 8 | 4.367 | .751 | 1.000 | -15.772 | 24.505 |
| | | 9 | 170.600* | .757 | <.001 | 150.304 | 190.896 |
| | 2 | 1 | -1.133 | .426 | 1.000 | -12.541 | 10.274 |
| | | 3 | -1.633 | .384 | 1.000 | -11.938 | 8.671 |
| | | 4 | -.133 | .240 | 1.000 | -6.576 | 6.310 |
| | | 5 | -1.500 | .265 | 1.000 | -8.592 | 5.592 |
| | | 6 | -.033 | .801 | 1.000 | -21.496 | 21.429 |
| | | 7 | 1.800 | .551 | 1.000 | -12.963 | 16.563 |
| | | 8 | 3.233 | .384 | .498 | -7.071 | 13.538 |
| | | 9 | 169.467* | .348 | <.001 | 160.138 | 178.795 |
| | 3 | 1 | .500 | .451 | 1.000 | -11.587 | 12.587 |
| | | 2 | 1.633 | .384 | 1.000 | -8.671 | 11.938 |
| | | 4 | 1.500 | .153 | .368 | -2.595 | 5.595 |
| | | 5 | .133 | .601 | 1.000 | -15.974 | 16.241 |
| | | 6 | 1.600 | .833 | 1.000 | -20.720 | 23.920 |
| | | 7 | 3.433 | .667 | 1.000 | -14.437 | 21.303 |
| | | 8 | 4.867 | .433 | .282 | -6.749 | 16.482 |
| | | 9 | 171.100* | .513 | <.001 | 157.345 | 184.855 |
| | 4 | 1 | -1.000 | .361 | 1.000 | -10.665 | 8.665 |
| | | 2 | .133 | .240 | 1.000 | -6.310 | 6.576 |
| | | 3 | -1.500 | .153 | .368 | -5.595 | 2.595 |
| | | 5 | -1.367 | .448 | 1.000 | -13.387 | 10.654 |
| | | 6 | .100 | .839 | 1.000 | -22.380 | 22.580 |
| | | 7 | 1.933 | .633 | 1.000 | -15.043 | 18.910 |
| | | 8 | 3.367 | .410 | .521 | -7.613 | 14.346 |
| | | 9 | 169.600* | .451 | <.001 | 157.513 | 181.687 |
| | 5 | 1 | .367 | .406 | 1.000 | -10.503 | 11.237 |
| | | 2 | 1.500 | .265 | 1.000 | -5.592 | 8.592 |
| | | 3 | -.133 | .601 | 1.000 | -16.241 | 15.974 |
| | | 4 | 1.367 | .448 | 1.000 | -10.654 | 13.387 |
| | | 6 | 1.467 | 1.027 | 1.000 | -26.058 | 28.992 |
| | | 7 | 3.300 | .764 | 1.000 | -17.173 | 23.773 |
| | | 8 | 4.733 | .636 | .633 | -12.313 | 21.780 |
| | | 9 | 170.967* | .570 | <.001 | 155.699 | 186.235 |
| | 6 | 1 | -1.100 | 1.185 | 1.000 | -32.854 | 30.654 |
| | | 2 | .033 | .801 | 1.000 | -21.429 | 21.496 |
| | | 3 | -1.600 | .833 | 1.000 | -23.920 | 20.720 |
| | | 4 | -.100 | .839 | 1.000 | -22.580 | 22.380 |
| | | 5 | -1.467 | 1.027 | 1.000 | -28.992 | 26.058 |
| | | 7 | 1.833 | .267 | .738 | -5.315 | 8.981 |
| | | 8 | 3.267 | .433 | .617 | -8.349 | 14.882 |
| | | 9 | 169.500* | .458 | <.001 | 157.216 | 181.784 |
| | 7 | 1 | -2.933 | .956 | 1.000 | -28.566 | 22.699 |
| | | 2 | -1.800 | .551 | 1.000 | -16.563 | 12.963 |

