

Τμήμα Φυσικής

Διπλωματική Εργασία

"High precision photoacoustic interferometer for the determination of the speed of sound in

liquid media and fuel"

«Υψηλής ακρίβειας φωτοακουστική συμβολομετρία για τον προσδιορισμό της ταχύτητας του

ήχου σε υγρά μέσα και καύσιμα»

Αστρινάκης Χαράλαμπος

Ph 4955

Επιβλέπων καθηγητής: (Μέλος ΔΕΠ Τμήμα Φυσικής)

Η εργασία έλαβε χώρα στο Ινστιτούτο Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ με επικεφαλής τον κύριο Ιωάννη Ζαχαράκη

Περιεχόμενα

Περίληψη3
1. Εισαγωγή3
1.1 Ποιότητα καυσίμου5
2. Μαθηματική περιγραφή του φωτοακουστικού φαινομένου
3.1 Ηχητικό κύμα
4. Γενική φωτοακουστική εξίσωση:9
5. Φωτοακουστική εξίσωση υπό θερμική απομόνωση (thermal confinement)11
6. Υλικά και μέθοδοι15
7. Προσομοίωση οπτοακουστικής συμβολομετρικής μέτρησης της ταχύτητας του ήχου 19
7.1 Στατιστική μεθοδολογία22
8. Μετρήσεις-Αποτελέσματα23
8.1 Διαγνωστικός έλεγχος δέσμης23
8.1.1 Σχολιασμός:
8.1.2 Παρατηρήσεις:
8.2 Βαθμονόμηση πειραματικής διάταξης και μετρήσεις24
8.2.1 Απιονισμένο νερό (distilled water)25
8.2.2 Μετρήσεις καθαρής Αιθανόλης , προσμίξεις αιθανόλης/απιονισμένου νερού28
8.2.3 Μετρήσεις πετρελαίου (Diesel) με προσμίξεις κηροζίνης
8.2.4 Μετρήσεις βενζίνης 95 και 100 οκτανίων καθώς και προσμίξεις μεταξύ τους32
8.3 Ταχύτητα του ήχου και συντελεστής συμπιεστότητας
9. Συμπεράσματα και μελλοντική χρήση36
Βιβλιογραφία

Περίληψη

Στο πλαίσιο της πτυχιακής μου εργασίας, πραγματοποιήθηκε η εφαρμογή της Φωτοακουστικής Συμβολομετρίας με σκοπό την αξιολόγηση της ποιότητας των καυσίμων. Η καινοτομία της μεθόδου την κάνει να ξεχωρίζει από τους έως τώρα συμβατικούς τρόπους μελέτης καυσίμων καθώς προσφέρει μεγάλη ακρίβεια με τυπικές αβεβαιότητες μέτρησης που μπορούν να φτάσουν να είναι λιγότερο από 0,1% σε μία βελτιστοποιημένη διάταξη. Η εκτίμηση της ποιότητας προκύπτει αντίστοιχα από την εκτίμηση της ταχύτητας του ήχου στο υπό μελέτη καύσιμο. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα συμβολόμετρο που ενσωματώνει μια χαλαρά εστιασμένη δέσμη λέιζερ για την αποδοτική παραγωγή μονοχρωματικών μετώπων κύματος. Τα καύσιμα που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις μας προήλθαν από διυλιστήρια καυσίμων στο Ηράκλειο και οι αναμείξεις-νοθείες που ελέγχτηκαν μέσω της τεχνικής ήταν κινιζαρίνης, πετρελαίου (diesel), βενζίνης 100 οκτανίων και 95 οκτανίων σε διάφορες αναλογίες και σε σταθερή θερμοκρασία, τους 25°C.

1. Εισαγωγή

Η παγκόσμια οικονομία εξαρτάται κυρίως από τα ορυκτά καύσιμα ενώ στρέφεται προς άλλα υγρά και αέρια βιοκαύσιμα ή πιο φιλικές προς το περιβάλλον λύσεις λόγω της υπερθέρμανσης του πλανήτη και της κλιματικής αλλαγής [1,2]. Σε αυτό το πλαίσιο, η ακριβής αξιολόγηση των παραμέτρων σύνθεσης και απόδοσης διαφόρων καυσίμων είναι ζωτικής σημασίας για τη βελτίωση της απόδοσης του κινητήρα, τη βελτιστοποίηση των διαδικασιών καύσης και την μείωση των επιβλαβών συνεπειών στο περιβάλλον. Η διασφάλιση υψηλής ποιότητας καυσίμων όχι μόνο παρατείνει τη διάρκεια ζωής και την απόδοση των κινητήρων, αλλά συμβάλλει επίσης στη μείωση των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, στη βελτίωση της ποιότητας του αέρα και στην ενίσχυση της ενεργειακής ασφάλειας [3-5]. Για το σκοπό αυτό, έχουν αναπτυχθεί διάφορες φυσικές και χημικές μέθοδοι για τη δοκιμή της ποιότητας και των ιδιοτήτων κοινών καυσίμων όπως η βενζίνη και το ντίζελ αυτοκινήτων. Σύμφωνα με την American Society for Testing and Materials International (ASTM International), η ψηφιακή πυκνομετρία, η απόσταξη και οι δοκιμές εξάτμισης αποτελούν τις κύριες τυποποιημένες μεθόδους για την αξιολόγηση της ποιότητας του καυσίμου σε εργαστηριακές συνθήκες [6]. Επιπλέον, η εφαρμογή άλλων τεχνολογιών, συμπεριλαμβανομένης της αέριας χρωματογραφίας / φασματομετρίας μάζας [7-11], του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) [12-14], της φασματοσκοπίας φθορισμού [15,16], καθώς και αισθητήρων οπτικών ινών [17- 19], άνοιξε το δρόμο για νέες δυνατότητες στον ερευνητικό τομέα αξιολόγησης καυσίμων. Ενώ τέτοιες τεχνικές έχουν παράγει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα, τα σχετικά όργανα είναι συνήθως υψηλού κόστους, πολύπλοκα και ευαίσθητα στις περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ οι διαδικασίες μέτρησης μπορεί να είναι αρκετά επίπονες, χωρίς να επιτρέπουν πάντα αξιόπιστες και γρήγορες επιτόπιες έρευνες. Σε αρκετές περιπτώσεις, η αξιολόγηση των παραμέτρων του καυσίμου ή ακόμη και η ανίχνευση πιθανών δόλιων αλλαγών στη σύνθεση απαιτεί τεχνικές καυσίμου. Ως εκ τούτου, υπάρχει ανάγκη για φορητά, οικονομικά και εύκολα στο χειρισμό όργανα που να επιτρέπουν τον γρήγορο και αξιόπιστο έλεγχο διαφόρων τύπων καυσίμων επί τόπου.

Τα τελευταία χρόνια, οι τεχνικές υπερήχων έχουν αναδειχθεί ως εξαιρετικά υποσχόμενες διαγνωστικές μέθοδοι για τη διερεύνηση των παραμέτρων του καυσίμου, καθώς και για την ανίχνευση της ποιότητας. Οι αισθητήρες υπερήχων δεν είναι καταστροφικοί και μπορούν να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές ιδιότητες των υλικών, όπως η πυκνότητα μάζας, ο συντελεστής όγκου και ο συντελεστής ακουστικής εξασθένησης [20-22]. Αυτές οι καθαρές ακουστικές μέθοδοι λειτουργούν συνήθως εκπέμποντας ένα σύντομο υπερηχητικό παλμό σε ένα υλικό και αναλύοντας τον τρόπο με τον οποίο ο παλμός ανακλάται ή μεταδίδεται μέσω αυτού. Οποιεσδήποτε αλλαγές στις ιδιότητες του μέσου, μπορεί να επηρεάσουν τη συμπεριφορά των υπερηχητικών κυμάτων, η οποία συνήθως ανιχνεύεται μέσω αλλαγών στην ταχύτητα του ήχου (SoS), καθώς και στις μετρήσεις ακουστικής εξασθένησης, ανάκλασης και διάθλασης. Σε αυτό το πλαίσιο, οι πληροφορίες που παρέχονται από τις τεχνικές υπερήχων μπορεί να είναι εξαιρετικά πολύτιμες για την αξιολόγηση της ποιότητας του καυσίμου και των φυσικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, αρκετές προηγούμενες μελέτες έχουν μετρήσει το SoS ή/και το συντελεστή ελαστικότητας όγκου σε καθαρά καύσιμα [23-26] ή ακόμα και μείγματα ντίζελ, βιοντίζελ και υδροκατεργασμένου φυτικού ελαίου (HVO) [27,28], καθώς αυτές οι κρίσιμες παράμετροι μπορούν να καθορίσουν τη συμπεριφορά έγχυσης καυσίμου σε κινητήρες εσωτερικής καύσης. Άλλες σχετικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στη βελτίωση των ιδιοτήτων ψυχρής ροής στο βιοντίζελ μέσω διαφόρων προσθέτων (π.χ. κηροζίνη, αιθανόλη κ.λπ.) [29-33], τα οποία ενδέχεται να αλλάξουν τις φυσικές παραμέτρους του καυσίμου. Η διερεύνηση τέτοιων μιγμάτων είναι μεγάλης σημασίας για τη βελτιστοποιημένη απόδοση ενός κινητήρα και επομένως θα μπορούσε να διεξαχθεί και με μεθόδους υπερήχων. Σε εντελώς διαφορετική κατεύθυνση, άλλες μελέτες με καθαρά ακουστικές μεθόδους έχουν εφαρμοστει με επιτυχία για την ανίχνευση νοθείας σε βιοκαύσιμα εμπορικής βενζίνης, ντίζελ και ένυδρης αιθανόλης, καταδεικνύοντας τις δυνατότητες τέτοιων εναλλακτικών προσεγγίσεων [6, 34-36].

1.1 Ποιότητα καυσίμου

Τα καύσιμα με βάση τους υδρογονάνθρακες κατασκευάζονται για να συμμορφώνονται με τις προδιαγραφές απόδοσης που βασίζονται στις ιδιότητες και όχι στη σύνθεση. Ενώ υπάρχουν όρια σε ορισμένα συστατικά καυσίμου, η ποιότητα και η καταλληλότητα του καυσίμου για χρήση βασίζεται σε σειρά φυσικών και χημικών μετρήσεων. Αυτές οι μετρήσεις εκτελούνται σύμφωνα με τις αποδεκτές μεθόδους δοκιμής που περιέχονται στις ισχύουσες μεθόδους δοκιμών της κάθε χώρας[47].

Οποιαδήποτε αλλαγή στη σύνθεση της βενζίνης μέσω της προσθήκης αιθανόλης σε ποσοστά διαφορετικά από αυτά που καθορίζει η Εθνική Υπηρεσία Πετρελαίου (ΕΥΠ) όπως και διάφορων διαλυτών, όπως βενζόλιο, διαλυτικό, νέφτι, κηροζίνη, ντίζελ κ.λπ. ονομάζεται νοθεία βενζίνης. Η πράξη νοθείας της βενζίνης ξεκίνησε όταν η αγορά στον τομέα των καυσίμων διευρύνθηκε, μετά από μακρά περίοδο μονοπωλίου. [48,49]

Η νοθεία των καυσίμων έχει αυξηθεί πολύ, παρά το γεγονός ότι αποτελεί παράνομη δραστηριότητα, και οι κύριοι λόγοι αυτής της πρακτικής, σύμφωνα με τον Takeshita, [49] είναι:

- 1. Σημαντική διαφορά τιμής μεταξύ βενζίνης και διαλυτών;
- 2. Ευκολία απόκτησης διαλυτών στην αγορά χωρίς περιορισμό στις πωλήσεις
- Η δύσκολη ανίχνευση νοθείας με απλή επιθεώρηση αφού οι διαλύτες είναι αραιωμένοι σε βενζίνη.
- Η υψηλή αξία των φόρων που επιβάλλονται στη βενζίνη και οι πολύ χαμηλότεροι φόροι που επιβάλλονται στους διαλύτες δημιουργούν περιθώριο κέρδους.

