



FORTH

FOUNDATION FOR RESEARCH AND TECHNOLOGY - HELLAS

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**« Εφαρμογές Οπτικής Φασματοσκοπίας στην Μελέτη
Καυσίμων »**

Ειρήνη Κολιού

Επιβλέπων Καθηγητής: Δημήτρης Παπάζογλου

Επιβλέπων Ερευνητής: Πέτρος Σαμαρτζής

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΙΚΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ

Εγώ, η Ειρήνη Κολιού δηλώνω ότι αυτή η πτυχιακή εργασία με τίτλο, «Εφαρμογές Οπτικής Φασματοσκοπίας στην Μελέτη Καυσίμων», και η δουλειά που παρουσιάζεται σε αυτή είναι δική μου. Επιβεβαιώνω ότι:

- Αυτή η δουλειά πραγματοποιήθηκε ολοκληρωτικά ή κυρίως κατά την υποψηφιότητά μου για τον τίτλο προπτυχιακών σπουδών σε αυτό το πανεπιστήμιο.
- Όπου οποιοδήποτε μέρος αυτής της πτυχιακής εργασίας έχει προηγουμένως κατατεθεί για την απόκτηση πτυχίου ή άλλου τίτλου σε αυτό ή άλλο πανεπιστήμιο, αυτό διατυπώνεται ξεκάθαρα.
- Όπου έχω συμβουλευτεί την δημοσιευμένη δουλειά τρίτων, αυτό αποδίδεται ορθώς.
- Όπου έχω παραθέσει από δουλειά τρίτων, η πηγή δίνεται πάντα. Με εξαίρεση αυτές τις παραθέσεις, αυτή η πτυχιακή εργασία είναι εξ ολοκλήρου προσωπική μου δουλειά.
- Έχω παραθέσει όλες τις κυρίες πηγες βοήθειας.
- Όπου αυτή η πτυχιακή εργασία είναι βασισμένη σε συνεργατική δουλειά δική μου και τρίτων, έχω καταστήσει ξεκάθαρο ποια κομμάτια έχουν πραγματοποιηθεί από άλλους και πως συνέβαλα εγώ.

Ημερομηνία

Υπογραφή

Ευχαριστίες και Αφιέρωση

Με το πέρας την πτυχιακής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Πέτρο Σαμαρτζή, ο οποίος με δέχτηκε στην εργαστηριακή του ομάδα και μου έδωσε την δυνατότητα να εκπονήσω την εργασία μου. Επιθυμώ να ευχαριστήσω τον κ. Δημήτρη Παπάζογλου, ο οποίος δέχτηκε να συμμετέχει στην εξεταστική επιτροπή και να αξιολογήσει την εργασία μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον υποψήφιο διδάκτορα Νίκο Φραγκούλη για όλη τη βοήθεια που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια αυτής της εργασίας καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Γιάννη Γιαννακίδη. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την υπόλοιπη εργαστηριακή ομάδα, Κατερίνα Σταματάκη, Νεκτάριο Φινδριλή και Αποστόλη Μπανούτσο, για την υπέροχη συνεργασία και το ευχάριστο κλίμα που διατήρησαν κατά την καθημερινή μου ενασχόληση στο εργαστήριο και όλο το διάστημα που διήρκησε αυτή.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ θα ήθελα να πω στους δικούς μου ανθρώπους, τους φίλους και την οικογένεια μου, στην οποία και αφιερώνω αυτή την εργασία, για την υποστήριξη που μου έδειξαν καθ' όλη τη διάρκεια των πανεπιστημιακών μου χρόνων, τόσο ηθικά όσο και υλικά.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η νοθεία των καυσίμων αποτελεί ένα κρίσιμο πρόβλημα στη σύγχρονη εποχή, και ένας από τους δημοφιλέστερους τρόπους νοθείας καυσίμων είναι μέσω της προσθήκης διαλυτών. Εκτός από τις προσπάθειες ελέγχου μέσω φυσικοχημικών μεθόδων, οι φασματοσκοπικές τεχνικές έχουν αναδειχθεί ως σημαντική επιλογή για τον εντοπισμό νοθείας. Στο πλαίσιο αυτής της πτυχιακής εργασίας, εξετάσαμε πώς διάφορες τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας, σε συνδυασμό με στατιστική ανάλυση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση νοθείας στη βενζίνη. Η πιο επιτυχημένη μέθοδος ανίχνευσης νοθείας ήταν η φασματοσκοπία απορρόφησης στο εγγύς υπέρυθρο (NIR) και ειδικά στους διαλύτες αιθανόλη και τολουόλιο με ποσοστό επιτυχίας πρόβλεψης μοντέλου στο 100% και για τα δύο, αλλά και με πολύ μικρό σφάλμα, στα 0,46% και 0,50% αντίστοιχα. Πολύ καλά αποτελέσματα έδωσαν και οι φασματοσκοπίες UV-Vis, Raman και FTIR.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: BENZINΗ, ΝΟΘΕΙΑ, ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ABSTRACT

Fuel adulteration is a critical problem in modern times, and one of the most popular ways to adulterate fuels is through the addition of solvents. In addition to control efforts through physicochemical methods, spectroscopic techniques have emerged as an important option for detecting adulteration. As part of this thesis, we examined how various optical spectroscopy techniques, combined with statistical analysis, can be used to detect gasoline adulteration. The most

successful method for detecting adulteration was near infrared (NIR) spectroscopy especially for the solvents ethanol and toluene with a model prediction success rate of 100% for both, but also with a very small error of 0.46% and 0.50% respectively. UV-Vis, Raman and FTIR gave equally good results.

KEYWORDS: GASOLINE, ADULTERATION, SPECTROSCOPY, STATISTICAL ANALYSIS

1	Περιεχόμενα	
	ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΙΚΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΑΣ	2
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
	ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: BENZINΗ, ΝΟΘΕΙΑ, ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ, ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ... 3	
	ABSTRACT	3
	KEYWORDS: GASOLINE, ADULTERATION, SPECTROSCOPY, STATISTICAL ANALYSIS.....	4
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ / ΣΧΗΜΑΤΩΝ	7
	ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	9
	ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ & ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	9
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	10
1	BENZINΗ ΚΑΙ ΝΟΘΕΙΑ	12
1.1	ΔΙΥΛΙΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	12
1.1.1	Προϊόντα Πετρελαίου.....	12
1.2	Η BENZINΗ	13
1.3	ΣΥΣΤΑΣΗ	13
1.4	ΝΟΘΕΙΑ	14
1.5	ΝΟΘΕΥΤΕΣ.....	15
1.5.1	White Spirit (Νέφτι).....	15
1.5.2	Αιθανόλη	15
1.5.3	Τολουόλιο.....	15
1.5.4	Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	16
2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ.....	17
2.1	ΦΩΣ ΚΑΙ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	17
2.1.1	Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis) 18	
2.1.2	Φασματοσκοπία Εγγύς Υπερύθρου (NIR).....	20
2.1.3	Φασματοσκοπία Φθορισμού	21
2.1.4	Φασματοσκοπία ATR-FTIR	22
2.1.5	Φασματοσκοπία Raman.....	23
3	ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	25
3.1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	25
3.1.1	Παλινδρόμηση Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS Regression)	25
3.1.2	Προ-επεξεργασία Δεδομένων.....	26
4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	27

4.1	ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	27
4.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	28
4.3	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ FT-IR.....	29
4.4	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ	30
4.5	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ RAMAN.....	30
5	ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM BENZΙΝΗΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ.....	32
5.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ UV	32
5.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NIR	33
5.3	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR-ATR	35
5.4	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	36
5.5	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ	38
6	ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM BENZΙΝΗΣ ΜΕ DMF	41
6.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ UV	41
6.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NIR	43
6.3	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR-ATR	44
6.4	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	46
6.5	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ	47
7	ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM BENZΙΝΗΣ ΜΕ White Spirit	50
7.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ UV	50
7.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NIR	51
7.3	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR-ATR	53
7.4	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	54
7.5	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ	56
8	ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM BENZΙΝΗΣ ΜΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ	58
8.1	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ UV	58
8.2	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NIR	59
8.3	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ FTIR-ATR	60
8.4	ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ RAMAN.....	62
8.5	ΦΘΟΡΙΣΜΟΣ	63
9	Συμπεράσματα	66
10	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	68

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ / ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Εικόνα 1.Κλασματική Απόσταση	12
Εικόνα 2.Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα ¹	17
Εικόνα 3.Διάγραμμα ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μοριακών τροχιακών ⁴	18
Εικόνα 4.Διέλευση φωτός μέσα από δείγμα	19
Εικόνα 5.Ηλεκτρονιακές καταστάσεις S_0 και S_1 , δονητικές (μπλε χρώμα) και περιστροφικές (κόκκινο χρώμα) στάθμες ενός δεσμού	20
Εικόνα 6.Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου ATR ⁶	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εικόνα 7.Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων στο φαινόμενο Raman ²	24
Εικόνα 8.Διάγραμμα Jablonski ⁷	21
Εικόνα 9.Φασματοφωτόμετρο UV-3600i Plus ²²	29
Εικόνα 10.Φασματοφωτόμετρο IR Affinity-1S ²³	29
Εικόνα 11.Φασματοφωτόμετρο Φθορισμού RF-6000 ²⁴	30
Εικόνα 12.Φασματοφωτόμετρο Raman	31
Εικόνα 13.Πηγή Laser ²⁵	31
Εικόνα 14.Διάταξη για την τοποθέτηση των δειγμάτων	31
Εικόνα 15.UV φάσματα της σειράς GE	32
Εικόνα 16.Loading plot UV της σειράς GE	32
Εικόνα 17.Regression plot UV της σειράς GE	32
Εικόνα 18.NIR φάσματα της σειράς GE	33
Εικόνα 19.Loading plot NIR της σειράς GE	34
Εικόνα 20.Regression plot NIR της σειράς GE	34
Εικόνα 21.FTIR φάσματα της σειράς GE	35
Εικόνα 22.Loading plot FTIR της σειράς GE	35
Εικόνα 23.Regression plot FTIR της σειράς GE	35
Εικόνα 24.Raman φάσματα της σειράς GE	36
Εικόνα 25.Loading plot Raman της σειράς GE	37
Εικόνα 26.Regression plot Raman της σειράς GE	37
Εικόνα 27.Fluorescence GE40%	38
Εικόνα 28.Fluorescence Gasoline	38
Εικόνα 29.Fluorescence Ethanol	38
Εικόνα 30.Loading Plot Fluorescence της σειράς GE	39
Εικόνα 31.Regression Plot Fluorescence της σειράς GE	39
Εικόνα 32.UV φάσματα της σειράς GD	41
Εικόνα 33.Loading Plot UV της σειράς GD	41
Εικόνα 34.Regression Plot UV της σειράς GD	42
Εικόνα 35.NIR φάσματα της σειράς GD	43
Εικόνα 36.Loading Plot UV της σειράς GD	43
Εικόνα 37.Regression Plot UV της σειράς GD	43
Εικόνα 38.FTIR φάσματα της σειράς GD	44
Εικόνα 39.Loading Plot FTIR της σειράς GD	45
Εικόνα 40.Regression Plot FTIR της σειράς GD	45
Εικόνα 41.Raman φάσματα της σειράς GD	46

Εικόνα 42.Loading Plot Raman της σειράς GD.....	46
Εικόνα 43.Regression Plot Raman της σειράς GD	46
Εικόνα 44.Fluorescence GD60	47
Εικόνα 45.Fluorescence Gasoline	47
Εικόνα 46.Fluorescence DMF	47
Εικόνα 47.Loading Plot Fluorescence της σειράς GD.....	48
Εικόνα 48.Regression Plot Fluorescence της σειράς GD	48
Εικόνα 49.Regression Plot Fluorescence της σειράς GD χωρίς DMF.....	49
Εικόνα 44. Fluorescence GT60.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εικόνα 62. Fluorescence Gasoline	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εικόνα 63. Fluorescence GD60	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εικόνα 53.UV φάσματα της σειράς GW	50
Εικόνα 54.Loading Plot UV της σειράς GW.....	50
Εικόνα 55.Regression Plot UV της σειράς GW	51
Εικόνα 56.NIR φάσματα της σειράς GW	51
Εικόνα 57.Loading Plot NIR της σειράς GW	52
Εικόνα 58.Regression Plot NIR της σειράς GW	52
Εικόνα 59.FTIR φάσματα της σειράς GW	53
Εικόνα 60.Loading Plot FTIR της σειράς GW.....	53
Εικόνα 61.Regression Plot FTIR της σειράς GW	53
Εικόνα 62.Raman φάσματα της σειράς GW.....	54
Εικόνα 63.Loading Plot Raman της σειράς GW	54
Εικόνα 64.Regression Plot Raman της σειράς GW.....	55
Εικόνα 80.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.
Εικόνα 66.Fluorescence Gasoline	56
Εικόνα 65.Fluorescence GW60	56
Εικόνα 68.Fluorescence White Spirit	56
Εικόνα 69.Loading Plot Fluorescence της σειράς GW	56
Εικόνα 70.Regression Plot Fluorescence της σειράς GW.....	57
Εικόνα 71.UV φάσματα της σειράς GT	58
Εικόνα 72.Loading Plot UV της σειράς GT.....	58
Εικόνα 73.Regression Plot UV της σειράς GT	58
Εικόνα 74.NIR φάσματα της σειράς της σειράς GT.....	59
Εικόνα 75.Loading Plot NIR της σειράς GT.....	59
Εικόνα 76.Regression Plot NIR της σειράς GT	60
Εικόνα 77.FTIR φάσματα της σειράς GT	60
Εικόνα 78.Loading Plot FTIR της σειράς GT.....	61
Εικόνα 79.Regression Plot FTIR της σειράς GT	61
Εικόνα 80.Raman φάσματα της σειράς GT.....	62
Εικόνα 81.Loading Plot Raman της σειράς GT	62
Εικόνα 82.Regression Plot Raman της σειράς GT.....	62
Εικόνα 83.Fluorescence GT60.....	63
Εικόνα 84.Fluorescence Gasoline	63
Εικόνα 85.Fluorescence Toluene.....	63
Εικόνα 86.Loading Plot Fluorescence της σειράς GT	64
Εικόνα 87.Regression Plot Fluorescence της σειράς GT	64

Εικόνα 88. Regression Plot Fluorescence της σειράς GT χωρίς το τολουόλιο 65

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Ποσοστά Νοθειών **Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.**
Πίνακας 2. Σύνοψη αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης 66

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ & ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Καθώς η βενζίνη αποτελεί το κυριότερο καύσιμο για τους κινητήρες στα αυτοκίνητα, τις μοτοσυκλέτες και άλλα μεταφορικά μέσα, η ποιότητα και η καθαρότητα της βενζίνης έχουν ζωτική σημασία για την λειτουργία του κόσμου μας. Η νοθεία στα καύσιμα, και συγκεκριμένα στη βενζίνη, αποτελεί μία σημαντική πρόκληση για την ενεργειακή βιομηχανία και την κοινωνία γενικότερα, που προκαλεί υποβάθμιση των καυσίμων, με αποτέλεσμα τόσο την κακή λειτουργία των κινητήρων όσο και περιβαλλοντικές συνέπειες. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι πιο συχνοί νοθευτές είναι χημικά και διαλύτες που προέρχονται από την διύλιση του αργού πετρελαίου.

Η νοθεία στην βενζίνη δεν αποτελεί πρόσφατο πρόβλημα. Από τη στιγμή που η βενζίνη έγινε το κυρίαρχο καύσιμο κίνησης, ξεκίνησαν και οι πρώτες προσπάθειες νόθευσής της. Κατά τον 20^ο αιώνα η νοθεία της βενζίνης ήταν μια συνηθισμένη πρακτική, προσθέτοντας σε αυτή αλκοόλες ή άλλες χημικές ουσίες με μοναδικό σκοπό την οικονομική ευημερία των εμπόρων. Οι διαδικασίες για τον έλεγχο ποιότητας είναι απολύτως απαραίτητες για την παρακολούθηση και την διασφάλιση της. Τα πρότυπα που έχουν οριστεί απαιτείται να τηρούνται αυστηρά πριν την χρήση των καυσίμων στην αγορά. Κάποια από αυτά τα πρότυπα αφορούν τον προσδιορισμό του αριθμού οκτανίου, την πυκνότητα, την αρωματικότητα, την περιεκτικότητα σε θείο και το σημείο ανάφλεξης.

Το πρόβλημα της νοθείας στα καύσιμα, οδήγησε στην ανάγκη για την ανάπτυξη τεχνικών για τον έλεγχο της ποιότητας τους και κατ'επέκταση, της ανίχνευσης νοθείας. Διάφορες αναλυτικές τεχνικές προσφέρουν διακριτές πληροφορίες για τον ποιοτικό έλεγχο της βενζίνης σε μετρήσεις που αφορούν από τον όγκο του δείγματος έως και το μοριακό επίπεδό του. Σε γενικές γραμμές ο χαρακτηρισμός διενεργείται με: φυσικοχημικές, χρωματογραφικές και φασματοσκοπικές μεθόδους. Όσο αφορά τις φυσικοχημικές μεθόδους, οι πιο γνωστές είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC), η αέρια χρωματογραφία (GC), η οποία θεωρείται και από τις πιο διαδεδομένες για τις πιο ακριβείς και η δισδιάστατη αέρια χρωματογραφία (GCxGC). Όσο αφορά τις φασματοσκοπικές μεθόδους η μέχρι τώρα πιο γνωστή είναι η αέρια χρωματογραφία φασματομετρίας μάζας (GC-MS)¹.

Οι παραπάνω τεχνικές αποτελούν τις πιο γνωστές αλλά ταυτόχρονα πρόκειται για αρκετά χρονοβόρες και ακριβές διαδικασίες. Οι φασματοσκοπικές τεχνικές από την άλλη πλευρά είναι αρκετά εύκολες, μη καταστρεπτικές προς τα δείγματα, απαιτούν ελάχιστη προ επεξεργασία και κοστίζουν λιγότερο. Η φασματοσκοπία υπεριώδους ορατού είναι μια από αυτές, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί τόσο για την ανίχνευση νοθείας σε βιοντίζελ², όσο και για την ανίχνευση νοθείας με κηροζίνη³. Η φασματοσκοπία φθορισμού έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό νοθείας της βενζίνης και του πετρελαίου επίσης με κηροζίνη⁴. Παράλληλα η φασματοσκοπία υπερέυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τον προσδιορισμό βενζολίου σε δείγματα βενζίνης καθώς και της

ανίχνευσης νοθείας⁵, ενώ με την βοήθεια της πολυμεταβλητής ανάλυσης μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ των νοθευτών που έχουν παρόμοια σύσταση με αυτή της βενζίνης έχοντας ελάχιστη συγκέντρωση 8%⁶. Σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιείται και η φασματοσκοπία στο εγγύς υπέρυθρο (NIR) σε συνδυασμό με την πολυμεταβλητή ανάλυση για τον χαρακτηρισμό της βενζίνης⁷. Τέλος η φασματοσκοπία Raman βρίσκει εφαρμογή στην ανίχνευση νοθείας, καθώς έχει χρησιμοποιηθεί για τον σκοπό αυτό με όριο ανίχνευσης κάτω του 5%⁸ αλλά και για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της (αριθμός οκτανίου, πίεση ατμών Reid)⁹. Όπως φαίνεται από τα παραπάνω, όλες οι τεχνικές χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση νοθείας, αλλά συνήθως χρησιμοποιείται μόνο μία από αυτές. Σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται πώς διαφορετικές τεχνικές οπτικής φασματοσκοπίας (UV-Vis, NIR, FTIR-ATR, Raman, Φθορισμός), σε συνδυασμό με τη στατιστική ανάλυση, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση τεσσάρων τύπων νοθείας στη βενζίνη με χημικούς διαλύτες. Πιο συγκεκριμένα, θα παρουσιαστεί η απόδοση των πέντε φασματοσκοπικών τεχνικών στην ανίχνευση νοθείας βενζίνης υψηλής ποιότητας, με διαλύτες διαφορετικής πολικότητας. Οι διαλύτες αυτοί είναι η αιθανόλη, το τολουόλιο το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και το White Spirit, ενώ όλα τα δείγματα μετρήθηκαν και με τις πέντε μεθόδους για να είναι δυνατή η σύγκρισή τους.

Στην συνέχεια αυτής της εργασίας, θα γίνει εισαγωγή για την παραγωγή και την χημεία της βενζίνης, μια συνοπτική αναφορά για τη φασματοσκοπία και τις φασματοσκοπικές μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και μια σύντομη παρουσίαση για τους νοθευτές που επιλέχθηκαν. Τέλος, θα παρουσιαστούν αναλυτικά τόσο τα φάσματα που λήφθηκαν από κάθε τεχνική, όσο και τα αποτελέσματα που μας έδωσε η στατιστική ανάλυση για όλους τους νοθευτές, ώστε να γίνει σύγκριση μεταξύ των τεχνικών.

1 BENZINΗ ΚΑΙ ΝΟΘΕΙΑ

1.1 Διύλιση Πετρελαίου

Το αργό πετρέλαιο πριν μετατραπεί σε χρήσιμα προϊόντα περιέχει αρκετές προσμίξεις, έτσι πρέπει να επεξεργαστεί. Αυτή η επεξεργασία ονομάζεται διύλιση και πραγματοποιείται σε ειδικές εγκαταστάσεις. Τα προϊόντα που εμφανίζονται κατά την διαδικασία αυτή ονομάζονται κλάσματα πετρελαίου. Ο διαχωρισμός αυτός γίνεται στις αποστακτικές στήλες και στηρίζεται στο διαφορετικό σημείο βρασμού των εκάστοτε ουσιών¹⁰.



Εικόνα 1.Κλασματική Απόσταξη

Σημεία βρασμού των κλασμάτων αργού πετρελαίου:

- ✓ Βενζίνη: 30-180 °C
- ✓ Πετρέλαιο θέρμανσης και κίνησης (diesel): 230-310 °C
- ✓ Υγραέριο: -160-0 °C
- ✓ Μαζούτ: 310-400 °C

Η διαδικασία κατά την οποία γίνεται ο διαχωρισμός του πετρελαίου σε κλάσματα ανάλογα το σημείο βρασμού, ονομάζεται κλασματική απόσταξη. Τα κυριότερα κλάσματα είναι το προπάνιο, το βουτάνιο, το πετρέλαιο θέρμανσης και κίνησης, η βενζίνη, η κηροζίνη, το μαζούτ, η παραφίνη, η άσφαλτος και τα ορυκτέλαια^{10,11}.

1.1.1 Προϊόντα Πετρελαίου

Τα προϊόντα πετρελαίου που λαμβάνονται από τη διύλιση του αργού πετρελαίου μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης (βενζίνη, ντίζελ, καύσιμα αεροπλάνων)
- Καύσιμα θέρμανσης (υγραέρια, ντίζελ θέρμανσης, μαζούτ)

- Μη καύσιμα προϊόντα (άσφαλτος, λιπαντικά διαλύτες κηροί)
- Τροφοδοσίες στη παραγωγή πετροχημικών (νάφθα, αερίελλαιο)

Η τελευταία κατηγορία χρησιμοποιείται ως έχει από τον πύργο απόσταξης. Ωστόσο, όλα τα υπόλοιπα χρειάζονται διάφορες διεργασίες για να ληφθούν και να χρησιμοποιηθούν. Στην παρούσα εργασία το κύριο προϊόν που θα μας απασχολήσει είναι η βενζίνη¹⁰.

1.2 Η Βενζίνη

Η βενζίνη αποτελεί κλάσμα της ατμοσφαιρικής απόσταξης του πετρελαίου. Αρχικά η παραγωγή της βενζίνης έγινε από τον Joshua Merrill στην προσπάθεια του να παράξει κηροζίνη ως εναλλακτικό μέσω φωτισμού, για να αντικατασταθεί το φαλαινέλλαιο, το οποίο ήταν το βασικό καύσιμο για λάμπες φωτισμού. Η ανακάλυψη μηχανών εσωτερικής καύσης καθώς και τα βήματα της βιομηχανίας για παραγωγή κινητήρων εσωτερικής καύσης οδήγησαν στην αύξηση της ζήτησής της. Η ανάγκη για ακόμα καλύτερη ποιότητα βενζίνης προέκυψε κατά τον Α΄ Παγκόσμιο Πόλεμο¹². Η μέση ποιότητα βενζίνης το 1930 ήταν με αριθμό οκτανίων (RON) ίσο με 30, ωστόσο μέχρι το 1950 η απότομη αύξηση της χρήσης των αυτοκινήτων οδήγησε τις εταιρίες καυσίμων στην προσθήκη μόλυβδου στη βενζίνη για την βελτίωση της ποιότητας της. Αυτή η προσθήκη μόλυβδου όμως, έπειτα από έρευνες που έγιναν το 1960 και 1970, συνδέθηκε με πολλά νευρολογικά προβλήματα και έτσι καταργήθηκε μέχρι το 1980¹³. Από τότε έγινε γνωστός ο όρος «αμόλυβδη βενζίνη». Η βενζίνη αποτελεί το πιο κερδοφόρο προϊόν των διυλιστηρίων και για αυτόν τον λόγο η απόδοση και η ποιότητά της αναβαθμίζονται διαρκώς καθώς επίσης και οι περιπτώσεις νόθευσής της.