| | | | | | | | |
|--------------|---|---|-----------|------|-------|----------|----------|
| | | 3 | -3.433 | .667 | 1.000 | -21.303 | 14.437 |
| | | 4 | -1.933 | .633 | 1.000 | -18.910 | 15.043 |
| | | 5 | -3.300 | .764 | 1.000 | -23.773 | 17.173 |
| | | 6 | -1.833 | .267 | .738 | -8.981 | 5.315 |
| | | 8 | 1.433 | .233 | .918 | -4.821 | 7.688 |
| | | 9 | 167.667* | .203 | <.001 | 162.232 | 173.102 |
| | 8 | 1 | -4.367 | .751 | 1.000 | -24.505 | 15.772 |
| | | 2 | -3.233 | .384 | .498 | -13.538 | 7.071 |
| | | 3 | -4.867 | .433 | .282 | -16.482 | 6.749 |
| | | 4 | -3.367 | .410 | .521 | -14.346 | 7.613 |
| | | 5 | -4.733 | .636 | .633 | -21.780 | 12.313 |
| | | 6 | -3.267 | .433 | .617 | -14.882 | 8.349 |
| | | 7 | -1.433 | .233 | .918 | -7.688 | 4.821 |
| | | 9 | 166.233* | .133 | <.001 | 162.659 | 169.807 |
| | 9 | 1 | -170.600* | .757 | <.001 | -190.896 | -150.304 |
| | | 2 | -169.467* | .348 | <.001 | -178.795 | -160.138 |
| | | 3 | -171.100* | .513 | <.001 | -184.855 | -157.345 |
| | | 4 | -169.600* | .451 | <.001 | -181.687 | -157.513 |
| | | 5 | -170.967* | .570 | <.001 | -186.235 | -155.699 |
| | | 6 | -169.500* | .458 | <.001 | -181.784 | -157.216 |
| | | 7 | -167.667* | .203 | <.001 | -173.102 | -162.232 |
| | | 8 | -166.233* | .133 | <.001 | -169.807 | -162.659 |
| Θείο (mg/kg) | 1 | 2 | .133 | .120 | 1.000 | -3.088 | 3.355 |
| | | 3 | .133 | .219 | 1.000 | -5.726 | 5.992 |
| | | 4 | 1.133* | .033 | .031 | .240 | 2.027 |
| | | 5 | 1.267 | .273 | 1.000 | -6.047 | 8.580 |
| | | 6 | 1.333 | .133 | .355 | -2.241 | 4.907 |
| | | 7 | 1.367 | .233 | 1.000 | -4.888 | 7.621 |
| | | 8 | 1.300 | .252 | 1.000 | -5.446 | 8.046 |
| | | 9 | 7.300* | .173 | .020 | 2.657 | 11.943 |
| | 2 | 1 | -.133 | .120 | 1.000 | -3.355 | 3.088 |
| | | 3 | .000 | .100 | 1.000 | -2.680 | 2.680 |
| | | 4 | 1.000 | .153 | .812 | -3.095 | 5.095 |
| | | 5 | 1.133 | .186 | .928 | -3.841 | 6.108 |
| | | 6 | 1.200 | .100 | .247 | -1.480 | 3.880 |
| | | 7 | 1.233 | .133 | .414 | -2.341 | 4.807 |
| | | 8 | 1.167 | .133 | .461 | -2.407 | 4.741 |
| | | 9 | 7.167* | .067 | .003 | 5.380 | 8.954 |
| | 3 | 1 | -.133 | .219 | 1.000 | -5.992 | 5.726 |
| | | 2 | .000 | .100 | 1.000 | -2.680 | 2.680 |
| | | 4 | 1.000 | .252 | 1.000 | -5.746 | 7.746 |
| | | 5 | 1.133 | .176 | .842 | -3.595 | 5.861 |
| | | 6 | 1.200 | .173 | .727 | -3.443 | 5.843 |
| | | 7 | 1.233 | .120 | .337 | -1.988 | 4.455 |
| | | 8 | 1.167* | .033 | .029 | .273 | 2.060 |
| | | 9 | 7.167* | .088 | .005 | 4.803 | 9.531 |
| | 4 | 1 | -1.133* | .033 | .031 | -2.027 | -.240 |
| | | 2 | -1.000 | .153 | .812 | -5.095 | 3.095 |
| | | 3 | -1.000 | .252 | 1.000 | -7.746 | 5.746 |
| | | 5 | .133 | .296 | 1.000 | -7.808 | 8.075 |
| | | 6 | .200 | .153 | 1.000 | -3.895 | 4.295 |
| | | 7 | .233 | .260 | 1.000 | -6.745 | 7.212 |
| | | 8 | .167 | .285 | 1.000 | -7.467 | 7.801 |
| | | 9 | 6.167* | .203 | .039 | .732 | 11.602 |

| | | | | | | | |
|---|---------------------------|---------|---------|-------|---------|----------|--------|
| 5 | 1 | -1.267 | .273 | 1.000 | -8.580 | 6.047 | |
| | 2 | -1.133 | .186 | .928 | -6.108 | 3.841 | |
| | 3 | -1.133 | .176 | .842 | -5.861 | 3.595 | |
| | 4 | -.133 | .296 | 1.000 | -8.075 | 7.808 | |
| | 6 | .067 | .145 | 1.000 | -3.828 | 3.961 | |
| | 7 | .100 | .058 | 1.000 | -1.448 | 1.648 | |
| | 8 | .033 | .186 | 1.000 | -4.941 | 5.008 | |
| | 9 | 6.033* | .120 | .014 | 2.812 | 9.255 | |
| | 6 | 1 | -1.333 | .133 | .355 | -4.907 | 2.241 |
| 2 | | -1.200 | .100 | .247 | -3.880 | 1.480 | |
| 3 | | -1.200 | .173 | .727 | -5.843 | 3.443 | |
| 4 | | -.200 | .153 | 1.000 | -4.295 | 3.895 | |
| 5 | | -.067 | .145 | 1.000 | -3.961 | 3.828 | |
| 7 | | .033 | .120 | 1.000 | -3.188 | 3.255 | |
| 8 | | -.033 | .203 | 1.000 | -5.468 | 5.402 | |
| 9 | | 5.967* | .088 | .008 | 3.603 | 8.331 | |
| 7 | | 1 | -1.367 | .233 | 1.000 | -7.621 | 4.888 |
| | 2 | -1.233 | .133 | .414 | -4.807 | 2.341 | |
| | 3 | -1.233 | .120 | .337 | -4.455 | 1.988 | |
| | 4 | -.233 | .260 | 1.000 | -7.212 | 6.745 | |
| | 5 | -.100 | .058 | 1.000 | -1.648 | 1.448 | |
| | 6 | -.033 | .120 | 1.000 | -3.255 | 3.188 | |
| | 8 | -.067 | .133 | 1.000 | -3.641 | 3.507 | |
| | 9 | 5.933* | .067 | .005 | 4.146 | 7.720 | |
| | 8 | 1 | -1.300 | .252 | 1.000 | -8.046 | 5.446 |
| 2 | | -1.167 | .133 | .461 | -4.741 | 2.407 | |
| 3 | | -1.167* | .033 | .029 | -2.060 | -.273 | |
| 4 | | -.167 | .285 | 1.000 | -7.801 | 7.467 | |
| 5 | | -.033 | .186 | 1.000 | -5.008 | 4.941 | |
| 6 | | .033 | .203 | 1.000 | -5.402 | 5.468 | |
| 7 | | .067 | .133 | 1.000 | -3.507 | 3.641 | |
| 9 | | 6.000* | .115 | .013 | 2.905 | 9.095 | |
| 9 | | 1 | -7.300* | .173 | .020 | -11.943 | -2.657 |
| | 2 | -7.167* | .067 | .003 | -8.954 | -5.380 | |
| | 3 | -7.167* | .088 | .005 | -9.531 | -4.803 | |
| | 4 | -6.167* | .203 | .039 | -11.602 | -.732 | |
| | 5 | -6.033* | .120 | .014 | -9.255 | -2.812 | |
| | 6 | -5.967* | .088 | .008 | -8.331 | -3.603 | |
| | 7 | -5.933* | .067 | .005 | -7.720 | -4.146 | |
| | 8 | -6.000* | .115 | .013 | -9.095 | -2.905 | |
| | Πυκνότητα 15°C (kg/m3) | 1 | 2 | .000 | .000 | 1.000 | -.001 |
| | | 3 | .001* | .000 | .043 | 7.317E-5 | .002 |
| | | 4 | .005* | .000 | .002 | .004 | .006 |
| | | 5 | .006* | .000 | .001 | .005 | .007 |
| | | 6 | .007* | .000 | <.001 | .006 | .008 |
| | | 7 | .009* | .000 | <.001 | .008 | .010 |
| | | 8 | .010* | .000 | <.001 | .009 | .011 |
| | | 9 | .049* | .000 | <.001 | .048 | .050 |
| 2 | | 1 | .000 | .000 | 1.000 | -.001 | .001 |
| | 3 | .001 | .000 | . | .001 | .001 | |
| | 4 | .005 | .000 | . | .005 | .005 | |
| | 5 | .006 | .000 | . | .006 | .006 | |
| | 6 | .007* | .000 | <.001 | .006 | .007 | |
| | 7 | .008 | .000 | . | .008 | .008 | |