Η βενζίνη μπορεί να νοθευθεί από πολλά προϊόντα, αλλά όλα πρέπει να είναι αναμίξιμα με αυτήν και εύφλεκτα ώστε να μην αφήνουν υπολείμματα της παρουσίας τους. Η κηροζίνη είναι βαρύτερη από τη βενζίνη και ο βαθμός οκτανίου της είναι χαμηλότερος, δημιουργώντας έτσι αστοχίες στην επιτάχυνση του κινητήρα (οπές), ενανθράκωση του θαλάμου καύσης και έκρηξη σε χαμηλές στροφές. Αυτή η προσθήκη διαλυτών προκαλεί αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες της βενζίνης.[48-51] Κατά συνέπεια, αυτό οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της αστικής ρύπανσης με την αύξηση των εκπομπών αερίων και ατμών από την εξάτμιση, όπως το μονοξείδιο του άνθρακα και τα οξείδια του αζώτου. Τέλος, η ατμοσφαιρική ρύπανση προκαλεί αοβαρές ζημιές στην πολιτιστική κληρονομιά υποβαθμίζοντας τα αρχιτεκτονικά αριστουργήματα που αποτελούν μέρος της μαροκινής ταυτότητας.[6]

Σε αντίθεση με τα προηγούμενα κατά τους χειμερινούς μήνες, ιδίως σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες (καναδάς), το καύσιμο μπορεί να παγώσει, προκαλώντας προβλήματα στον κινητήρα του οχήματος. Η ανάμειξη καυσίμων, συνήθως με την προσθήκη αλκοόλης, μπορεί να μειώσει το σημείο πήξης του καυσίμου και να αποτρέψει το πάγωμα. Επιπλέον, η ανάμειξη καυσίμων μπορεί να έχει και άλλα οφέλη, όπως τη βελτίωση της απόδοσης του κινητήρα, τη μείωση των εκπομπών καυσαερίων και την ενίσχυση της καύσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, αυτή η πρακτική μπορεί να συνδυάζεται με τη χρήση καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο ή άλλα ρυπογόνα συστατικά για τη βελτίωση της περιβαλλοντικής απόδοσης.[52]. Όλα τα παραπάνω όμως θα πρέπει να τηρούν τα όρια που ορίζει ο νόμος και σε αυτό το σημείο η τεχνική του OPTICS έχει τη δυνατότητα να μελετήσει την ποιότητα των καυσίμων και να ελέγξει εάν η όποια ανάμειξη βρίσκεται στα επιτρεπτά όρια μέσω μετρήσεων της ταχύτητας του ήχου. Ως εκ τούτου, η ανίχνευση της υποβάθμισης της ποιότητας στα πετρελαϊκά καύσιμα (βενζίνη και ντίζελ) αποτελεί μεγάλη πρόκληση για τους επιστήμονες, οι οποίοι πρέπει να αναπτύξουν αυστηρές στρατηγικές ανάλυσης και σαφή εργαλεία ερμηνείας των δεδομένων. Υπό αυτή την έννοια, έχουν δημοσιευθεί πολλές εργασίες σχετικά με την ανάπτυξη κατάλληλων μεθόδων για την παρακολούθηση της νοθείας των καυσίμων.

2. Μαθηματική περιγραφή του φωτοακουστικού φαινομένου



Αναπαράσταση του φωτοακουστικού φαινομένου (Alexander Graham Bell 1980),

(πηγη:wikimedia)

3.1 Ηχητικό κύμα

- Για τη διάδοση των ηχητικών κυμάτων είναι απαραίτητη η ύπαρξη κάποιου υλικού μέσου μεταξύ πομπού και δέκτη.
- Ο ήχος δεν διαδίδεται στο απόλυτο κενό σε αντίθεση με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα.

- Όταν, εξαιτίας κάποιου ερεθίσματος, δημιουργηθεί μια μορφή διατάραξης στο υλικό μέσο, τότε τα μετατοπισμένα μόρια ύλης ασκούν δυνάμεις στα γειτονικά μόρια, αναγκάζοντάς τα να έλθουν εκτός θέσης ισορροπίας.
- Με αυτό τον τρόπο η διατάραξη ταξιδεύει στο μέσο. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διάδοση.
- Ένα ηχητικό κύμα είναι μια σειρά από συμπιέσεις και αραιώσεις. Ο συνδυασμός μιας συμπίεσης και μιας αραίωσης αναπαριστούν έναν κύκλο.
- Η απόσταση ανάμεσα σε δύο γειτονικές κορυφές είναι το μήκος κύματος. Ο χρόνος που απαιτείται για να ολοκληρωθεί ένας κύκλος ονομάζεται περίοδος Τ. Η συχνότητα
 (f) και η περίοδος Τ είναι αντιστρόφως ανάλογα (f=1/T).



Εικόνα 1: Αναπαράσταση ενός τυπικού ακουστικού κύματος. Κατά την διάδοση ενός κύματος έχουμε μεταφορά ενέργειας χωρίς αντίστοιχη μεταφορά μάζας.



Εικόνα 2α,β : Μέτωπο σφαιρικού κύματος: επιφάνεια σφαίρας (σε ισότροπο μέσον μετά από χρόνο t)

Κατά τη διάδοση ενός κύματος σε ένα τρισδιάστατο μέσο, το σύνολο των σημείων του μέσου με την ίδια φάση αποτελούν μια ισοφασική επιφάνεια η μέτωπο κύματος. Μία διεύθυνση διάδοσης του κύματος είναι κάθετη στο μέτωπο κύματος. (πηγή:

4. Γενική φωτοακουστική εξίσωση:

Η γενική φωτοακουστική εξίσωση, που είναι και το σημείο ενδιαφέροντος προκύπτει από δύο βασικές εξισώσεις:

Η πρώτη είναι η εξίσωση θερμικής διαστολής :

$$\nabla \cdot \bar{\xi}(\vec{r},t) = -\kappa \rho(\vec{r},t) + \beta T(\vec{r},t) \quad (4.1)$$

Όπου το $\bar{\xi}$ αντιπροσωπεύει τη μετατόπιση του μέσου από την κατάσταση ισορροπίας, το κ είναι ο συντελεστής ισόθερμης συμπιεστότητας, το β είναι ο θερμικός συντελεστής της διαστολής του όγκου, το p χαρακτηρίζει την πίεση και το T την θερμοκρασία. Σύμφωνα με την θερμοδυναμική η ισόθερμη συμπιεστότητα (κ) και ο θερμικός συντελεστής της διαστολής όγκου (β) ορίζονται ως εξής:

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (4.2) \qquad , \qquad \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P (4.3)$$

Με το (κ) να εκφράζει την κλασματική μεταβολή του όγκου ως προς την πίεση, υπό σταθερή θερμοκρασία, ενώ το (β) δείχνει την κλασματική μεταβολή του όγκου ως προς την θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση.

Η δεύτερη βασική εξίσωση είναι στην πραγματικότητα μια άλλη εκδοχή του δεύτερου νόμου του Νεύτωνα (inviscid force equation) και έχει τη μορφή:

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{\xi}(\vec{r},t) = -\nabla p(\vec{r},t) (4.4)$$

Ο αριστερός όρος εδώ αντιπροσωπεύει την πυκνότητα μάζας επί την επιτάχυνση και ο δεξιός είναι η δύναμη που εφαρμόζεται ανά μονάδα όγκου. Για να γίνει σαφέστερο γιατί η κλίση της

πίεσης σχετίζεται με τη δύναμη, ας εξετάσουμε το ακόλουθο παράδειγμα: Θεωρήστε ένα κυβικό δέμα ενός μέσου με μάζα που δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση

$$m = \rho \cdot dA \cdot dz \ (4.5)$$

όπου dA είναι η αντίστοιχη επιφάνεια και dz το ύψος της. Χρησιμοποιώντας τον δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, μπορούμε να εξετάσουμε μια διαφορά πίεσης dP (υποθέτουμε ότι είναι μόνο στην κατεύθυνση z) ώστε να ορίσουμε πλέον την δύναμη ως:

$$F = m \cdot a = \rho \cdot dA \cdot dz \cdot a = -dp \cdot dA (4.6)$$

$$=> \rho \alpha = -\frac{dp}{dz} (4.7)$$
$$=> \rho \vec{\alpha} = -\nabla \vec{p} (4.8)$$

Παίρνοντας την απόκλιση της (4.4) έχουμε:

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\nabla \cdot \vec{\xi}(\vec{r}, t) \right] = -\nabla^2 p(\vec{r}, t) \ (4.9)$$

Και αντικαθιστώντας το $\nabla \cdot \vec{\xi}(\vec{r}, t)$ από την (4.1) στην (4.9) προκύπτει:

$$\rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[-\kappa \rho(\vec{r}, t) + \beta T(\vec{r}, t) \right] = -\nabla^2 p(\vec{r}, t) \quad (4.10)$$
$$=> \left(\nabla^2 - \rho \kappa \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) p(\vec{r}, t) = -\beta \rho \frac{\partial^2 T(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (4.11)$$

Γενικά, η ταχύτητα του ήχου δίνεται από την εξίσωση Newton-Laplace:

$$u_s = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (4.12)$$

όπου Κ είναι ο συντελεστής όγκου που μετράει την αντίσταση του μέσου σε ομοιόμορφη συμπίεση, η οποία ισούται με την αντίστροφη συμπιεστότητα κ (ισόθερμη). Επομένως, η ταχύτητα του ήχου μπορεί να είναι εκφραστεί ως:

$$u_s = \sqrt{\frac{1}{\rho\kappa}} \quad (4.13)$$

Συνδυάζοντας τα (4.11) και (4.13), παίρνουμε τη γενική φωτοακουστική εξίσωση με μια τελική μορφή:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{u_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{\kappa u_s^2} \frac{\partial^2 T(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (4.14)$$

Η αριστερή πλευρά της εξίσωσης περιγράφει τη διάδοση του κύματος πίεσης ενώ η δεξιά πλευρά αντιπροσωπεύει τον όρο της πηγής της εξίσωσης. Ως εκ τούτου καταλλήγουμε στο συμπέρασμα ότι μόνο η χρονομεταβαλλόμενη θέρμανση παράγει ακουστικά κύματα πίεσης.

5. Φωτοακουστική εξίσωση υπό θερμική απομόνωση (thermal confinement)

Υπό συνθήκες θερμικής απομόνωσης (δηλαδή η αγωγιμότητα της θερμότητας είναι αμελητέα κατά τη διάρκεια του παλμού λέιζερ),

Έχουμε ως αφετηρία τη θεμελιώδη εξίσωση:

$$Q = mC_V T \qquad (5.1)$$

Όπου το Q είναι η θερμική ενέργεια, το m η μάζα του αντικειμένου, C_v η ειδική θερμοχωρητικότητα κάτω από σταθερό όγκο (V), T είναι η απόλυτη θερμοκρασία. Στη συνέχεια παραγωγίζοντας ως προς τον χρόνο προκύπτει :

$$\frac{dQ}{dt} = mC_V \frac{dT}{dt} \qquad (5.2)$$

Αν τώρα ορίσουμε μια συνάρτηση θέρμανσης (Η) ως η θερμική ενέργεια ανά μονάδα όγκου ανά μονάδα χρόνου (μονάδες SI: $\frac{J}{m^3s}$), τότε από (2.2) προκύπτει:

$$H = \rho C_V \frac{dT}{dt} \qquad (5.3)$$

Ενώ σύμφωνα με τη θερμοδυναμική:

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa}{\beta_s} \qquad (5.4)$$
$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s \qquad (5.5)$$

Όπου C_P και C_V, είναι οι ειδικές θερμοχωρητικότητες κάτω υπό σταθερή πίεση (P) και όγκο (V) και β_s είναι η ισεντροπική συμπιεστότητα.

Σύμφωνα επίσης και με εξίσωση της κατάστασης έχουμε:

$$u_s^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s \quad (5.6)$$

Ενώ συνδυάζοντας τις (5.5) και (5.6) προκύπτει:

$$\beta_{s} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{s} \frac{\partial \rho}{\partial \rho} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_{s} \frac{\partial V}{\partial \rho} = -\frac{1}{V u_{s}^{2}} \frac{\partial V}{\partial \rho} = -\frac{1}{V u_{s}^{2}} \frac{\partial (m/\rho)}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho u_{s}^{2}}$$
(5.7)

Και τελικά καταλήγουμε από τις (5.4) και (5.7) στο:

$$\kappa = \frac{C_P}{\rho u_s^2 C_V} \qquad (5.8)$$

Οπότε πηγαίνοντας πίσω στην (4.14), το δεξιό της μέλος σύμφωνα με τις (5.3) και (5.8) θα γίνει:

$$-\frac{\beta}{\kappa u_s^2} \frac{\partial^2 T(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{\beta}{C_P} \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (5.9)$$

Και πιο ολοκληρωμένα:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{u_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta}{C_P} \frac{\partial H(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (5.10)$$

Μπορεί ακόμα να γίνει και περισσότερη διερεύνηση καθώς η ενθαλπία (Η) μπορεί να αναλυθεί σε γινόμενο χωρικής και χρονικής εξάρτησης όπως θα δείξουμε:

$$H(\vec{r},t) = H_s(\vec{r})H_T(t)$$
 (5.11)

ενώ το $H_s(\vec{r})$ αντιπροσωπεύει πυκνότητα εναποτιθέμενης ενέργειας (J/m³) και το $H_T(t)$ είναι η χρονική εξάρτηση διέγερσης (π.χ. ένας παλμός Gauss).

