УДК 665.761

О МОДЕЛИ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОНТРАФАКТА ЖИДКИХ ПИЩЕВЫХ ФАСОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

[1]Белозеров В.В., [1]Троицкий В.М., [2]Белозеров В.В.

[1]Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону, e-mail: octaedr@list.ru

[2]ООО «ТРИТАРТ», Ростов-на-Дону

В работе представлена модель адаптации метода весовой импедансной электрометрии и компаративного анализа (ВИЭМКА), применение которой позволит реализовать «сплошной входной экспресс-контроль» любой фасованной продуктово-бытовой жидкости без вскрытия тары, при условии встраивания миниатюрного емкостного датчика в полимерную крышку тары, с выводом контактов наружу.

Ключевые слова: вязкость, кондуктометрия, диэлектрометрия, компаративный анализ, емкостный датчик, измеритель иммитанса.

ABOUT MODEL OF IDENTIFICATION OF THE COUNTERFEIT OF THE LIQUID FOOD PACKED-UP PRODUCTS

[1]Belozerov V.V., [1]Troitskyi V.M., [2]Belozerov V.V.

[1]FGBOU VPO "The Don state technical university", Rostov-on-Don, e-mail: octaedr@list.ru

[2]JSC TRITART, Rostov-on-Don

In work the model of adaptation of a method of a weight impedance electrometric and the comparative analysis (WIEMCA) which application will allow to realize "continuous entrance express control" of any packed-up grocery and household liquid without opening of container, on condition of embedding of the tiny capacitor sensor in a polymeric cover of container, with a conclusion of contacts outside is presented.

Keywords: viscosity, conductometry, dielectrometry, comparative analysis, capacitor sensor, emittance measuring instrument.

И промышленные жидкие продукты (топлива, масла, охлаждающие жидкости и т.д.), и продуктово-бытовые жидкости (алкогольные и безалкогольные напитки, растительные масла, моющие и косметические средства и т.д.), помимо определения химических составов, идентифицируются по многим физико-химическим параметрам [15-7,15], например,

- по кинематической и динамической вязкости,
- по плотности и предельно-допустимым концентрациям,
- по температурам замерзания и вспышки/самовоспламенения,
- по шелочным или кислотным числам и токсичности,
- по сроку сохраняемости и стабильности,
- по гигроскопичности и растворяемости,
- по цвету, прозрачности и помутнению и др.

И промышленные жидкие продукты (ПЖП), и продуктово-бытовые жидкости (ПБЖ) реализуются, в основном, в различной таре (стеклянной, полимерной и т.д.), розлив в которую, как правило, осуществляют автоматизированные линии и установки [29,33,34].

Большинство производителей, как ПЖП, так и ПБЖ практикуют защиту своей продукции от подделки, пломбированием горлышек фасовочной тары (бутылок, канистр и т.д.). Пробки видоизменяют, вводят разрушаемые фиксаторы и голографические наклейки и т.д. Однако, несмотря на все ухищрения, объемы контрафактной продукции не уменьшаются. Так на сегодняшний день до 30% всех моторных масел, реализуемых в России, являются поддельными, подделок охлаждающих жидкостей реализуется до 40%, тормозных жидкостей – до 50%! Аналогичная картина и с ПБЖ [15].

И если контрафактные ПЖП являются причиной создания чрезвычайных ситуаций (аварий, пожаров, ДТП и т.д.), в которых не в каждом случае наступает летальный исход или наносится вред здоровью населения, то контрафактность ПБЖ («палёный» алкоголь, обычная вода вместо лечебной и т.д.) – напрямую уничтожает «демографический потенциал нации».

Существенным при этом является тот факт, что сертификация и экспертиза ПЖП и ПБЖ (на соответствие действующим техническим регламентам и стандартам) являются длительными и трудоемкими процес-

сами, и при условии фасовки – невозможны, без вскрытия тары [5-11,15].

Именно поэтому, с точки зрения кардинального решения «проблемы контрафакта», актуальным является разработка модели адаптации метода весовой импедансной электрометрии и компаративного анализа (ВИЭМКА) к ПБЖ, применение которого позволяет реализовать «сплошной входной экспресс-контроль» любых фасованных жидких пищевых и бытовых продуктов без вскрытия тары [4].