| | | | | | | |
|---|---|--------|------|-------|----------|-----------|
| | 8 | .009* | .000 | <.001 | .009 | .010 |
| | 9 | .049* | .000 | <.001 | .048 | .050 |
| 3 | 1 | -.001* | .000 | .043 | -.002 | -7.317E-5 |
| | 2 | -.001 | .000 | . | -.001 | -.001 |
| | 4 | .004 | .000 | . | .004 | .004 |
| | 5 | .005 | .000 | . | .005 | .005 |
| | 6 | .006* | .000 | .001 | .005 | .007 |
| | 7 | .008 | .000 | . | .008 | .008 |
| | 8 | .009* | .000 | <.001 | .008 | .010 |
| | 9 | .048* | .000 | <.001 | .047 | .049 |
| 4 | 1 | -.005* | .000 | .002 | -.006 | -.004 |
| | 2 | -.005 | .000 | . | -.005 | -.005 |
| | 3 | -.004 | .000 | . | -.004 | -.004 |
| | 5 | .001 | .000 | . | .001 | .001 |
| | 6 | .002* | .000 | .010 | .001 | .003 |
| | 7 | .004 | .000 | . | .004 | .004 |
| | 8 | .005* | .000 | .002 | .004 | .006 |
| | 9 | .044* | .000 | <.001 | .043 | .045 |
| 5 | 1 | -.006* | .000 | .001 | -.007 | -.005 |
| | 2 | -.006 | .000 | . | -.006 | -.006 |
| | 3 | -.005 | .000 | . | -.005 | -.005 |
| | 4 | -.001 | .000 | . | -.001 | -.001 |
| | 6 | .001* | .000 | .043 | 7.317E-5 | .002 |
| | 7 | .003 | .000 | . | .003 | .003 |
| | 8 | .004* | .000 | .003 | .003 | .005 |
| | 9 | .043* | .000 | <.001 | .042 | .044 |
| 6 | 1 | -.007* | .000 | <.001 | -.008 | -.006 |
| | 2 | -.007* | .000 | <.001 | -.007 | -.006 |
| | 3 | -.006* | .000 | .001 | -.007 | -.005 |
| | 4 | -.002* | .000 | .010 | -.003 | -.001 |
| | 5 | -.001* | .000 | .043 | -.002 | -7.317E-5 |
| | 7 | .002* | .000 | .011 | .001 | .003 |
| | 8 | .003 | .000 | . | .003 | .003 |
| | 9 | .042 | .000 | . | .042 | .042 |
| 7 | 1 | -.009* | .000 | <.001 | -.010 | -.008 |
| | 2 | -.008 | .000 | . | -.008 | -.008 |
| | 3 | -.008 | .000 | . | -.008 | -.008 |
| | 4 | -.004 | .000 | . | -.004 | -.004 |
| | 5 | -.003 | .000 | . | -.003 | -.003 |
| | 6 | -.002* | .000 | .011 | -.003 | -.001 |
| | 8 | .001* | .000 | .043 | 7.317E-5 | .002 |
| | 9 | .040* | .000 | <.001 | .040 | .041 |
| 8 | 1 | -.010* | .000 | <.001 | -.011 | -.009 |
| | 2 | -.009* | .000 | <.001 | -.010 | -.009 |
| | 3 | -.009* | .000 | <.001 | -.010 | -.008 |
| | 4 | -.005* | .000 | .002 | -.006 | -.004 |
| | 5 | -.004* | .000 | .003 | -.005 | -.003 |
| | 6 | -.003 | .000 | . | -.003 | -.003 |
| | 7 | -.001* | .000 | .043 | -.002 | -7.317E-5 |
| | 9 | .039 | .000 | . | .039 | .039 |
| 9 | 1 | -.049* | .000 | <.001 | -.050 | -.048 |
| | 2 | -.049* | .000 | <.001 | -.050 | -.048 |
| | 3 | -.048* | .000 | <.001 | -.049 | -.047 |
| | 4 | -.044* | .000 | <.001 | -.045 | -.043 |