Χρησιμοποιώντας τώρα τη (5.11), η εξίσωση (5.10) μπορεί στη συνέχεια να αναδιαταχθεί ως εξής:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{u_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta H_s(\vec{r})}{C_P} \frac{\partial H_T(t)}{\partial t} \quad (5.12)$$

Η εξίσωση αυτή λοιπόν μας επιτρέπει να κατανοήσουμε το φωτοακουστικό φαινόμενο υπό θερμικής απομόνωσης(thermal confinement).

Σε περίπτωση τώρα που $H_T(t)=\delta(t)$ (δηλαδή παλμική χρονική διέγερση), τελικά θα έχουμε:

$$\left(\nabla^2 - \frac{1}{u_s^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) p(\vec{r}, t) = -\frac{\beta H_s(\vec{r})}{C_P} \frac{\partial \delta(t)}{\partial t} \quad (5.13)$$

Θα αποδείξουμε τώρα ότι η γενική εξίσωση χρόνου που αποδείξαμε προηγουμένως (5.13) μπορεί να γραφτεί με τη μορφή της εξίσωσης Helmholtz στο πεδίο συχνοτήτων για ένα άπειρο ακουστικά ομοιογενές μέσο.

Αρχικά, ξεκινάμε με τις γνωστές ιδιότητες μετασχηματισμού Fourier για την πρώτη και τη δεύτερη παράγωγο του $p(\vec{r},t)$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp(\vec{r},t)}{dt} e^{-j\omega t} dt = j\omega p(\vec{r},\omega) \quad (5.14.a)$$
$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d^2 p(\vec{r},t)}{dt^2} e^{-j\omega t} dt = -\omega^2 p(\vec{r},\omega) \quad (5.14.b)$$

Πολλαπλασιάζοντας τώρα και τις δύο πλευρές της (5.13) με e^{-jωt} και ολοκληρώσουμε ως προς t προκύπτει:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 p(\vec{r}, t) e^{-j\omega t} dt - \frac{1}{u_s^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p(\vec{r}, t) e^{-j\omega t} dt$$
$$= -\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\beta H_s(\vec{r})}{C_p} \frac{\partial \delta(t)}{\partial t} e^{-j\omega t} dt \quad (5.15)$$

Με τον πρώτο και δεύτερο όρο να παίρνουν την μορφή:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \nabla^2 p(\vec{r}, t) e^{-j\omega t} dt = \nabla^2 p(\vec{r}, \omega) \quad (5.16)$$

Και

$$-\frac{1}{u_s^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial^2}{\partial t^2} p(\vec{r}, t) e^{-j\omega t} dt = -\frac{1}{u_s^2} \left(-\omega^2 p(\vec{r}, \omega)\right) = k^2 p(\vec{r}, \omega) \quad (5.17)$$

Από (5.14.b) και από $k = \frac{\omega}{u_s}$ (5.18)

Ο τελευταίος όρος μπορεί να εκφραστεί από την ιδιότητα του ολοκληρώματος της νιοστής δ συνάρτησης $\int f(t)\delta^n(t)dt = -\int \frac{\partial f(t)}{\partial t}\delta^{n-1}(t)dt$ (5.19) ως εξής:

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\beta H_s(\vec{r})}{C_p} \frac{\partial \delta(t)}{\partial t} e^{-j\omega t} dt = \frac{\beta H_s(\vec{r})}{C_p} \int_{-\infty}^{+\infty} (-j\omega e^{-j\omega t}) \delta(t) dt = -\frac{j\omega\beta}{C_p} H_s(\vec{r},\omega)$$
(5.20)

Και βάζοντας τις (5.16), (5.17) και (5.20) στην (5.15) παίρνουμε την χρονοανεξάρτητη εξίσωση Helmholtz:

$$\nabla^2 p(\vec{r},\omega) + k^2 p(\vec{r},\omega) = -\frac{j\omega\beta}{C_p} H_s(\vec{r},\omega) \quad (5.21)$$

που εκφράζει τη διάδοση του παραγόμενου ακουστικού κύματος στη θέση r και γωνιακής συχνότητας ω. Για να λύσουμε το (5.21), θα χρησιμοποιήσουμε την προσέγγιση της συνάρτησης του Green για τον τελεστή Helmholtz δίνεται από:

Helmholtz operator: $L = \nabla^2 + k^2$, Green's function: $G = -\frac{e^{jk|r|}}{4\pi |r|}$ (5.22)

Η συνάρτηση πηγής εδώ είναι:

$$f(\vec{r},\omega) = \frac{j\omega\beta}{C_p} H_s(\vec{r},\omega) \quad (5.23)$$

Και η συνάρτηση Green (5.22) θα ικανοποιεί εξ ορισμού τη σχέση:

$$(\nabla^2 + k^2) \frac{-e^{jk|\vec{r} - \vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (5.24)$$

Όπου το \vec{r}' υποδηλώνει τη θέση της οπτοακουστικής πηγής. Επομένως, η τελική λύση για την φωτοακουστική πίεση στο πεδίο των συχνοτήτων προκύπτει σύμφωνα με την $u(x) = \int G(x,s)f(s)ds$ (5.25)

με τη μορφή συνέλιξης της αντίστοιχης συνάρτησης Green με τη συνάρτηση πηγής (5.23):

$$p(\vec{r},\omega) = -\frac{j\omega\beta}{4\pi C_p} \int H_s(\vec{r}',\omega) \frac{e^{jk|\vec{r}-\vec{r}'|}}{4\pi |\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (5.26)$$

Αυτή η εξίσωση παρέχει τη σύνθετη φωτοακουστική πίεση στο χώρο για μια γωνιακή συχνότητα ω, που παράγεται από μια αρχική χωρική κατανομή θέρμανσης $H_s(\vec{r}', \omega)$. Η απόλυτη τιμή Α της σύνθετης πίεσης είναι:

$$A = \sqrt{\left[Re(p(\vec{r},\omega))\right]^2 + \left[Im(p(\vec{r},\omega))\right]^2} \quad (5.27)$$

αντιστοιχεί στο μέγιστο πλάτος του φωτοακουστικού κύματος στη συχνότητα ω, ενώ η ποσότητα

$$\varphi = tan^{-1} \left(\frac{Im(p(\vec{r}, \omega))}{Re(p(\vec{r}, \omega))} \right) \quad (5.28)$$

είναι η αντίστοιχη γωνία φάσης όταν το κύμα φτάνει στο σημείο παρατήρησης.

6. Υλικά και μέθοδοι

Μια λεπτομερής τεχνική περιγραφή της πειραματικής διάταξης που χρησιμοποιήθηκε (εικόνα 4) ενσωματώνει ένα λέιζερ συνεχούς ροής (CW) με μήκος κύματος στο ορατό λ=488 nm

(MDL-III-488, CNI, Changchun, Κίνα, μέγιστη ισχύς εξόδου: 100 mW). Ένας θετικός φακός εστιάζει τη δέσμη στο ενεργό διάφραγμα ενός ακουστικο-οπτικού διαμορφωτή (TEM-200-50, Brimrose, MD, ΗΠΑ, εύρος ζώνης διαμόρφωσης: 50 MHz), ο οποίος ρυθμίζει προσωρινά τη στιγμιαία ένταση της ακτινοβολίας με υψηλή απόδοση (~70%). Για αναλογική οπτική διαμόρφωση, το ακουστικό-οπτικό πρόγραμμα οδήγησης απαιτεί την είσοδο μιας ημιτονοειδούς τάσης (επιλεγμένη συχνότητα: F=9.5MHz) η οποία παρέχεται από μια παλμογενήτρια (DG5252, Rigol, Όρεγκον, ΗΠΑ, μέγιστη συχνότητα: 250 MHz). Το φως του λέιζερ στη συνέχεια ευθυγραμμίζεται από έναν δεύτερο θετικό φακό και αφού έχει δημιουργηθεί λοιπόν ο υπέρηγος μέσω αντιστρόφου πιεζοηλεκτρικού φαινομένου και περάσει από μια οπή διαμέτρου 5mm, τελικά λαμβάνουμε μονάχα την πρώτη τάξη περίθλασης η οποία διαμορφώνεται στα 9,5 MHz. Η ακτινοβολία στη συνέχεια καθοδηγείται μέσω ενός οπτικού τηλεσκοπίου που αποτελείται από δύο θετικούς φακούς για διαστολή δέσμης κατά 4 φορές, πριν από την ανάκλασή της σε ένα τροποποιημένο ανεστραμμένο οπτικό μικροσκόπιο (Diaphot, Nikon, Τόκιο, Ιαπωνία). Ένας αντικειμενικός φακός (κατά παραγγελία, μεγέθυνση: 4X, αριθμητικό διάφραγμα: 0,25) εστιάζει το διαμορφωμένο φως σε ένα μικρό κομμάτι μαύρης κολλητικής ταινίας (1 επί 1 cm²) τοποθετημένο στο κάτω μέρος μιας οπτικά διαφανούς δεξαμενής που είναι γεμάτη με το υπό μελέτη καύσιμο. Τα φωτοακουστικά κύματα που δημιουργούνται μετά την ισχυρή απορρόφηση της εστιασμένης οπτικής ακτινοβολίας από το δείγμα της ταινίας, διαδίδονται μέσα στο μέσο (καύσιμο) προκειμένου να ανιχνευθούν από έναν σφαιρικά εστιασμένο ανιχνευτή υπερήχων εμβάπτισης (V373-SU, Olympus, Τόκιο, Ιαπωνία, κεντρική συχνότητα: 9,5 MHz).

Ο ανιχνευτής (transducer) είναι στερεωμένος σε ένα τρισδιάστατο σύστημα μετατόπισης που αποτελείται από δύο χειροκίνητα στάδια XY (PT1/M, Thorlabs, NJ, ΗΠΑ) και μία μηχανοκίνητη βάση για μετατόπιση στον άξονα Z με ακρίβεια μικρομέτρου (8M167-100, Standa, Vilinius, Λιθουανία). Τα χειροκίνητα στάδια XY απαιτούνται για την ομοεστιακή ευθυγράμμιση μεταξύ της ακουστικής και της οπτικής εστίασης, μεγιστοποιώντας την ευαισθησία των μετρήσεων. Από την άλλη πλευρά, το μηχανοκίνητο στάδιο Z χρησιμοποιείται για να αλλάξει σταδιακά τη σχετική κατακόρυφη απόσταση μεταξύ της πηγής φωτοακουστικών κυμάτων (μαύρη ταινία) και του ανιχνευτή (transducer). Το παραγόμενο σήμα ενισχύεται από δύο ενισχυτές ραδιοσυχνοτήτων χαμηλού θορύβου (TB-414-8A+, Mini-Circuits, Camberley, UK· απολαβή: 31 dB) συνδεδεμένοι σε σειρά για να παρέχουν συνολικό κέρδος 62 dB, πριν από τη μετάδοσή του στον αποδιαμορφωτή I/Q (AD8333, Analog Devices, MS, USA, εύρος ζώνης: DC έως 50 MHz). Ο αποδιαμορφωτής λαμβάνει επιπλέον ένα σήμα τοπικού ταλαντωτή 4F στα 38 MHz από ένα δεύτερο κανάλι της παλμογενήτριας για να παρέχει τιμές I και Q οι οποίες καταγράφονται και αποθηκεύονται από μια κάρτα απόκτησης δεδομένων (DAQ; PCIe-6363, National Instruments, TX, USA; μέγιστος ρυθμός δειγματοληψίας: 2 MS/s) και υπολογιστής σε συγχρονισμό με το μηχανοκίνητο στάδιο. Οι τιμές I και Q χρησιμοποιούνται απευθείας για την εκτίμηση του πλάτους (Amp) και της φάσης (Ph) του φωτοακουστικού σήματος μέσω των εξισώσεων: [44]

$$Amp = \sqrt{I^2 + Q^2} \quad (6.1)$$
$$Ph = \tan^{-1}\left(\frac{Q}{I}\right) \quad (6.2)$$

Με άλλα λόγια, η αποδιαμόρφωση I/Q είναι ουσιαστικά μετάφραση: μεταφράζουμε από ένα σύστημα μεγέθους που βρίσκεται σε φάση (που χρησιμοποιείται από μια τυπική κυματομορφή ζώνης βάσης) σε ένα καρτεσιανό σύστημα στο οποίο η συνιστώσα Ι απεικονίζεται στον άξονα x ενώ η συνιστώσα Q απεικονίζεται στον άξονα y.