Материалы и методы исследования

Для достижения поставленной цели использовали следующие методы исследования:

1. измерительные методы для определения физических свойств продукции – масса, объем, плотность, и др.;

2. органолептические методы – методы, осуществляемые на основе анализа восприятий органов чувств, где соответствие показателей качества определялись путем визуального сравнения.

Объектом моделирования являются процессы идентификации с помощью метода ВИЭМКА жидкого фасованного продукта и тары, в которую он расфасован.

Предмет моделирования – алкогольные и безалкогольные напитки, растительные масла, моющие и косметические средства и т.д.

Методологическую основу моделирования составили метод ВИЭМКА и теория подобия.

Результаты исследования и их обсуждение

Динамическая или абсолютная вязкость – это физическая величина, характеризующая силу сопротивления, возникающую при перемещении со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости площадью в 1 квадратный сантиметр, находящихся на расстоянии в 1 сантиметр друг от друга, которую рассчитывают по формуле [7]:

$$\eta = \nu \cdot \rho \cdot 10^{-1} \qquad (1)$$

где ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась кинематическая вязкость, кг/м^3 , ν – кинематическая вязкость, м^2/с.

Кинематическая вязкость характеризует текучесть жидких сред в условиях низких и высоких температур. Измеряется кинематическая вязкость в сантистоксах (cST или сСт) и, в зависимости от плотности жидких сред отличается от динамической вязкости, которая измеряется в Паскалях умноженных на секунду. Если речь идет о парафиновых маслах, то кинематическая вязкость больше на 16 – 22%, а у нафтеновых масел эта разница меньше – от 9 до 15%.

По общепринятым стандартам [5-11] кинематическую вязкость определяют при разных температурах и, например, для каждого класса моторных масел имеются определённые значения (табл. 1).

Метод определения кинематической вязкости заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре, т.е. ***кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения жидкости на постоянную вискозиметра.***

Так как, при движении жидкости под действием силы тяжести, давление жидкости пропорционально ее плотности, то ***динамическую вязкость вычисляют, как произведение кинематической вязкости на плотность.***

В соответствии с п.4.1. ГОСТ 8.595-2004 [8] *«Для измерений массы продукта... применяют (Измененная редакция, Изм. № 1):*

- прямой метод динамических измерений;

- косвенный метод динамических измерений.

Для измерений массы продукта в мерах вместимости и мерах полной вместимости применяют:

- прямой метод статических измерений;

- косвенный метод статических измерений;

- косвенный метод, основанный на гидростатическом принципе».

При этом, *«4.5. При косвенном методе статических измерений массу продукта определяют по результатам измерений:*

а) в мерах вместимости:

- уровня продукта – стационарным уровнемером или другими средствами измерений уровня жидкости;

- плотности продукта – переносным или стационарным средством измерений плотности или ареометром по ГОСТ 3900, ГОСТ Р 51069 или лабораторным плотномером в объединенной пробе, составленной из точечных проб, отобранных по ГОСТ 2517;

- температуры продукта – термометром в точечных пробах или с помощью переносного или стационарного преобразователя температуры;

- объема продукта – по градуировочной таблице меры вместимости с использованием результата измерений уровня продукта.

б) в мерах полной вместимости:

- плотности продукта – переносным средством измерений плотности или ареометром в лаборатории по ГОСТ 3900, ГОСТ Р 51069 или лабораторным плотномером в точечной пробе продукта, отобранной по ГОСТ 2517;

- температуры продукта – переносным преобразователем температуры или термометром в точечной пробе продукта, отобранной по ГОСТ 2517;

- объема продукта, принятого равным действительной вместимости меры, значение которой нанесено на маркировочную табличку ...

Результаты измерений плотности и объема продукта приводят к стандартным условиям по температуре 15 °С или 20 °С, или результат измерений плотности продукта приводят к условиям измерений его объема в мерах вместимости и мерах полной вместимости.

Коэффициент объемного расширения продукта определяют в соответствии с МИ 2632 [24].