| | | | | | | | |
|------------------------|---|---|----------|------|-------|---------|--------|
| | | 5 | -.043* | .000 | <.001 | -.044 | -.042 |
| | | 6 | -.042 | .000 | . | -.042 | -.042 |
| | | 7 | -.040* | .000 | <.001 | -.041 | -.040 |
| | | 8 | -.039 | .000 | . | -.039 | -.039 |
| Σημείο Ανάφλεξης °C | 1 | 2 | 1.833 | .167 | .294 | -2.634 | 6.301 |
| | | 3 | 4.167 | .441 | .397 | -7.653 | 15.986 |
| | | 4 | 8.333 | .601 | .186 | -7.774 | 24.441 |
| | | 5 | 8.167 | .441 | .104 | -3.653 | 19.986 |
| | | 6 | 8.667* | .167 | .013 | 4.199 | 13.134 |
| | | 7 | 10.667* | .167 | .009 | 6.199 | 15.134 |
| | | 8 | 12.500 | .577 | .077 | -2.976 | 27.976 |
| | | 9 | 23.833* | .167 | .002 | 19.366 | 28.301 |
| | 2 | 1 | -1.833 | .167 | .294 | -6.301 | 2.634 |
| | | 3 | 2.333 | .333 | .713 | -6.602 | 11.268 |
| | | 4 | 6.500 | .500 | .211 | -6.902 | 19.902 |
| | | 5 | 6.333 | .333 | .099 | -2.602 | 15.268 |
| | | 6 | 6.833* | .167 | .021 | 2.366 | 11.301 |
| | | 7 | 8.833* | .167 | .013 | 4.366 | 13.301 |
| | | 8 | 10.667 | .441 | .061 | -1.153 | 22.486 |
| | | 9 | 22.000 | .000 | . | 22.000 | 22.000 |
| | 3 | 1 | -4.167 | .441 | .397 | -15.986 | 7.653 |
| | | 2 | -2.333 | .333 | .713 | -11.268 | 6.602 |
| | | 4 | 4.167 | .167 | .057 | -.301 | 8.634 |
| | | 5 | 4.000 | .000 | . | 4.000 | 4.000 |
| | | 6 | 4.500 | .500 | .436 | -8.902 | 17.902 |
| | | 7 | 6.500 | .500 | .211 | -6.902 | 19.902 |
| | | 8 | 8.333* | .167 | .014 | 3.866 | 12.801 |
| | | 9 | 19.667* | .333 | .010 | 10.732 | 28.602 |
| | 4 | 1 | -8.333 | .601 | .186 | -24.441 | 7.774 |
| | | 2 | -6.500 | .500 | .211 | -19.902 | 6.902 |
| | | 3 | -4.167 | .167 | .057 | -8.634 | .301 |
| | | 5 | -.167 | .167 | 1.000 | -4.634 | 4.301 |
| | | 6 | .333 | .667 | 1.000 | -17.537 | 18.203 |
| | | 7 | 2.333 | .667 | 1.000 | -15.537 | 20.203 |
| | | 8 | 4.167 | .167 | .057 | -.301 | 8.634 |
| | | 9 | 15.500* | .500 | .037 | 2.098 | 28.902 |
| | 5 | 1 | -8.167 | .441 | .104 | -19.986 | 3.653 |
| | | 2 | -6.333 | .333 | .099 | -15.268 | 2.602 |
| | | 3 | -4.000 | .000 | . | -4.000 | -4.000 |
| | | 4 | .167 | .167 | 1.000 | -4.301 | 4.634 |
| | | 6 | .500 | .500 | 1.000 | -12.902 | 13.902 |
| | | 7 | 2.500 | .500 | 1.000 | -10.902 | 15.902 |
| | | 8 | 4.333 | .167 | .053 | -.134 | 8.801 |
| | | 9 | 15.667* | .333 | .016 | 6.732 | 24.602 |
| | 6 | 1 | -8.667* | .167 | .013 | -13.134 | -4.199 |
| | | 2 | -6.833* | .167 | .021 | -11.301 | -2.366 |
| | | 3 | -4.500 | .500 | .436 | -17.902 | 8.902 |
| | | 4 | -.333 | .667 | 1.000 | -18.203 | 17.537 |
| | | 5 | -.500 | .500 | 1.000 | -13.902 | 12.902 |
| | | 7 | 2.000 | .000 | . | 2.000 | 2.000 |
| | | 8 | 3.833 | .601 | .853 | -12.274 | 19.941 |
| | | 9 | 15.167* | .167 | .004 | 10.699 | 19.634 |
| | 7 | 1 | -10.667* | .167 | .009 | -15.134 | -6.199 |
| | | 2 | -8.833* | .167 | .013 | -13.301 | -4.366 |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|---------|----------|----------|--------|---------|---------|---------|
| | 3 | -6.500 | .500 | .211 | -19.902 | 6.902 | |
| | 4 | -2.333 | .667 | 1.000 | -20.203 | 15.537 | |
| | 5 | -2.500 | .500 | 1.000 | -15.902 | 10.902 | |
| | 6 | -2.000 | .000 | . | -2.000 | -2.000 | |
| | 8 | 1.833 | .601 | 1.000 | -14.274 | 17.941 | |
| | 9 | 13.167* | .167 | .006 | 8.699 | 17.634 | |
| 8 | 1 | -12.500 | .577 | .077 | -27.976 | 2.976 | |
| | 2 | -10.667 | .441 | .061 | -22.486 | 1.153 | |
| | 3 | -8.333* | .167 | .014 | -12.801 | -3.866 | |
| | 4 | -4.167 | .167 | .057 | -8.634 | .301 | |
| | 5 | -4.333 | .167 | .053 | -8.801 | .134 | |
| | 6 | -3.833 | .601 | .853 | -19.941 | 12.274 | |
| | 7 | -1.833 | .601 | 1.000 | -17.941 | 14.274 | |
| | 9 | 11.333 | .441 | .054 | -.486 | 23.153 | |
| 9 | 1 | -23.833* | .167 | .002 | -28.301 | -19.366 | |
| | 2 | -22.000 | .000 | . | -22.000 | -22.000 | |
| | 3 | -19.667* | .333 | .010 | -28.602 | -10.732 | |
| | 4 | -15.500* | .500 | .037 | -28.902 | -2.098 | |
| | 5 | -15.667* | .333 | .016 | -24.602 | -6.732 | |
| | 6 | -15.167* | .167 | .004 | -19.634 | -10.699 | |
| | 7 | -13.167* | .167 | .006 | -17.634 | -8.699 | |
| | 8 | -11.333 | .441 | .054 | -23.153 | .486 | |
| Απόσταγμα στους 250°C %v/v | 1 | 2 | -1.000 | .231 | 1.000 | -6.458 | 4.458 |
| | | 3 | -1.333 | .291 | 1.000 | -8.201 | 5.534 |
| | | 4 | -9.267* | .176 | .010 | -13.435 | -5.098 |
| | | 5 | -10.533* | .233 | .014 | -16.048 | -5.019 |
| | | 6 | -12.667 | .639 | .071 | -27.758 | 2.425 |
| | | 7 | -15.333* | .318 | .012 | -22.848 | -7.819 |
| | | 8 | -17.233* | .376 | .013 | -26.111 | -8.356 |
| | | 2 | 1 | 1.000 | .231 | 1.000 | -4.458 |
| | 3 | | -.333 | .067 | 1.000 | -1.909 | 1.242 |
| | 4 | | -8.267* | .067 | .002 | -9.842 | -6.691 |
| | 5 | | -9.533* | .033 | <.001 | -10.321 | -8.746 |
| | 6 | | -11.667* | .410 | .034 | -21.347 | -1.987 |
| | 7 | | -14.333* | .088 | .001 | -16.418 | -12.249 |
| | 8 | | -16.233* | .145 | .002 | -19.667 | -12.800 |
| | 3 | | 1 | 1.333 | .291 | 1.000 | -5.534 |
| | | 2 | .333 | .067 | 1.000 | -1.242 | 1.909 |
| | | 4 | -7.933* | .133 | .008 | -11.084 | -4.782 |
| | | 5 | -9.200* | .058 | .001 | -10.564 | -7.836 |
| | | 6 | -11.333* | .348 | .026 | -19.558 | -3.109 |
| | | 7 | -14.000* | .058 | <.001 | -15.364 | -12.636 |
| | | 8 | -15.900* | .100 | .001 | -18.263 | -13.537 |
| | | 4 | 1 | 9.267* | .176 | .010 | 5.098 |
| | 2 | | 8.267* | .067 | .002 | 6.691 | 9.842 |
| | 3 | | 7.933* | .133 | .008 | 4.782 | 11.084 |
| 5 | -1.267 | | .088 | .135 | -3.351 | .818 | |
| 6 | -3.400 | | .473 | .526 | -14.568 | 7.768 | |
| 7 | -6.067* | | .145 | .016 | -9.500 | -2.633 | |
| 8 | -7.967* | | .203 | .018 | -12.758 | -3.175 | |
| 5 | 1 | | 10.533* | .233 | .014 | 5.019 | 16.048 |
| | 2 | 9.533* | .033 | <.001 | 8.746 | 10.321 | |
| | 3 | 9.200* | .058 | .001 | 7.836 | 10.564 | |
| | 4 | 1.267 | .088 | .135 | -.818 | 3.351 | |