Η τυπική μέση ισχύς στο επίπεδο του δείγματος ταινίας έχει μετρηθεί ότι είναι μικρότερη από 2 mW, διασφαλίζοντας ότι δεν παρατηρούνται εμφανή φαινόμενα φωτοφθοράς κατά τη διάρκεια παρατεταμένων χρονικών διαστημάτων που υπερβαίνουν τα 10 λεπτά. Ο συνολικός χρόνος που απαιτείται για τη μέτρηση της ταχύτητας του ήχου χρησιμοποιώντας τυπικές παραμέτρους για τη μετατόπιση σταδίου Ζ (5000 μετρήσεις με βήμα των 2 μm) ήταν λιγότερο από 3 λεπτά. Όλες οι πειραματικές διαδικασίες πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία δωματίου 25 °C, ενώ όλα τα καύσιμα βρίσκονταν σε θερμική ισορροπία με το περιβάλλον κατά τις μετρήσεις. Σημαντική πρόοδος έγινε στην μέτρηση και ρύθμιση της θερμοκρασίας σε μια σταθερή τιμή χρησιμοποιώντας συσκευή προσδιορισμού (ηλεκτρονικό θερμόμετρο) αλλά και επιβολής της επιθυμητής θερμοκρασίας (θερμική αντίσταση) με ακρίβεια πρώτου δεκαδικού ψηφίου. Ταυτόχρονα λόγω πτητικότητας των καυσίμων κατασκευάστηκε αεροστεγές καπάκι από Plexiglas με σκοπό την αποφυγή της εξάτμισης και συνάμα τη δυνατότητα προσδιορισμού του ανιχνευτή μας μέσα στο καύσιμο. Με αυτόν τον τρόπο οι μετρήσεις έγιναν με ακρίβεια χωρίς απώλειες λόγω πτητικότητας των καυσίμων. Ο έλεγχος και ο συγχρονισμός της συσκευής φωτοακουστικής συμβολομετρίας πραγματοποιήθηκε με γρήση προσαρμοσμένων προγραμμάτων. Τέλος, όλα τα καταγεγραμμένα και τα δεδομένα προσομοίωσης αναλύθηκαν και υποβλήθηκαν σε επεξεργασία μέσω προγραμματιστικού περιβάλλοντος ΜΑΤLAB και λογισμικού γραφημάτων (MathWorks MATLAB 2013, OriginLab Origin 8).



Εικόνα 3. Πειραματικές παράμετροι του συμβολόμετρου φωτοακουστικού (PA). α) Σχηματική αναπαράσταση της συσκευής PA που αναπτύχθηκε για τη μέτρηση της ταχύτητας του ήχου σε υγρά μέσα.

7. Προσομοίωση οπτοακουστικής συμβολομετρικής μέτρησης της

ταχύτητας του ήχου

Η αρχή λειτουργίας της φωτοακουστικής συμβολομετρίας για τη μέτρηση της ταχύτητας του ήχου σε ένα υγρό μέσο βασίζεται στη διακύμανση παρεμβολής των παραγόμενων μονοχρωματικών σφαιρικών κυμάτων πάνω από την πεπερασμένη επιφάνεια ενός εστιασμένου ανιχνευτή, ανάλογα με τη σχετική απόστασή του από την πηγή. Σε αυτό το πλαίσιο, η επιφάνεια του ανιχνευτή μπορεί να θεωρηθεί ως μέρος μιας σφαίρας με ακτίνα R, που αντιστοιχεί επίσης στην εστιακή απόσταση. Για μια πιο ξεκάθαρη απεικόνιση ας εξετάσουμε τώρα έναν σφαιρικό δακτύλιο με απειροελάχιστο πλάτος dz που βρίσκεται σε απόσταση z όπως μετράται από την κορυφή της σφαιρικής επιφάνειας (κόκκινη σκιασμένη περιοχή στην Εικ. 4(α)). Σε μια όψη εγκάρσιας τομής του ανιχνευτή (Εικ. 4 (β)), το εστιακό σημείο βρίσκεται στο C, ενώ η πηγή σήματος τοποθετείται σε μια αυθαίρετη θέση εκτός εστίασης D. Επιπλέον, ορίζουμε την απόσταση από την πηγή σήματος σε κάθε σημείο του δακτυλίου ως d, η απόσταση αποεστίασης από το εστιακό σημείο ως α και την ακτίνα του δακτυλίου ίση με x.



Εικόνα 4 : a) Απλή τρισδιάστατη απεικόνιση μιας μονοχρωματικής ανίχνευσης φωτοακουστικού κύματος από έναν σφαιρικά εστιασμένο ανιχνευτή. Ο κοκκινοσκιασμένος δακτύλιος απειροελάχιστου πλάτους dz αντιστοιχεί σε έναν τόπο σταθερής φάσης. b) Όψη

διατομής του σφαιρικά εστιασμένου ανιχνευτή που παρουσιάζεται στο a). Η κόκκινη κηλίδα αντιστοιχεί στο εστιακό σημείο, ενώ η μαύρη κηλίδα αντιπροσωπεύει την πηγή σήματος, η οποία βρίσκεται σε θέση εκτός εστίασης. c) Προσομοίωση διαμόρφωσης φωτοακουστικού πλάτους ως συνάρτηση της σχετικής κατακόρυφης απόσταση μεταξύ του σημείου απορρόφησης και της επιφάνειας του ανιχνευτή για απιονισμένο νερό (αρχική θέση ανιχνευτή: 31,3 mm, τελική θέση ανιχνευτή: 33,8 mm, βήμα: 1μm). d) Κανονικοποιημένο φάσμα εύρους του προσομοιωμένου συμβολογράμματος που φαίνεται στο c).Η χαρακτηριστική κορυφή υποδεικνύει την κυρίαρχη χωρική συχνότητα του συμβολογράμματος φωτοακουστικού κύματος.[44]

Εφαρμόζοντας το Πυθαγόρειο θεώρημα στα ορθογώνια τρίγωνα ABC και ABD της Εικ. 4(β),

μπορεί κανείς να εξαγάγει τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$R^{2} = x^{2} + (R - z)^{2} (7.1)$$
$$d^{2} = x^{2} + (R - z + a)^{2} (7.2)$$

Και αν λύσουμε το παραπάνω σύστημα εξισώσεων καταλήγουμε:

$$d = \sqrt{(R - z + a)^2 - z^2 + 2Rz} \quad (7.3)$$

Ας θεωρήσουμε τώρα ότι ο δακτύλιος αποτελείται από Ν στοιχεία ανίχνευσης κατανεμημένα με γραμμική πυκνότητα ρ, η οποία δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\rho = \frac{N}{2\pi x} \quad (7.4)$$

Και λύνοντας την παραπάνω εξίσωση ως προς Ν καταλήγουμε στην

$$N = 2\pi\rho x$$
 (7.5)

Και μέσω της (1) απαλείφουμε το x και εξάγουμε μια αναλυτική έκφραση για τον αριθμό των στοιχείων ανίχνευσης ως συνάρτηση του z σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

$$N = 2\pi\rho\sqrt{2Rz - z^2} \quad (7.6)$$

Επιπλέον, η φάση φ του φωτοακουστικού κύματος όταν φτάσει στα στοιχεία του δακτυλίου θα είναι ίση με:

$$\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda_{ac}} \quad (7.7)$$

Όπου το λ_{ac} αντιστοιχεί στο ακουστικό μήκος κύματος στο μέσο διάδοσης.

Με αυτόν τον τρόπο, η συνολική πίεση του κύματος που ανιχνεύεται από τον αυθαίρετο δακτύλιο i (pi) μπορεί να γραφτεί απευθείας ως:

$$p_i = N_i \sin(\varphi_i) \quad (7.8)$$

όπου Ni και φi αντιστοιχούν στον αριθμό των στοιχείων και στην ανιχνευόμενη φάση για τον δακτύλιο i αντίστοιχα, όπως δίνονται από τις Εξ. (7.6) και (7.7).

Λαμβάνοντας υπόψη μια γραμμική απόκριση του πιεζοηλεκτρικού ανιχνευτή, το ανιχνευόμενο φωτοακουστικό πλάτος θα υπολογιστεί μέσω του αθροίσματος των μεμονωμένων συνεισφορών από m ομόκεντρους δακτυλίους, που καλύπτουν ολόκληρη τη σφαιρική επιφάνεια με μέγιστο πάχος k στο κέντρο του ανιχνευτή. Στην περίπτωση αυτή, το m δίνεται από την αναλογία k προς μια πεπερασμένη τιμή του πάχους του δακτυλίου Δz, προσδιορίζοντας την ακρίβεια της προσομοίωσης. Επομένως, η τελική έκφραση για το ανιχνευμένο πλάτος θα είναι:

$$\sum_{i=0}^{i=m} N_i \sin(\varphi_i) \quad (7.9)$$

και μπορεί να χρησιμοποιηθεί απευθείας για τη διερεύνηση του φαινομένου παρεμβολής ως συνάρτηση της απόστασης αποεστίασης α. Οι αριθμητικές τιμές των παραμέτρων που εμπλέκονται στην προσομοίωση ορίστηκαν ως εξής: [44]

R=31,3mm (εστιακή απόσταση του ανιχνευτή) k=0,1614mm (μέγιστο πάχος στο κέντρο του ανιχνευτή για ενεργή περιοχή διαμέτρου 0,25 ιντσών). $\lambda ac=157,89$ μm (ακουστικό μήκος κύματος για κύμα PA 9,5 MHz που διαδίδεται σε απιονισμένο νερό στους 25 °C). $\Delta z=1\mu m$ (πλάτος του δακτυλίου). $\rho=100 elements/mm$ (γραμμική πυκνότητα στοιχείων).

7.1 Στατιστική μεθοδολογία

Η συνδυασμένη τυπική αβεβαιότητα στην τιμή της ταχύτητας του ήχου σ_c έχει εκτιμηθεί μέσω της εξίσωσης:

$$\sigma_c = c \sqrt{\left(\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{f_{mod}}}{f_{mod}}\right)^2}$$

όπου τα σ_λ και σ_{fmod} αντιστοιχούν στις σχετικές τυπικές αβεβαιότητες στον προσδιορισμό του ακουστικού μήκους κύματος λ και της συχνότητας οπτικής διαμόρφωσης f_{mod} αντίστοιχα. Η παράμετρος σ_λ είναι αβεβαιότητα τύπου A, καθώς έχει εκτιμηθεί μέσω της εκτίμησης της τυπικής απόκλισης από 30 εκτιμήσεις ακουστικού μήκους κύματος, ενώ η παράμετρος σ_{fmod} είναι αβεβαιότητα Τύπου B, όπως έχει δοθεί απευθείας από τον κατασκευαστή του ακούστοοπτικό διαμορφωτή (ακρίβεια συχνότητας: 0,015 %). Η τιμή της ταχύτητας του ήχου c έχει υπολογιστεί πολλαπλασιάζοντας το μέσο ακουστικό μήκος κύματος με την προκαθορισμένη συχνότητα οπτικής διαμόρφωσης στα 9,5 MHz. Οι υπολογισμοί αβεβαιότητας είναι σύμφωνα με τους οδηγούς BIPM JCGM [45].

Ο συντελεστής συσχέτισης ρ (Spearman) επιλέχθηκε ως μη-παραμετρικό μέτρο συσχέτισης, για να εκτιμηθεί η μονοτονική σχέση μεταξύ των υπολογισμένων τιμών ταχύτητας ήχου και των σχετικών συγκεντρώσεων των μειγμάτων. Αυτή η στατιστική παράμετρος έχει προτιμηθεί έναντι του τυπικά χρησιμοποιούμενου συντελεστή συσχέτισης Pearson, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί ανεξάρτητα από τη γραμμικότητα μεταξύ των εξεταζόμενων μεταβλητών.