1.3 Σύσταση

Όπως αναφέρθηκε, η βενζίνη είναι προϊόν του αργού πετρελαίου. Αποτελείται κατά κύριο λόγο από μη πολικούς υδρογονάνθρακες που στο μόριο τους έχουν 4-12 άνθρακες και εμπλουτίζεται με διάφορα βελτιωτικά πρόσθετα τα οποία δίνουν τις τελικές ιδιότητες της. Το μίγμα της βενζίνης αποτελείται από παραφίνες, ολεφίνες και αρωματικούς υδρογονάνθρακες και έχει εύρος βρασμού 30-210°C, παραπλήσιο με τη νάφθα αλλά μικρότερο από την κηροζίνη^{11,12}.

Οι υδρογονάνθρακες που περιέχει η βενζίνη, είναι κορεσμένοι και ακόρεστοι. Στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες εμπίπτουν οι παραφίνες, οι οποίες χωρίζονται σε αλκάνια, ισοαλκάνια και κυκλοαλκάνια ή ναφθένια. Ο αριθμός οκτανίου χαρακτηρίζει την βενζίνη. Για να μπορέσουμε να συγκρίνουμε τους διάφορους τύπους βενζίνης έχει καθιερωθεί η «κλίμακα οκτανίου». Η κλίμακα αυτή έχει αφετηρία (μηδέν) το κανονικό επτάνιο και τέλος (εκατό) το ισοοκτάνιο. Αυτό σημαίνει πως το n-επτάνιο κάνει τι κτύπημα του κινητήρα σε χαμηλές τιμές συμπίεσης ενώ το ισοοκτάνιο αντέχει σε υψηλότερες συμπίεσεις. Η ανάμιξη αυτών των δυο δίνει προϊόντα με οποιαδήποτε αριθμό οκτανίου από 0 μέχρι 100. Σύμφωνα με τα παραπάνω, ο αριθμός οκτανίου είναι η επί της εκατό ποσότητα οσοοκτανίου (κατ' όγκο), σε πρότυπο μίγμα με n-επτάνιο έτσι ώστε αυτό το μίγμα να έχει την ίδια αντικροτική ικανότητα με το

εξεταζόμενο καύσιμο. Εάν η βενζίνη έχει αριθμό οκτανίου 80 σημαίνει πως το μίγμα αποτελείται από 80% ισοοκτάνιο και 20% n-επτάνιο¹⁴.

Στους ακόρεστους υδρογονάνθρακες εμπίπτουν οι ολεφίνες ή αλκένια και προέρχονται κυρίως από το στάδιο της πυρόλυσης του αργού πετρελαίου. Τα αρωματικά μόρια που περιέχονται στο μίγμα της βενζίνης αν και τοξικά αποτελούν τους αντικαταστάτες των βελτιωτικών μόλυβδου. Τα οξυγονούχα πρόσθετα, αντικατέστησαν τα πρόσθετα μόλυβδου λόγω τοξικότητας. Οι πιο διαδεδομένες ενώσεις είναι οι αλκοόλες (μεθανόλη, αιθανόλη, ισοπροπανόλη) και αιθέρες.

Η βενζίνη πρέπει να ικανοποιεί κάποιες προδιαγραφές και για αυτόν τον λόγο χαρακτηρίζεται από κάποιες ιδιότητες οι οποίες είναι:

- Αντικροτικότητα: εκφράζει την ικανότητα να αντισταθεί στο κτύπημα του κινητήρα κατά την καύση της στον θάλαμο. Η ιδιότητα δίνεται από τον αριθμό οκτανίου.
- Πτητικότητα: επηρεάζει την ευκολία εκκίνησης του κινητήρα, τον ρυθμό προθέρμανσης, την ατμόφραξη, τον σχηματισμό πάγου και την ανάμιξη του καυσίμου με τα λιπαντικά του κινητήρα.
- Ιξώδες: επηρεάζει τη ροή μέσω των μετρητικών διαφραγμάτων. Το ιξώδες της βενζίνης βρίσκεται μεταξύ 0,5 και 0,6 mm²/s.
- Σύσταση: αφορά τα όρια των συστατικών που περιέχονται στην βενζίνη.
- Περιεκτικότητα σε θείο: η παρουσία θείου επηρεάζει τον θάλαμο καύσης και είναι υπεύθυνο για περιβαλλοντική ρύπανση. Το ανώτατο όριο παρουσίας θείου είναι τα 10 ppm.

1.4 Νοθεία

Με τον όρο νοθεία, εννοούμε την παράνομη εισαγωγή οποιασδήποτε ξένης ουσίας σε οποιοδήποτε προϊόν, η οποία οδηγεί στη μη συμμόρφωση με το πρότυπο και τις προδιαγραφές αυτού. Τα καύσιμα κίνησης αποτελούν την βάση των μεταφορών, όσο αφορά τα μηχανοκίνητα οχήματα σε όλο τον κόσμο. Η μεγάλη χρήση σε συνδυασμό με την υψηλή ζήτηση έχει καταστήσει την βιομηχανία καυσίμων μια από τις πιο κερδοφόρες επιχειρήσεις¹. Το γεγονός αυτό μπορεί λοιπόν, να οδηγήσει σε νοθεία των καυσίμων¹⁵. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να προκαλέσει ζημιά όχι μόνο στις εταιρείες παραγωγής καυσίμων αλλά και στην οικονομία των κρατών. Στις πιο συνηθισμένες περιπτώσεις νοθείας της βενζίνης, το καύσιμο νοθεύεται με χαμηλότερης ποιότητας αλλά παρόμοιας σύστασης καύσιμο (πχ. Σούπερ με απλή αμόλυβδη). Εξίσου συχνή αλλά πιο επικίνδυνη περίπτωση νοθείας αποτελεί η προσθήκη διαφορετικού τύπου νοθευτών στο καύσιμο.

Τα καύσιμα που νοθεύονται με οργανικούς διαλύτες μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα των κινητήρων στα αυτοκίνητα. Επιπλέον, οι εκπομπές των αυτοκινήτων τείνουν να γίνονται ανεξέλεγκτες και δυνητικά τοξικές όταν αυτά χρησιμοποιούν νοθευμένα καύσιμα, με συνέπεια τόσο την μόλυνση του περιβάλλοντος όσο και τις επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων.

Γνωστοί διαλύτες για νοθεία αποτελούν οι διαλύτες καουτσούκ (πεντάνια και εξάνια), αρωματικούς (βενζόλιο και τα παράγωγα του), αιθανόλη, διαλυτικά χρωμάτων (τολουόλιο, ξυλένια, οξικά άλατα και αλκοόλες) και τερεβινθίνη. Η επιλογή του νοθευτή γίνεται με διάφορα κριτήρια κάθε φορά λαμβάνοντας υπόψιν της προδιαγραφές του τελικού προϊόντος¹⁶. Από οικονομικής απόψεως, η επιλογή του νοθευτή γίνεται με βάση τη διαφορά της τιμής του τελικού προϊόντος έναντι του νοθευτή. Άλλος ένας τρόπος επιλογής, είναι η διαθεσιμότητα φθηνότερων προμηθειών (όπως βιομηχανικοί διαλύτες) οι οποίες μοιάζουν με τις ιδιότητες του τελικού καυσίμου πχ πολικότητα, σημείο ζέσεως κλπ.

Στην παρούσα εργασία οι νοθευτές που εξετάστηκαν ήταν οι παρακάτω διαλύτες:

- Το νέφτι (white spirit),
- Η αιθανόλη
- Το τολουόλιο
- DMF (Διμέθυλοφορμαμίδιο)

Η επιλογή των συγκεκριμένων διαλυτών έγινε με βάση την συχνότητα εμφάνισης τους κατά καιρούς σε θέματα νοθείας της βενζίνης¹. Η νοθεία πραγματοποιήθηκε σε σούπερ αμόλυβδη βενζίνη.

1.5 Νοθευτές

1.5.1 White Spirit (Νέφτι)

Το νέφτι ή τερεβινθέλαιο όπως είναι γνωστό, είναι ένα διαυγές υγρό, προϊόν πετρελαίου και είναι γνωστό ως οργανικός διαλύτης στη βαφή. Πρόκειται για ένα μίγμα αλειφατικών υδρογονανθράκων C-7 έως C-12. Είναι αδιάλυτο στο νερό και χρησιμοποιείται ως διαλύτης απολίπανσης και ως διαλύτης σε αερολύματα, χρώματα, συντηρητικά ξύλου, βερνίκια και προϊόντα ασφάλτου.

1.5.2 Αιθανόλη

Η αιθανόλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) αποτελείται από μια αιθυλομάδα και μια υδροξυλομάδα. Η χημικά καθαρή αιθανόλη, σε κανονικές συνθήκες (25°C , 1 atm), είναι πτητικό εύφλεκτο και άχρωμο υγρό.

Σημαντική χρήση, βρίσκει επίσης ως πρόσθετο καύσιμο για κινητήρες εσωτερικής καύσης, εμπλουτίζοντας την βενζίνη και χαμηλώνοντας το κόστος της. Η προσθήκη αυτή δεν δίνει αποδοτική ανάφλεξη όταν ο κινητήρας είναι κρύος¹⁷. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται έντονα στη Βραζιλία¹⁸.

1.5.3 Τολουόλιο

Το τολουόλιο (PhCH_3) είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας που χρησιμοποιείται ως οργανικός διαλύτης τόσο στη βιομηχανία όσο και σε καθημερινά προϊόντα όπως η κόλλα και τα χρώματα. Το χημικά καθαρό τολουόλιο σε κανονικές συνθήκες (25°C , 1 atm), είναι διαυγές, σχετικά

δυσδιάλυτο στο νερό και εύφλεκτο με έντονη οσμή. Προέρχεται από το βενζόλιο με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου.

Το τολουόλιο μπορεί να εντοπιστεί στα διαλυτικά χρωμάτων, στη σιλικόνη στεγανωτικών και ως διαλύτης στην παραγωγή λατέξ. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αύξηση οκτανίων στη βενζίνη για κινητήρες εσωτερικής καύσης, γεγονός που εξηγεί την δημοφιλία του ως νοθευτής στα καύσιμα.

1.5.4 Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)

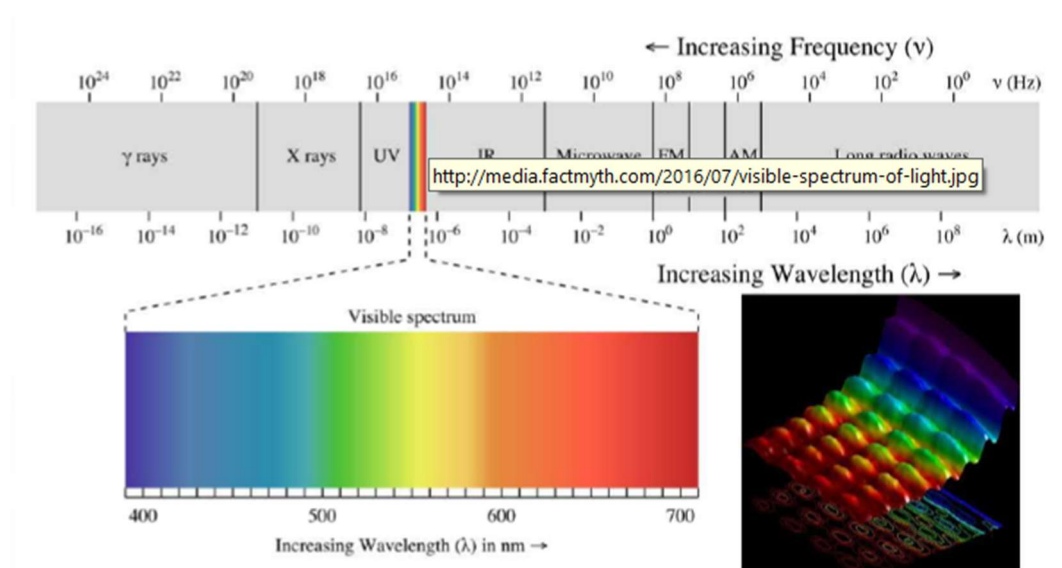
Το διμεθυλοφορμαμίδιο $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}]$ είναι ένα άχρωμο υγρό, αναμίξιμο με το νερό και τα περισσότερα οργανικά υγρά. Πρόκειται για το απλούστερο τριτοταγές αμίδιο, παράγωγο του μεθανικού οξέος. Είναι αρκετά γνωστός διαλύτης για χημικές αντιδράσεις και η καθαρή μορφή του είναι άοσμη. Είναι πολικός και υδρόφιλος διαλύτης με υψηλό σημείο ζέσης.

Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ακρυλικών υφασμάτων και πλαστικών, ως διαλύτης πεπτιδίων για φαρμακευτικά προϊόντα, για την παραγωγή φυτοφαρμάκων και στην παραγωγή κόλλας, συνθετικών δερμάτων και φιλμ.

2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

2.1 Φως και Φασματοσκοπία

Η φασματοσκοπία είναι το σύνολο των πειραματικών μεθόδων με τις οποίες μελετάται η αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί να προκαλέσει τη δέσμευση της ακτινοβολίας και μεταβάσεις μεταξύ των ενεργειακών σταθμών των ατόμων και των μορίων. Η μετάβαση από ένα χαμηλό ενεργειακό επίπεδο σε ένα υψηλότερο, η οποία συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας από την ακτινοβολία προς το μόριο ή το άτομο ονομάζεται απορρόφηση, ενώ η μετάβαση από ένα υψηλό επίπεδο σε ένα χαμηλότερο, προσφέροντας ενέργεια στο περιβάλλον, ονομάζεται εκπομπή. Η ανακατεύθυνση της ακτινοβολίας, σαν αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασής της με την ύλη, ονομάζεται σκέδαση και μπορεί να συνοδεύεται από μεταφορά ενέργειας. Τα αποτελέσματα της φασματοσκοπίας μπορούν να αξιοποιηθούν για την μελέτη της δομής των ατόμων και των μορίων. Οι πληροφορίες που λαμβάνουμε από τα φάσματα εξαρτώνται από το τμήμα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που χρησιμοποιούμε¹⁹.



Εικόνα 2. Ηλεκτρομαγνητικό Φάσμα²⁰

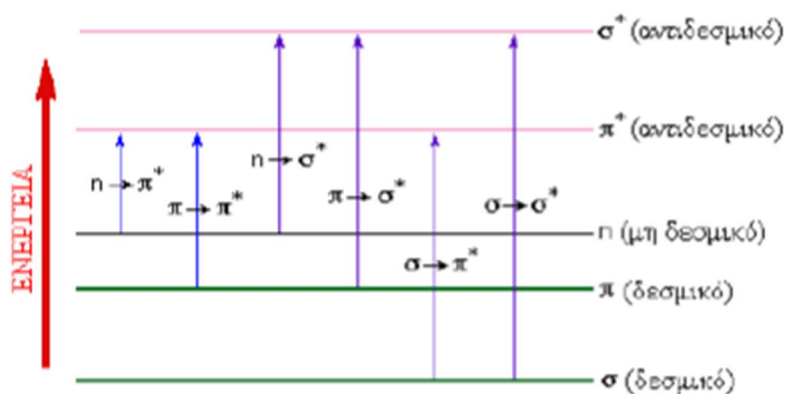
Για να κατανοήσουμε με ποιον τρόπο αλληλεπιδρά η ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με την ύλη απαιτείται η παραδοχή πως αυτή έχει δυϊκή φύση, δηλαδή ότι συμπεριφέρεται σαν κύμα και ότι αποτελείται από σωματίδια¹⁹. Έτσι το φως μπορεί να περιγραφεί και με τους δύο τρόπους. Σύμφωνα με τον Maxwell, το φως έχει και ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες και για αυτό τον λόγο ονομάζεται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Το ηλεκτρικό και μαγνητικό πεδίο της ακτινοβολίας αλληλεπιδρούν με την ύλη και έτσι προκύπτει το φάσμα. Τα δυο πεδία διαδίδονται ταυτόχρονα στον χώρο με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα του φωτός, $3 \times 10^8 \text{ m/s}$, και με συχνότητα η οποία καθορίζει την ενέργεια την οποία μεταφέρουν. Βάσει της σωματιδιακής του φύσης, η

ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία αποτελείται από φωτόνια με διαφορετικές ενέργειες οι οποίες εξαρτώνται από αυτήν. Η ενέργεια ενός φωτονίου ονομάζεται κβάντο και υπολογίζεται από την σχέση $E = h \times \nu$. Το ηλεκτρομαγνητικό φάσμα χωρίζεται σε περιοχές ξεκινώντας από τις υψηλής συχνότητας ακτίνες-γ (10^{22} Hz), μέχρι τα χαμηλής συχνότητας ραδιοκύματα (10^3 Hz) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2¹⁹.

2.1.1 Φασματοσκοπία Απορρόφησης Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis)

Η φασματοσκοπία απορρόφησης υπεριώδους-ορατού είναι από τις πιο διαδεδομένες φασματοσκοπικές μεθόδους και αφορά την αλληλεπίδραση της ύλης με την ακτινοβολία. Στο υπεριώδες (190-400 nm) και ορατό (400-800 nm) τμήμα του φάσματος οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα είναι κατά κύριο λόγο ηλεκτρονικής φύσεως ενώ συμβαίνουν και δονητικές-περιστροφικές κινήσεις των μορίων.

Τα ηλεκτρόνια εντοπίζονται σε μοριακά τροχιακά τα οποία προκύπτουν από την ένωση ατομικών τροχιακών και δημιουργούν δεσμούς. Η αλληλεπίδραση δύο ατομικών τροχιακών οδηγεί σε δύο μοριακά τροχιακά, τα δεσμικά και τα αντιδεσμικά. Τα δεσμικά τροχιακά (σ , π) έχουν χαμηλή ενέργεια και μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ενώ, τα αντιδεσμικά (σ^* , π^*) έχουν υψηλή ενέργεια και χαμηλή πυκνότητα. Οι δεσμοί σ και π αναφέρονται στην γεωμετρία της αλληλεπικάλυψής τους και έτσι τα σ προκύπτουν από αξονική επικάλυψη τροχιακών, ενώ τα π προκύπτουν με πλευρική επικάλυψη. Μια τρίτη κατηγορία τροχιακών είναι τα μη δεσμικά (n). Τα μη δεσμικά δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμών και περιέχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια¹⁹.



Εικόνα 3. Διάγραμμα ηλεκτρονιακών μεταβάσεων μοριακών τροχιακών²¹

Το φαινόμενο της απορρόφησης στο UV-Vis συμβαίνει όταν τα ηλεκτρόνια από δεσμικά και μη δεσμικά τροχιακά μεταβαίνουν σε αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, ως αποτέλεσμα της πρόσληψης ενέργειας από την πηγή ακτινοβολίας. Η πιο συνηθισμένη μετάβαση είναι αυτή που συμβαίνει από το υψηλότερο ενεργειακά κατειλημμένο μοριακό τροχιακό προς το χαμηλότερο ενεργειακά μη κατειλημμένο τροχιακό (Εικόνα 3). Η ενεργειακή διαφορά αυτών των δυο μοριακών τροχιακών αντιστοιχεί σε ενέργεια της τάξης του υπεριώδους τμήματος της ακτινοβολίας.

$$E = h \cdot \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

Τέτοια τροχιακά εντοπίζονται σε αρωματικές και συζυγιακές δομές και οι μεταβάσεις συνήθως είναι οι $n \rightarrow \pi^*$ και $\pi \rightarrow \pi^*$. Η εναλλαγή των απλών και διπλών δεσμών, μειώνει την ενεργειακή διαφορά μεταξύ π και π^* και έτσι σε υψηλότερα μήκη κύματος, στο ορατό τμήμα, η ενέργεια πέφτει.

Για την μέτρηση της απορρόφησης (A) της ακτινοβολίας από ένα δείγμα, πρέπει να ορίσουμε την διαπερατότητα (T). Όταν ακτινοβολία διέρχεται από ένα μέσο, η διαπερατότητά του ορίζεται ως το κλάσμα $\frac{I}{I_0}$ (σχέση 1), ενώ ο αρνητικός λογάριθμος αυτής δίνει την απορρόφηση. Όταν το μέσο είναι κάποιο διάλυμα χημικής ουσίας που απορροφά ακτινοβολία, τότε ισχύει ο νόμος Beer-Lambert, σχέση (3).

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

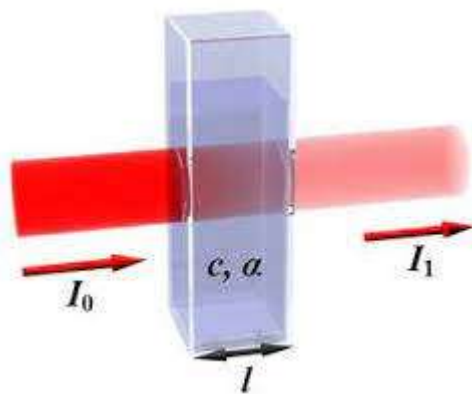
$$A = -\log(T) = -\log \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

- I_0 : Ένταση προσπίπτουσας ακτινοβολίας
- I : Ένταση εξερχόμενης ακτινοβολίας

Νόμος Beer-Lambert¹⁹

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

- A : Τιμή απορρόφησης (αδιάστατο μέγεθος)
- ε : Μοριακός συντελεστής απορρόφησης ($M^{-1} \times cm^{-1}$)
- c : Συγκέντρωση χημικής ουσίας (moles/l)
- l : μήκος διαδρομής (ταυτίζεται με το μήκος της κυψελίδας, cm)



Εικόνα 4. Διέλευση φωτός μέσα από δείγμα

Οι προϋποθέσεις για να ισχύει ο νόμος Beer-Lambert είναι²²:

- Μονοχρωματική προσπίπτουσα ακτινοβολία
- Μοναδικός μηχανισμός αλληλεπίδρασης ακτινοβολίας και ουσίας να είναι η απορρόφηση
- Ομοιόμορφα κατανεμημένος όγκος διαλύματος
- Τα σωματίδια που απορροφούν να μην αλληλεπιδρούν χημικά με τα άλλα σωματίδια του διαλύματος

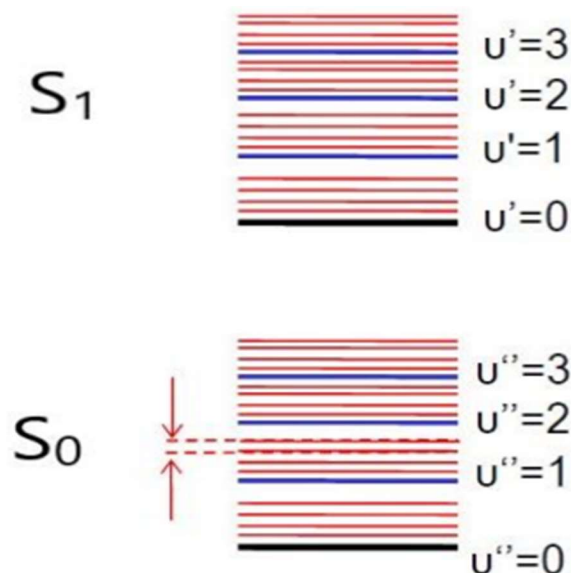
2.1.2 Φασματοσκοπία Εγγύς Υπερύθρου (NIR)

Η υπέρυθη ακτινοβολία αφορά το υπέρυθρο (IR) τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Σε αυτό το τμήμα του φάσματος η ενέργεια είναι πιο χαμηλή και έτσι η απορρόφηση της ακτινοβολίας οδηγεί στις δονητικές διεγέρσεις του μορίου στη βασική του κατάσταση¹⁹.

Η φασματική περιοχή του υπέρυθρου χωρίζεται σε τρεις υπό-περιοχές

- Την εγγύς υπέρυθη (NIR) με μήκος κύματος: 800-2500 nm
- Την μέση υπέρυθη (MIR) με μήκος κύματος: 2500-25000 nm
- Την άπω υπέρυθη (FIR) με μήκος κύματος: 25000-300000 nm

Οι δονήσεις που μεταβάλλουν το μήκος του δεσμού λέγονται δονήσεις τάσης, ενώ αν μεταβάλλουν την γωνία του δεσμού, λέγονται δονήσεις κάμψης. Για να είναι μία δόνηση ενεργή στο IR, απαραίτητη προϋπόθεση είναι να υπάρχει μεταβολή της διπολικής ροπής του δεσμού. Έτσι κάθε δεσμός δύναται να εμφανίζει μια κορυφή στο φάσμα που παίρνουμε εκτός από ομοπυρηνικά διατομικά μόρια (π.χ. O₂, H₂).