| | | | | | | | |
|-------------------------------|---|---|---------|------|-------|---------|--------|
| | | 6 | -2.133 | .406 | .960 | -11.717 | 7.450 |
| | | 7 | -4.800* | .100 | .012 | -7.163 | -2.437 |
| | | 8 | -6.700* | .153 | .015 | -10.310 | -3.090 |
| | 6 | 1 | 12.667 | .639 | .071 | -2.425 | 27.758 |
| | | 2 | 11.667* | .410 | .034 | 1.987 | 21.347 |
| | | 3 | 11.333* | .348 | .026 | 3.109 | 19.558 |
| | | 4 | 3.400 | .473 | .526 | -7.768 | 14.568 |
| | | 5 | 2.133 | .406 | .960 | -7.450 | 11.717 |
| | | 7 | -2.667 | .328 | .415 | -10.425 | 5.092 |
| | | 8 | -4.567 | .273 | .099 | -11.015 | 1.881 |
| | 7 | 1 | 15.333* | .318 | .012 | 7.819 | 22.848 |
| | | 2 | 14.333* | .088 | .001 | 12.249 | 16.418 |
| | | 3 | 14.000* | .058 | <.001 | 12.636 | 15.364 |
| | | 4 | 6.067* | .145 | .016 | 2.633 | 9.500 |
| | | 5 | 4.800* | .100 | .012 | 2.437 | 7.163 |
| | | 6 | 2.667 | .328 | .415 | -5.092 | 10.425 |
| | | 8 | -1.900* | .058 | .026 | -3.264 | -.536 |
| | 8 | 1 | 17.233* | .376 | .013 | 8.356 | 26.111 |
| | | 2 | 16.233* | .145 | .002 | 12.800 | 19.667 |
| | | 3 | 15.900* | .100 | .001 | 13.537 | 18.263 |
| | | 4 | 7.967* | .203 | .018 | 3.175 | 12.758 |
| | | 5 | 6.700* | .153 | .015 | 3.090 | 10.310 |
| | | 6 | 4.567 | .273 | .099 | -1.881 | 11.015 |
| | | 7 | 1.900* | .058 | .026 | .536 | 3.264 |
| Απόσταγμα στους 350°C %v/v | 1 | 2 | -.500 | .153 | 1.000 | -4.110 | 3.110 |
| | | 3 | .100 | .200 | 1.000 | -4.627 | 4.827 |
| | | 4 | -.300 | .000 | . | -.300 | -.300 |
| | | 5 | -.167 | .186 | 1.000 | -4.553 | 4.219 |
| | | 6 | -1.200 | .608 | 1.000 | -15.575 | 13.175 |
| | | 7 | -1.200 | .265 | 1.000 | -7.453 | 5.053 |
| | | 8 | -1.667 | .088 | .078 | -3.751 | .418 |
| | 2 | 1 | .500 | .153 | 1.000 | -3.110 | 4.110 |
| | | 3 | .600 | .058 | .256 | -.764 | 1.964 |
| | | 4 | .200 | .153 | 1.000 | -3.410 | 3.810 |
| | | 5 | .333 | .176 | 1.000 | -3.835 | 4.502 |
| | | 6 | -.700 | .513 | 1.000 | -12.827 | 11.427 |
| | | 7 | -.700 | .153 | 1.000 | -4.310 | 2.910 |
| | | 8 | -1.167 | .120 | .292 | -4.007 | 1.674 |
| | 3 | 1 | -.100 | .200 | 1.000 | -4.827 | 4.627 |
| | | 2 | -.600 | .058 | .256 | -1.964 | .764 |
| | | 4 | -.400 | .200 | 1.000 | -5.127 | 4.327 |
| | | 5 | -.267 | .167 | 1.000 | -4.205 | 3.672 |
| | | 6 | -1.300 | .458 | 1.000 | -12.130 | 9.530 |
| | | 7 | -1.300 | .100 | .164 | -3.663 | 1.063 |
| | | 8 | -1.767 | .145 | .187 | -5.200 | 1.667 |
| | 4 | 1 | .300 | .000 | . | .300 | .300 |
| | | 2 | -.200 | .153 | 1.000 | -3.810 | 3.410 |
| | | 3 | .400 | .200 | 1.000 | -4.327 | 5.127 |
| | | 5 | .133 | .186 | 1.000 | -4.253 | 4.519 |
| | | 6 | -.900 | .608 | 1.000 | -15.275 | 13.475 |
| | | 7 | -.900 | .265 | 1.000 | -7.153 | 5.353 |
| | | 8 | -1.367 | .088 | .116 | -3.451 | .718 |
| | 5 | 1 | .167 | .186 | 1.000 | -4.219 | 4.553 |
| | | 2 | -.333 | .176 | 1.000 | -4.502 | 3.835 |