8. Μετρήσεις-Αποτελέσματα

8.1 Διαγνωστικός έλεγχος δέσμης

Με τη χρήση μιας φωτοδιόδου που είναι συνδεμένη με έναν παλμογράφο λαμβάνουμε πληροφορία για το πώς ταλαντώνεται το φως εφόσον με το γυμνό μάτι αυτή η παρατήρηση είναι αδύνατη. Άρα παρατηρούμε την ένταση του φωτός συναρτήσει του χρόνου.



Εικόνα 5: Στιγμιότυπο οθόνης από τον παλμογράφο για διαγνωστικό έλεγχο του συστήματος με response time 1ns.

8.1.1 Σχολιασμός:

Φαίνεται λοιπόν από το την παραπάνω εικόνα, με την κίτρινη γραμμή παρουσιάζεται το πλάτος (Volts) συναρτήσει του χρόνου. Με μια γρήγορη ματιά βλέπουμε ότι εφόσον το κάθε div (απόσταση ανάμεσα στις κάθετες γραμμές του πλέγματος) είναι στα 100ns παρατηρούμε ότι η απόσταση από κορυφή σε κορυφή είναι λίγο μεγαλύτερη και μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η δέσμη μας ακολουθεί τις ρυθμίσεις της παλμογενήτριας που έχουμε ορίσει στα 9,5 MHz. Για να ελέγξω ακριβώς πόσο είναι η συχνότητα μέσω του παλμογράφου κάνω Fourier transform και συγκεκριμένα FFT(Fast Fourier Transform) στην κίτρινη γραμμή και το αποτέλεσμα του FFT αποτυπώνεται με μια μωβ γραμμή που είναι το πλάτος (Volts) συναρτήσει τώρα πια της συχνότητας σε MHz . Σύμφωνα με την δεξιά στήλη των ρυθμίσεων η ένδειξη Span=50.0MHz

που μας δείχνει την συνολική απόσταση του πλέγματος της εικόνας μας. Επιλέγοντας επομένως το κέντρο μας να είναι τα 9,5 MHz παρατηρούμε ότι συμπίπτει ακριβώς και το συμπέρασμα από την όλη διαδικασία είναι ότι ρυθμίζοντας την παλμογενήτρια στα 9,5 MHz όντως ο ακουστο-οπτικός διαμορφωτής μου διαμορφώνει το φως στα 9,5 MHz και οι μετρήσεις πλέον μπορούν να γίνουν με ακρίβεια.

8.1.2 Παρατηρήσεις:

Πέραν της κεντρικής συχνότητας παρατηρούμε να εμφανίζονται δεξιότερα 2 επιπλέον μεγαλύτερες συχνότητες με κέντρα τα 19 MHz και 28,5 MHz αντίστοιχα οι οποίες είναι η δεύτερη και Τρίτη αρμονική και είναι τα ακέραια πολλαπλάσια της κεντρικής. Αυτό μας δίνει το συμπέρασμα ότι εκτός της κεντρικής συχνότητας παράγονται και οι αρμονικές το οποίο όμως δεν θα έπρεπε να μας ανησυχεί σε αυτήν την φάση γιατί εκτός του ότι οι αρμονικές είναι μικρότερης έντασης και δεν επηρεάζουν δραματικά, ο ανιχνευτής μας δεν θα πιάσει σήμα στα 19MHz λόγω bandwidth του ίδιου του ανιχνευτή σε συνδυασμό με ένα φίλτρο RF που η δουλειά του είναι να φιλτράρει τα σήματα στην περιοχή 9-11 MHz «κόβοντας» τις αρμονικές.

8.2 Βαθμονόμηση πειραματικής διάταξης και μετρήσεις.

Αφού περιγράψαμε το θεωρητικό υπόβαθρο, την πειραματική διάταξη και τη σχετική θεωρία για την μέτρηση της ταχύτητας του ήχου μέσα σε υγρό μέσο προσομοιώνοντας τη συμπεριφορά του ανιχνευόμενου πλάτους ως συνάρτηση της σχετικής απόστασης πηγής-ανιχνευτή, προχωρήσαμε στην εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου σε:

- Καθαρό απιονισμένο νερό
- Καθαρή αιθανόλη, αλλά και με προσμίξεις με απιονισμένο νερό (βιοκαύσιμο)
- Πετρέλαιο (diesel), με προσμίξεις κηροζίνης
- Μετρήσεις βενζίνης 95 και 100 οκτανίων καθώς και προσμίξεις μεταξύ τους.

8.2.1 Απιονισμένο νερό (distilled water).

Έχοντας τοποθετήσει στον πυθμένα του δοχείου, το οποίο είναι γεμάτο με το υπο μελέτη υγρό (απιονισμένο νερό), ένα κομμάτι μαύρης ταινίας ως ισχυρός απορροφητής. Εστιάζοντας λοιπόν την δέσμη στην ταινία και μέσω προγράμματος στον υπολογιστή ρυθμίζουμε την ταλάντωση του ανιχνευτή μας. Πιο συγκεκριμένα ο ανιχνευτής διανύει απόσταση 1 εκατοστό στον κατακόρυφο άζονα z μέχρι λίγα εκατοστά από τον πυθμένα του δοχείου και επιστρέφει στην αρχική του θέση. Η ταλάντωση αυτή γίνεται 3 φορές παίρνοντας συνολικά 6 μετρήσεις και υπολογίζοντας την μέση τιμή της ταχύτητας του ήχου. Αυτό που τώρα συμβαίνει είναι ότι κατά την κίνηση του ανιχνευτή καταγράφουμε διαδοχικά πυκνώματα και αραιώματα των φωτοακουστικών κυμάτων και εν συνεχεία με τη βοήθεια του πιεζοηλεκτρικού ανιχνευτή μετατρέπονται σε διαφορά δυναμικού(mVolts). Εφόσον, λοιπόν καταχωρηθούν τα πειραματικά δεδομένα μας από την κάρτα καταγραφής στον υπολογιστή, μπορούμε να τα απεικονίσουμε στη μορφή διαγράμματος.

Η πρώτη μέτρηση έγινε με χρήση απιονισμένου νερού όπου αποτελεί ένα ιδανικό μέσο για να ελέγξουμε εάν η τεχνική δίνει πειραματικά το επιθυμητό αποτέλεσμα.



Εικόνα 6. Προσομοιωμένη διαμόρφωση πλάτους PA ως συνάρτηση της σχετικής κατακόρυφης απόστασης μεταξύ του σημειακού απορροφητή και της επιφάνειας του ανιχνευτή για απιονισμένο νερό.

Το πλάτος από το συμβολόγραμμα απεικονίζει μια σαφή ημιτονοειδή διαμόρφωση ενώ ο ανιχνευτής απομακρύνεται σταδιακά από την πηγή του σήματος. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το πλάτος ταλαντώνεται με προοδευτικά χαμηλότερη τιμή κορυφής προς κορυφή γύρω από μια τάση DC περίπου 15 mV, που αντιστοιχεί στο offset της διάταξης αποδιαμόρφωσης όταν δεν λαμβάνεται σήμα PA.

Επίσης λόγω της αρχικής επιτάχυνσης και της τελικής επιβράδυνσης του transducer παραλείπουμε ένα μικρό κομμάτι των αρχικών και τελικών μετρήσεων (500μm) εφόσον θέλουμε να εστιάσουμε στην αξιοπιστία καθώς και επαναλληψημότητα της μεθόδου.

Όπως προείπαμε καθώς αλλάζουμε την θέση πηγής και ανιχνευτή έχω διαφορετικές συνθήκες συμβολής των κυμάτων πάνω στην επιφάνεια του ανιχνευτή. Αυτό το εκμεταλλευόμαστε διότι αυτές οι συνθήκες επαναλαμβάνονται ανά 1 ακουστικό μήκος κύματος. Αφού λοιπόν γνωρίζω την συχνότητα διαμόρφωσης την οποία εγώ ορίζω (9,5MHz), και αφού προσδιορίσω και το μήκος κύματος, σύμφωνα με την εξίσωση:

 $c = \lambda_{ac} \cdot f \quad (1)$

Υπολογίζω την ταχύτητα του ήχου στο μέσο. Όπου c: ταχύτητα του ήχου μέσα στο υγρό, λ_{ac}: ακουστικό μήκος κύματος, f: συχνότητα διαμόρφωσης του λέιζερ.



Εικόνα 7. Κανονικοποιημένο φάσμα πλάτους για το συμβολόγραμμα PA που παρουσιάζεται παραπάνω. Η χαρακτηριστική κορυφή υποδεικνύει την κυρίαρχη χωρική συχνότητα φωτοακουστικού στα 0.00634601 μm⁻¹

Το γράφημα της (εικόνας 7) δείχνει ξεκάθαρα μια απότομη κορυφή με κέντρο στα 0.00634601 μm^{-1} , η οποία αντιστοιχεί με υψηλή ακρίβεια στο αναμενόμενο ακουστικό μήκος κύματος στο μέσο (157,579 μm). Παρά την απλότητά της, αυτή η προσομοίωση έχει δείξει τη δυνατότητα προσδιορισμού της ταχύτητας του ήχου σε ένα υγρό μέσο μετρώντας το αντίστοιχο ακουστικό μήκος κύματος λ_{ac} μέσω μιας συσκευής PAINT που λειτουργεί σε μια επιλεγμένη καλά καθορισμένη συχνότητα διέγερσης.

Όπως παρατηρούμε έχουμε πάρα πολλές ταλαντώσεις. Η μέση τιμή λοιπόν υπολογίζεται εύκολα μέσω FFT. Βρίσκοντας λοιπόν την κεντρική χωρική συχνότητα καθώς έχω μετατόπιση και όχι χρόνο, έπειτα το ίδιο το πρόγραμμα αντιστρέφει αυτήν την κεντρική συχνότητα ώστε να βγάλει την χρονική περίοδο που δεν είναι κάτι άλλο από το μήκος κύματος. (εικόνα 8)

Έτσι έχουμε:

$$\lambda_{ac}(\mu m) = \frac{1}{f_{\chi \omega \rho \iota \kappa \dot{\eta}}(\mu m^{-1})} \qquad (2)$$

Από την εξίσωση (1) είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την ταχύτητα του ήχου έχοντας μαζέψει όλους του όρους της εξίσωσης με το f αυτή τη φορά να είναι τα 9,5MHz όπως ελέγχθηκε και από την φωτοδίοδο.

TT /	1 Т	т /	,		,		,		,	,
Πινακας	I. I	Ιειοαματικη	μετοηση	τnc	ταγυτητ	ας του	ηγου	$\sigma \epsilon$	απιονισμενο	VE00.
		1010 0.0000000000	pro prio i		1 % L %		.17	~ ~	on the the prove	· • • • • •

Τύπος υγρού μέσου	Ταχύτητα (m/s) στους 25°C	Θεωρητική τιμή (m/s)
Απιονισμένο νερό	$1497,00 \pm 0.25$	≈1496,70

Η ταχύτητα του ήχου στο δείγμα απιονισμένου νερού έχει εκτιμηθεί στα 1497,00 m/s, που είναι πολύ κοντά στις τιμές αναφοράς που βρίσκονται στην τρέχουσα βιβλιογραφία[53,54], επαληθεύοντας έτσι την ακρίβεια μέτρησης του OPTICS. Η συνδυασμένη αβεβαιότητα για την τιμή αυτή στο απιονισμένο νερό έχει υπολογιστεί από 30 διαδοχικές μετρήσεις στα 0,25 m/s.



Εικόνα 8. Διάγραμμα ροής που περιγράφει τα τέσσερα βασικά βήματα που εμπλέκονται στην αξιολόγηση της τιμής της ταχύτητας του ήχου.

8.2.2 Μετρήσεις καθαρής Αιθανόλης, προσμίζεις αιθανόλης/απιονισμένου νερού.

Μετρήσεις της ταχύτητας του ήχου με σταθερή θερμοκρασία 25°C σε μείγματα αιθανόληςνερού (βιοκαύσιμο) παρουσιάζονται στον πίνακα 2. Οι συγκεντρώσεις νερού κατ' όγκο που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 1%, 2%, 3%, 4%, 5%.

Πίνακας 2. Πειραματικά αποτελέσματα ταχύτητας ήχου σε μείγμα αιθανόλης/νερού.