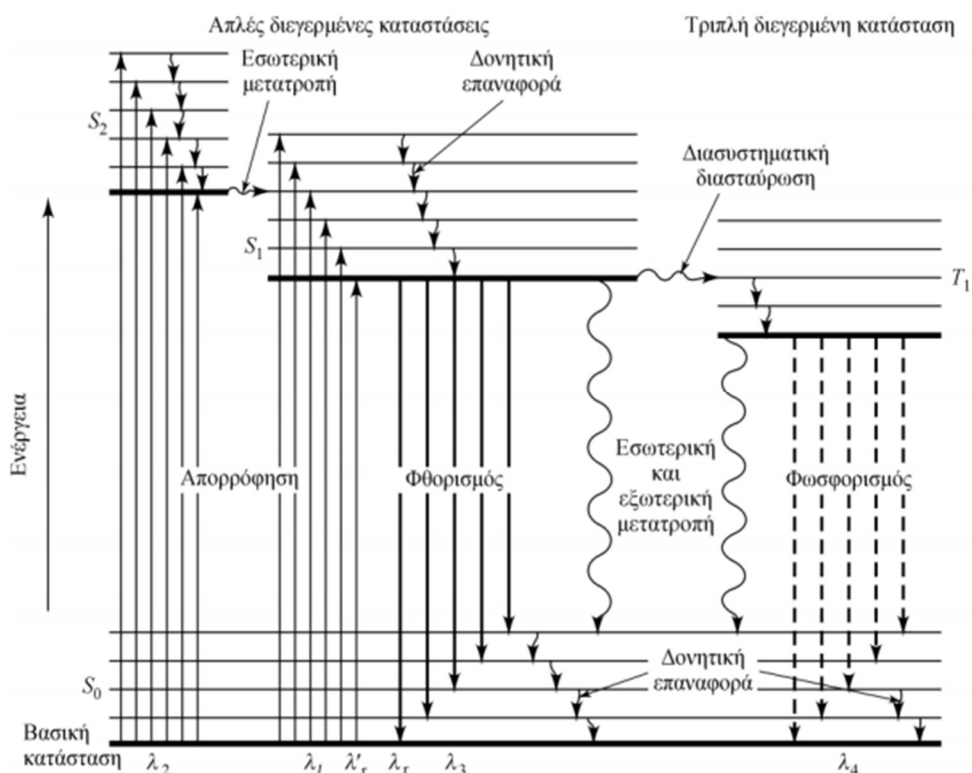


Εικόνα 5. Ηλεκτρονικές καταστάσεις S_0 και S_1 , δονητικές (μπλε χρώμα) και περιστροφικές (κόκκινο χρώμα) στάθμες ενός δεσμού.

Οι κορυφές στα φάσματα του NIR είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των θεμελιωδών δονητικών μεταβάσεων και των υπέρτονων αυτών. Σύμφωνα με την εικόνα 4, οι μεταβάσεις από την θεμελιώδη κατάσταση χαρακτηρίζονται

ανάλογα με το δονητικό επίπεδο στο οποίο μεταβαίνουν. Θεμελιώδης καλείται η μετάβαση από $u = 0 \Rightarrow u = 1$, ως πρώτη υπέρτονος, $u = 0 \Rightarrow u = 2$, δεύτερη υπέρτονος $u = 0 \Rightarrow u = 3$ κλπ. Οι κορυφές που βλέπουμε πιο συχνά στα φάσματα της παρούσας εργασίας αντιστοιχούν σε δεσμούς C-C και C-H. Στο μέσο υπέρυθρο φάσμα (mid IR) παρατηρούνται οι θεμελιώδεις μεταβολές δόνησης των μορίων ενώ στην άπω υπέρυθρη περιοχή (far IR)¹⁹ βρίσκουμε πληροφορίες για τις μοριακές δονήσεις και περιστροφές βαρέων ατόμων και κρυσταλλικών πλεγμάτων.

2.1.3 Φασματοσκοπία Φθορισμού



Εικόνα 6. Διάγραμμα Jablonski

Κατά την φωτοδιέγερση των μορίων με κατάλληλη ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια που απορρόφησαν ενέργεια μεταβαίνουν προσωρινά σε μια υψηλότερη ηλεκτρονιακή στάθμη. Κατά την αποδιέγερσή τους στην βασική κατάσταση η ενέργεια αποβάλλεται με τη μορφή θερμότητας ενώ αρκετά συχνά και με την μορφή εκπεμπόμενης δευτερεύουσας ακτινοβολίας. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται φωταύγεια και χωρίζεται σε δύο κατηγορίες, ανάλογα τον χρόνο ζωής του φαινομένου. Αν η εκπομπή διαρκεί 10^{-9} - 10^{-6} sec έχουμε φθορισμό, ενώ αν διαρκεί 10^{-4} - 10 sec έχουμε φωσφορισμό.^{19,23}

Στο παραπάνω διάγραμμα περιγράφεται ο μηχανισμός της φωταύγειας, δηλαδή του φθορισμού και φωσφορισμού, ο οποίος διέπεται από την διέγερση και αποδιέγερση ενός μορίου. Οι S_0 , S_1 και S_2 , είναι η θεμελιώδης, 1^η και 2^η διεγερμένη ηλεκτρονιακή κατάσταση, αντίστοιχα. Σε κάθε μία από τις παραπάνω καταστάσεις υπάρχουν πολλά δονητικά επίπεδα. Όταν τα μόρια

απορροφούν ενέργεια, μεταβαίνουν από την S_0 σε διάφορα δονητικά επίπεδα των S_1 και S_2 . Στην συνέχεια, γίνεται αποδιέγερση των ηλεκτρονίων των καταστάσεων S_1 και S_2 σε χαμηλότερα δονητικά επίπεδα μέσω δονητικής επαναφοράς, κατά την οποία δεν υπάρχει εκπομπή φωτονίων.

Από την S_2 το μόριο μπορεί να μεταβεί στην δονητική στάθμη της S_1 με ενέργεια ίση με αυτή της S_2 και η διαδικασία αυτή ονομάζεται εσωτερική μετατροπή, ενώ αρκετά σπάνια να μεταβεί σε ισοενεργειακή στάθμη τριπλής κατάστασης με διαδικασία που ονομάζεται διασυστημική διασταύρωση. Τέλος, πραγματοποιείται αποδιέγερση προς την βασική κατάσταση με έναν συνδυασμό μηχανισμών. Ο συνδυασμός που πραγματοποιείται κάθε φορά είναι αυτός που ελαχιστοποιεί τον χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης.

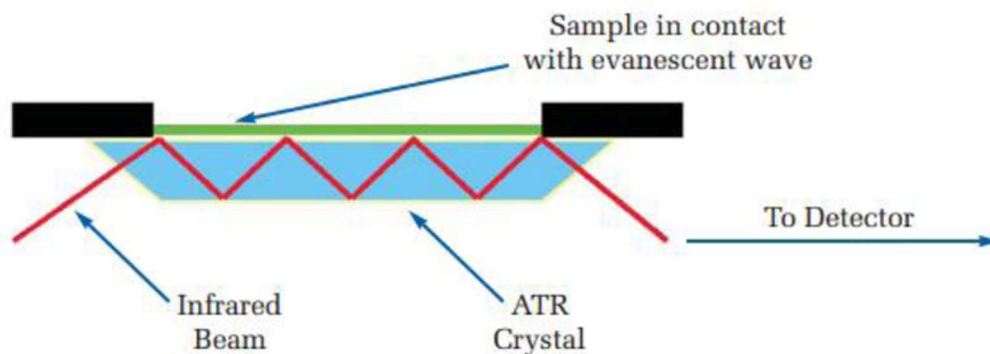
Ο φθορισμός λοιπόν, προκύπτει από την εσωτερική μετατροπή και χαρακτηρίζεται από εκπομπή ακτινοβολίας, και ο φωσφορισμός προκύπτει από την διασυστημική διασταύρωση με εκπομπή ακτινοβολίας.

Το φως που εκπέμπεται είναι μικρότερης ενέργειας από το φως που απορροφήθηκε, με αποτέλεσμα το μήκος κύματος να είναι μεγαλύτερο και το χρώμα διαφορετικό. Ο φθορισμός είναι μια αρκετά ευαίσθητη τεχνική ανίχνευσης και αυτό συμβαίνει γιατί μετά την εκπομπή φωτός κατά την επιστροφή του στην θεμελιώδη κατάσταση το φθορίζον μόριο μπορεί να ξανά απορροφήσει φωτόνιο και να πραγματοποιηθεί φθορισμός πολλές φορές.²³

2.1.4 Φασματοσκοπία ATR-FTIR

Την περιοχή MIR (2500-25000 nm ή 400-4000 cm^{-1}) μελετά και η φασματοσκοπία FT-IR. Η ακτινοβολία διέρχεται από ένα συμβολόμετρο, μέσα στο οποίο υπάρχουν κινούμενα κάτοπτρα που εστιάζουν την δέσμη της ακτινοβολίας. Η χρήση συμβολόμετρου αντί μονοχρωμάτορα επιτρέπει να κατευθύνονται στον ανιχνευτή όλες οι συχνότητες ταυτόχρονα και όχι μία τη φορά. Η δέσμη διαπερνά το δείγμα και έτσι η εξερχόμενη ακτινοβολία περνάει από τον ανιχνευτή δίνοντας το συμβολογράφημα. Το συμβολογράφημα μέσω των μετασχηματισμών Fourier μας δίνει το φάσμα IR¹⁹.

Για τα στερεά δείγματα, αλλά και δείγματα τα οποία δεν είναι διαυγή, χρησιμοποιείται η μέθοδος της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης, ATR. Η ακτινοβολία εισάγεται στο δείγμα το οποίο βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε έναν κρύσταλλο, απορροφάται μερικώς και έπειτα συμβαίνουν συνεχόμενες ολικές ανακλάσεις.



Εικόνα 7. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου ATR²⁴

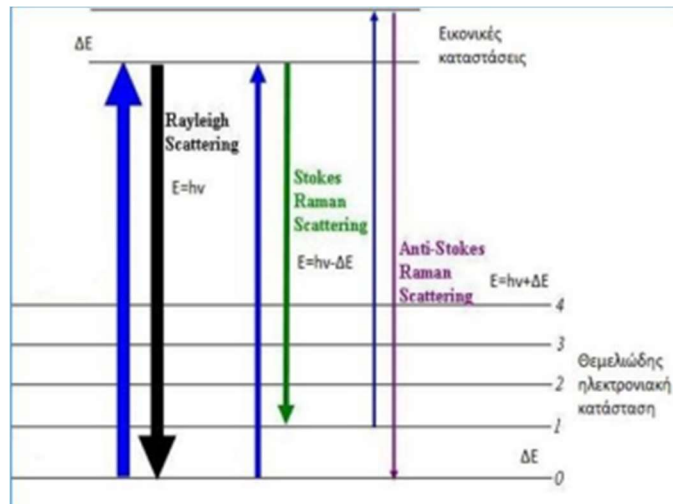
Η φασματοσκοπία FT-IR αποτελεί την πιο γνωστή μέθοδο οπτικής φασματοσκοπίας με εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία δειγμάτων. Αυτό γιατί συνήθως χρειάζεται ελάχιστη ποσότητα δείγματος, χωρίς ιδιαίτερη επεξεργασία ενώ είναι γρήγορη και μη καταστροφική.

2.1.5 Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman είναι μια μοριακή τεχνική και βασίζεται στο φαινόμενο της ανελαστικής σκέδασης του φωτός με την ύλη. Οι κορυφές που λαμβάνουμε σε ένα φάσμα Raman αντιστοιχούν στις δονήσεις των δεσμών των μορίων¹⁹.

Κατά την τεχνική αυτή έχουμε διέγερση του μορίου σε μια εικονική ενεργειακή κατάσταση μέσω της πηγής και στην συνέχεια αποδιέγερση με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίων. Εάν το ηλεκτρόνιο από την διέγερση επιστρέψει στην θεμελιώδη κατάσταση, η συχνότητα της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας δεν μεταβάλλεται και λαμβάνει χώρα η ανελαστική σκέδαση Rayleigh. Όταν κατά την αποδιέγερση έχουμε εκπομπή ακτινοβολίας διαφορετικής ενέργειας από την προσπίπτουσα, το φαινόμενο αυτό είναι η σκέδαση Raman. Η αλλαγή στην ενέργεια δίνει πληροφορίες για τις δονητικές καταστάσεις του μορίου. Επειδή αυτό το φαινόμενο είναι ασθενές απαιτούνται ισχυρές μονοχρωματικές πηγές ακτινοβολίας, όπως είναι τα laser.

Κατά την ανελαστική σκέδαση μπορούν να πραγματοποιηθούν δυο διαδικασίες και να μας δώσουν δύο διαφορετικά είδη φασματικών γραμμών. Οι φασματικές γραμμές που έχουν συχνότητα μικρότερη της προσπίπτουσας ακτινοβολίας laser καλούνται γραμμές Stokes και είναι αποτέλεσμα της σύγκρουσης των φωτονίων με μόρια που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση, ενώ οι φασματικές γραμμές με μεγαλύτερη συχνότητα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας λέγονται γραμμές Anti-Stokes και οφείλονται στην σύγκρουση φωτονίων με μόρια που βρίσκονται σε διεγερμένες δονητικές καταστάσεις. Στην δεύτερη περίπτωση, η ενέργεια που περισσεύει μεταφέρεται στα φωτόνια καθώς τα μόρια έρχονται στην αρχική θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων στο φαινόμενο Raman¹⁹

Σε αντίθεση με την φασματοσκοπία IR, για να είναι μια μετάβαση ενεργή κατά Raman πρέπει να έχουμε αλλαγή στην πολωσιμότητα κατά την ταλάντωση του μορίου και όχι στην διπολική ροπή. Η πολωσιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρονικό νέφος ενός μορίου μπορεί να μετατοπιστεί. Εφόσον δεν βασίζεται στην μεταβολή της διπολικής ροπής, η τεχνική αυτή μπορεί να ανιχνεύσει και τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια σε αντίθεση με την φασματοσκοπία IR. Το αρνητικό αυτής της τεχνικής είναι ότι είναι ασθενές φαινόμενο το οποίο μπορεί να υπερκαλυφθεί από άλλα φαινόμενα, όπως ο φθορισμός.

3 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

3.1 Θεωρητικό Υπόβαθρο

Η στατιστική ανάλυση αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο, για την διαχείριση μεγάλων όγκων δεδομένων, όπως αυτά από την οπτική φασματοσκοπία. Είναι ένα πεδίο, το οποίο αξιοποιεί στοιχεία μαθηματικών και πληροφορικής, για την εξαγωγή συμπερασμάτων από πολλά δεδομένα.

Οι μεθοδολογίες της στατιστικής ανάλυσης διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τις επιβλεπόμενες μεθόδους και τις μη επιβλεπόμενες. Στην πρώτη κατηγορία, εισάγουμε στην ανάλυση όλες τις πληροφορίες για τα δεδομένα. Η δεύτερη κατηγορία, έχει διερευνητικό χαρακτήρα αφού, δεν εισάγουμε πληροφορίες για τα δεδομένα, ενώ το λογισμικό εντοπίζει επαναλαμβανόμενα μοτίβα και συσχετίσεις δεδομένων²⁵.

Οι εφαρμογές της στατιστικής ανάλυσης, περιλαμβάνουν κατά κύριο λόγο την επεξεργασία φασματικών δεδομένων, τα οποία παρουσιάζονται ως διδιάστατοι πίνακες. Είναι της μορφής $X(i,j)$ με i να είναι ο αριθμός των δειγμάτων και j τα φασματικά δεδομένα που τους αντιστοιχούν. Διανύσματα της μορφής $Y(i)$ χρησιμοποιούνται για να αναπαραστήσουν ιδιότητες ή φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Σε κάποιες περιπτώσεις, όπως στους χάρτες φθορισμού, τα δεδομένα είναι τριών διαστάσεων, ενώ για την απεικόνιση τους απαιτείται μια κυβική δομή $X(i, j, k)$, όπου k : ο αριθμός των μεταβλητών στην 3^η διάσταση. Το αποτέλεσμα από τα παραπάνω είναι, η βέλτιστη κατηγοριοποίηση και ταξινόμηση των δεδομένων με σκοπό να ερμηνεύονται ευκολότερα, καθώς και η ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης και συσχέτισης ανάμεσα στα δεδομένα.

Σε αυτή την εργασία για την ανάλυση των φασμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Παλινδρόμηση Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (Partial Least Squares Regression).

Ενδεικτικά, άλλες γνωστές μέθοδοι που υπάρχουν είναι η ανάλυση των κυρίων συνιστωσών (PCA) που είναι μη επιβλεπόμενη μέθοδος, η ανάλυση διακριτότητας μερικών ελαχίστων τετραγώνων (PLS-DA) που αποτελεί επιβλεπόμενη μέθοδο και η ορθογωνική διακριτότητα ανάλυσης μερικών ελαχίστων τετραγώνων (OPLS-DA), επίσης επιβλεπόμενη μέθοδος και προέκταση της PLS-DA.²⁶

3.1.1 Παλινδρόμηση Μερικών Ελαχίστων Τετραγώνων (PLS Regression)

Το PLS Regression χρησιμοποιεί δεδομένα με σκοπό τη δημιουργία μοντέλων πρόβλεψης και ανήκει στις επιβλεπόμενες μεθόδους. Η τεχνική αυτή στοχεύει στην μείωση των αρχικών μεταβλητών και στον εντοπισμό γραμμικών συνδυασμών τους, που ονομάζονται λανθάνουσες μεταβλητές. (Latent Variables). Αυτές οι μεταβλητές προέρχονται από τον γραμμικό συνδυασμό των αρχικών η εφαρμογή του μοντέλου αυτού έχει ως αποτέλεσμα την απόδοση των διαγραμμάτων Regression Plots και Loading

Plots. Τα Regression Plots τα οποία στην πραγματικότητα είναι διαγράμματα πρόβλεψης απεικονίζουν πόσο καλά τα δεδομένα που αναλύονται (σε αυτή τη περίπτωση τα φάσματα) συσχετίζονται μια γνωστή ποσότητα (τις συγκεντρώσεις νοθείας). Τα Loading Plots απεικονίζουν τη συνεισφορά των αρχικών μεταβλητών (φασματικών περιοχών των φασμάτων) στις λανθάνουσες μεταβλητές και κατ'επέκταση στην ανάλυση.

Δείκτη επιτυχίας του μοντέλου, αποτελεί το ποσοστό σφάλματος της πρόβλεψης μετά την εσωτερική αξιολόγηση (Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV) καθώς και ο συντελεστής συσχέτισης R^2 . Το RMSECV έχει μονάδες ίδιες με τις μονάδες της ζητούμενης ποσότητας και όσο μικρότερη είναι η τιμή του τόσο καλύτερη είναι η ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου. Το R^2 παίρνει τιμές 0-1, ενώ όσο πιο κοντά στην μονάδα βρίσκεται τόσο πιο σωστό και γραμμικό είναι το μοντέλο πρόβλεψης²⁷.

3.1.2 Προ-επεξεργασία Δεδομένων

Η προ-επεξεργασία δεδομένων αφορά την εξάλειψη φαινομένων τα οποία δεν είναι σχετικά, ή δεν αφορούν το εκάστοτε φαινόμενο που μελετάται.²⁸ Σκοπός είναι να αναδειχθούν τα δεδομένα εκείνα που έχουν κάποια ιδιαίτερη σημασία για το φαινόμενο που είναι προς μελέτη. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την προ-επεξεργασία αυτή χωρίζονται σε ομάδες και είναι οι εξής: Transformations, Filtering, Normalization, Scaling, Centering. Η επιλογή της κάθε επεξεργασίας γίνεται ανάλογα τη φύση των δεδομένων, την εκάστοτε ανάλυση και τον στόχο που έχει, ενώ ο τρόπος που επιλέγονται συνήθως δεν υπακούει σε κάποιον συγκεκριμένο κανόνα. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι εξής τεχνικές:

- *Μέθοδος Mean Centering*

Με αυτή τη μέθοδο καθορίζεται ένα κοινό σημείο αναφοράς για όλες τις μεταβλητές των δειγμάτων. Η διαδικασία αυτή είναι απαραίτητη για κάθε χημειομετρική μέθοδο.²⁹

- *Μέθοδος Standard Normal Variate (SNV)*

Αυτή η διαδικασία είναι ιδανική για περιπτώσεις που πρέπει να αναδειχθεί κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των δειγμάτων, η οποία οφείλεται στην διαφορετική απόκριση μεταξύ των μεταβλητών.³⁰

- *Μέθοδος Ομαλοποίησης (Smoothing)*

Αυτή η διαδικασία εξαλείφει πιθανά σφάλματα (θορύβους) στα δείγματα. Είναι απαραίτητα πριν την παραγωγή των δεδομένων.³¹

- *Μέθοδος Παραγώγισης (1st Derivative)*

Η διαδικασία αυτή αναδεικνύει κάποιες μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ των δειγμάτων, ενώ παράλληλα εξαλείφει και πιθανό θόρυβο υποβάθρου (baseline correction).²⁹

4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ: ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

4.1 Παρασκευή Δειγμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 1, οι νοθείες πραγματοποιήθηκαν σε σούπερ αμόλυβδη βενζίνη. Στον παρακάτω πίνακα, φαίνονται αναλυτικά τα ποσοστά νοθείας που φτιάξαμε, με τις ονομασίες που τους δώσαμε:

Πίνακας 1. Ποσοστά Νοθειών

Νοθεία σε Σούπερ Αμόλυβδη Βενζίνη			
White Spirit	Αιθανόλη	Τολουόλιο	DMF
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη 100% (SG)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη 100% (SG)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη 100% (SG)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη 100% (SG)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 2.5% (GW2.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 2.5% (GE2.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 2.5% (GT2.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 2.5% (GD2.5)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 5% (GW5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 5% (GE5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 5% (GT5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 5% (GD5)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 7.5% (GW7.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 7.5% (GE7.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 7.5% (GT7.5)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 7.5% (GD7.5)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 10% (GW10)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 10% (GE10)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 10% (GT10)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 10% (GD10)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 15% (GW15)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 15% (GE15)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 15% (GT15)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 15% (GD15)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 20% (GW20)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 20% (GE20)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 20% (GT20)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 20% (GD20)
Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 40% (GW40)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 40% (GE40)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 40% (GT40)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 40% (GD40)

Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 60% (GW60)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 60% (GE60)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 60% (GT60)	Βενζίνη σούπερ αμόλυβδη με διαλύτη 60% (GD60)
Διαλύτης 100%	Διαλύτης 100%	Διαλύτης 100%	Διαλύτης 100%

Παρασκευάσαμε τέσσερις σειρές νοθείας σε βενζίνη υψηλών οκτανίων με τους τέσσερις διαλύτες διαφορετικής πολικότητας που φαίνονται στον Πίνακα 1. Τα καύσιμα προέρχονται από την εταιρεία LPC S.A. στα πλαίσια ερευνητικής συνεργασίας, ενώ οι διαλύτες ήταν εμπορικά διαθέσιμοι. Μέχρι την ημέρα της κάθε μέτρησης τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο στους 5°C.

- Μετρήσεις UV-Vis: οι μετρήσεις για του UV-Vis πραγματοποιήθηκαν σε μήκος κύματος 200-450 nm με βήμα 2nm και αφού είχε προηγηθεί αφαίρεση υποβάθρου στο ίδιο μήκος κύματος. Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα χαλαζία με μήκος διαδρομής 1 mm
- Μετρήσεις NIR: η απορρόφηση μετρήθηκε από τα 800-2200 nm με βήμα 2nm και σε κυψελίδα χαλαζία.
- Μετρήσεις FTIR-ATR: οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε μήκος κύματος 425cm^{-1} έως 4000cm^{-1} με βήμα 4cm^{-1} . Τα δείγματα τοποθετήθηκαν απευθείας πάνω στον αισθητήρα ATR, ο οποίος στο δικό μας μηχάνημα είναι διαμάντι.
- Μετρήσεις Raman: τα δείγματα μετρήθηκαν σε εύρος $75-1750\text{cm}^{-1}$ με την ισχύ του laser στα 200 mW και συνολικό χρόνο σάρωσης 60 sec. Χρησιμοποιήθηκε κυψελίδα χαλαζία 10 mm για όλες τις νοθείες εκτός από αυτή του White Spirit η οποία μετρήθηκε σε ειδικά κατασκευασμένη μεταλλική βάση.
- Μετρήσεις Fluorescence: το εύρος μήκος κύματος διέγερσης ήταν 220-550 nm με βήμα 5 nm και το μήκος κύματος εκπομπής ήταν 290-650 nm με βήμα 2 nm. Η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας διέγερσης στην κυβέτα ήταν σε ορθή γωνία (90°). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κυψελίδα χαλαζία 10 mm. Για κάθε δείγμα καταγράφηκαν τρισδιάστατοι πίνακες διέγερσης/εκπομπής (EEM).

Τα δεδομένα που ελήφθησαν από την κάθε φασματοσκοπική μέτρηση επεξεργάστηκαν μέσω του Excel και στη συνέχεια παρουσιάζονται μέσω του προγράμματος OriginPro 2016. Η στατιστική ανάλυση έγινε μέσω του MATLAB.