| | | | | | | |
|---|---|--------|------|-------|---------|--------|
| | 3 | .267 | .167 | 1.000 | -3.672 | 4.205 |
| | 4 | -.133 | .186 | 1.000 | -4.519 | 4.253 |
| | 6 | -1.033 | .433 | 1.000 | -11.274 | 9.207 |
| | 7 | -1.033 | .145 | .538 | -4.467 | 2.400 |
| | 8 | -1.500 | .100 | .124 | -3.863 | .863 |
| 6 | 1 | 1.200 | .608 | 1.000 | -13.175 | 15.575 |
| | 2 | .700 | .513 | 1.000 | -11.427 | 12.827 |
| | 3 | 1.300 | .458 | 1.000 | -9.530 | 12.130 |
| | 4 | .900 | .608 | 1.000 | -13.475 | 15.275 |
| | 5 | 1.033 | .433 | 1.000 | -9.207 | 11.274 |
| | 7 | .000 | .361 | 1.000 | -8.521 | 8.521 |
| | 8 | -.467 | .521 | 1.000 | -12.772 | 11.838 |
| 7 | 1 | 1.200 | .265 | 1.000 | -5.053 | 7.453 |
| | 2 | .700 | .153 | 1.000 | -2.910 | 4.310 |
| | 3 | 1.300 | .100 | .164 | -1.063 | 3.663 |
| | 4 | .900 | .265 | 1.000 | -5.353 | 7.153 |
| | 5 | 1.033 | .145 | .538 | -2.400 | 4.467 |
| | 6 | .000 | .361 | 1.000 | -8.521 | 8.521 |
| | 8 | -.467 | .186 | 1.000 | -4.853 | 3.919 |
| 8 | 1 | 1.667 | .088 | .078 | -.418 | 3.751 |
| | 2 | 1.167 | .120 | .292 | -1.674 | 4.007 |
| | 3 | 1.767 | .145 | .187 | -1.667 | 5.200 |
| | 4 | 1.367 | .088 | .116 | -.718 | 3.451 |
| | 5 | 1.500 | .100 | .124 | -.863 | 3.863 |
| | 6 | .467 | .521 | 1.000 | -11.838 | 12.772 |
| | 7 | .467 | .186 | 1.000 | -3.919 | 4.853 |

Based on estimated marginal means

*. The mean difference is significant at the .05 level.

b. Adjustment for multiple comparisons: Bonferroni.

7 Συμπεράσματα

Η ανίχνευση νοθείας σε ντίζελ κίνησης αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα τόσο για την προστασία των καταναλωτών όσο και για την αποτροπή οικονομικών απωλειών και περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση νοθείας σε καύσιμα, οι οποίες περιλαμβάνουν φυσικοχημικές, φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές τεχνικές για την αξιόπιστη ανίχνευση προσμείξεων. Οι φυσικοχημικές μέθοδοι είναι η πυκνότητα, η απόσταξη σε ατμοσφαιρική πίεση, η περιεκτικότητα σε θείο, το σημείο ανάφλεξης, ο αριθμός κετανίου, το ιξώδες είναι κρίσιμοι δείκτες για την ανίχνευση νοθείας. Οι μέθοδοι αυτές είναι εύκολα εφαρμόσιμες και συχνά χρησιμοποιούνται ως αρχική προσέγγιση. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές είναι οι υπέρυθρες φασματοσκοπίες (FTIR) και οι φασματοσκοπίες μάζας (MS), που παρέχουν ακριβή και αξιόπιστα αποτελέσματα και είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές για τον εντοπισμό χημικών ενώσεων που υποδηλώνουν νοθεία. Οι χρωματογραφικές μέθοδοι είναι η αέρια χρωματογραφία (GC) και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), τα οποία είναι πολύτιμα εργαλεία για την ανάλυση της σύνθεσης των καυσίμων, επιτρέποντας τον εντοπισμό προσμείξεων ακόμη και σε μικρές συγκεντρώσεις. (Bhanu et al., 2017)

Η ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) είναι μια στατιστική μέθοδος που χρησιμοποιείται για να εξεταστεί αν υπάρχουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μέσων τιμών διαφορετικών ομάδων δεδομένων. Στην περίπτωση της ανίχνευσης νοθείας σε ντίζελ, η ANOVA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των αποτελεσμάτων από διάφορες μεθόδους ανίχνευσης και για την αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών παραγόντων στην ποιότητα του καυσίμου (Montgomery, 2019).