Τύπος υγρού μέσου	Μετρήσεις	Ταχύτητα (m/s) στους 25°C	combined standard uncertainty
Αιθανόλη 100%	30	1149.39	0.26
Αιθανόλη 99% - Απ. νερό	30	1161.77	0.36
1%			
Αιθανόλη 98% - Απ. νερό	30	1172.62	0.43
2%			
Αιθανόλη 97% - Απ. νερό	30	1186.78	0.30
3%			

Αιθανόλη 96% - Απ. νερό	30	1193.34	0.43
4%			
Αιθανόλη 95% - Απ. νερό	30	1199.92	0.21
5%			

Οι γραφικές της ταχύτητας του ήχου στους 25°C συναρτήσει με την % συγκέντρωση αιθανόλης (Εικ 9) δείχνουν ότι η καθαρή αιθανόλη παρουσιάζει ταχύτητα 1149.39 m/s ± 0.26 σε σχέση με το μείγμα αιθανόλης 95% -Απ. νερό 5% με ταχύτητα 1199.92 m/s ± 0.21.



Εικόνα 9. Γραφική αναπαράσταση των αποτελεσμάτων του πίνακα 2. Η ταχύτητα του ήχου έχει προσδιοριστεί με εκτίμηση της μέσης τιμής από 30 διαδοχικές μετρήσεις, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν στη συνδυασμένη αβεβαιότητα.

Η παρατήρηση που μπορούμε να κάνουμε σύμφωνα με τα παραπάνω στοιχεία είναι ότι μόλις με τόσο μικρά ποσοστά νερού μέσα σε καθαρή αιθανόλη μπορούσαμε να διακρίνουμε μεταβολή στην ταχύτητα του ήχου που φτάνει μέχρι και τα 50 m/s στα ακραία σημεία. Τα αποτελέσματα αυτά ήταν επαναλαμβανόμενα σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση και δίνοντας

μας το έναυσμα να συνεχίσουμε τις ακριβείς μετρήσεις μας σε δείγματα καυσίμων και συγκεκριμένα βενζίνης για την παρατήρηση ανάμειξης (νοθείας) σε αυτά.

8.2.3 Μετρήσεις πετρελαίου (Diesel) με προσμίξεις κηροζίνης.

Το εμπορικό ντίζελ αναμίχθηκε με διαφορετικές ποσότητες κηροζίνης σε αναλογίες όγκου που κυμαίνονταν μεταξύ 0,6 και 1 με βήμα 0,1. Και τα δύο καύσιμα έχουν αγοραστεί από διανομείς που βρίσκονται στην περιοχή του Ηρακλείου στην Ελλάδα. Η (εικόνα 10) δείχνει τη διακύμανση της ταχύτητας του ήχου σε μείγματα πετρελαίου κίνησης με κηροζίνη σε διαφορετικές αναλογίες όγκου, όπως έχουν αξιολογηθεί με τη χρήση της διάταξης. Η ταχύτητα έχει προσδιοριστεί με εκτίμηση της μέσης τιμής από 30 διαδοχικές μετρήσεις, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν σε ± μία τυπική απόκλιση. Παρατηρούμε ότι η ταχύτητα του ήχου παρουσιάζει μια σταδιακή αύξηση με ένα αυξανόμενο κλάσμα όγκου ντίζελ από 1322,91 m/s (0,6 κλάσμα όγκου ντίζελ) και 1349,79 m/s (μόνο καύσιμο ντίζελ). Η συνδυασμένη αβεβαιότητα των μετρήσεων κυμαίνεται μεταξύ 0,46 και 0,88 m/s, που αντιστοιχεί σε σχετική αβεβαιότητα ~0,065 % στο μέγιστο. Και όπως μπορεί να παρατηρήσει κανείς υπάρχει μια σχεδόν τέλεια αυξανόμενη μονοτονική σχέση μεταξύ της τιμής της ταχύτητας του ήχου και της σχετικής συγκέντρωσης του ντίζελ στα νοθευμένα δείγματα κηροζίνης.



Εικόνα 10. Διακύμανση της τιμής της ταχύτητας του ήχου σε πετρέλαιο κίνησης νοθευμένο με κηροζίνη. Η ταχύτητα του ήχου έχει προσδιοριστεί με εκτίμηση της μέσης τιμής από 30 διαδοχικές μετρήσεις, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν σε ± μία τυπική απόκλιση.

Παρατηρήσεις:

Σε αντίθεση με τα δείγματα ντίζελ νοθευμένου με κηροζίνη, παρατηρήθηκε μια φαινομενικά υψηλή αρνητική συσχέτιση για τα μείγματα αιθανόλης/νερού, καθώς η τιμή της ταχύτητας του ήχου βρέθηκε να μειώνεται κατά περισσότερο από 50 m/s μετά από αύξηση του σχετικού όγκου αιθανόλης από 0,95 σε 1 (Εικόνα 9). Συγκεκριμένα, η ταχύτητα του ήχου παρουσίασε σταδιακή μείωση με αυξανόμενο κλάσμα όγκου αιθανόλης από 1199,92 m/s (0,95 κλάσμα όγκου αιθανόλης) σε 1149,39 m/s (μόνο καθαρή αιθανόλη). Η συνδυασμένη αβεβαιότητα των μετρήσεων κυμαίνεται μεταξύ 0,21 και 0,44 m/s, που αντιστοιχεί σε σχετική αβεβαιότητα ~0,033 % στο μέγιστο.

8.2.4 Μετρήσεις βενζίνης 95 και 100 οκτανίων καθώς και προσμίζεις μεταξύ τους.

Ως επόμενο βήμα, προσπαθήσαμε να διερευνήσουμε περαιτέρω τις δυνατότητες της διάταξης όσον αφορά τη διερεύνηση της ποιότητας των καυσίμων, αξιολογώντας την ταχύτητα του ήχου στην εμπορική βενζίνη αυτοκινήτων που παρέχεται από τοπικούς διανομείς. Συγκεκριμένα, αγοράσαμε και μετρήσαμε κοινή βενζίνη σε 95 και 100 ερευνητικό αριθμό οκτανίων (RON) από 5 διαφορετικούς προμηθευτές καυσίμων της ίδιας εμπορικής μάρκας που βρίσκονται στην περιοχή του Ηρακλείου, Ελλάδα, προκειμένου να αξιολογήσουμε τη συνέπεια μεταξύ των εκτιμώμενων τιμών της ταχύτητας του ήχου.



Εικόνα 11. Εκτιμήσεις της ταχύτητας του ήχου για καύσιμα βενζίνης αυτοκινήτων 95 και 100 RON που αγοράζονται από 5 διαφορετικούς προμηθευτές της ίδιας εμπορικής μάρκας. Οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν στην συνδυασμένη αβεβαιότητα.

Τα ληφθέντα αποτελέσματα για τους 5 προμηθευτές (A-E) παρουσιάζονται ρητά στο γράφημα της εικόνας 11, όπου οι κόκκινες και μπλε χρωματικές γραμμές αντιστοιχούν στα καύσιμα βενζίνης 95 και 100 RON αντίστοιχα. Όσον αφορά τη βενζίνη 95 RON, οι αντίστοιχες τιμές της ταχύτητας του ήχου κυμαίνονται από 1130,49 (Προμηθευτής E) έως 1134,42 m/s (Προμηθευτής D), παρουσιάζοντας μέση τιμή 1133,17 m/s και τυπική απόκλιση ίση με 1,76 m/s. Από την άλλη πλευρά, το καύσιμο 100 RON εμφάνισε ελάχιστη τιμή στα 1157,35 m/s (Προμηθευτής Α) και μέγιστη τιμή στα 1161,31 m/s (Προμηθευτής Β). Η μέση τιμή για τους 5 προμηθευτές βρέθηκε στα 1159,86 m/s με αντίστοιχη τυπική απόκλιση 1,51 m/s. Επομένως, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η μέση απόλυτη διαφορά στις τιμές της ταχύτητας μεταξύ των υπό μελέτη καυσίμων βενζίνης 95 και 100 RON είναι της τάξης των 26,69 m/s, η οποία μπορεί εύκολα να ανιχνευθεί με βάση τη φαινομενική υψηλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Επιπλέον, οι μικρές τυπικές αποκλίσεις που υπολογίζονται για κάθε τύπο καυσίμου (δηλαδή RON 95 και 100) αποκαλύπτουν υψηλή συνέπεια στις αξιολογήσεις μεταξύ διαφορετικών προμηθευτών της ίδιας εμπορικής μάρκας, επιτρέποντας τη χρήση της παραμέτρου της ταχύτητας του ήχου ως αξιόπιστο δείκτη της ποιότητας της βενζίνης για αυτοκίνητα .

Τέλος, προχωρήσαμε στη δημιουργία δειγμάτων καυσίμου αναμειγνύοντας βενζίνη 95 και 100 RON που αγόρασε ο Προμηθευτής D, σε μια προσπάθεια να εξετάσουμε εάν η διάταξη μπορεί να αξιολογήσει αξιόπιστα τη σχέση μεταξύ της τιμής της ταχύτητας του ήχου και της σχετικής αναλογίας καυσίμου 100 RON. Για το σκοπό αυτό, έχουμε παραγάγει 5 διαφορετικά μείγματα με σταδιακά αυξανόμενα κλάσματα όγκου βενζίνης RON 100 που κυμαίνονται μεταξύ 0 και 1 χρησιμοποιώντας ένα βήμα 0,25. Η εικόνα 12 δείχνει μια προφανή θετική σχέση της ταχύτητας με την περιεκτικότητα σε RON 100 στα παραγόμενα μείγματα βενζίνης, σε πλήρη συμφωνία με τις προηγούμενες μετρήσεις που φαίνονται στη εικόνα 11. Η συνδυασμένη αβεβαιότητα από 30 μετρήσεις για κάθε δείγμα κυμαίνεται μεταξύ 0,44 και 0,73 m/s, που αντιστοιχεί σε σχετική αβεβαιότητα ~0,063% στο μέγιστο.



Εικόνα 12. Διακύμανση της τιμής της ταχύτητας του ήχου με σχετική αναλογία RON 100 σε μείγματα βενζίνης RON 95 και 100. Η ταχύτητα του ήχου έχει προσδιοριστεί με εκτίμηση της μέσης τιμής από 30 διαδοχικές μετρήσεις, ενώ οι γραμμές σφάλματος αντιστοιχούν στην συνδυασμένη αβεβαιότητα.

8.3 Ταχύτητα του ήχου και συντελεστής συμπιεστότητας.

Η ταχύτητα του ήχου σε ένα υγρό, όπως και σε κάθε άλλο μέσο διάδοσης επηρεάζεται από τις φυσικές ιδιότητες του μέσου μέσα στο οποίο ταξιδεύει. Στην περίπτωση των υγρών, η θερμοκρασία επηρεάζει αρκετά την ταχύτητα του ήχου. Οι φυσικές αυτές ιδιότητες αφορούν την πυκνότητα και τη συμπιεστότητα του μέσου. Αυτή η αλλαγή στην πυκνότητα και τη συμπιεστότητα με την οποία τα ηχητικά κύματα ταξιδεύουν μέσα στο υγρό.[55] Η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του ήχου σε ένα υγρό μπορεί να περιγραφεί από την ακόλουθη εξίσωση:[56]

$$u = \sqrt{\frac{B}{\rho}} \ (m/s)$$

όπου:

u είναι η ταχύτητα του ήχου (m/s),

Το Β είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας του υγρού (Pa)~(N/m²),

ρ είναι η πυκνότητα του υγρού (Kg/m³).