4.2 Οργανολογία Φασματοσκοπίας Απορρόφησης

Για τη φασματοσκοπία απορρόφησης UV-Vis και NIR, στη μελέτη των καυσίμων χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Shimadzu UV-3600i Plus UV-Vis-NIR Spectrophotometer. Το όργανο παρέχει ακριβείς μετρήσεις διαπερατότητας ή ανάκλασης στο υπεριώδες έως και το εγγύς υπέρυθρο. Τα

φάσματα μπορούν να ληφθούν χωρίς διακοπή για όλη την περιοχή του φάσματος.



Εικόνα 9. Φασματοφωτόμετρο UV-3600i Plus³²

Το συγκεκριμένο όργανο, είναι ένα φασματοφωτόμετρο διπλής δέσμης με μια λυχνία δευτερίου και μια λυχνία αλογόνου ως πηγές ακτινοβολίας. Περιέχει διπλό μονοχρωμάτορα και κατάλληλα κάτοπτρα για να κατευθύνουν την ακτινοβολία προς το δείγμα και έπειτα στους ανιχνευτές. Διαθέτει επίσης σφαίρα ολοκλήρωσης που συλλέγει όλο το φως από την πηγή και στην συνέχεια την κατευθύνει προς το δείγμα. Το εύρος σάρωσης του οργάνου είναι 185-3300 nm. Τέλος, ως ανιχνευτές διαθέτει έναν φωτοπολλαπλασιαστή (PMT tube) για την περιοχή του υπεριώδους και ορατού, μια φωτοδίοδο InGaAs και έναν ψυχόμενο ανιχνευτή ημιαγωγών PbS για την περιοχή μετά τα 750 nm. Χρησιμοποιώντας τα κατάλληλα εξαρτήματα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις στερεών αλλά και υγρών δειγμάτων. Το όργανο λειτουργεί με το λογισμικό Lab Solutions UV-Vis Software.³²

4.3 Οργανολογία Φασματοσκοπίας FT-IR.

Για την λήψη των φασμάτων FT-IR χρησιμοποιήθηκε το φασματοφωτόμετρο Shimadzu IRAffinity-1S, εξοπλισμένο με την διάταξη της αποσβένουσας ολικής ανάκλασης (Attenuated Total Reflectance, ATR). Το όργανο διαθέτει ιντερφερόμετρο Michelson με γωνία επαφής 30°. Το εύρος σάρωσης είναι 350-7800 cm⁻¹. Ως πηγή ακτινοβολίας φέρει μια κεραμική λυχνία. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μετρήσεις δειγμάτων σε στερεή ή υγρή μορφή χωρίς να χρειάζονται περεταίρω επεξεργασία. Το όργανο λειτουργεί με το λογισμικό Lab Solutions IR Software.³³



Εικόνα 10. Φασματοφωτόμετρο IR Affinity-1S

4.4 Οργανολογία Φασματοσκοπίας Φθορισμού

Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας φθορισμού πραγματοποιήθηκαν με το όργανο Shimadzu RF-6000. Το όργανο διαθέτει ως πηγή μια λάμπα Xenon 150 Watt με διάρκεια ζωής 2000 ωρών καθώς και μια σφαίρα ολοκλήρωσης με εσωτερική διάμετρο 100mm. Το εύρος σάρωσης του οργάνου είναι 200-900 nm. Το μηχάνημα διαθέτει δύο διαφορετικούς μονοχρωμάτορες, για το μήκος κύματος διέγερσης και το μήκος κύματος εκπομπής. Εκτός από τα δισδιάστατα φάσματα εκπομπής και διέγερσης, δύναται να παράγει και ένα τρισδιάστατο φάσμα που λέγεται χάρτης φθορισμού. Το 3D φάσμα φθορισμού, που μελετά το δείγμα κατά την ταυτόχρονη μεταβολή του μήκους κύματος διέγερσης ομού μετά του μήκους κύματος εκπομπής.³⁴



Εικόνα 11. Φασματοφωτόμετρο Φθορισμού RF-6000

4.5 Οργανολογία φασματοσκοπίας Raman

Για τις μετρήσεις φασμάτων Raman, χρησιμοποιήθηκε ένα Sol 1.7 TE Cooled InGaAs Array φασματόμετρο τη εταιρίας B&W Tek. Διαθέτει σύστημα ψύξης και οπτικής ίνας και έχει διακριτική ικανότητα 0.35 nm. Ως πηγή φωτός, χρησιμοποιήθηκε ένα Nd-YAG Laser με εκπομπή στα 1064 nm και μέγιστη ένταση 495 mW. Το laser συνδέεται με την οπτική ίνα, που κατευθύνει τη δέσμη και βοηθά στη διέγερση του δείγματος και τη συλλογή του σήματος. Η ίνα καταλήγει σε οπτική κεφαλή εφοδιασμένη με φίλτρο που κόβει τα φωτόνια που έχουν σκεδαστεί κατά Rayleigh. Το συγκεκριμένο laser προκαλεί χαμηλό φθορισμό αλλά και χαμηλό ποσοστό σκέδασης Raman.

Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται το φασματοφωτόμετρο Raman και η πηγή laser.

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην εικόνα 14 και για τις μετρήσεις των δειγμάτων έχει κατασκευαστεί ειδική μεταλλική βάση καθώς και πλαστικό κάλυμμα πάχους 0,5 cm ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη απόσταση μεταξύ του δείγματος και της πηγής laser. Ωστόσο, ανάλογα με το πρωτόκολλο της εκάστοτε μελέτης, χρησιμοποιήθηκε και κυψελίδα χαλαζία αντί της μεταλλικής βάσης. Το λογισμικό για το χειρισμό του οργάνου έγινε με το πρόγραμμα BWSpec 4.



Εικόνα 12. Φασματοφωτόμετρο Raman



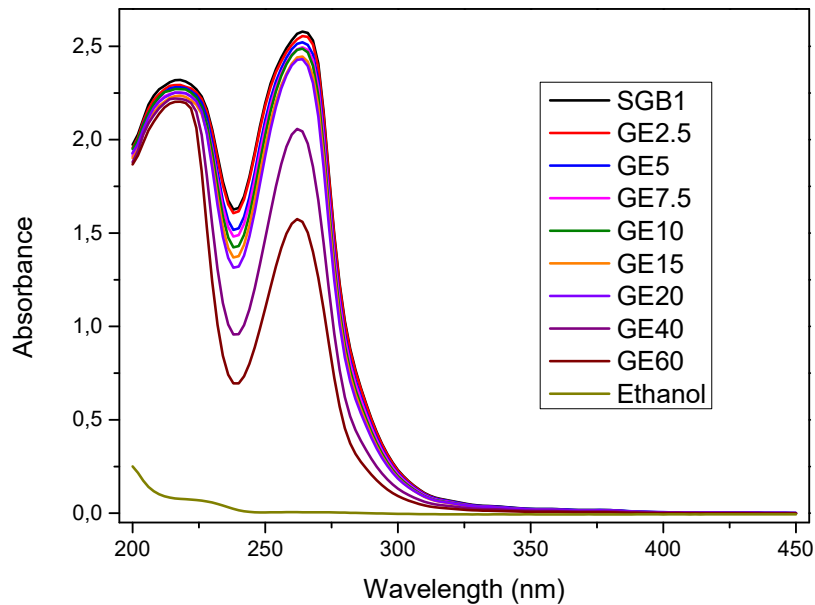
Εικόνα 13. Πηγή laser



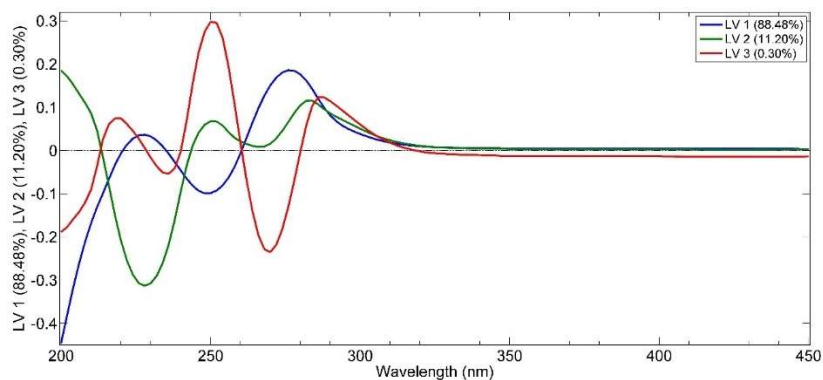
Εικόνα 14. Διάταξη για την τοποθέτηση των δειγμάτων

5 ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ ΑΙΘΑΝΟΛΗ

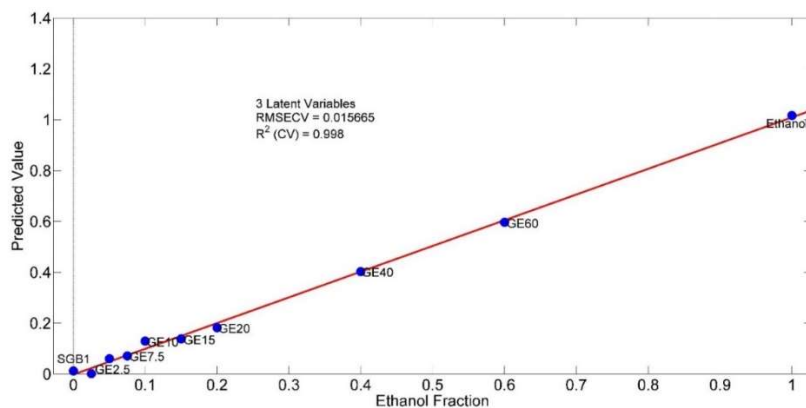
5.1 Φασματοσκοπία UV



Εικόνα 15. UV φάσματα της σειράς GE



Εικόνα 16. Loading plot UV της σειράς GE



Εικόνα 17. Regression plot UV της σειράς GE

Φασματική εικόνα

Τα καύσιμα για όλες τις σειρές νοθείας εκτός από αυτή με το White Spirit, στις μετρήσεις στο UV αραιώθηκαν με εξάνιο.

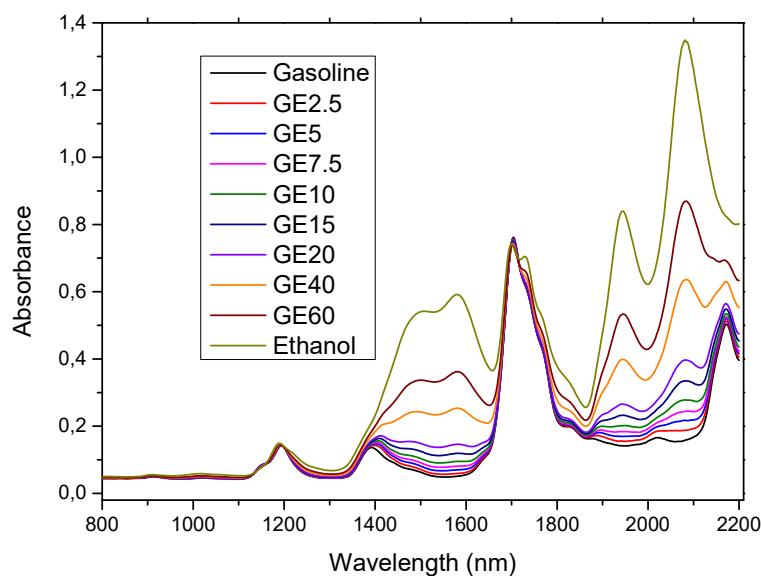
Στην εικόνα 15 παρουσιάζεται το φάσμα UV του μίγματος βενζίνης-αιθανόλης. Παρατηρούμε σε μικρά ποσοστά νοθείας η φασματική εικόνα δεν αλλάζει ιδιαίτερα σε σχέση με την 100% βενζίνη. Υπάρχουν δύο κορυφές, η μία στα 225 nm και η άλλη στα 275 nm οι οποίες αποδίδονται στα αρωματικά συστατικά και τα αλκένια.³⁵ Τις μεγάλες διαφοροποιήσεις τις βλέπουμε στα ποσοστά νόθευσης 40% και 60% και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο καθαρός διαλύτης δεν εμφανίζει καμία κορυφή και έτσι αυτά τα δείγματα εμφανίζουν κορυφές χαμηλότερης απορρόφησης.

Στατιστική ανάλυση

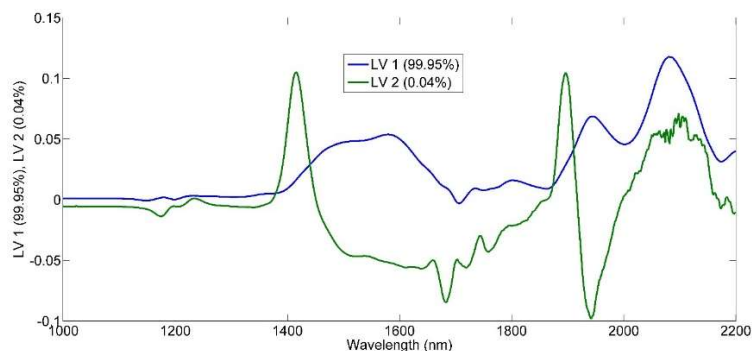
Παρατηρώντας για αρχή το Loading Plot βλέπουμε πως οι περιοχές που συνεισφέραν περισσότερο για την ανάλυση είναι στο ίδιο μήκος κύματος που εμφανίζονται και στα φάσματα του UV οι δύο έντονες κορυφές. Η περιοχή δηλαδή μέχρι και τα 300 nm εμπεριέχει όλη την πληροφορία η οποία θα διακρίνει τα δείγματα.

Παράλληλα από το Regression Plot βλέπουμε πως τα αποτελέσματα είναι ικανοποιητικά, έχοντας επιτύχει R^2 99.8% και σφάλμα 1.5%.

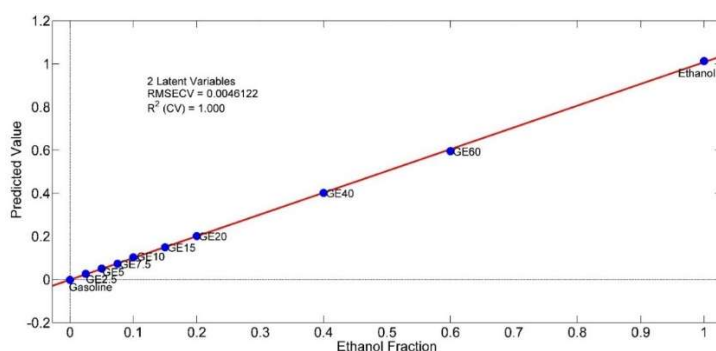
5.2 Φασματοσκοπία NIR



Εικόνα 18. NIR φάσματα της σειράς GE



Εικόνα 19. Loading plot NIR της σειράς GE



Εικόνα 20. Regression plot NIR της σειράς GE

Φασματική εικόνα

Στην εικόνα 18 βλέπουμε τα φάσματα NIR του μίγματος βενζίνη-αιθανόλη. Και σε αυτή την περίπτωση μέχρι το ποσοστό νοθείας 40% όλα τα δείγματα παρουσιάζουν τις ίδιες κορυφές παρόμοιας έντασης με την καθαρή βενζίνη. Οι κορυφές που βλέπουμε στο φάσμα NIR είναι οι εξής:³⁶

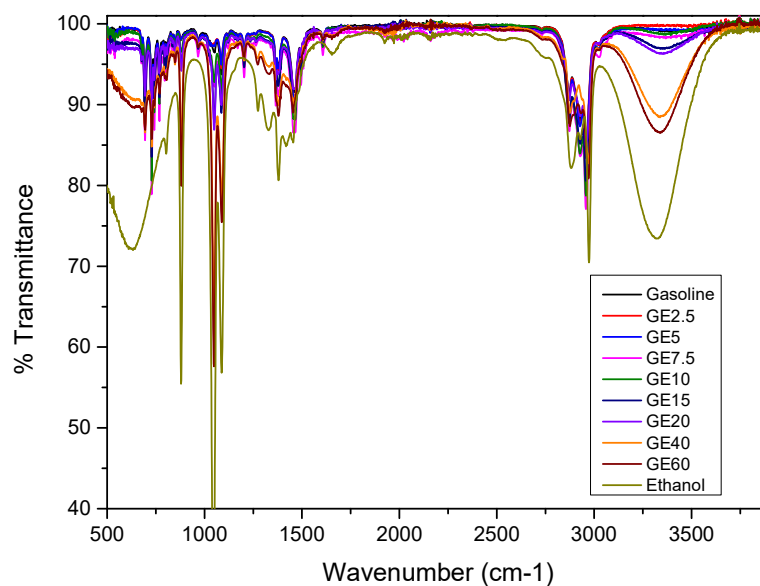
- 850-950 nm: η 3^η υπέρτονος του δεσμού C-H, στις ομάδες CH, CH₂ και CH₃
- 1150-1250 nm: 2^η υπέρτονος της ομάδας C-H
- 1350-1450 nm: 1^η υπέρτονος του C-H
- 1650-1850 nm: 1^η υπέρτονος συμμετρικής έκταση δεσμού C-H στις ομάδες CH, CH₂ και CH₃
- 2150 nm: δόνηση συνδυασμού C-H/C-H

Για τα δείγματα με ποσοστό 40% και πάνω οι κορυφές που σχετίζονται με την αιθανόλη είναι πιο αισθητές και βρίσκονται στα 1450-1650 nm, 1950nm και 2100 nm οι οποίες σχετίζονται με τη δόνηση του δεσμού R-OH στην αιθανόλη.³⁷

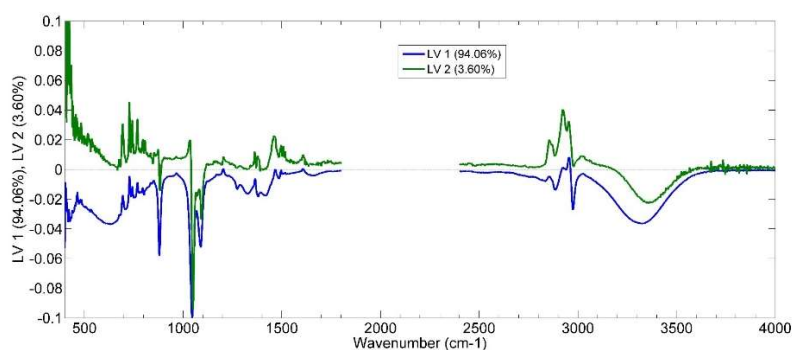
Στατιστική ανάλυση

Το loading plot μας δείχνει πως οι ουσίες που απορροφούν στα 1400 nm και στα 1900 nm έχουν την εντονότερη συνεισφορά στο μοντέλο πρόβλεψης. Παράλληλα στο Regression plot εμφανίζονται εξαιρετικά αποτελέσματα με R² 100% και πολύ χαμηλό ποσοστό σφάλματος στο 0.5%.

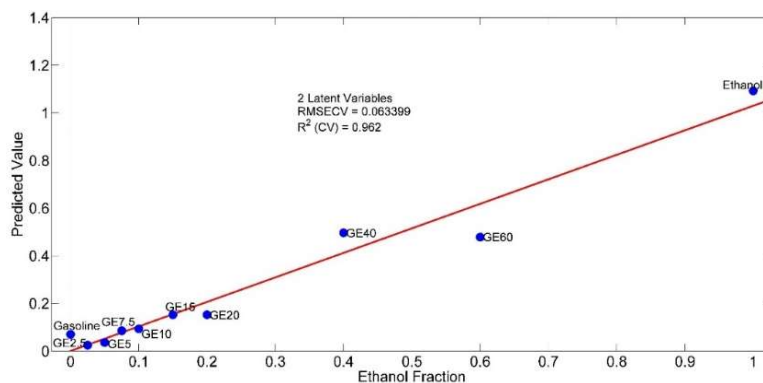
5.3 Φασματοσκοπία FTIR-ATR



Εικόνα 21. FTIR φάσματα της σειράς GE



Εικόνα 22. Loading plot FTIR της σειράς GE



Εικόνα 23. Regression plot FTIR της σειράς GE

Φασματική εικόνα

Στην εικόνα 21 βλέπουμε τα φάσματα FTIR. Όλα τα δείγματα μέχρι το ποσοστό νοθείας 40% και την καθαρή αιθανόλη, παρουσιάζουν παρόμοια φασματική εικόνα μέχρι τα 1800 cm⁻¹. Στην περιοχή κάτω από τα 1800 cm⁻¹ παρατηρούνται οι εξής κορυφές:

- 1600 και 1450 cm^{-1} : έκταση αρωματικού δεσμού C=C
- 1370 cm^{-1} : γωνιακή παραμόρφωση των CH_2 και CH_3
- 1200 και 1100 cm^{-1} κάμψη δεσμού C-H³⁸
- 850-700 cm^{-1} : γωνιακή παραμόρφωση εκτός επιπέδου του κυκλικού δεσμού C-H³⁹

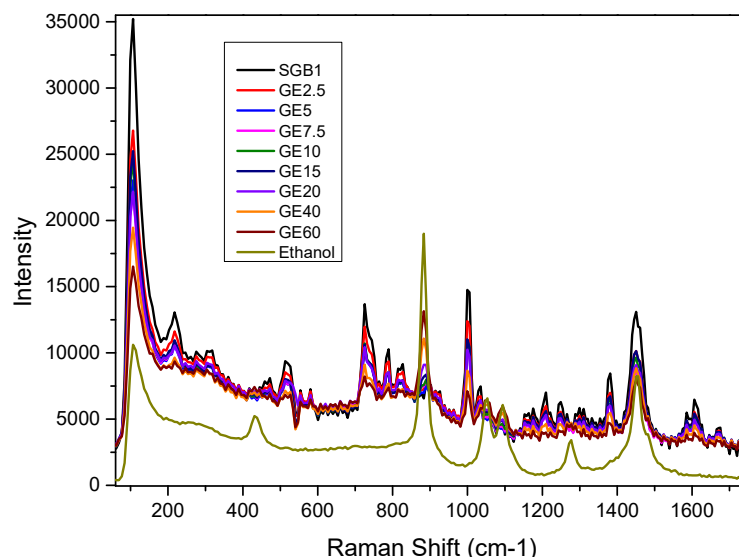
Στη νοθεία από 40% και πάνω και στην αιθανόλη παρατηρούμε έντονη κορυφή στα 3400 cm^{-1} η οποία αντιστοιχεί στην έκταση του δεσμού C-H.⁴⁰

Τέλος, η περιοχή 1900-2400 cm^{-1} αντιστοιχεί στον ατμοσφαιρικό CO_2 , το οποίο και παραλείφθηκε κατά την στατιστική ανάλυση⁴¹, διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε σε όλες τις σειρές μετρήσεων με την εν λόγω τεχνική.

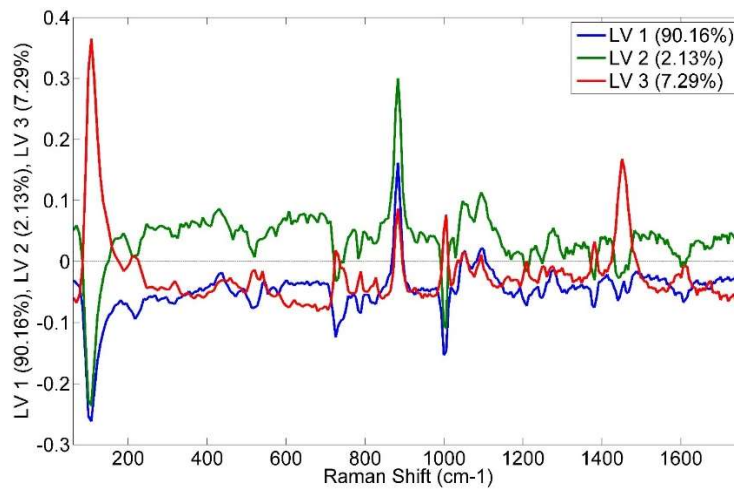
Στατιστική ανάλυση

Στο loading plot του FTIR οι κορυφές που έχουν καθορίσει την ανάλυση και το μοντέλο πρόβλεψης είναι αυτές στα 1000 cm^{-1} και στα 3000 cm^{-1} , ενώ το regression plot παρουσιάζει R^2 96.2% κι σφάλμα στο 6%, το οποίο είναι αρκετά μεγαλύτερο του 1%, και πιθανώς σχετίζεται με την υψηλή πιητικότητα των συστατικών. Επομένως, φαίνεται να υστερεί σε σχέση με τις άλλες τεχνικές στην ανάλυση της συγκεκριμένης σειράς νοθειών.