(Измененная редакция, Поправка ИУС 11-2005)».

Одним из важных свойств масел, характеризующих их эксплуатационные свойства, является степень изменения вязкости масел в зависимости от температуры, которая обычно определяется или отношением вязкости при двух крайних температурах $\nu_{МИН}/\nu_{МАКС}$, или по индексу вязкости [10].

Таблица 1

Сравнительные данные отечественной и зарубежной классификации

Классы вязкости, принятые в России (ГОСТ)	**Вязкость при -18°С, сСт, не более**	**Пределы вязкости при 100°С, сСт**		**Соответствующий класс по SAE**
		не менее	**не более**	
–	–	3,8	–	0W
$3_з$	1250	3,8	–	5W
$4_з$	2600	4,1	–	10W
$5_з$	6000	5,6	–	15W
$6_з$	10400	5,6	–	20W
6	–	5,6	7,0	20
8	–	7,0	9,5	20
10	–	9,5	11,5	30
12	–	11,5	13,0	30
14	–	13,0	15,0	40
16	–	15,0	18,0	40
20	–	18,0	23,0	50
$3_з$/8	1250	7,0	9,5	5W/20
$4_з$/8	2600	5,6	7,0	10W/20
$4_з$/8	2600	7,0	9,5	10W/20
$4_з$/10	2600	9,5	11,5	10W/30
$5_з$/10	6000	9,5	11,5	10W/30
$5_з$/12	6000	11,5	13,0	10W/30
$5_з$/14	6000	13,0	15,0	15W/40
$6_з$/10	10400	9,5	11,5	20W/30
$6_з$/14	10400	13,0	15,0	20W/30
$6_з$/16	10400	15,0	18,0	20W/30

Расчет индекса вязкости производится на основе ГОСТ 25371–97 и согласно его определению индекс вязкости (*VI*) – это расчетная величина, которая характеризует изменение вязкости в зависимости от температуры. При этом, если ожидаемый индекс вязкости находится в пределах от 0 до 100, то его рассчитывают как отношение вязкостей, определяемых при 40 °С и 100 °С по формулам:

$$VI = \frac{L-U}{D}\cdot 100\,,\quad VI = \frac{L-U}{L-H}\cdot 100\,; \qquad (2)$$

где U – кинематическая вязкость масла при 40°С; значения L, H и D находят по таблице ГОСТа, опираясь на величину кинематической вязкости масла при 100°С.

Если индекс вязкости будет величиной более 100, то его находят по формулам с использованием логарифмов и таблицы ГОСТа по формулам:

$$VI = \{[(\text{anti}\log N) - 1]/0{,}00715\} + 100\,;$$

$$N = (\log H - \log U)/\log Y\,, \qquad (3)$$

где U и Y – кинематические вязкости при 40 и 100°С соответственно для испытуемых нефтепродуктов; Н – полином вычисления кинематической вязкости:

$$H = 0{,}1684\ Y^2 + 11{,}85\ Y - 97\,.$$

Моющие свойства, например, моторных масел оцениваются ***щелочным числом***, которое ***выражается*** через ***количество гидроокиси калия в мг, эквивалентное количеству всех щелочных компонентов, находящихся в 1 г масла***, представляющие собой моющие присадки: алкилсалицилаты, сульфонаты и алкилфеноляты [22]. Общепринятым способом определения щелочного числа считается потенциометрическое титрование пробы спиртовым раствором соляной кислоты [11].

Остальные характеристики стандарта [5], определение каждого из которых, составляет несколько часов, **не являются показателями назначения**.

Линии автоматизированного розлива ПЖП или ПБЖ, как правило, аттестованы и обеспечивают следующую точность [35]:

объем 1 литр – масса от 0,82 до 0,91 кг – точность от 2,87 г до 3,19 г;

объем 4 литра – масса от 3,36 до 3,63 кг – точность от 11,76 г до 12,71 г;

объем 5 литров – масса от 4,20 до 4,54 кг – точность от 14,7 г до 15,89 г.