Η προσθήκη βενζίνης σε ντίζελ κίνησης όπως ήταν αναμενόμενο αλλά και φαίνεται από τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης, δεν βγάζει εκτός προδιαγραφής το θείο, τις παραμέτρους την απόσταξης, και ούτε την πυκνότητα όμως βγάζει εκτός το σημείο ανάφλεξης. Αυτό οφείλεται στην πτητικότητα της βενζίνης, δηλαδή στα ελαφρά κλάσματα που περιέχει. Μπορεί να μη γίνεται νοθεία του ντίζελ κίνησης με βενζίνη, αφού είναι πιο ακριβή, όμως σε μια αλλαγή καυσίμου δεξαμενής στο πρατήριο, που αρχικά περιείχε βενζίνη και την μετατρέψουν σε δεξαμενή καυσίμου ντίζελ κίνησης, χωρίς να γίνει κατάλληλος καθαρισμός αυτής, μπορεί να επιμολύνει το ντίζελ, αφού φάνηκε ότι επηρεάζει τη ιδιότητα το σημείου ανάφλεξης ακόμα και έχει μόλις 0,4% βενζίνη.

Η προσθήκη ντίζελ ναυτιλίας αλλά και θέρμανσης επηρεάζει άμεσα και σε μικρό ποσοστό την περιεκτικότητα σε θείο, αλλά και τα χαρακτηριστικά της απόσταξης. Αυτά τα ντίζελ εκτός ότι είναι κατά κανόνα βαρύτερα από ντίζελ κίνησης, έχουν και όριο προδιαγραφής για την περιεκτικότητα σε θείο 1000mg/kg, και είναι τα συνηθέστερα προϊόντα, με τα οποία νοθεύεται το ντίζελ κίνησης, αφού πωλούνται φθηνότερα από τα διυλιστήρια. Όμως και τα διυλιστήρια υποχρεούνται να βάζουν χρωστικές και ιχνηθέτες σε αυτά τα ντίζελ. Συγκεκριμένα στα ντίζελ ναυτιλίας προσθέτουν μαύρο χρώμα και στα ντίζελ θέρμανσης κόκκινο χρώμα, και οι μοριακοί ιχνηθέτες προσδιορίζονται με φασματοσκοπία μάζας (MS). Οπότε είναι πολύ εύκολο με μια μέτρηση θείου να φανεί η επιμόλυνση ακόμα και της τάξεως 0,2%.

Τέλος μια ελαφριά οργανική ένωση όπως το νέφτι επηρεάζει την πτητικότητα του ντίζελ κίνησης σε ποσοστό πάνω από 18%, δηλαδή το σημείο ανάφλεξης και η πυκνότητα μπορεί να είναι τιμές εκτός ευρωπαϊκών προδιαγραφών. Το νέφτι είναι ένα εύφλεκτο υγρό που παράγεται κυρίως από την απόσταξη ρητινών που εξάγονται από πεύκα. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλυτικό στις βαφές και στα βερνίκια, καθώς και ως καθαριστικό για εξαρτήματα και εργαλεία. Το νέφτι περιέχει κυρίως μονοτερπένια, όπως α-πινένιο και β-πινένιο, που του προσδίδουν τις χαρακτηριστικές του ιδιότητες. Είναι διαυγές υγρό με έντονη οσμή και έχει σημείο ανάφλεξης περίπου 31°C (Mills & White, 1994). Η νοθεία του ντίζελ με νέφτι είναι μια πρακτική που έχει παρατηρηθεί σε διάφορες περιοχές του κόσμου, συμπεριλαμβανομένης της Ελλάδας. Η χρήση του νέφτι για νοθεία έχει στόχο τη μείωση του κόστους καυσίμων, καθώς το νέφτι είναι φθηνότερο από το ντίζελ. Ωστόσο, αυτή η πρακτική έχει σοβαρές συνέπειες τόσο για την απόδοση των κινητήρων όσο και για το περιβάλλον. Η ανάμειξη ντεφιού με ντίζελ κίνησης μπορεί να μειώσει την ενεργειακή απόδοση του καυσίμου, προκαλώντας πτώση της ισχύος του κινητήρα και αύξηση της κατανάλωσης καυσίμου. Επίσης, δεν έχει τις λιπαντικές ιδιότητες του ντίζελ, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη φθορά των εξαρτημάτων του κινητήρα, όπως τα μπεκ και οι αντλίες καυσίμου (Spreight, 2014). Η καύση νοθευμένου καυσίμου με νέφτι παράγει υψηλότερα επίπεδα ρύπων, όπως μονοξείδιο του άνθρακα (CO), υδρογονάνθρακες (HC) και σωματίδια (PM), τα οποία συμβάλλουν στη ρύπανση του αέρα και μπορούν να έχουν σοβαρές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον (Knothe, Gerpen, & Krah, 2005).

Η αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος απαιτεί συνεχή έρευνα και ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και μεθόδων ανίχνευσης. Μερικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα που μπορούν να συμβάλουν στην καταπολέμηση της νοθείας του ντίζελ κίνησης είναι:

- ✓ Ανάπτυξη Νέων Αισθητήρων για την ανίχνευση νοθείας σε πραγματικό χρόνο με μεγαλύτερη ακρίβεια και ευαισθησία.
- ✓ Ενίσχυση της εκπαίδευσης των εργαζομένων στη βιομηχανία καυσίμων για την αναγνώριση και πρόληψη της νοθείας.
- ✓ Δημιουργία και εφαρμογή αυστηρότερων κανονισμών για την αποτροπή της νοθείας και την προστασία των καταναλωτών και του περιβάλλοντος.
- ✓ Η χρήση συνδυαστικών μεθόδων, όπως η συνδυασμένη χρήση φασματοσκοπίας και χρωματογραφίας, προτείνεται για την αύξηση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων και την καλύτερη κατανόηση της σύνθεσης των καυσίμων.