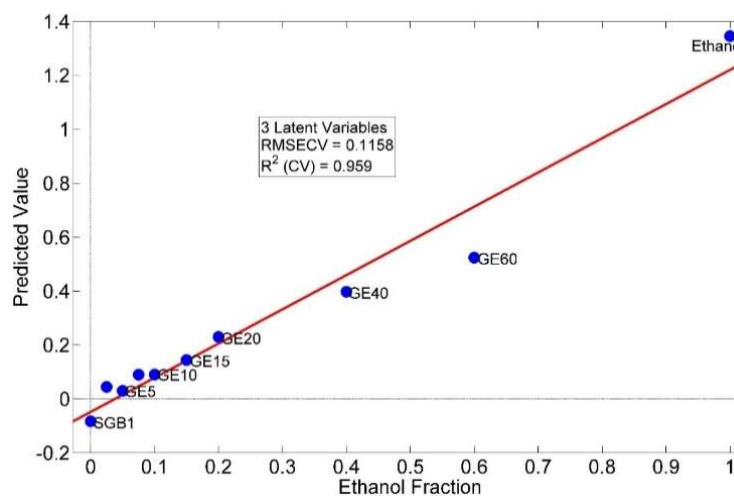
5.4 Φασματοσκοπία Raman



Εικόνα 24. Raman φάσματα της σειράς GE



Εικόνα 25. Loading plot Raman της σειράς GE



Εικόνα 26. Regression plot Raman της σειράς GE

Φασματική εικόνα

Στην εικόνα 24 βλέπουμε τα φάσματα Raman. Σε αυτήν την περιοχή κυρίως εμφανίζονται κορυφές που αποδίδονται σε σκελετικές δονήσεις των δεσμών C-C και των παραμορφώσεων C-H. Πιο συγκεκριμένα:

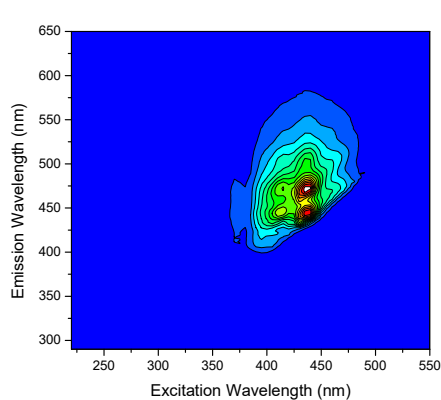
- 500, 800, 1000, 1200, 1380 και 1600 cm⁻¹ : παρουσία αρωματικών ενώσεων όπως το τολουόλιο και το ξυλένιο
- 1430 και 1475 cm⁻¹ : κάμψεις τύπου scissoring του μεθυλενίου και κάμψεις μεθυλίου.⁴²

Σε αυτή τη περίπτωση όλα τα δείγματα εκτός από την καθαρή αιθανόλη δεν διαχωρίζονται μεταξύ τους, είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Ο καθαρός νοθευτής στερείται πολλών εκ των κορυφών που εμφανίζουν οι μίξεις των καυσίμων και για αυτό ξεχωρίζει, ενώ επίσης δεν εμφανίζει το offset που εμφανίζουν τα υπόλοιπα δείγματα λόγω φθορισμού.

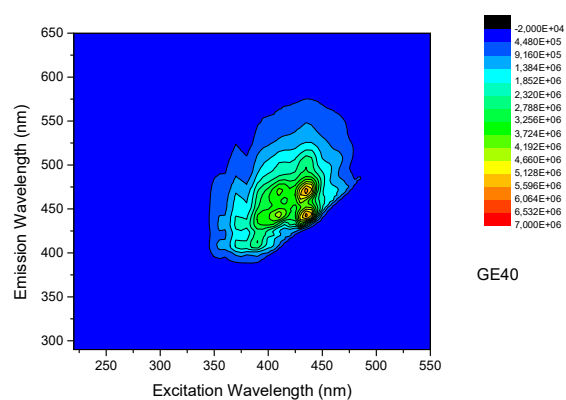
Στατιστική ανάλυση

Στη φασματοσκοπία Raman οι κορυφές που φέρονται να συνεισφέρουν περισσότερο ήταν αυτές στα 100 cm^{-1} που οφείλεται στο λέιζερ, στα 900 και στα 1500 cm^{-1} , δηλαδή στις δονήσεις που σχετίζονται με τα αρωματικά συστατικά της βενζίνης. Ωστόσο και αυτή η μέθοδος δεν θεωρείται αρκετά ακριβής, αφού το R^2 ναι μεν είναι στα 95.9% αλλά το σφάλμα είναι σχετικά μεγάλο, κοντά στο 11.6% .

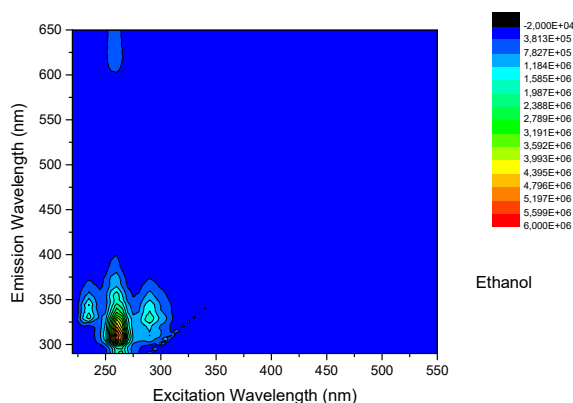
5.5 Φθορισμός



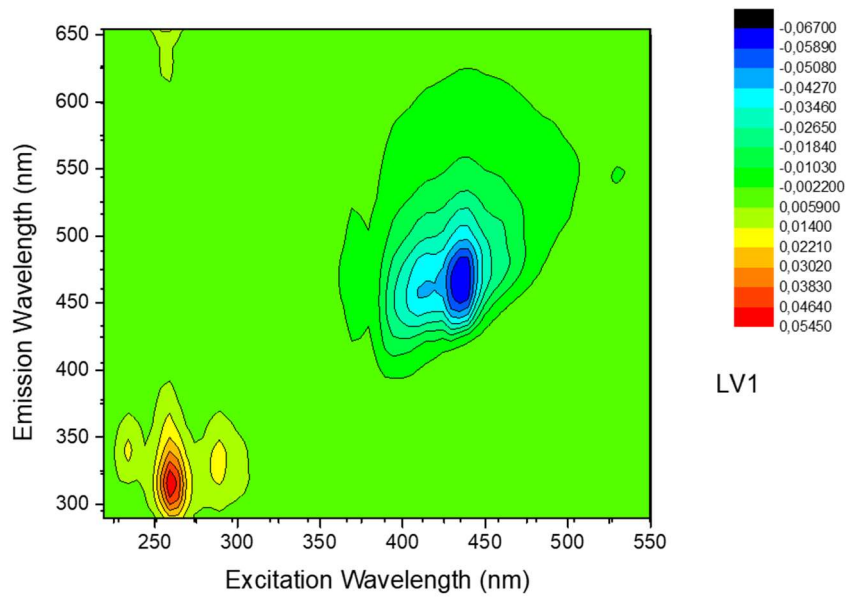
Εικόνα 28. Fluorescence Gasoline



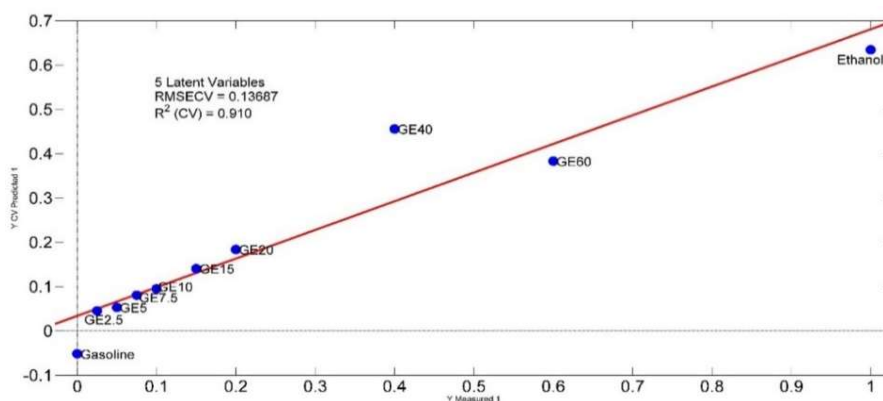
Εικόνα 27. Fluorescence GE40%



Εικόνα 29. Fluorescence Ethanol



Εικόνα 30. Loading Plot Fluorescence της σειράς GE



Εικόνα 31. Regression Plot Fluorescence της σειράς GE

Φασματική εικόνα

Στις εικόνες 27, 28 και 29 παρουσιάζονται οι χάρτες φθορισμού διέγερσης-εκπομπής της καθαρής βενζίνης, της νοθευμένης με 40% βενζίνης και της αιθανόλης.

Όσον αφορά τη βενζίνη οι κύριες κορυφές που φαίνονται είναι στα 430/440 nm και στα 430/460 nm καθώς και μια ακόμα χαμηλότερης έντασης στα 410/440 nm. Αυτές οι κορυφές αντιστοιχούν στα αρωματικά που περιέχει η βενζίνη.⁴³

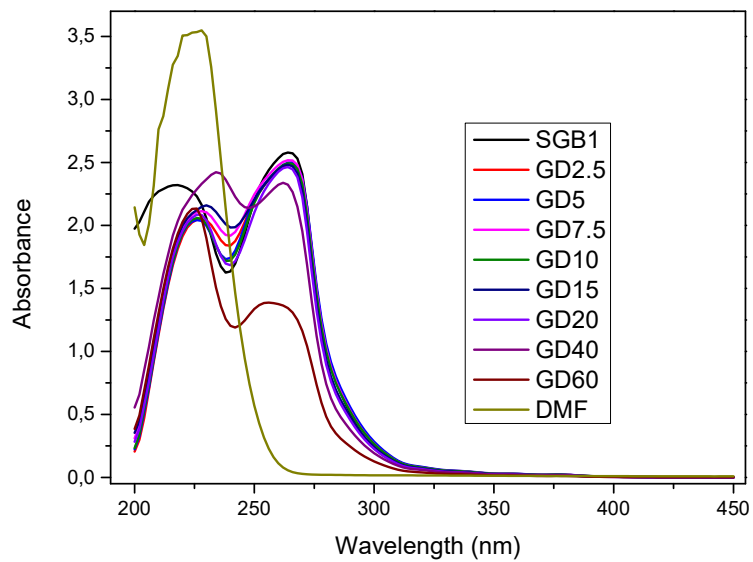
Η αιθανόλη φθορίζει σε εντελώς διαφορετικά μήκη κύματος από την βενζίνη αφού στερείται των αρωματικών δομών .

Στατιστική ανάλυση

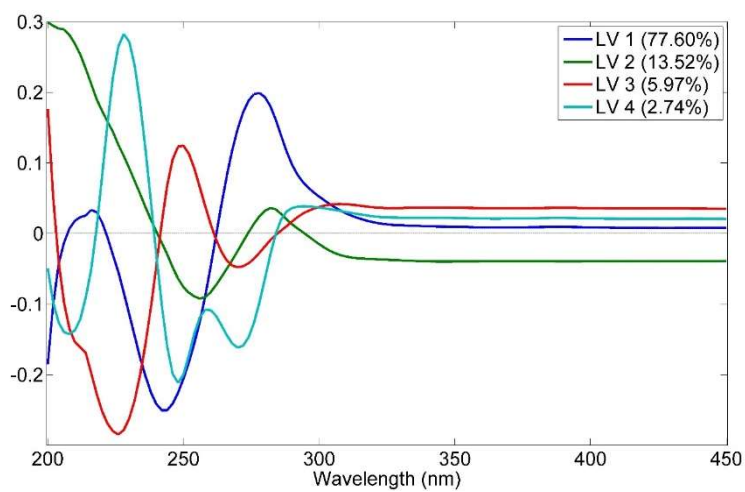
Το Regression plot δείχνει επιτυχή πρόβλεψη σε ποσοστό 91.0% ενώ το σφάλμα ανέρχεται στο 13.5%. Το loading plot, αναμενόμενα, δείχνει συνεισφορά και από τις 2 διαφορετικές περιοχές φθορισμού και αποτυπώνεται στην χρωματική κλίμακα της εικόνας 29. Αξίζει να σημειωθεί ότι όπως και στα υπόλοιπα loading plots δεν μας αφορά το πρόσημο όσο η συνεισφορά κατά απόλυτη τιμή.

6 ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ DMF

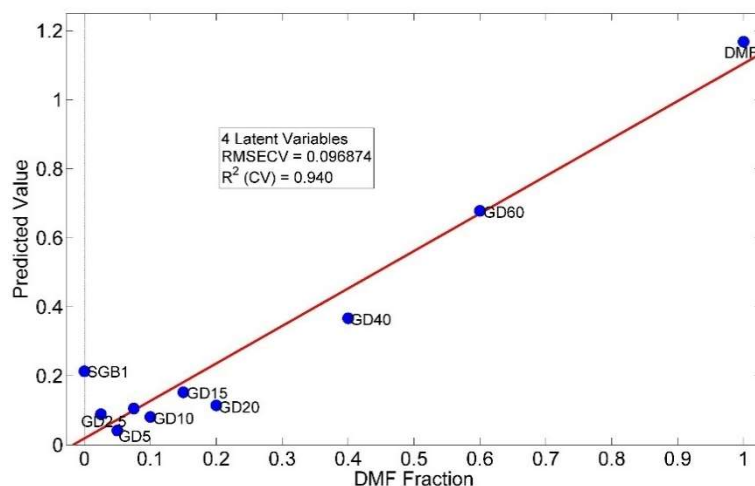
6.1 Φασματοσκοπία UV



Εικόνα 32. UV φάσματα της σειράς GD



Εικόνα 33. Loading Plot UV της σειράς GD



Εικόνα 34. Regression Plot UV της σειράς GD

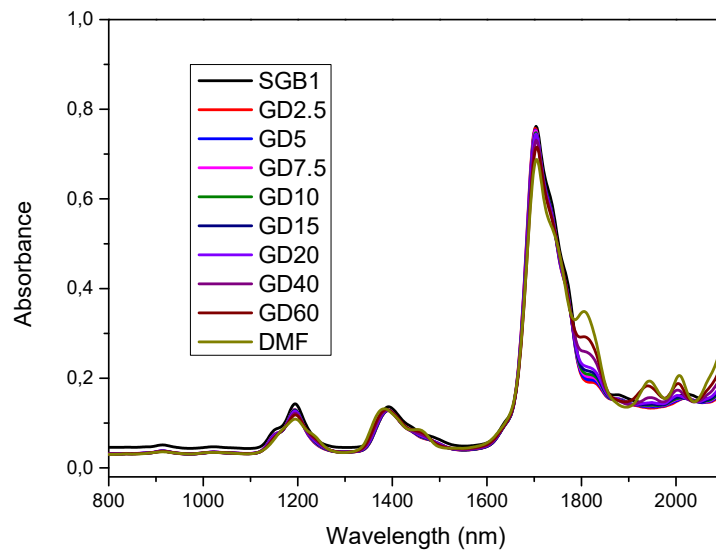
Φασματική εικόνα

Στην φασματοσκοπία UV με νοθευτή το DMF παρατηρούμε τις ίδιες κορυφές όπως και στις άλλες ενότητες οι οποίες αποδίδονται στα αρωματικά που περιέχει η βενζίνη, δεν προκύπτει κάποια άλλη κορυφή. Η αύξηση της συγκέντρωσης σε DMF οδηγεί σε μείωση της κορυφής στα 270 nm και αύξηση της κορυφής στα 230 nm. Οι διαφοροποιήσεις παρατηρούνται πιο έντονα στα ποσοστά 40%, 60% και τον διαλύτη τόσο στην ένταση όσο και στην μετατόπιση των κορυφών.

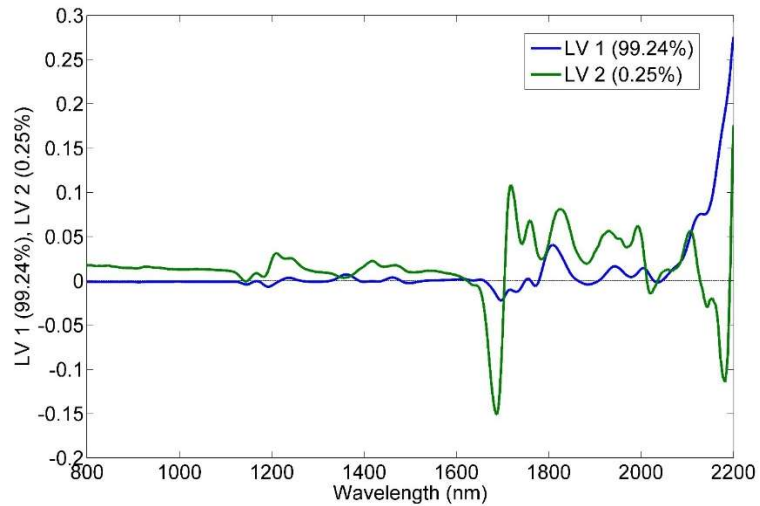
Στατιστική ανάλυση

Για την ανάλυση με το DMF, παρατηρούμε και πάλι πως στο UV, στην στατιστική ανάλυση, συνολικά η περιοχή κάτω από τα 300 nm είναι αυτή που έπαιξε τον πιο καθοριστικό ρόλο για την ανάλυση. Το Regression plot έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα με R^2 στο 94% και σφάλμα κοντά στο 10%, μεγαλύτερο σε σχέση με τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τους προηγούμενους δύο νοθευτές.

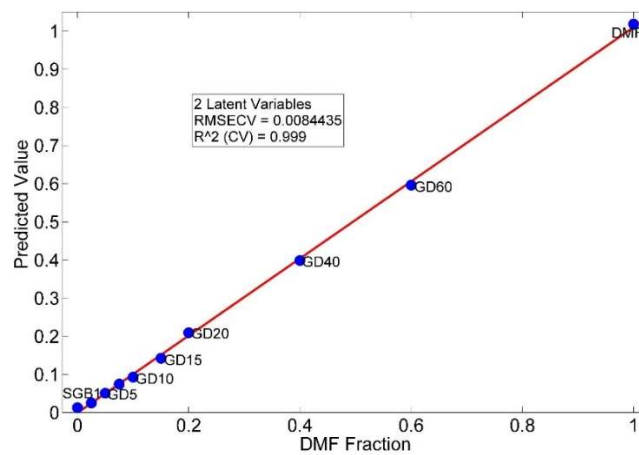
6.2 Φασματοσκοπία NIR



Εικόνα 35. NIR φάσματα της σειράς GD



Εικόνα 36. Loading Plot UV της σειράς GD



Εικόνα 37. Regression Plot UV της σειράς GD

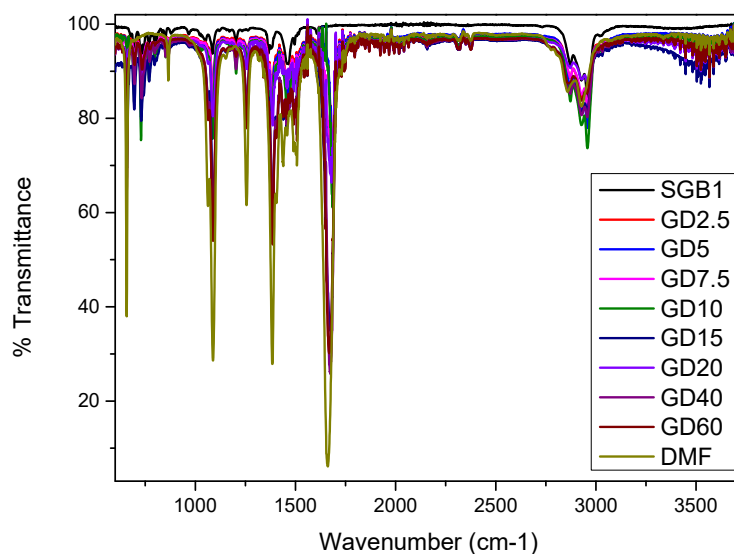
Φασματική εικόνα

Σε αυτή την περιοχή του φάσματος NIR, παρατηρούμε πως δεν υπάρχουν έντονες διαφοροποιήσεις και τα φάσματα των δειγμάτων δεν ξεχωρίζουν μεταξύ τους, όσον αφορά την ένταση. Όλες οι κορυφές που σχετίζονται με τον δεσμό C-H απεικονίζονται όπως και στις προηγούμενες νοθείες και μόνο τα δείγματα με υψηλές συγκεντρώσεις DMF εμφανίζουν δευτερεύουσες κορυφές πάνω από τα 1800 nm, οι οποίες αποδίδονται στην δόνηση του δεσμού N-CH₃ και N-C=O.⁴⁴

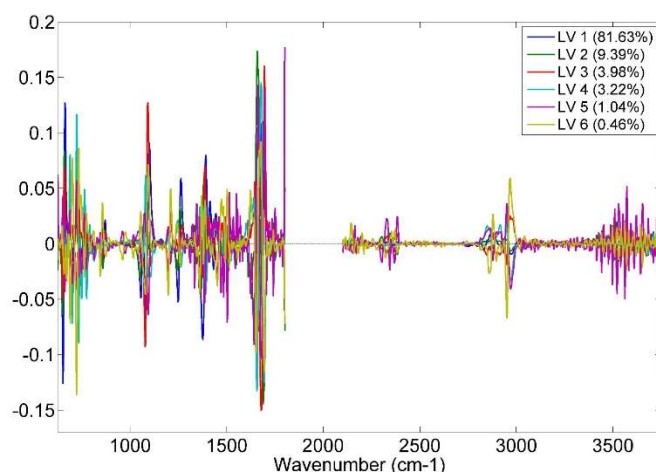
Στατιστική ανάλυση

Για το NIR οι περιοχές που συνεισφέρουν για την ανάλυση είναι αναμενόμενα από τα 1800-2200 nm, οι κορυφές δηλαδή που διαφοροποιείται το φάσμα λόγω του DMF. Η στατιστική ανάλυση έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα με R² στο 99.9% και RMSECV στο 0.1%.

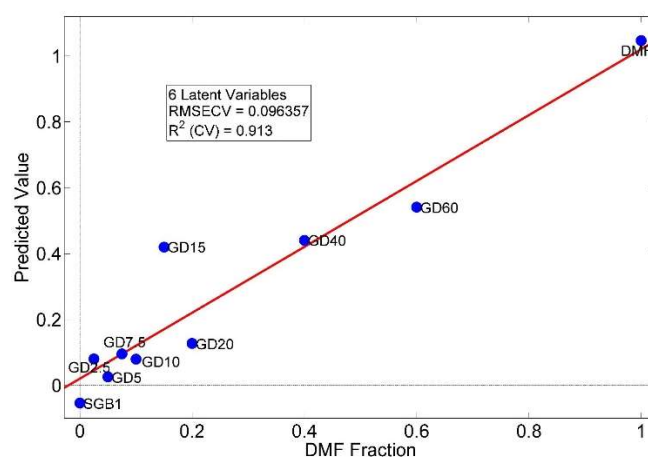
6.3 Φασματοσκοπία FTIR-ATR



Εικόνα 38. FTIR φάσματα της σειράς GD



Εικόνα 39. Loading Plot FTIR της σειράς GD



Εικόνα 40. Regression Plot FTIR της σειράς GD

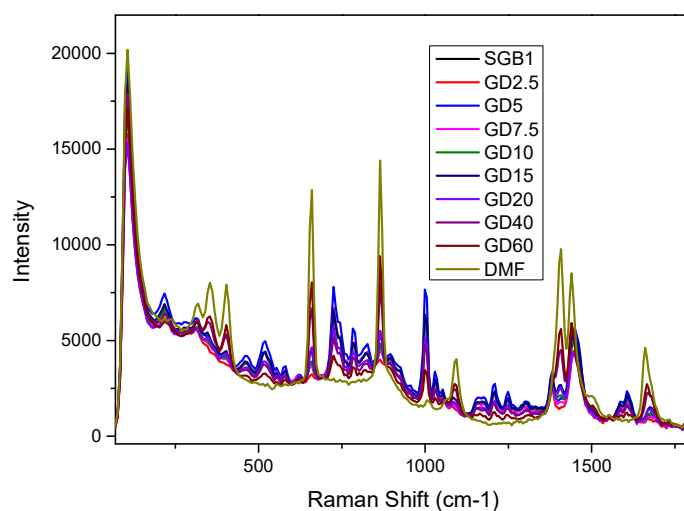
Φασματική εικόνα

Τα φάσματα των δειγμάτων παρουσιάζουν το τυπικό σύνολο κορυφών κάτω από τα 2000 cm^{-1} , αλλά με σαφώς μεγαλύτερη ένταση. Η παρουσία του DMF, είναι υπεύθυνη για την αύξηση της έντασης, αλλά και του θορύβου στην περιοχή από τα 3200 cm^{-1} και πάνω, ο οποίος αποδίδεται στον δεσμό N-CH₃ του DMF.⁴⁰

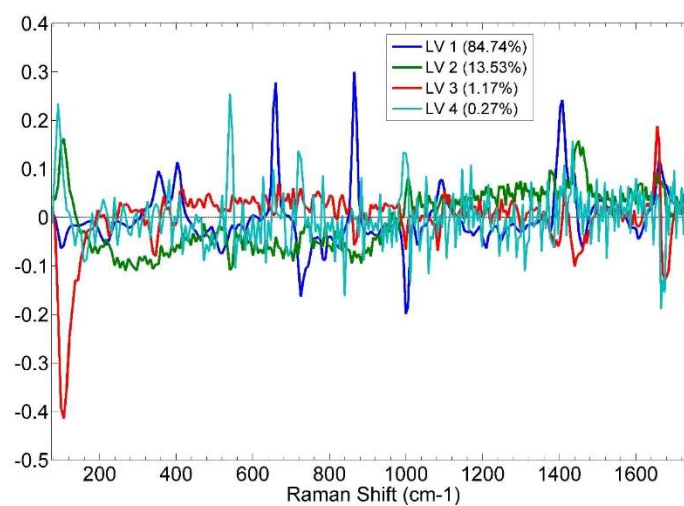
Στατιστική ανάλυση

Στην ανάλυση του FTIR, σχεδόν όλες οι κορυφές κάτω από τα 2000 cm^{-1} συνεισφέρουν στην στατιστική ανάλυση. Τα αποτελέσματα είναι και πάλι πολύ ικανοποιητικά, με το R^2 να βρίσκεται στο 91.3% και το σφάλμα στο 10%.