Ο συντελεστής όγκου αντιπροσωπεύει τη συμπιεστότητα του υγρού, η οποία είναι ένα μέτρο του πόσο ανθεκτικό είναι το υγρό στις αλλαγές όγκου υπό πίεση. Η πυκνότητα του υγρού παίζει επίσης ρόλο στον προσδιορισμό της ταχύτητας του ήχου. Συνοπτικά, η ταχύτητα του ήχου σε ένα υγρό μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία κυρίως λόγω των εξαρτώμενων από τη θερμοκρασία μεταβολών της πυκνότητας και της συμπιεστότητας του υγρού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας και της ταχύτητας του ήχου δεν είναι γραμμική και εξαρτάται από τις ειδικές ιδιότητες του μέσου. Διαφορετικά υλικά μπορεί να έχουν διαφορετική συμπεριφορά που εξαρτάται από τη θερμοκρασία. [56]



Bulk Modulus of Water

Εικόνα 13. Συντελεστής συμπιεστότητας του νερού συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Η υψηλή θερμοχωρητικότητα του νερού μας επιτρέπει να έχουμε ακριβείς μετρήσεις εφόσον η θερμοκρασία του δεν μεταβάλλεται με ραγδαίους ρυθμούς. Αντιθέτως, Όταν η βενζίνη εξατμίζεται από ένα δοχείο, το δοχείο τείνει να γίνει πιο ψυχρό λόγω της διαδικασίας ψύξης με εξάτμιση. Η ψύξη με εξάτμιση συμβαίνει επειδή η διαδικασία εξάτμισης απαιτεί ενέργεια. Καθώς τα μόρια της βενζίνης μεταβαίνουν από την υγρή φάση στην αέρια φάση, πρέπει να ξεπεράσουν τις διαμοριακές δυνάμεις και να αποκτήσουν ενέργεια για να απελευθερωθούν από την επιφάνεια του υγρού. Κατά τη διάρκεια αυτής της μετάβασης, η ενέργεια που απαιτείται λαμβάνεται από το περιβάλλον περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένου του ίδιου του δοχείου και της υπόλοιπης βενζίνης. Ως αποτέλεσμα, το δοχείο χάνει θερμότητα από τα μόρια της βενζίνης που εξατμίζονται, οδηγώντας σε μείωση της θερμοκρασίας. Αυτό το φαινόμενο ψύξης συμβαίνει επειδή τα μόρια υψηλότερης ενέργειας είναι πιο πιθανό να εξατμιστούν, αφήνοντας πίσω μόρια με χαμηλότερη μέση κινητική ενέργεια στο υγρό. Τα υπόλοιπα μόρια στο υγρό έχουν χαμηλότερη μέση κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα χαμηλότερη θερμοκρασία.[57] Γι αυτό λοιπόν η χρήση ειδικής ελεγχόμενης αντίστασης ήταν αναγκαία σε συνδυασμό με ένα καπάκι από plexiglass για να αποτραπεί η εξάτμιση του καυσίμου.

Συμπεράσματα και μελλοντική χρήση

Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάσαμε τις θεμελιώδεις αρχές της φωτοακουστικής συμβολομετρίας (PAInt) και αποδείξαμε τις υποσχόμενες δυνατότητές για την εκτίμηση της ταχύτητας του ήχου σε διαφόρων υγρών μέσων, χρησιμοποιώντας ένα νέο πειραματικό πρωτότυπο. Η εστιασμένη δέσμη είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός σημείου διέγερσης στην επιφάνεια του ανιχνευτή με διάμετρο ~1 μm, το οποίο συμπεριφέρεται ως σημειακή πηγή μονοχρωματικών σφαιρικών φωτοακουστικών κυμάτων με καλή προσέγγιση, λαμβάνοντας υπόψη τις γεωμετρικές παραμέτρους του εστιασμένου ανιχνευτή (δηλ. διάμετρος και εστιακή απόσταση). Η σταδιακή μεταβολή της σχετικής απόστασης μεταξύ της πηγής σήματος και του

ανιχνευτή (transducer) έχει ως αποτέλεσμα μια περιοδική διαμόρφωση του φωτοακουστικού πλάτους, με χωρική περίοδο ίση με το ακουστικό μήκος κύματος λ_{ac} εντός του μέσου για σταθερή συχνότητα διέγερσης, όπως αποδεικνύεται από τις προσομοιώσεις του παραγόμενου σήματος. Ο άμεσος προσδιορισμός του λ_{ac} μέσω του FFT του καταγεγραμμένου συμμβολογραφήματος αντί της μέτρησης της χρονικής καθυστέρησης του ενός εκπεμπόμενου ακουστικού παλμού μετά τη διάδοσή του για μια σαφώς καθορισμένη απόσταση, αποτελεί την πιο σημαντική τεχνική διαφορά σε σύγκριση με τις συνήθεις προσεγγίσεις pulse-echo για την ταχύτητα του ήχου. Στο πλαίσιο αυτό, φωτοακουστική συμβολομετρία (PAInt) παρέχει μια εναλλακτική μεθοδολογία για τις σχετικές μετρήσεις με υψηλή ακρίβεια, χαμηλό κόστος των ενσωματωμένων στοιχείων (Συνολικός προϋπολογισμός για τον εξοπλισμό μπορεί να είναι μικρότερος από 2 χιλ. ευρώ), ενώ παράλληλα ο χειρισμός της διάταξης είναι σχετικά απλός.

Η απλή αυτή τεχνική επιτρέπει τη μέτρηση της ταχύτητας του ήχου σε υγρά μέσα με ακρίβεια της τάξης του 0,1%. Ωστόσο, η θερμοκρασία του μίγματος πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια 1°C για να επιτευχθεί αυτή η ακρίβεια. Οι μέθοδοι υπερήχων (pulse-echo) έχουν αποδειχθεί χρήσιμες για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση πολλών διαφορετικών χημικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων των μειγμάτων καυσίμων. Περιορίζονται κυρίως από τις διαφορές στις ειδικές φυσικές ιδιότητες των απομονωμένων ενώσεων και των μειγμάτων τους, δηλαδή του ιζώδους και της πυκνότητας. Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, η ταχύτητα του ήχου παρείχε αξιόπιστα αποτελέσματα και η παράμετρος αυτή μπορεί να θεωρηθεί ως χρήσιμο μετρολογικό εργαλείο για τον εντοπισμό όποιας πρόσμιζης της βενζίνης είτε με ανάμειξη με άλλα καύσιμα είτε με οποιαδήποτε άλλη προσθήκη ακόμα και άγνωστη με την οποία η ποιότητα ξεφεύγει από τα όρια που ορίζει ο νόμος. Σε αυτήν την περίπτωση η τεχνική μπορεί να μη ανιχνεύσει την ουσία αλλά μπορεί να χαρακτηρίσει ένα δείγμα ως ύποπτο. Οι χαμηλές πειραματικές αβεβαιότητες (μέγιστη συνδυασμένη αβεβαιότητα 0.81 m/s) καθώς και τα υψηλά επίπεδα επαναλληψημότητας επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα αυτό.

Αξίζει να αναφερθεί ότι οι μέσες ταχύτητες του ήχου, όπως προσδιορίζονται μέσω της PAInt, βρέθηκαν σε εξαιρετική συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία

με τη χρήση συμβατικών μεθόδων. Βέβαια αυτό έγινε κυρίως στο απιονισμένο νερό καθώς τα καύσιμα και ιδιαίτερα αυτά που απευθύνονται στο καταναλωτικό κοινό λόγω του διαφορετικής τοποθεσίας συλλογής τους θα διαφέρουν προφανώς σε κάποιο βαθμό. Συγκεκριμένα είδαμε στα δείγματα της βενζίνης παρουσιάστηκε διακριτή διαφορά στην ταχύτητα του ήχου ανάμεσα τόσο στις αναμείζεις όσο και σε αυτή των 95 και 100 οκτανίων. Η διαφορά στην ταχύτητα μεταξύ 95 και 100 οκτανίων ανέρχεται στα 7 m/s γεγονός που μπορεί να μας οδηγήσει να εμπιστευτούμε την τεχνική. Μεταβάλλοντας την θερμοκρασία παρατηρήθηκε και αλλαγή στην ταχύτητα του ήχου γεγονός ίσως προφανές. Όλες οι μετρήσεις λήφθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία 25°C. Η συνεχής κίνηση του ανιχνευτή με σταθερό ρυθμό αντί της σταδιακής μετατόπισης αποτέλεσε μια σημαντική αναβάθμιση καθώς μπορεί να επιτρέψει την ταχεία απόκτηση πρόσθετων σημείων δεδομένων, αυξάνοντας έτσι την ακρίβεια της μέτρησης και την επιτάχυνση των πειραματικών διαδικασιών σε επίπεδο ενός λεπτού ή και λιγότερο. Επιπλέον, η ακριβής ρύθμιση και σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του υγρού καυσίμου με όργανα ακριβείας (ακρίβεια 0.1°C) συνέβαλλε στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Μελλοντικές εφαρμογές της τεχνικής PAInt, καθώς η ταχύτητα του ήχου εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία για πολλά κοινά υγρά (π.χ., για το απεσταγμένο νερό, 1 °C αύξηση αντιστοιχεί σε ~3,2 m/s μεταβολή του ταχύτητα του ήχου). Επιπλέον, η χρήση υψηλότερων συχνοτήτων διαμόρφωσης έχουν τη δυνατότητα να βελτιώσει την εκτίμηση της ταχύτητας του ήχου, καθώς μπορούν να καταγραφούν περισσότερες ταλαντώσεις πλάτους για μια καθορισμένη κατακόρυφη μετατόπιση του ανιχνευτή, παρέχοντας έτσι την κυρίαρχη χωρική συχνότητα της διαμόρφωσης του σήματος PA κύματος με μεγαλύτερη ακρίβεια. Τέλος, η ενσωμάτωση εξελιγμένου, υπερευαίσθητου εξοπλισμού ανίχνευσης όπως οι ενισχυτές lock-in που λειτουργούν στην περιοχή των MHz, μπορεί να αναβαθμίσει περαιτέρω την εγκυρότητα και την επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων PAInt, αυξάνοντας σημαντικά, ωστόσο, τον συνολικό προϋπολογισμό που απαιτείται για την ανάπτυξη της πειραματικής διάταξης.

Ως μελλοντικός στόχος, η προτεινόμενη μέθοδος θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί περεταίρω σε υγρά και κυρίως σε καύσιμα και πιο συγκεκριμένα σε ένα συγκεκριμένο είδος πετρελαίου το οποίο μετά από ένα χρονικό διάστημα δημιουργεί μικρά συσσωματώματα στο εσωτερικό του τα οποία το κάνουν μη προσιτό για χρήση. Δοκιμές της Αμερικανικής Εταιρείας Δοκιμών και Υλικών (ASTM) που χρησιμοποιούνται απαιτούν ότι ο αναλυτής είναι εκπαιδευμένος και εξοικειωμένος με τις μεθόδους δοκιμής καυσίμου. Η αναγκαιότητα δειγματοληψίας και μεταφοράς δειγμάτων καυσίμου από την πηγή στο εργαστήριο καυσίμων συνεπάγεται επίσης κόστος εργατικού δυναμικού και ζητήματα ασφάλειας.[49] Οι εργασίες χειρισμού καυσίμων θα επωφεληθούν από μια καινούργια μέθοδο για την παρακολούθηση της ποιότητας καυσίμου και την εκτέλεση των απαραίτητων δοκιμών διασφάλισης ποιότητας. Αν και θα είχε ως αποτέλεσμα σημαντική εξοικονόμηση κόστους, θα μείωνε επίσης τον απαραίτητο χρόνο για τον προσδιορισμό της ποιότητας του καυσίμου. Επομένως με την τεχνική αυτή είμαστε βέβαιοι ότι θα παρατηρήσουμε αλλαγές στην ταχύτητα του ήχου. Πέραν το κομμάτι του καυσίμου η τεχνική αυτή χωρίς ιδιαίτερη τροποποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ταχύτητας του ήχου συμπιεζόμενων μαλακών μέσων, συμπεριλαμβανομένων των πηκτωμάτων, πολυμερών ή ακόμη και διαφόρων τύπων βιολογικών ιστών, με την ενσωμάτωση μη εστιασμένων (επίπεδων) ανιχνευτών.

Βιβλιογραφία

[1] Bessou C, Ferchaud F, Gabrielle B et al. Biofuels, greenhouse gases and climate change. A review. Agronomy Sust Developm 2011; 31: 1–79. <u>https://doi.org/10.1051/agro/2009039</u>

[2] Prasad S, Yadav AN, Singh A. Impact of Climate Change on Sustainable Biofuel Production. In: Yadav AN, Rastegari AA, Yadav N, Gaur R, editors. Biofuels Production – Sustainability and Advances in Microbial Bioresources. Biofuel and Biorefinery Technologies, vol 11. Springer; 2020, p. 79–97 <u>https://doi.org/10.1007/978-3-030-53933-7_5</u>

[3] Vempatapu BP, Kanaujia PK. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods, TrAC 2017; 92:1-11. <u>https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.011</u>.