При этом стандарт на полимерную тару [12] требует (п.п.4.3 и 4.4) – устанавливать в нормативных документах на тару для конкретных видов продукции значения и предельные отклонения от номинальных размеров и массы тары, которые не должны превышать (приложение К):

0,1 мм – для геометрических размеров (п.9.2.1);

0,05 мм – для толщины стенки (п.9.3.1);

10% – для номинальной вместимости (п.9.4.1);

10% – для массы тары (п.9.5.1).

Допустим, что производители отечественной тары, укладываясь в указанные допуски, «не утруждают себя борьбой за экономию и качество», в связи с чем, тара имеет следующий разброс по массе:

объем 1 литр – масса 0,07 кг – точность 7,0 г;

объем 4 литра – масса 0,26 кг – точность 26 г.

Следовательно, зная массу пустой тары и пробки, **можно взвешиванием, не вскрывая пробки и без отбора пробы, определить плотность жидкости в ней** по формуле:

$$\rho i = (Pi - Pj) / Vij \quad (4)$$

где Pi – измеренный вес i-го образца в фасованной таре; Pj – вес j-той эталонной тары; Vij = 1л, 2л…Nл – эталонный объем i-той жидкости, заливаемой в j – объем тары.

То есть, измеряя вес образца (Pi) на электронных весах в фирменной таре, имеющей эталонный вес (Pj), можно вычислить плотность образца при эталонном объеме заливки в тару (Vij = 0,5 л, 1л, …Nл) со следующей точностью [4]:

для объема 1 литр:

$$\Delta\% = [(820+2{,}87+7{,}0)/1000 - (820-2{,}87-7{,}0)/1000]/0{,}820 = (0{,}01974/0{,}820) = 0{,}02407\times 100 = 2{,}4\%;$$

для объема 4 литра:

$$\Delta\% = [(3360+11{,}76+26{,}0)/1000 - (3360-11{,}76-26{,}0)/1000]/3{,}360 = (0{,}07552/3{,}360)\times 100 = 2{,}24\%.$$

В тоже время зарубежные производители, например Castrol, используют оборудование динамического весового дозирования CRANDALL International, которое обеспечивает точность (при розливе в тару до 20 кг)

– 0,05% [29,35], т.е. в 7 раз точнее, чем например, оборудование ЛУКОЙЛА, а предельные отклонения от номинальных размеров и массы тары – не более 1%. В этом случае точность определения плотности составит:

для объема 1 литр:

$$\Delta\% = [(820+0{,}41+0{,}7)/1000 - (820-0{,}41-0{,}7)/1000]/0{,}820 = (0{,}00222/0{,}820) = 0{,}0027\times100 = 0{,}27\%;$$

для объема 4 литра:

$$\Delta\% = [(3360+1{,}68+2{,}6)/1000 - (3360-1{,}68-2{,}6)/1000]/3{,}360 = (0{,}00856/3{,}360)\times100 = 0{,}25\%.$$

Отечественное и зарубежное оборудование для розлива пищевых продуктов также обеспечивает точность – 0,15%, благодаря электронному дозированию [__,__].

Таким образом, методология экспресс-метода определения массы и плотности продукции в таре, без открытия крышки, т. е. без нарушения защиты тары и отбора пробы, сокращая время их определения, по меньшей мере в 100 раз, может обеспечить погрешность того же порядка, как и стандартные ареометры или пикнометры [8,9,34].

Значения плотностей при различных температурах вычисляются по формуле Д.И. Менделеева [16]:

$$\rho(t) = \rho_{20°C} - \Delta t\cdot(t - 20°C) \qquad (5)$$

где $\Delta t = (18{,}310 - 13{,}233 \cdot \rho_{20°C}) \cdot 10^{-4}$ – температурная поправка к плотности на один градус; t – искомая температура, °С.

При исследовании электрохимических систем, их возбуждение сигналом в виде синусоидальной волны, а также наблюдение за поведением системы в ответ на это возмущение в состоянии равновесия, часто является наиболее простым методом определения транспортных функций системы [16,17,21].