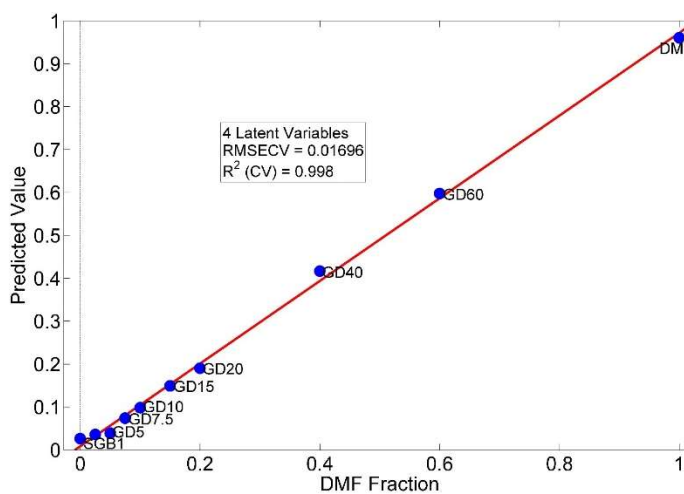
6.4 Φασματοσκοπία Raman



Εικόνα 41. Raman φάσματα της σειράς GD



Εικόνα 42. Loading Plot Raman της σειράς GD



Εικόνα 43. Regression Plot Raman της σειράς GD

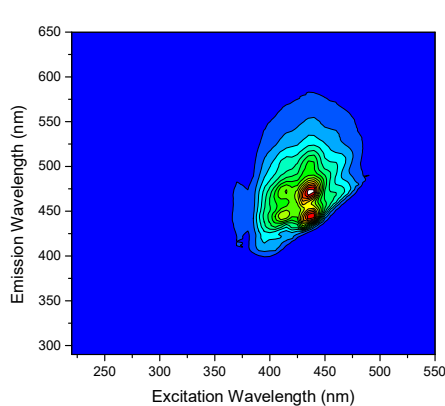
Φασματική εικόνα

Στην φασματοσκοπία Raman, παρατηρούμε πως σε χαμηλά ποσοστά νοθείας εμφανίζονται οι κορυφές που σχετίζονται με την σύσταση της βενζίνης. Αντίθετα, σε μεγάλα ποσοστά, εμφανίζονται κορυφές σχετικές με την παρουσία DMF και πιο συγκεκριμένα οι κορυφές αυτές είναι στα 1700, 1400 650, 850 και 400 cm^{-1} ενώ αντίστοιχα απουσιάζουν οι κορυφές στα 750 και 1250 cm^{-1} .⁴⁵

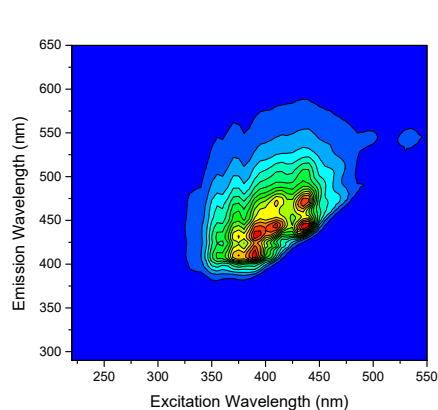
Στατιστική ανάλυση

Σε αυτή την τεχνική πάλι όλες οι περιοχές συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην πρόβλεψη του μοντέλου. Ελαφρώς ξεχωρίζουν οι κορυφές στα 650 και 850 cm^{-1} . Τα αποτελέσματα της στατιστικής είναι εξαιρετικά, δίνοντας R^2 στο 99.8% και σφάλμα στο 1.6%.

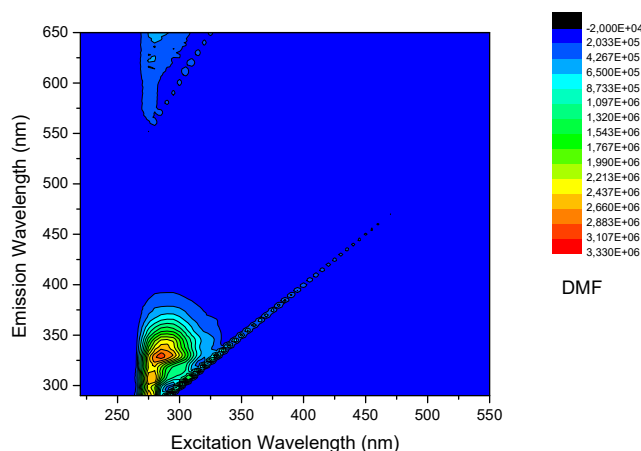
6.5 Φθορισμός



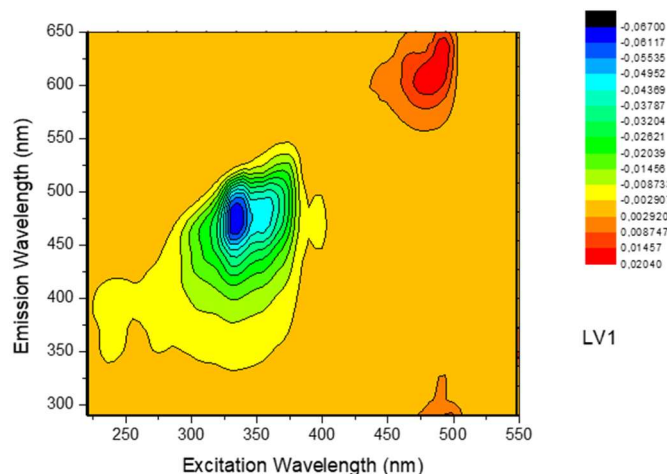
Εικόνα 45. Fluorescence Gasoline



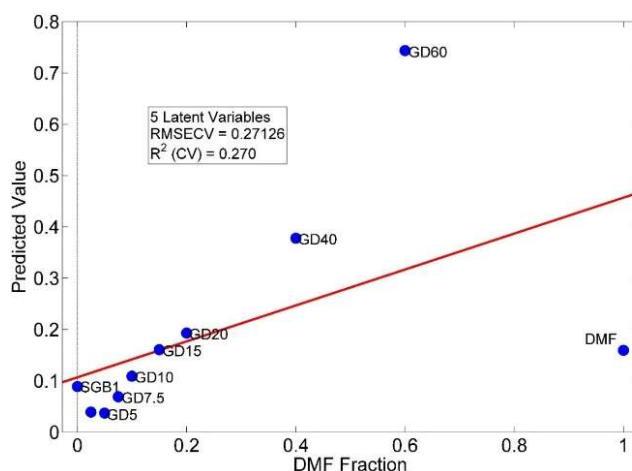
Εικόνα 44. Fluorescence GD60



Εικόνα 46. Fluorescence DMF



Εικόνα 47. Loading Plot Fluorescence της σειράς GD



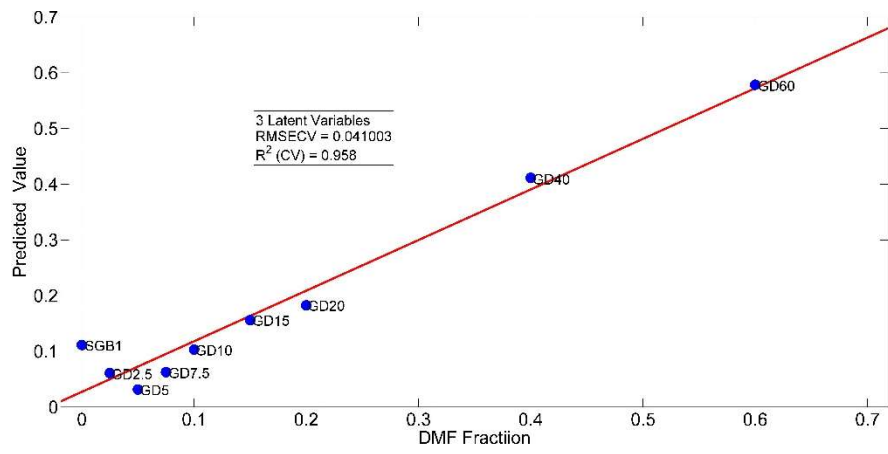
Εικόνα 48. Regression Plot Fluorescence της σειράς GD

Φασματική εικόνα

Η σειρά παρουσίασης και σε αυτή την νοθεία είναι η ίδια με τις προηγούμενες ενότητες. Το DMF φθορίζει στην περιοχή 290/340 nm, ενώ το δείγμα με το μεγαλύτερο ποσοστό νόθευσης εμφανίζει διαφορετικό προφίλ φθορισμού με περισσότερα κέντρα φθορισμού, στην φασματική περιοχή ενδιάμεση αυτής της καθαρής βενζίνης και του διαλύτη.

Στατιστική ανάλυση

Όπως και στο τολουόλιο, έτσι και με το DMF η στατιστική ανάλυση δυσκολεύεται πολύ να προβλέψει την νοθεία αφού δίνει πολύ χαμηλό R^2 στο 27% και αρκετά υψηλή τιμή σφάλματος στο 27%. Και σε αυτήν την περίπτωση, σε δευτερεύουσα μελέτη που διεξήχθη, με την παράβλεψη του δείγματος του καθαρού νοθευτή, η ανάλυση βελτιώνεται σε πολύ μεγάλο βαθμό.



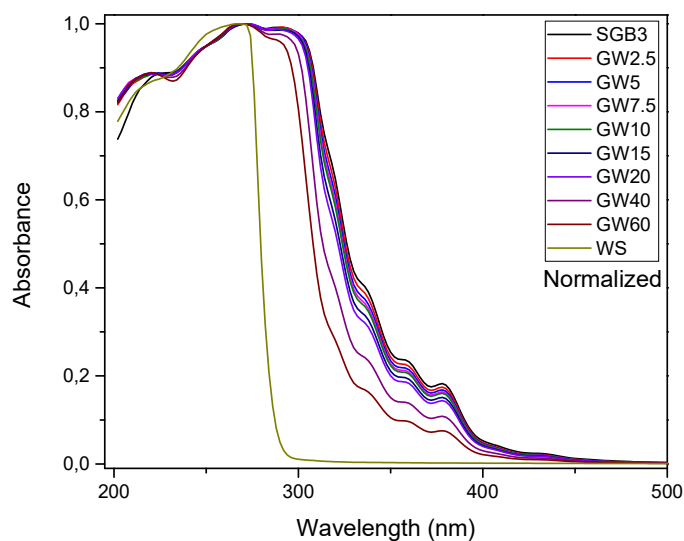
Εικόνα 49. Regression Plot Fluorescence της σειράς GD χωρίς DMF

515252

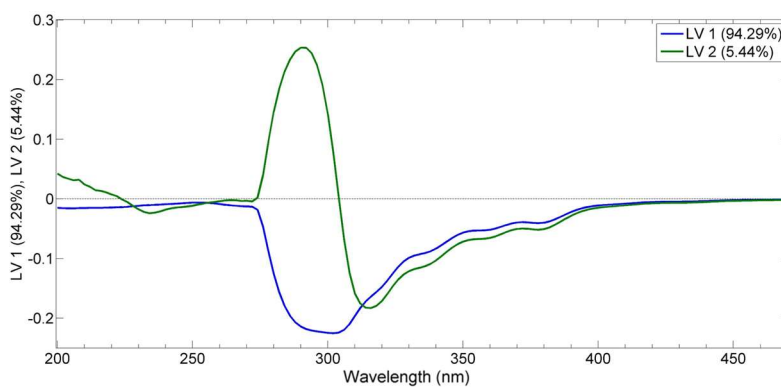
7 ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM BENZΙΝΗΣ ΜΕ White Spirit

Στη νοθεία της βενζίνης με το White Spirit οι μετρήσεις UV έγιναν χωρίς αραιώση σε εξάνιο.

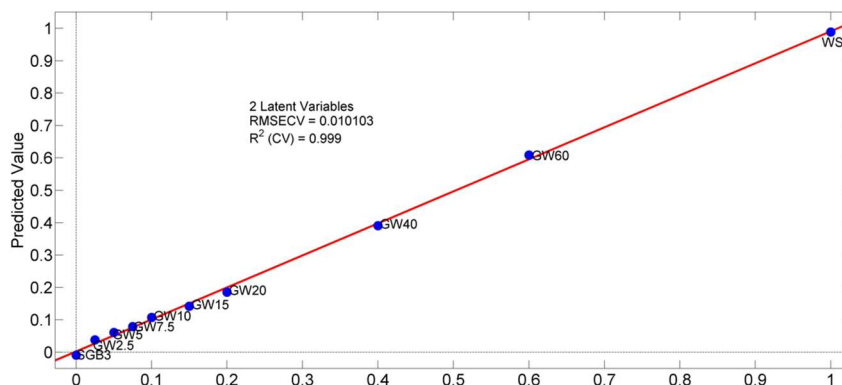
7.1 Φασματοσκοπία UV



Εικόνα 50. UV φάσματα της σειράς GW



Εικόνα 51. Loading Plot UV της σειράς GW



Εικόνα 52. Regression Plot UV της σειράς GW

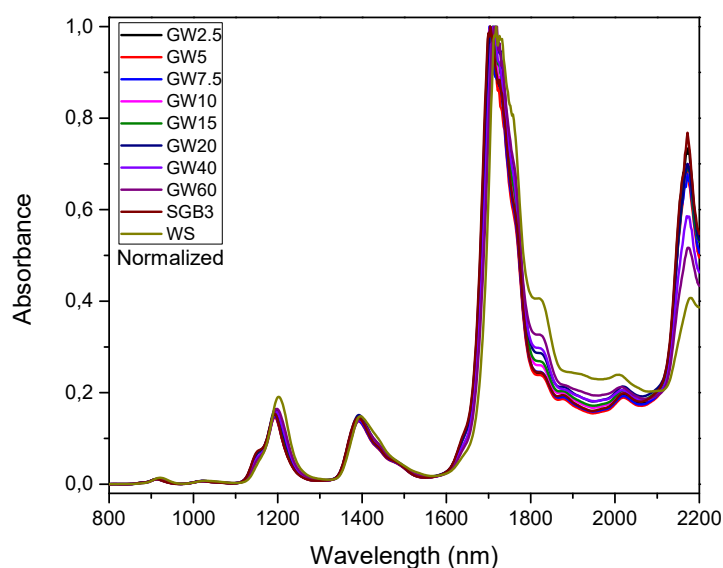
Φασματική εικόνα

Παρατηρούμε πως εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή 300-400 nm πέρα από αυτές που αναμέναμε στην περιοχή κάτω από τα 300 nm. Αυτό είναι αρκετά πιθανό να οφείλεται στο γεγονός της απουσίας αραίωσης με εξάνιο. Τα μεγάλα ποσοστά νοθείας προκαλούν μια σταδιακή μείωση της έντασης στις κορυφές από τα 300 nm και πάνω, ακολουθώντας την συμπεριφορά του διαλύτη ενώ τα χαμηλά ποσοστά βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους.

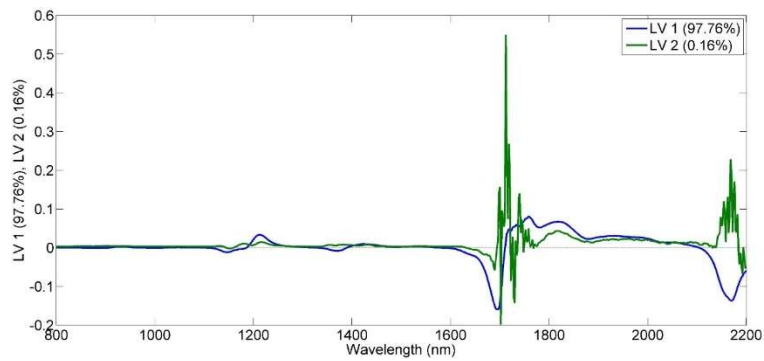
Στατιστική ανάλυση

Για το UV, η φασματική περιοχή κοντά στα 300 nm, είναι αυτή που συνεισφέρει κυρίαρχα στην πρόβλεψη του μοντέλου. Η στατιστική ανάλυση δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα με R^2 στο 99.9% και σφάλμα στο 1%.

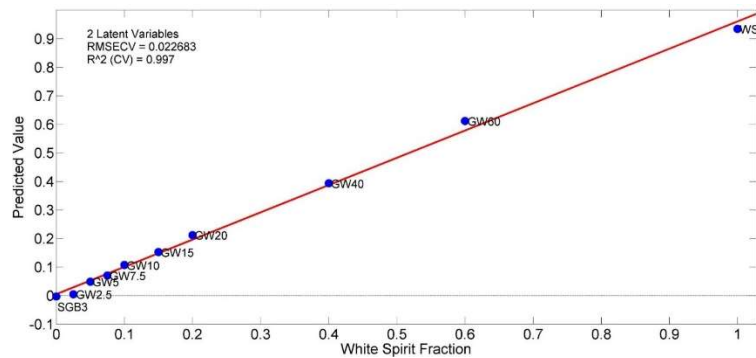
7.2 Φασματοσκοπία NIR



Εικόνα 53. NIR φάσματα της σειράς GW



Εικόνα 54. Loading Plot NIR της σειράς GW



Εικόνα 55. Regression Plot NIR της σειράς GW

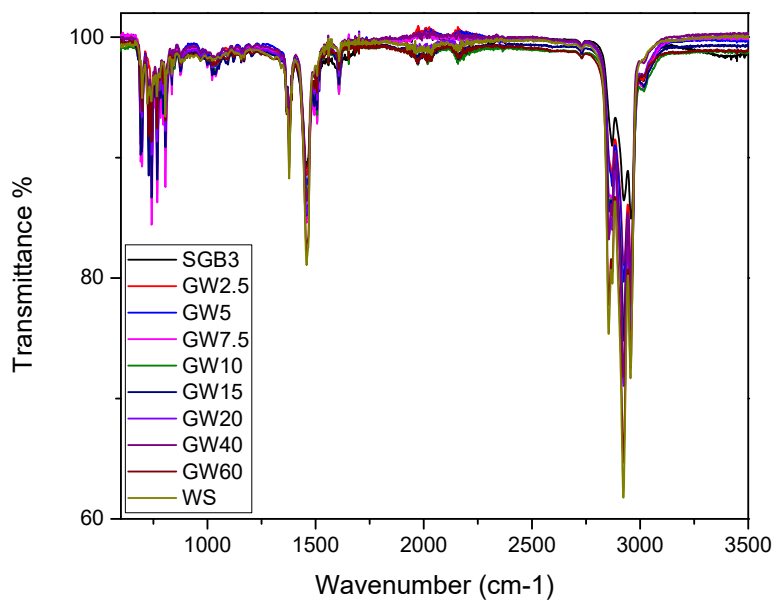
Φασματική εικόνα

Στην φασματοσκοπία NIR, παρατηρούμε πως ο διαλύτης δεν δίνει καινούριες κορυφές αλλά απλά διαφοροποιεί την ένταση αυτών όσο αυξάνεται το ποσοστό. Συγκεκριμένα, αυξάνει την ένταση στις κορυφές πάνω από τα 1700 nm αλλά μειώνει την ένταση στην κορυφή στα 2200 nm. Αυτό συμβαίνει γιατί το White Spirit έχει παρόμοια χημική σύσταση με την βενζίνη, αφού πρόκειται για ένα μίγμα υδρογονανθράκων.⁴⁶

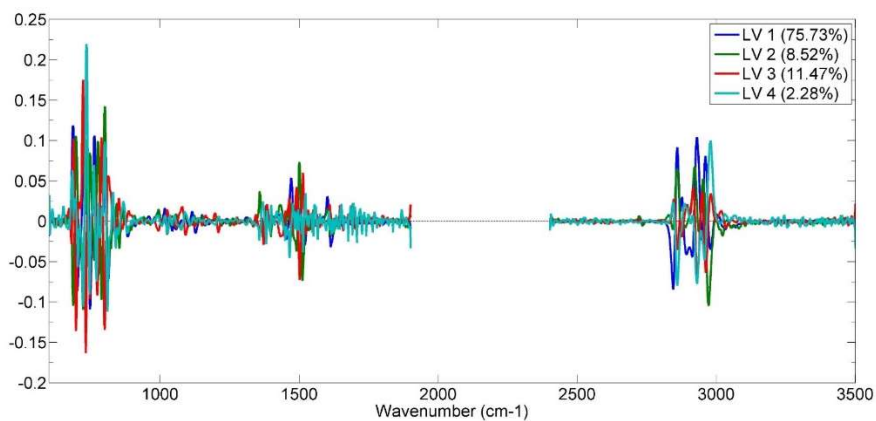
Στατιστική ανάλυση

Στο loading plot του NIR είναι φανερό ότι η περιοχή που έπαιξε σημαντικό ρόλο στην ανάλυση είναι κυρίως στα 1700 nm και δευτερευόντως στα 2200 nm. Με τιμή του R^2 στα 99.7% κι σφάλμα στο 2% η πρόβλεψη του μοντέλου θεωρείται πετυχημένη στην νοθεία με white spirit.

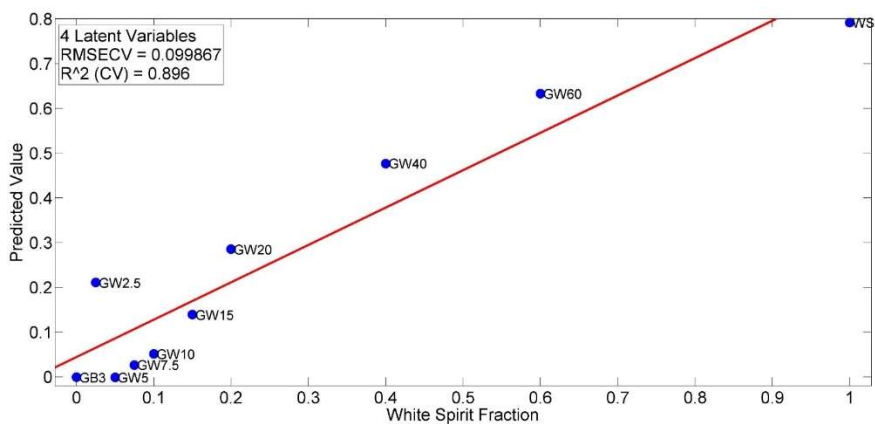
7.3 Φασματοσκοπία FTIR-ATR



Εικόνα 56. FTIR φάσματα της σειράς GW



Εικόνα 57. Loading Plot FTIR της σειράς GW



Εικόνα 58. Regression Plot FTIR της σειράς GW

Φασματική εικόνα

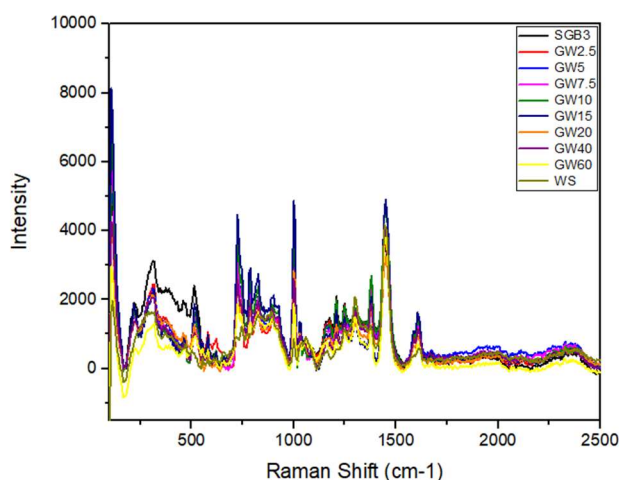
Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στο FTIR, καθώς στα φάσματα των μίξεων βενζίνη-white spirit δεν εμφανίζεται κάποια νέα κορυφή. Διαφοροποιήσεις παρατηρούμε μόνο στην έντασή τους και όλα τα φάσματα είναι πολύ κοντινά μεταξύ τους, δεν είναι εύκολο να ξεχωρίσει κάποιο δια γυμνού οφθαλμού.