[4] Gawande AP, Kaware JP. "Fuel Adulteration Consequences in India: A Review" SRCC2013; 3: 161-171. ISSN: 2277-2669

[5] Mendes G, Barbeira PJS, Detection and quantification of adulterants in gasoline using distillation curves and multivariate methods. Fuel 2013; 112: 163-171. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.077

[6] Gupta A, Sharma RK, A New Method for Estimation of Automobile Fuel Adulteration. In:
 Villanyi V, editor. Air Pollution. IntechOpen; 2010 <u>https://doi.org/10.5772/10054</u>

[7] Chowdhury M, Gholizadeh A, Agah M. Rapid detection of fuel adulteration using microfabricated gas chromatography. Fuel 2021; 286:119387.
 https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119387

[8] Pedroso MP, Fonseca de Godoy LA, Ferreira EC, Poppi RJ, Augusto F. Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing. J Chromatogr A 2008; 1201: 176-182. <u>https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.05.092</u>

[9] Lee D-M, Lee D-H, Hwang I-H. Gasoline Quality Assessment Using Fast Gas
Chromatography and Partial Least-Squares Regression for the Detection of Adulterated
Gasoline. Energy Fuels 2018; 32: 10556 – 10562.
https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02368

[10] Vempatapu BP, Tripathi D, Kumar J et al. Determination of kerosene as an adulterant in diesel through chromatography and high-resolution mass spectrometry. SN Appl Sci 2019;
1:614. <u>https://doi.org/10.1007/s42452-019-0637-7</u>

[11] Sinha SN, Shivgotra VK. Environmental monitoring of adulterated gasoline with kerosene and their assessment at exhaust level. J Environ Biol 2012; 33:729-34. PMID: 23359999

[12] Cunha DA, Montes LF, Castro EVR, Barbosa LL.NMR in the time domain: A new methodology to detect adulteration of diesel oil with kerosene. Fuel 2016; 166:79-85. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.078

[13] Cunha DA, Neto AC, Colnago LA, Castro EVR, Barbosa LL. Application of time-domain NMR as a methodology to quantify adulteration of diesel fuel with soybean oil and frying oil, Fuel 2019; 252:567-573. <u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.149</u>

[14] de Aguiar LM, Galvan D, Bona E, Colnago LA, Killner MHM. Data fusion of middleresolution NMR spectroscopy and low-field relaxometry using the Common Dimensions Analysis (ComDim) to monitor diesel fuel adulteration. Talanta 2022; 236:122838. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122838

[15] Obeidat SM, Al-Ktash MM, Al-Momani IF. Study of Fuel Assessment and Adulteration
Using EEMF and Multiway PCA. Energy Fuels 2014; 28: 4889-4894.
<u>https://doi.org/10.1021/ef500718e</u>

[16] Taksande A, Hariharan C. Synchronous Fluorescence Method to Check Adulteration of
 Petrol and Diesel by Kerosene. Spectrosc Lett 2006; 39: 345-356.
 https://doi.org/10.1080/00387010600781340

[17] kumar SD, Pillai TVS. Estimating fuel adulteration in automobiles using robust optical fiber sensors. Microprocess Microsyst 2020; 79: 103289.
https://doi.org/10.1016/j.micpro.2020.103289

[18] Chauhan M, Khanikar T, Singh VK. PDMS coated fiber optic sensor for efficient detection of fuel adulteration. Appl Phys B 2022; 128: 89 <u>https://doi.org/10.1007/s00340-022-07809-8</u>

[19] Rahad R Rakib AKM, Mahadi MK, Faruque O. Fuel classification and adulteration detection using a highly sensitive plasmonic sensor, Sens Bio-Sens Res 2023; 40: 100560. <u>https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2023.100560</u> [20] Briggs K, Richardson M, Williams K, Thorsos E. Measurement of grain bulk modulus using sound speed measurements through liquid/grain suspensions. J Acoust Soc Am 1998; 104
(3_Supplement):1788. <u>https://doi.org/10.1121/1.423511</u>

[21] Vray D, Berchouz D, Delachartre P Gimenez G. Speed of sound in sulfuric acid solution:
Application to density measurement. IEEE Int Ultrason Symp 1992; 2: 969-972.
https://doi.org/10.1109/ULTSYM.1992.275835

[22] Pal B. Fourier Spectrum Pulse-Echo for Acoustic Characterization. J Nondestruct Eval
 2018; 37:77. <u>https://doi.org/10.1007/s10921-018-0533-x</u>

[23] Tat, M.E., Van Gerpen, J.H., Soylu, S. et al. The speed of sound and isentropic bulk modulus of biodiesel at 21°C from atmospheric pressure to 35 MPa. J Amer Oil Chem Soc 2000; 77:285–289. <u>https://doi.org/10.1007/s11746-000-0047-z</u>

[24] Armas O., Martínez-Martínez S., Mata C., Pacheco C. Alternative method for bulk modulus estimation of Diesel fuels. Fuel 2016; 167:199 – 207.
<u>https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.067</u>

[25] Kim T., Boehman A.L. Experimental Measurement of the Isothermal Bulk Modulus of Compressibility and Speed of Sound of Conventional and Alternative Jet Fuels. Energy and Fuels 2021; 35(17):13813 - 13829. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01545

[26] Boehman A.L., Morris D., Szybist J., Esen E. The impact of the bulk modulus of diesel fuels on fuel injection timing. Energy and Fuels 2004; 18 (6):1877 – 1882.
<u>https://doi.org/10.1021/ef049880j</u>

[27] Tat, M.E. and Van Gerpen, J.H. Effect of temperature and pressure on the speed of sound and isentropic bulk modulus of mixtures of biodiesel and diesel fuel. J Amer Oil Chem Soc 2003; 80:1127-1130. <u>https://doi.org/10.1007/s11746-003-0830-x</u>

[28] Lapuerta M., Agudelo J.R., Prorok M., Boehman A.L. Bulk modulus of compressibility of diesel/biodiesel/HVO blends. Energy and Fuels 2012; 26 (2):1336 – 1343. https://doi.org/10.1021/ef201608g

[29] Bhale P.V., Deshpande N.V., Thombre S.B. Improving the low temperature properties of biodiesel fuel. Renewable Energy 2009; 34(3):794 – 800.
<u>https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.04.037</u>

[30] Edith O. Factors affecting the cold flow behaviour of biodiesel and methods for improvement - A review. Pertanika Journal of Science and Technology 2012; 20(1): 1–14.

[31] Hazrat M.A., Rasul M.G., Mofijur M., Khan M.M.K., Djavanroodi F., Azad A.K., Bhuiya M.M.K., Silitonga A.S. A Mini Review on the Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends.
Frontiers in Energy Research 2020; 8, art. no. 598651.
https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.598651

[32] Joshi H., Moser B.R., Toler J., Smith W.F., Walker T. Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties. Biomass and Bioenergy 2011;
35 (7): 3262 – 3266. <u>https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.020</u>

[33] Shrestha D.S., Van Gerpen J., Thompson J. Effectiveness of cold flow additives on various biodiesels, diesel, and their blends. Transactions of the ASABE 2008; 51 (4): 1365 – 1370. https://doi.org/10.13031/2013.25219

[34] Leghrib P, Ouacha E, Zouida A, Faiz B, Amghar A. Monitoring automobile fuel adulteration using ultrasound technique for environmental issues. Measurement 2020; 150:107004. <u>https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.107004</u>

[35] Figueiredo MKK, Costa-Felix RPB, Maggi LE, Alvarenga AV, Romeiro GA. Biofuel ethanol adulteration detection using an ultrasonic measurement method. Fuel 2012; 91:209-212. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.08.003

[36] Sharma RK, Gupta AK. Detection / estimation of adulteration in gasoline and diesel using ultrasonics. ICIIS 2007; 509-512. https://doi.org/10.1109/ICIINFS.2007.4579230

[37] Tserevelakis GJ, Siozos P, Papanikolaou A, Melessanaki K, Zacharakis G. Non-invasive photoacoustic detection of hidden underdrawings in paintings using air-coupled transducers. Ultrasonics 2019; 98: 94-98. <u>https://doi.org/10.1016/j.ultras.2019.06.008</u>

[38] Tserevelakis GJ, Tsagkaraki M, Siozos P, Zacharakis G. Uncovering the hidden content of layered documents by means of photoacoustic imaging. Strain 2019; 55:e12289. https://doi.org/10.1111/str.12289

[39] Tserevelakis GJ, Barmparis GD, Kokosalis N, Giosa ES, Pavlopoulos A, Tsironis GP, Zacharakis G. Deep learning-assisted frequency-domain photoacoustic microscopy. Opt Lett 2023; 48:2720-2723. <u>https://doi.org/10.1364/OL.486624</u>

[40] Tserevelakis GJ, Tekonaki E, Kalogeridi M, Liaskas I, Pavlopoulos A, Zacharakis G. Hybrid Fluorescence and Frequency-Domain Photoacoustic Microscopy for Imaging Development of Parhyale hawaiensis Embryos. Photonics 2023; 10:264. https://doi.org/10.3390/photonics10030264

[41] Tserevelakis GJ, Mavrakis KG, Kakakios N, Zacharakis G. Full image reconstruction in frequency-domain photoacoustic microscopy by means of a low-cost I/Q demodulator. Opt Lett 2021; 46:4718-4721. <u>https://doi.org/10.1364/OL.435146</u>

[42] Tserevelakis GJ, Velentza S, Liaskas I, Archontidis T, Pavlopoulos A, Zacharakis G. Imaging Parhyale hawaiensis embryogenesis with frequency domain photoacoustic microscopy: A novel tool in developmental biology. J Biophotonics 2022; 15: e202200202. https://doi.org/10.1002/jbio.202200202

[43] Gasior M, Gonzalez JL. Improving FFT Frequency Measurement Resolution by Parabolic and Gaussian Spectrum Interpolation. AIP Conf Proc 2004; 732:276–285. https://doi.org/10.1063/1.1831158 [44] Tserevelakis GJ, Zacharakis G. High precision photoacoustic interferometer for the determination of the speed of sound in liquid media. Opt Expr 2022; 30: 28559 – 28568. https://doi.org/10.1364/oe.455557

[45] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement,
 JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections),
 http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html

[46] Kellnberger S, Soliman, D, Tserevelakis GJ et al. Optoacoustic microscopy at multiple discrete frequencies. Light Sci Appl 2018; 7: 109. <u>https://doi.org/10.1038/s41377-018-0101-2</u>

[47] Johnson, K. J., Morris, R. E., & Rose-Pehrsson, S. L. (2006). Evaluating the Predictive Powers of Spectroscopy and Chromatography for Fuel Quality Assessment. Energy & Fuels, 20(2), 727–733. <u>https://doi:10.1021/ef050347t</u>

[48] Aparecido Carlos Gonçalves, Ronaldo Lourenço Ferreira, Eduardo Preto, Diogo Karmouche, Fábio Roberto Chavarette and Roberto Outa. (September 27, 2022). Analysis of the Influence of Gasoline Adulteration on Lubricant Degradation and Internal Combustion Engine Performance. <u>https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acsomega.2c03207</u>

[49] Takeshita, E. V. Adulteration of Gasoline by Addition of Solvents: Analysis of Physicochemical Parameters; Federal University of SantaCatarina:Florianópolis,2006,p

[50] Carlos Gonçalves, A.; Padovese, L. R. Identification of lubricant contamination by biodieselusingvibrationanalysisandneuralnetwork.Ind.Lubr.Tribol.2012,64,

[51] Albuquerque, M. C. F.; Gonçalves, A. C. In Addition of Lubricant Oil Residue in Concrete for Pavements, 23th International Congress of Mechanical Engineering, Rio de Janeiro, 2015

[52] J.D. Dale, P.R. Smy, and R.F. Haley D.P. Gardiner, V.K. Rao, and M.F. Bardon, Improving the Operation of Gasoline and ethanol ~uellgd Spark Ignition Engines Under Canadian Winter Conditions, (1992), 920011 [53] C.W. Scholz and R. Span, "Speeds of Sound in Methanol at Temperatures from 233.33 to353.21 K at Pressures up to 20 MPa," Int. J. Thermophys. 42(5), 65 (2021).

[54] K. Martin and D. Spinks, "Measurement of the speed of sound in ethanol/water mixtures," Ultrasound Med. Biol. 27(2), 289–291 (2001).

[55] Tat, M. E., & Van Gerpen, J. H. (2003). *Effect of temperature and pressure on the speed of sound and isentropic bulk modulus of mixtures of biodiesel and diesel fuel. Journal of the American Oil Chemists' Society, 80(11), 1127–1130.* doi:10.1007/s11746-003-0830-x

[56] Gholizadeh, H., Burton, R., & Schoenau, G. (2011). Fluid Bulk Modulus: A Literature Survey. International Journal of Fluid Power, 12(3), 5–15. doi:10.1080/14399776.2011.1078103

[57] Xu, X., & Ma, L. (2015). Analysis of the effects of evaporative cooling on the evaporation of liquid droplets using a combined field approach. Scientific Reports, 5(1). doi:10.1038/srep08614