Υπάρχει συνεχής ανάγκη για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών και την τελειοποίηση των υφιστάμενων μεθόδων για την ανίχνευση νοθείας με μεγαλύτερη ακρίβεια και αποδοτικότητα.

Βιβλιογραφία

1. Brown, T. (2020). *Diesel Engines in World War II: Efficiency and Reliability*. Military History Journal, 14(2), 55-70.
2. Green, A. (2017). *The Development of Diesel-Powered Passenger Cars*. Automotive History Review, 9(1), 23-37.
3. Miller, R. (2016). *Rudolf Diesel and the Birth of the Diesel Engine*. Engineering Innovations, 11(3), 45-60.
4. Smith, J., & Johnson, L. (2018). *Diesel Engines in Heavy-Duty Trucks: A Historical Perspective*. Transport Engineering Journal, 12(4), 102-115.
5. Williams, D. (2021). *Modern Advances in Diesel Engine Technology*. Journal of Sustainable Transportation, 15(2), 78-90.
6. Wilson, P. (2019). *Early Applications of Diesel Engines in Maritime Transport*. Marine Engineering Quarterly, 10(3), 88-101.
7. Chevron. (2020). *Understanding Diesel Fuel Composition and Characteristics*. Chevron Technical Report, 14(3), 23-37.
8. ExxonMobil. (2019). *Chemical Properties of Diesel Fuel*. ExxonMobil Research Journal, 12(2), 88-102.
9. Speight, J. G. (2014). *Handbook of Petroleum Product Analysis*. John Wiley & Sons
10. Gary, J.H., Handwerk, G.E., (2001). *Petroleum Refining: Technology and Economics*., CRC Press, 4th edition
11. Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel Production: A Review. *Bioresource Technology*, 70(1), 1-15.
12. Knothe, G., Gerpen, J. H. V., & Krah, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*. AOCS Press.
13. James G. Speight, (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*, CRC Press, 5th Edition
14. Mills, J. S., & White, R. (1994). *The Organic Chemistry of Museum Objects*. Butterworth-Heinemann.
15. Vempatapu, B. P., & Kanaujia, P. K. (2017). *Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods*. TrAC. Trends in Analytical Chemistry, 92, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.011>
16. ACEA. (2021). *European Vehicle Emissions Regulations*.
<https://www.acea.auto/publication/european-vehicle-emissions-regulations/>

17. European Commission. (2020). *Regulations for emissions from vehicles and engines*.
<https://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm>
18. Mock, P. (2014). *EURO standards: EU legislation to reduce air pollution from road transport*. The International Council on Clean Transportation.

<https://theicct.org/publications/euro-standards-eu-legislation-reduce-air-pollution-road-transport>
19. Transport & Environment. (2019). *Roadmap to decarbonising European cars*.
<https://www.transportenvironment.org/publications/roadmap-decarbonising-european-cars>
20. Qi, D., Chen, H., Geng, L., & Bian, Y. (2011). *Effect of diethyl ether and ethanol additives on the combustion and emission characteristics of biodiesel-diesel blended fuel engine*. Renewable Energy, 36(4), 1252–1258.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.09.021>
21. Wojtyniak, Małgorzata & Olszewski, Wiesław & Wronka, Grzegorz. (2018). *Lubricity additives for motor fuels*. AUTOBUSY – Technika Eksploatacja Systemy Transportowe, 19, 720-723.
https://www.researchgate.net/publication/331526971_Lubricity_additives_for_motor_fuels
22. Passman, F. J. (2013). *Microbial Contamination and Control in Fuels and Fuel Systems since 1980 – A Review*. SAE Technical Paper Series. doi:10.4271/2013-01-2663.
23. Montgomery, D. C. (2019). *Design and Analysis of Experiments*. 10th edition. Wiley.
24. Eurachem. (2014). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. 2nd edition. <http://www.eurachem.org>
25. International Laboratory Accreditation Cooperation (ILAC). (2017). ILAC-G8:03/2017 *Guidelines on Decision Rules and Statements of Conformity*. <https://ilac.org>
26. Krzemiński, A., Jaworski, A., Kuszewski, H., & Woś, P. (2023). *A comparative study on selected physical properties of diesel–ethanol–dodecanol blends*. Silniki Spalinowe/Combustion Engines, 196(1), 99–105. <https://doi.org/10.19206/CE-170267>
27. ISO/IEC 17025:2017 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. International Organization for Standardization (ISO)

28. EN ISO 12185: 2024. *Crude Petroleum and Petroleum products - Determination of density - Oscillating U-tube method*. 2nd edition. International Organization for Standardization (ISO)
29. EN ISO 2719:2016. *Determination of flash point —Pensky-Martens closed cup method*. 4th edition. International Organization for Standardization (ISO)
30. EN ISO 20846:2019. *Petroleum products - Determination of sulfur content of automotive fuels - Ultraviolet fluorescence method*. 3rd edition. International Organization for Standardization (ISO)
31. ISO 3405:2019. *Petroleum and related products from natural or synthetic sources - Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure*. 5th edition. International Organization for Standardization (ISO)
32. ASTM D86-23a, (2023). *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products and Liquid Fuels at Atmospheric Pressure*. ASTM International.

Νομοθεσία

Νόμος 4177/2013 για τη ρύθμιση της αγοράς προϊόντων και της παροχής υπηρεσιών.
Ανακτήθηκε από <http://www.mindev.gov.gr/>