Στατιστική ανάλυση

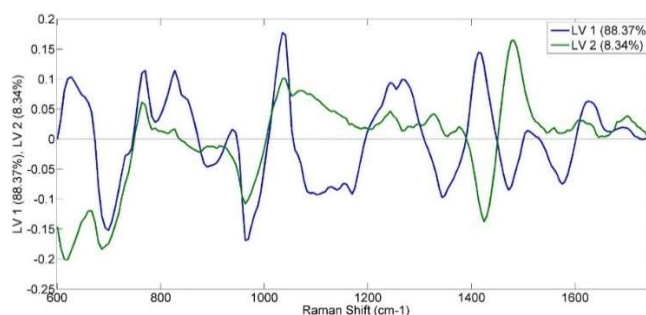
Στο FTIR η περιοχή που συνεισέφερε περισσότερο στην ανάλυση είναι αυτή κάτω από τα 1000 cm^{-1} που ανατίθεται σε ένα μεγάλο πλήθος κορυφών, καθώς και στην περιοχή στα $2700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Η στατιστική ανάλυση παρήγαγε καλά αποτελέσματα με R^2 στο 89.6% και σφάλμα στο 10%.

7.4 Φασματοσκοπία Raman

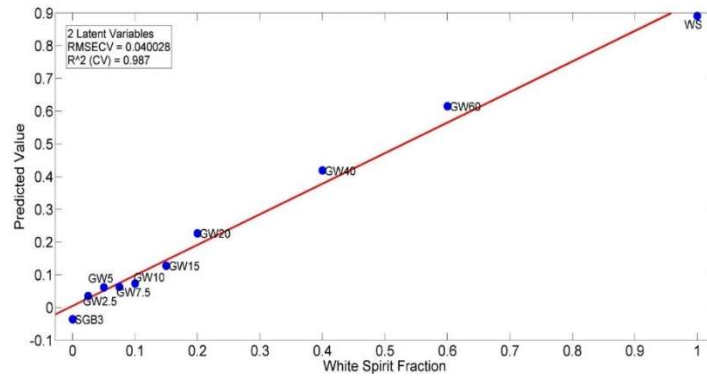
Για τις μετρήσεις Raman χρησιμοποιήθηκε μεταλλική βάση και όχι κυψελίδα χαλαζία, όπως στις προηγούμενες μελέτες.



Εικόνα 59. Raman φάσματα της σειράς GW



Εικόνα 60. Loading Plot Raman της σειράς GW



Εικόνα 61. Regression Plot Raman της σειράς GW

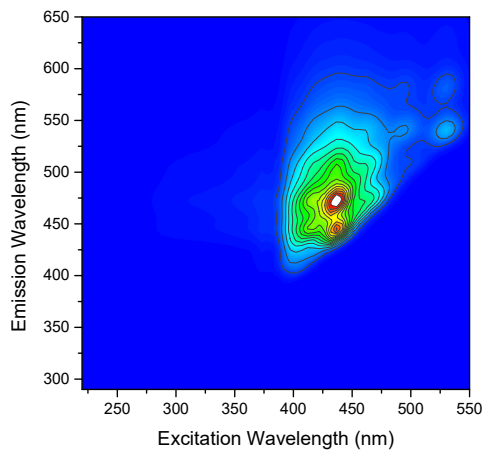
Φασματική εικόνα

Στην φασματοσκοπία Raman και σε σύγκριση με τις προηγούμενες μελέτες νοθείας με την τεχνική αυτή παρατηρούμε μια διαφορετική εικόνα. Τα φάσματα παρουσιάζουν έντονη σκέδαση λόγω φθορισμού που πιθανότατα οφείλεται στην διαφορετική διάταξη που χρησιμοποιήσαμε λόγω πρωτοκόλλου. Ωστόσο, όλες οι αναμενόμενες κορυφές που έχουμε εντοπίσει για την βενζίνη εμφανίζονται κανονικά. Η προσθήκη του νοθευτή φαίνεται να οδηγεί τα μίγματα να επηρεαστούν λιγότερο από αυτήν την σκέδαση, καθώς όπως θα δούμε και στην επόμενη ενότητα, φθορίζει λιγότερο.

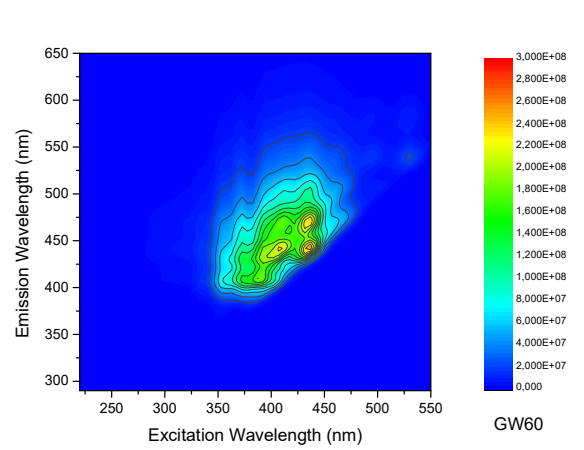
Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση οδηγεί σε μια πολύ επιτυχή πρόβλεψη, με το R^2 να ανέρχεται στο 98.7% και το RMSECV στο 4%, παρά την έντονη σκέδαση στα φασματοσκοπικά δεδομένα. Το loading plot δείχνει συνεισφορά από το σύνολο των κορυφών στο φάσμα, γεγονός που ερμηνεύεται από το ότι το white spirit δεν διαφοροποιείται σε κάποια συγκεκριμένη κορυφή από την βενζίνη.

7.5 Φθορισμός



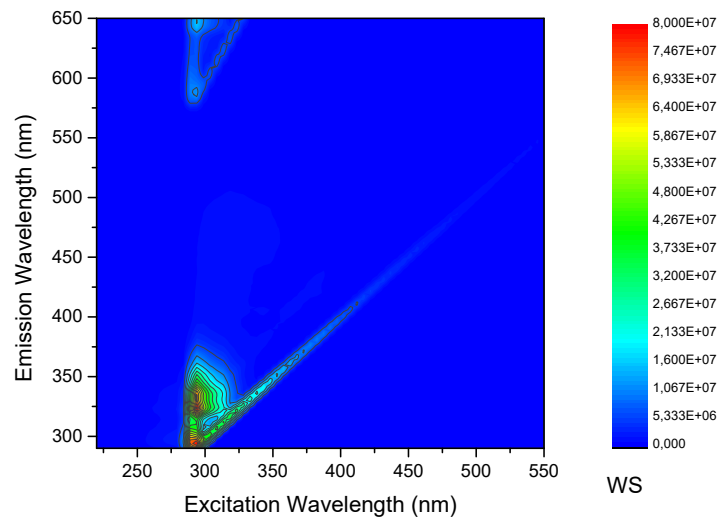
SGB3



GW60

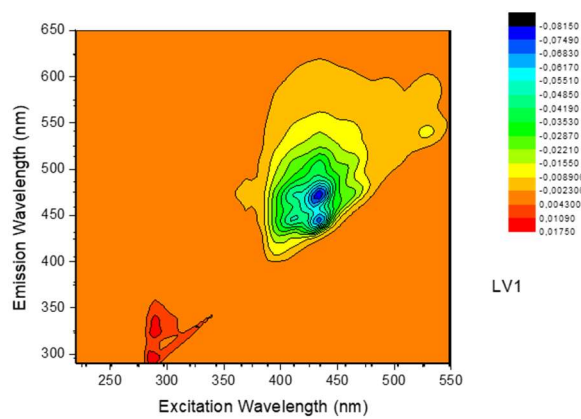
Εικόνα 63. Fluorescence Gasoline

Εικόνα 62. Fluorescence GW60



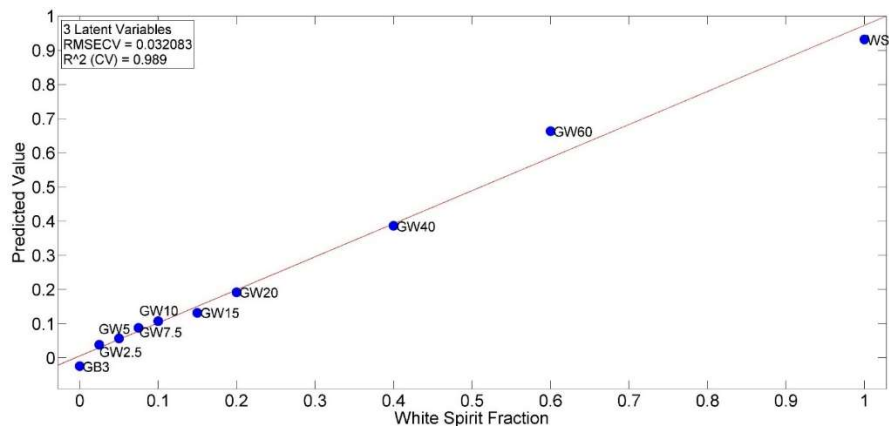
WS

Εικόνα 64. Fluorescence White Spirit



LV1

Εικόνα 65. Loading Plot Fluorescence της σειράς GW



Εικόνα 66. Regression Plot Fluorescence της σειράς GW

Φασματική εικόνα

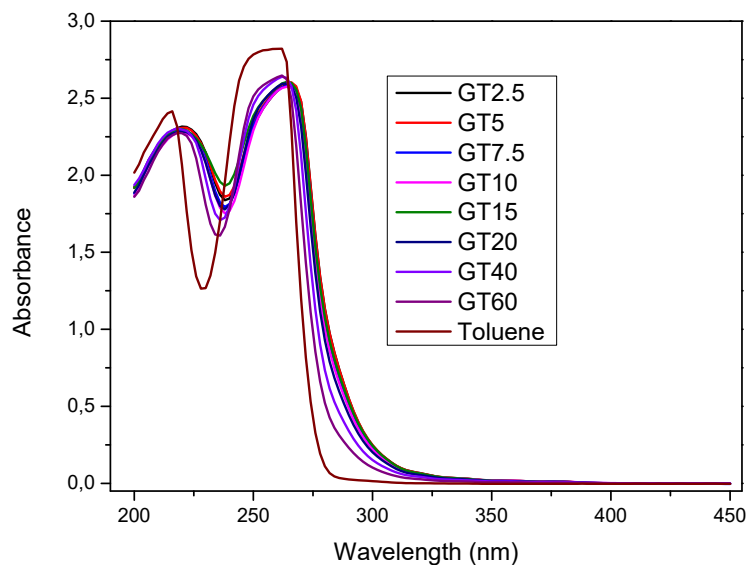
Με τον ίδιο τρόπο όπως σε όλες τις προηγούμενες ενότητες ο τρόπος παρουσίασης των χαρτών φθορισμού παραμένει ο ίδιος. Οι διαφοροποιήσεις σε αυτή τη νοθεία είναι αρκετά εμφανείς. Ο διαλύτης φθορίζει στα 290/310 nm και στα 290/330 nm. Στο νοθευμένο καύσιμο σε ποσοστό 60%, παρατηρείται μείωση στα προαναφερθέντα κέντρα φθορισμού της καθαρής βενζίνης ενώ προκύπτει και ένα κέντρο φθορισμού στα 420/470 nm.

Στατιστική ανάλυση

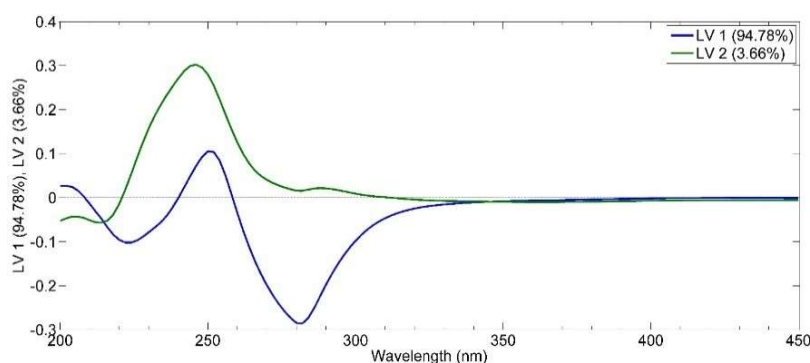
Η φασματοσκοπία φθορισμού οδήγησε σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα με R^2 στα 98.9% ενώ το σφάλμα βρίσκεται στο 3.2%. Το loading plot δείχνει μεγαλύτερη συνεισφορά στην πρόβλεψη του μοντέλου από τις κορυφές που ανατίθενται στον νοθευτή καθώς και στα κέντρα φθορισμού της καθαρής βενζίνης.

8 ΝΟΘΕΙΑ PREMIUM ΒΕΝΖΙΝΗΣ ΜΕ ΤΟΛΟΥΟΛΙΟ

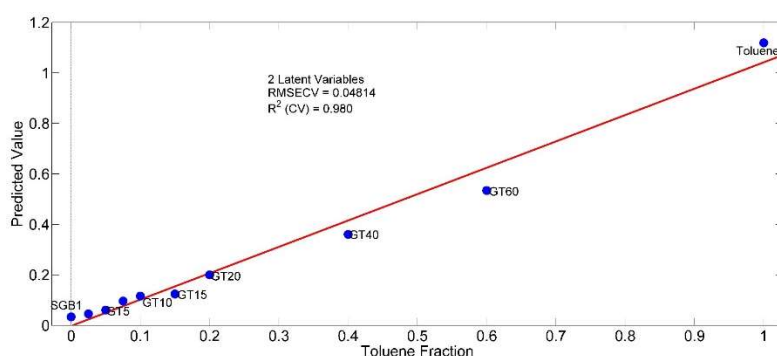
8.1 Φασματοσκοπία UV



Εικόνα 67. UV φάσματα της σειράς GT



Εικόνα 68. Loading Plot UV της σειράς GT



Εικόνα 69. Regression Plot UV της σειράς GT

Φασματική εικόνα

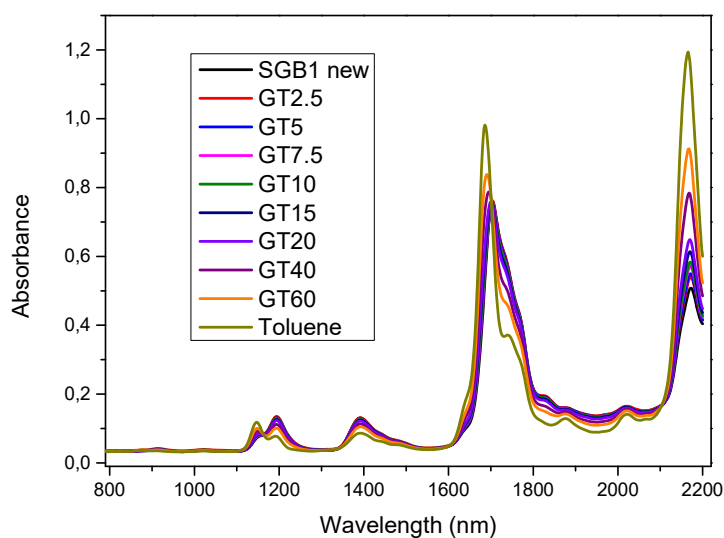
Η ανάθεση που έγινε στις προηγούμενες ενότητες ισχύει για όλες τις νοθείες της βενζίνης. Η παρουσία του τολουολίου, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, τείνει να μετατοπίσει τις κορυφές προς τα αριστερά. Τα φάσματα των μιγμάτων βενζίνης-τολουόλιο βρίσκονται αρκετά κοντά μεταξύ τους με το μόνο που

ξεχωρίζει να είναι ο νοθευτής τολουόλιο. Ο αρωματικός διαλύτης του τολουολίου απορροφά σε διαφορετικό μήκος κύματος και για αυτό βλέπουμε αυτήν την διαφοροποίηση. Τέλος, ελάχιστα μεγαλύτερη απορρόφηση βλέπουμε να υπάρχει στα μεγάλα ποσοστά νοθείας.

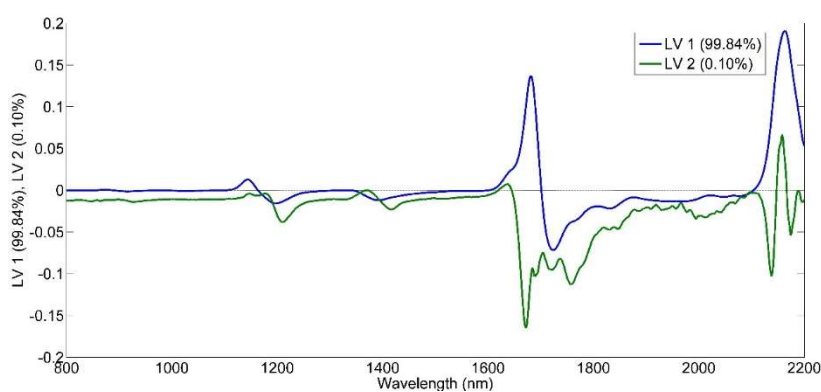
Στατιστική ανάλυση

Στη στατιστική ανάλυση του τολουολίου, οι κορυφές που καθόρισαν το μοντέλο πρόβλεψης είναι αυτές μεταξύ 220-250 nm. Και σε αυτή την ανάλυση, η φασματοσκοπία UV παρήγαγε εξαιρετικά αποτελέσματα, με R^2 98.0% και RMSECV 0.5%.

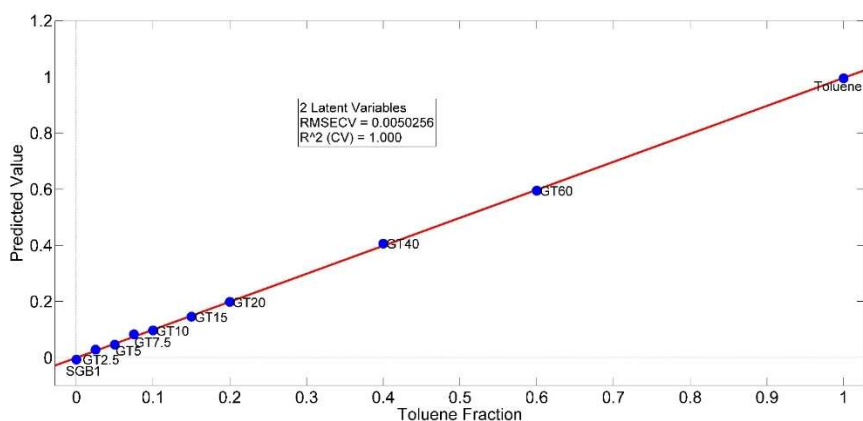
8.2 Φασματοσκοπία NIR



Εικόνα 70. NIR φάσματα της σειράς της σειράς GT



Εικόνα 71. Loading Plot NIR της σειράς GT



Εικόνα 72. Regression Plot NIR της σειράς GT

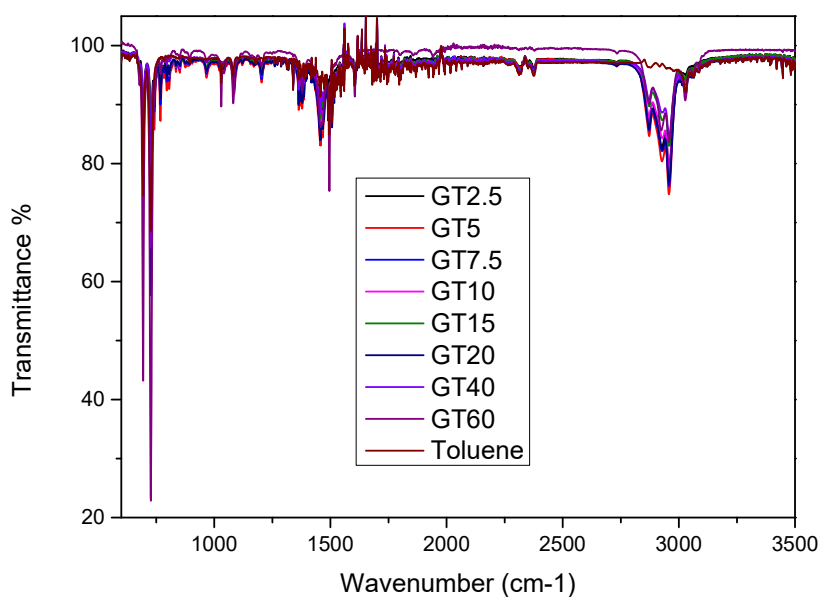
Φασματική εικόνα

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στα φάσματα NIR, με τα περισσότερα φάσματα να βρίσκονται αρκετά κοντά, ενώ και πάλι ξεχωρίζουν μόνο τα υψηλά ποσοστά νοθείας και ο διαλύτης. Παράλληλα ο διαλύτης έχει υψηλότερη απορρόφηση και ελάχιστα μετατοπισμένη κορυφή στα 1100 nm και εμφανίζει έναν ώμο στην μεγάλη κορυφή στα 1700 nm⁴⁷. Τα μίγματα 40% και 60% ξεχωρίζουν από τις ελαφρώς υψηλότερες κορυφές που εμφανίζονται στα 1700 και στα 2200 nm.

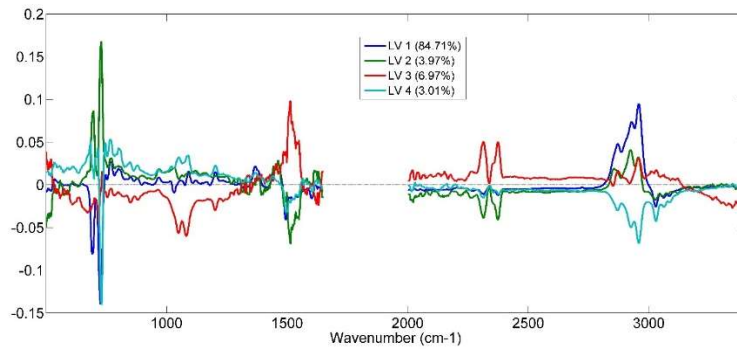
Στατιστική ανάλυση

Για το NIR, το loading plot συμφωνεί με την φασματική εικόνα και δείχνει πως οι περιοχές που έχουν συνεισφέρει στην ανάλυση είναι η κορυφή στα 1700 nm και στα 2100-2200 nm. Η στατιστική ανάλυση σε αυτή την περιοχή του φάσματος έδωσε εξαιρετικά αποτελέσματα με R^2 100% και με τιμή σφάλματος μικρότερη του 1%.

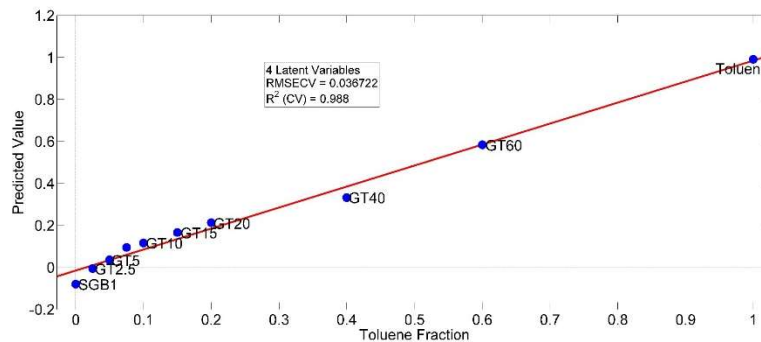
8.3 Φασματοσκοπία FTIR-ATR



Εικόνα 73. FTIR φάσματα της σειράς GT



Εικόνα 74. Loading Plot FTIR της σειράς GT



Εικόνα 75. Regression Plot FTIR της σειράς GT

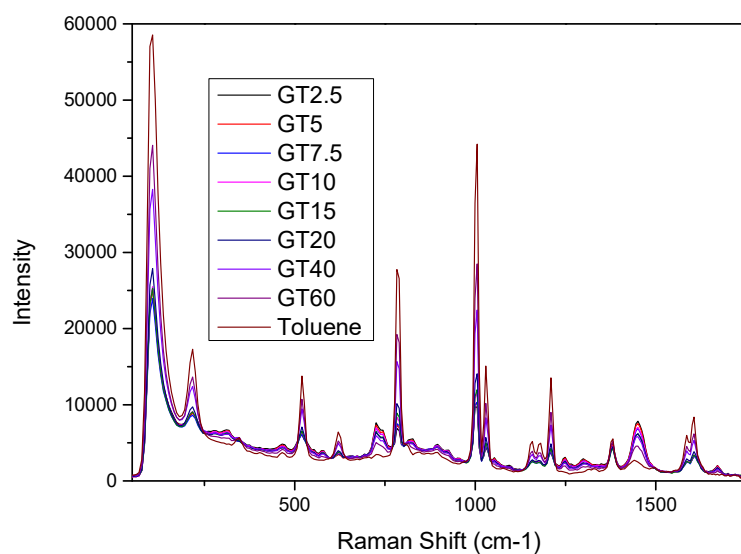
Φασματική εικόνα

Στην περίπτωση της φασματοσκοπίας FTIR, κανένα δείγμα δεν μπορεί να διακριθεί εκτός από το τολουόλιο. Τα δείγματα είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Το τολουόλιο έχει χαμηλότερη ένταση στην κορυφή γύρω από τα 2900 cm^{-1} ενώ γενικά εμφανίζει χαμηλότερη ένταση και στις υπόλοιπες κορυφές⁴⁸ καθώς και αρκετό θόρυβο.

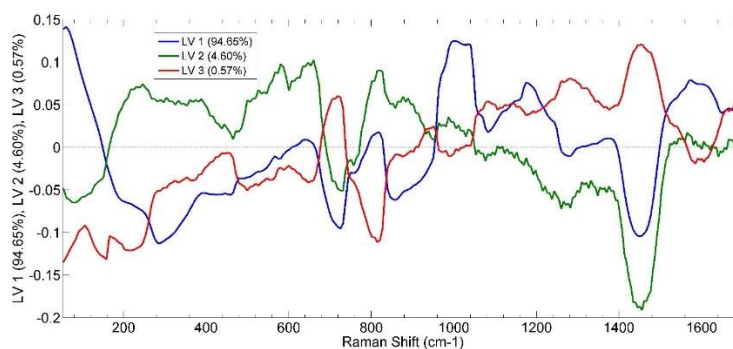
Στατιστική ανάλυση

Για το FTIR βλέπουμε πως οι περιοχές που συνεισφέρουν στην ανάλυση, σύμφωνα με το loading plot, είναι στα 750 , 1500 και λίγο πριν τα 3000 cm^{-1} . Η στατιστική ανάλυση έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα με R^2 στο 98.8% και σφάλμα στα 3.6% , που όμως υστερούν σε σχέση με τις τεχνικές UV και NIR.

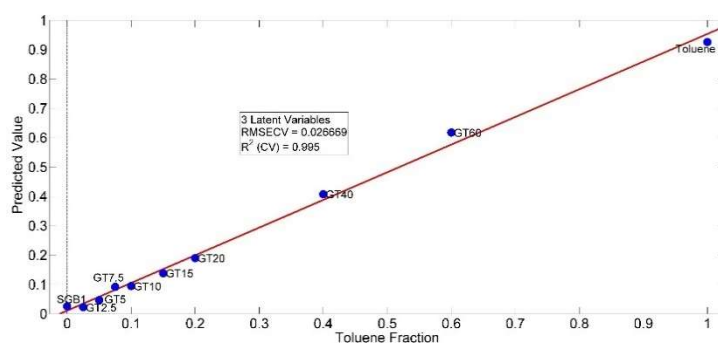
8.4 Φασματοσκοπία Raman



Εικόνα 76. Raman φάσματα της σειράς GT



Εικόνα 77. Loading Plot Raman της σειράς GT



Εικόνα 78. Regression Plot Raman της σειράς GT

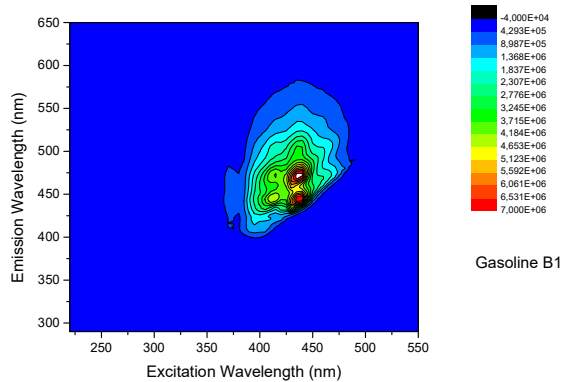
Φασματική εικόνα

Στη φασματοσκοπία Raman, όλα τα δείγματα παράγουν το ίδιο προφίλ κορυφών⁴⁷ ενώ τα δείγματα με μεγαλύτερο ποσοστό διαλύτη και ο καθαρός διαλύτης είναι αυτά που ξεχωρίζουν καθώς έχουν μεγαλύτερη ένταση. Στις μόνες κορυφές που φαίνεται να εμφανίζουν χαμηλότερη ένταση είναι κοντά στα 1500 cm⁻¹ και στα 750 cm⁻¹.

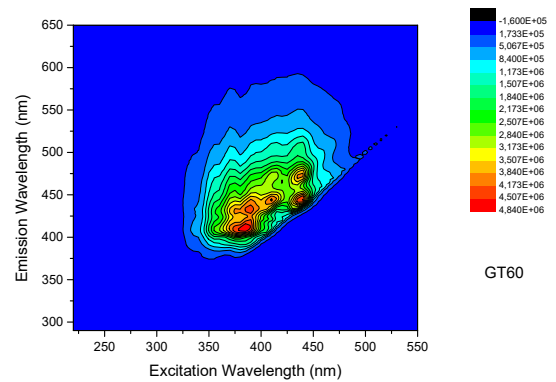
Στατιστική ανάλυση

Στη φασματοσκοπία Raman το loading plot μας δείχνει πως οι ουσίες που απορροφούν στο ευρύτερο σύνολο του φάσματος συνεισφέρουν στην στατιστική ανάλυση, ενώ ελαφρώς ξεχωρίζει η περιοχή στα 1500 cm^{-1} . Προέκυψαν πολύ καλά αποτελέσματα με ποσοστό πρόβλεψης R^2 στο 99.5% και σφάλμα στα 2.7%.

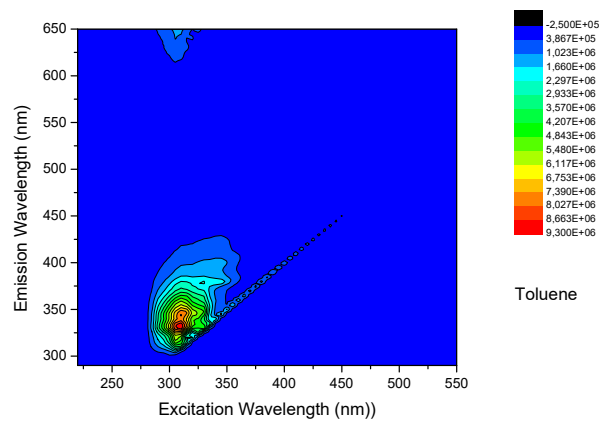
8.5 Φθορισμός



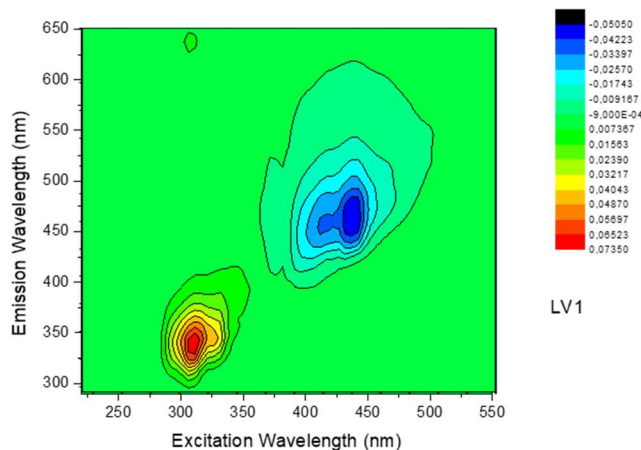
Εικόνα 80. Fluorescence Gasoline



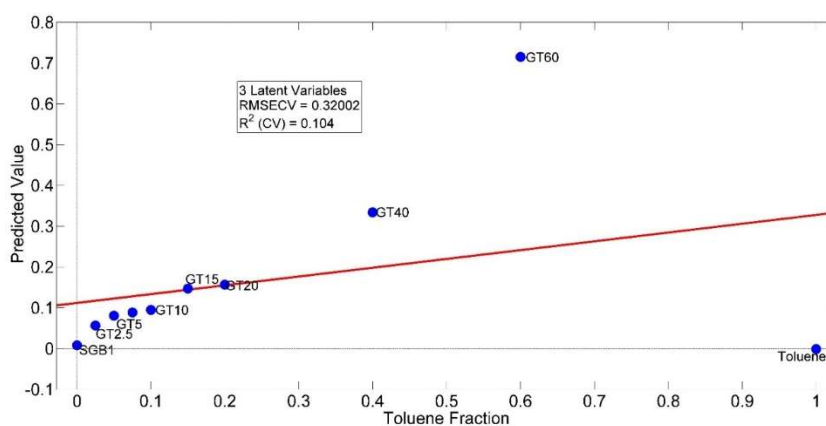
Εικόνα 79. Fluorescence GT60



Εικόνα 81. Fluorescence Toluene



Εικόνα 82. Loading Plot Fluorescence της σειράς GT



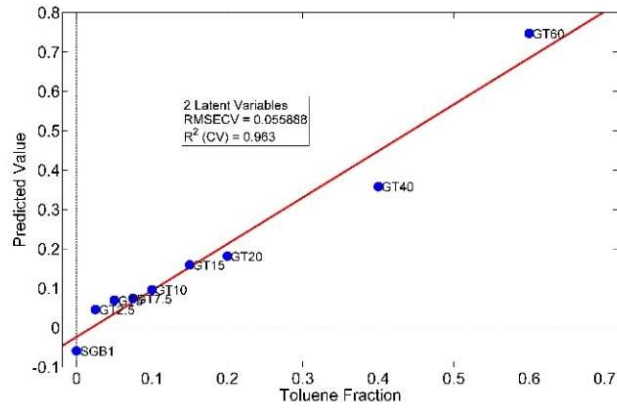
Εικόνα 83. Regression Plot Fluorescence της σειράς GT

Φασματική εικόνα

Και σε αυτή τη νοθεία παρουσιάζονται οι χάρτες φθορισμού με τα δείγματα καθαρής βενζίνης, βενζίνης-τολουόλιο σε ποσοστό νοθείας 60% και το τολουόλιο. Στο μίγμα τολουολίου-βενζίνης, η ένταση του φθορισμού είναι γενικά χαμηλότερη ενώ εμφανίζονται πολλά και διαφορετικά κέντρα φθορισμού, μετατοπισμένα σε γενικές γραμμές προς χαμηλότερα λexc/λem. Το τολουόλιο παρουσιάζει μια κορυφή φθορισμού στα 315/325 nm (διέγερση/εκπομπή).

Στατιστική ανάλυση

Σε αυτή τη περίπτωση η στατιστική ανάλυση δείχνει πως το μοντέλο δυσκολεύεται αρκετά να προβλέψει την νοθεία στην βενζίνη καθώς δίνει τιμή R^2 στο 10.4%, το οποίο είναι πολύ χαμηλό και η τιμή του σφάλματος να είναι πάρα πολύ μεγάλη στο 32.0%. Το loading plot δείχνει μέγιστη συνεισφορά από την κορυφή φθορισμού του καθαρού νοθευτή (315/325 nm). Το γεγονός ότι ο διαλύτης έχει τόσο διαφορετική φασματική εικόνα πιθανώς να ευθύνεται για αυτό το αποτέλεσμα. Για αυτό τον λόγο έγινε δεύτερη ανάλυση, αφαιρώντας το τολουόλιο και τα αποτελέσματα βελτιώθηκαν κατά πολύ, αφού είχαμε R^2 στο 96.3% και σφάλμα στο 5.5%.



Εικόνα 84. Regression Plot Fluorescence της σειράς GT χωρίς το τολουόλιο

9 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν πέντε φασματοσκοπικές τεχνικές: φασματοσκοπία απορρόφησης UV και NIR, FTIR, Raman και Φθορισμού σε συνδυασμό με την στατιστική ανάλυση, το PLS regression, με σκοπό την ανίχνευση νοθείας σε premium βενζίνη με τέσσερις διαφορετικούς χημικούς διαλύτες.

Οι περισσότερες τεχνικές κρίνονται επαρκείς, αφού έχουμε σφάλματα κάτω του 10% και οι συντελεστές συσχέτισης R^2 είναι κοντά στο 1. Η φασματοσκοπική μέθοδος με τις καλύτερες επιδόσεις είναι η φασματοσκοπία απορρόφησης NIR και UV. Και οι δυο, παρήγαγαν τα καλύτερα στατιστικά αποτελέσματα και για τις τέσσερις νοθείες. Όσο αφορά τις μετρήσεις NIR τα υψηλότερα ποσοστά για το R^2 είναι το 100% για την Αιθανόλη και το Τολουόλιο και το χαμηλότερο 99,9% για το DMF, ενώ οι τιμές σφάλματος είναι 0.46, 0.50 και 0.84 αντίστοιχα. Για τις μετρήσεις UV-Vis το υψηλότερο R^2 είναι 99,9% για το White Spirit και το χαμηλότερο 94% για το DMF, με αντίστοιχα σφάλματα 1.01 και 9.69. Αμέσως επόμενες καλές τεχνικές είναι η φασματοσκοπία Raman και FTIR. Τα περισσότερα μοντέλα πρόβλεψης από την στατιστική ανάλυση χαρακτηρίζονται από υψηλές τιμές R^2 , από 100% έως 91% και αρκετά χαμηλές τιμές σφάλματος, από 0.46 έως 11.6. Όσο αφορά την φασματοσκοπία φθορισμού, φαίνεται να μην είναι η κατάλληλότερη φασματοσκοπική τεχνική, αφού παρήγαγε αποτελέσματα με μεγάλες τιμές στα σφάλματα με μια μόνο εξαίρεση στο White Spirit. Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι η φασματοσκοπία φθορισμού είναι λιγότερο κατάλληλη για μελέτες νοθείας και ιδιαίτερα για διαλύτες χωρίς φθοροφόρα.

Όλα τα αποτελέσματα φαίνονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2. Σύνοψη αποτελεσμάτων στατιστικής ανάλυσης

	UV		NIR		FTIR		Raman		Fluorescence	
	R^2	RMSE CV (%)	R^2	RMSECV (%)	R^2	RMSE CV (%)	R^2	RMSECV (%)	R^2	RMSECV (%)
Αιθανόλη	99.8%	1.57	100%	0.46	96.2%	6.34	96.9%	11.58	91.0%	13.69
Τολουόλιο	98.0%	4.81	100%	0.50	98.8%	3.67	99.5%	2.67	91.0%	32.00
DMF	94%	9.69	99.9%	0.84	91.3%	9.64	99.8%	1.69	27%	27.13
White Spirit	99.9%	1.01	99.7%	2.27	89.6%	9.98	98.7%	4.00	98.9%	3.21

Τα καλύτερα αποτελέσματα τα βλέπουμε να προέρχονται από τις αναμίξεις εκείνων των διαλυτών που έχουν παρόμοια πολικότητα και επομένως καλύτερη αναμιξιμότητα με την βενζίνη. Επειδή η βενζίνη είναι μη πολική παράγει αποτελέσματα με χαμηλότερο ποσοστό σφάλματος (εξαιρουμένης της φασματοσκοπίας φθορισμού) με πολικούς διαλύτες και ιδίως με την αιθανόλη και το τολουόλιο.

Τα αποτελέσματα αυτά υποδηλώνουν πως οι φασματοσκοπικές τεχνικές και κυρίως η απορρόφηση NIR και UV σε συνδυασμό με της στατιστική ανάλυση μπορούν να αποτελέσουν μία συμπληρωματική και ικανή εναλλακτική επιλογή έναντι των κλασικών μεθόδων ανίχνευσης νοθείας στα καύσιμα. Οι τεχνικές αυτές χαρακτηρίζονται από χαμηλό κόστος, μηδενική ή ελάχιστη προ επεξεργασία των δειγμάτων και είναι μη καταστρεπτικές. Αντίθετα, οι πιο διαδεδομένες μέθοδοι απαιτούν περισσότερα χρήματα, χρόνο και πολλές φορές την καταστροφή των δειγμάτων. Τέλος, οι παραπάνω τεχνικές μπορούν να δώσουν στο μέλλον, την δυνατότητα ανάπτυξης κατάλληλης φορητής συσκευής για in situ ανάλυση νοθείας των καυσίμων.

10 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Vempatapu BP, Kanaujia PK. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 2017;92:1-11. doi:10.1016/j.trac.2017.04.011
2. Shimamoto GG, Tubino M. Alternative methods to quantify biodiesel in standard diesel-biodiesel blends and samples adulterated with vegetable oil through UV–Visible spectroscopy. *Fuel*. 2016;186:199-203. doi:10.1016/j.fuel.2016.08.076
3. Sadat A. Determining the Adulteration of Diesel by an Optical Method. *Int J Comput Appl*. 2014;100(13):34-36. doi:10.5120/17588-8286
4. Kulathunga D, Mahanama K. Fingerprinting diesel and petrol fuels for adulteration in Sri Lanka. *J Natl Sci Found*. 2013;41(4):287. doi:10.4038/jnsfsr.v41i4.6247
5. Gallignani M, Garrigues S, de la Guardia M. Direct determination of benzene in gasoline by flow-injection Fourier transform infrared spectrometry. *Anal Chim Acta*. 1993;274(2):267-274. doi:10.1016/0003-2670(93)80475-Z
6. Pereira RCC, Skrobot VL, Castro EVR, Fortes ICP, Pasa VMD. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. *Energy & Fuels*. 2006;20(3):1097-1102. doi:10.1021/ef050203e
7. Balabin RM, Safieva RZ, Lomakina EI. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques. *Anal Chim Acta*. 2010;671(1-2):27-35. doi:10.1016/j.aca.2010.05.013
8. Tan KM, Barman I, Dingari NC, Singh GP, Chia TF, Tok WL. Toward the Development of Raman Spectroscopy as a Nonperturbative Online Monitoring Tool for Gasoline Adulteration. *Anal Chem*. 2013;85(3):1846-1851. doi:10.1021/ac3032349
9. Cooper JB, Wise KL, Groves James, Welch WT. Determination of Octane Numbers and Reid Vapor Pressure of Commercial Petroleum Fuels Using FT-Raman Spectroscopy and Partial Least-Squares Regression Analysis. *Anal Chem*. 1995;67(22):4096-4100. doi:10.1021/ac00118a011
10. Larraz R. A brief history of oil refining. *Substantia*. 2021;5(2). doi:10.36253/Substantia-1191
11. Τεχνολογίας Ε, Και Λιπαντικών Κ, Κοκκινόπουλου Κ. **ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΟΜΕΑΣ ΙV: ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

- ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ Χαρακτηρισμός Υπολείμματος Απόσταξης Βενζίνης*; 2017.
12. James G. Speight. Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes. In: *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Elsevier; 2020:iii. doi:10.1016/b978-0-12-809923-0.01001-8
 13. Seshia SS, Rajani KR, Boeckx RL, Chow PN. The Neurological Manifestations of Chronic Inhalation of Leaded Gasoline. *Dev Med Child Neurol*. 2008;20(3):323-334. doi:10.1111/j.1469-8749.1978.tb15222.x
 14. Sarikoç S. Fuels of the Diesel-Gasoline Engines and Their Properties. In: *Diesel and Gasoline Engines*. IntechOpen; 2020. doi:10.5772/intechopen.89044
 15. Moura HOMA, Câmara ABF, Santos MCD, et al. Advances in chemometric control of commercial diesel adulteration by kerosene using IR spectroscopy. *Anal Bioanal Chem*. 2019;411(11):2301-2315. doi:10.1007/s00216-019-01671-y
 16. Takeshita EV, Rezende RVP, de Souza SMAGU, de Souza AAU. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Fuel*. 2008;87(10-11):2168-2177. doi:10.1016/j.fuel.2007.11.003
 17. da Silva A, Hauber J, Cancino LR, Huber K. The research octane numbers of ethanol-containing gasoline surrogates. *Fuel*. 2019;243. doi:10.1016/j.fuel.2019.01.068
 18. Anderson LG. Ethanol fuel use in Brazil: Air quality impacts. *Energy Environ Sci*. 2009;2(10):1015-1037. doi:10.1039/b906057j
 19. Atkins, P. and De Paula, J., (2014). Φυσικοχημεία. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, 542-554.
 20. Visible Light Spectrum.
 21. *ORGANIC CHEMISTRY LibreTexts*. <https://LibreTexts.org>
 22. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Skoog, Holler, Crouch, 6η Έκδοση, Εκδόσεις Κωσταράκη, 2007.
 23. Locquet N, Aït-Kaddour A, Cordella CBY. 3D Fluorescence Spectroscopy and Its Applications. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd; 2018:1-39. doi:10.1002/9780470027318.a9540
 24. Κουή Μ. ΑΝ, ΘΠ. Μη καταστρεπτικές φασματοσκοπικές μέθοδοι εξέτασης των υλικών. In: Κάλλιπος ; 2015:190-206.
 25. Richard G. Brereton. Richard G. Brereton, (2003) Chemometrics Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant.

26. Gemperline P, ed. *Practical Guide To Chemometrics*. CRC Press; 2006. doi:10.1201/9781420018301
27. Paul Gemperline. *Practical Guide to Chemometrics*.
28. García S, Ramírez-Gallego S, Luengo J, Benítez JM, Herrera F. Big data preprocessing: methods and prospects. *Big Data Anal.* 2016;1(1). doi:10.1186/s41044-016-0014-0
29. Daszykowski M, Serneels S, Kaczmarek K, Van Espen P, Croux C, Walczak B. TOMCAT: A MATLAB toolbox for multivariate calibration techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems.* 2007;85(2):269-277. doi:10.1016/j.chemolab.2006.03.006
30. Barnes RJ, Dhanoa MS, Lister SJ. Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl Spectrosc.* 1989;43(5):772-777. doi:10.1366/0003702894202201
31. Savitzky Abraham, Golay MJE. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal Chem.* 1964;36(8):1627-1639. doi:10.1021/ac60214a047
32. *C101-E171A UV-3600i Plus*. Accessed October 12, 2023. <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/uv-vis/uv-vis-nir-spectroscopy/uv-1900i/index.html>
33. *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer IRXross*. Accessed October 12, 2023. https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/brochures/14641/c103-e135.pdf
34. *Spectrofluorophotometer RF-6000*. Accessed October 12, 2023. <https://www.shimadzu.com/an/products/molecular-spectroscopy/fluorescence/fluorescence-spectroscopy/rf-6000/index.html>
35. A. Zawadzki, D. S. Shrestha, B. He. Biodiesel Blend Level Detection Using Ultraviolet Absorption Spectra. *Trans ASABE.* 2007;50(4):1349-1353. doi:10.13031/2013.23612
36. Câmara, A. B. F., de Carvalho, L. S., de Moraes, C. L. M., de Lima, L. A. S., de Araújo, H. O. M., de Oliveira, F. M., de Lima, K. M. G., (2017). MCR-ALS and PLS coupled to NIR / MIR spectroscopies for quantification and identification of adulterant in biodiesel-diesel blends. *Fuel*, 210, 497–506.
37. Dong Q, Yu C, Li L, Nie L, Li D, Zang H. Near-infrared spectroscopic study of molecular interaction in ethanol-water mixtures. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 2019;222:117183. doi:10.1016/j.saa.2019.117183

38. Al-Ghouti MA, Al-Degs YS, Amer M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*. 2008;76(5):1105-1112. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.024
39. Pereira RCC, Skrobot VL, Castro EVR, Fortes ICP, Pasa VMD. Determination of Gasoline Adulteration by Principal Components Analysis-Linear Discriminant Analysis Applied to FTIR Spectra. *Energy & Fuels*. 2006;20(3):1097-1102. doi:10.1021/ef050203e
40. Carneiro HSP, Medeiros ARB, Oliveira FCC, Aguiar GHM, Rubim JC, Suarez PAZ. Determination of ethanol fuel adulteration by methanol using partial least-squares models based on Fourier transform techniques. *Energy and Fuels*. 2008;22(4). doi:10.1021/ef8000218
41. Fragkoulis N, Samartzis PC, Velegrakis M. Commercial milk discrimination by fat content and animal origin using optical absorption and fluorescence spectroscopy. *Int Dairy J*. 2021;123:105181. doi:10.1016/j.idairyj.2021.105181
42. Bezerra AC de M, Silva D de O, Matos GHM de, et al. Quantification of anhydrous ethanol and detection of adulterants in commercial Brazilian gasoline by Raman spectroscopy. *Instrum Sci Technol*. 2019;47(1):90-106. doi:10.1080/10739149.2018.1470535
43. Orfanakis E, Koumentaki A, Zoumi A, Philippidis A, Samartzis PC, Velegrakis M. Rapid Detection of Benzo[a]pyrene in Extra Virgin Olive Oil Using Fluorescence Spectroscopy. *Molecules*. 2023;28(11):4386. doi:10.3390/molecules28114386
44. Li Yoon W, D. Jee R, C. Moffat A, D. Blackler P, Yeung K, C. Lee D. Construction and transferability of a spectral library for the identification of common solvents by near-infrared transreflectance spectroscopy. *Analyst*. 1999;124(8):1197. doi:10.1039/a903398j
45. Hushvaktov H, Jumabaev A, Doroshenko I, Absanov A. Raman spectra and non-empirical calculations of dimethylformamide molecular clusters structure. *Vib Spectrosc*. 2021;117:103315. doi:10.1016/j.vibspec.2021.103315
46. Custance SR, McCaw PA, Kopf AC, Sullivan MJ. Environmental fate of the chemical mixtures: Crude oil, JP-5, mineral spirits, and diesel fuel. *Journal of Soil Contamination*. 1992;1(4):379-386. doi:10.1080/15320389209383423
47. Ma L, Peng Y, Pei Y, et al. Systematic discovery about NIR spectral assignment from chemical structural property to natural chemical compounds. *Sci Rep*. 2019;9(1):9503. doi:10.1038/s41598-019-45945-y
48. Wilmshurst JK, Bernstein HJ. THE INFRARED AND RAMAN SPECTRA OF TOLUENE, TOLUENE- α - d_3 , *m*-XYLENE, AND *m*-XYLENE- $\alpha\alpha'$ - d_6 . *Can J Chem*. 1957;35(8):911-925. doi:10.1139/v57-123