Прикладывание переменного возмущения небольшой величины позволяет [1,21]:

во-первых, проводить высокоточные измерения, т.к. отклик может быть бесконечно устойчивым, а, следовательно, может быть усреднен по большому периоду времени;

во-вторых, появляется возможность обработать сигнал теоретически с помощью линеаризованных (или другим методом упрощенных) характеристик;

в-третьих, проводить измерение в большом временном (или частотном) диапазоне (10^4-10^{-6} сек. или 10^{-4}-10^6 Гц).

Метод, при котором импеданс электрохимической ячейки или электрода измеряется как функция от частоты, называется, спектроскопией электрохимического импеданса (СЭИ, EIS), а электрохимическая цепь может быть описана двумя возможными путями:

первый – на основе теоретического рассмотрения процессов и создания физической модели,

второй – путем конструирования электрической эквивалентной схемы из простейших элементов, в первую очередь, сопротивлений (резисторов) и емкостей (конденсаторов), которые ведут себя подобно ячейкам.

Импедансная спектроскопия играет все более значительную роль в фундаментальных и прикладных исследованиях. Её можно использовать для исследования любого типа жидких продуктов: ионных, смешанных, полупроводниковых и изоляторов. При этом используются соотношения проводимости в жидкостях, которые описываются законами Ома (Z, G, R, I), и определяются анализаторами импеданса и измерителями иммитанса [1,32].

Помимо определения удельных параметров образцов и эталонов, может быть использовано основное уравнение характеристического импеданса [2]:

$$Z_i = \sqrt{(R_i + i\omega L_i) / (G_i + i\omega C_i)} \qquad (7)$$

где Z_i – комплексное сопротивление; $\omega = 2\pi f$ (циклическая частота); i – мнимая единица; R_i – сопротивление; L_i – индуктивность; G_i – проводимость; C_i – емкость;

Дополнительные параметры для идентификации могут быть получены, при решении уравнения импеданса (7) и применении полученных результатов для определения критериев подобия жидкостей. Так, для определения магнитной проницаемости (μ) электролитов и полупроводниковых жидкостей, имеем [2,3]:

$$\mu = Z^2\cdot2\ell / S\cdot G\cdot(1+i)^2\cdot\mu_0\cdot\omega \qquad (8)$$

где i – мнимая единица; μ_0 – магнитная постоянная; ℓ – расстояние между измерительными электродами; S – площадь поверхности электрода; Z – значение комплексного сопротивления; G – значение проводимости; ω – частота измерения.

Для определения магнитной проницаемости диэлектрических жидкостей, имеем:

$$\mu = Z^2 \cdot (1 - i\,tg\delta) \qquad (9)$$

Циклическое измерение указанных выше параметров, дает возможность вычисления следующих критериев подобия (гомохронности):

$$Ho1 = \omega t; \text{ (электродинамического)}, \qquad (10)$$

$$Ho2 = \mu\, \ell^2 / \rho\, t; \text{ (электромагнитного)}, \qquad (11)$$

$$Ho3 = \varepsilon\, \rho / t; \text{ (диэлектрического)}, \qquad (12)$$

$$Ho4 = L / R\, t; \text{ (электроиндуктивного)}, \qquad (13)$$

$$Ho5 = C / G\, t; \text{ (электроемкостного)}, \qquad (14)$$

где t – время; L – измеренное значение индуктивности, а остальные обозначения такие же, как в предыдущих формулах.

Из-за зависимости электропроводности жидких сред от концентрации компонентов в них, различают два её основных вида: удельную электропроводность – $\varkappa$ и эквивалентную – λ, определением которых «занимается» кондуктометрия [21].

Удельная электропроводность является обратной величиной удельного сопротивления (r) $\varkappa = 1/r$, а эквивалентная и удельная электрические проводимости связаны соотношениями

$$\lambda = \varkappa_0 / C \text{ и } \lambda = \varkappa_0 V \qquad (15)$$

где C – концентрация компонентов жидкости (моль/мл); V – объем жидкости (мл), содержащий при данной концентрации 1 грамм-моль компонента.

Частным случаем анализа импеданса является диэлектрометрия [14], в которой определяются соотношения между потерями проводимости и диэлектрическими потерями, в жидких и вязких средах с диэлектрическими свойствами в частности, которые выражаются, диэлектрической проницаемостью ε, и определяются через измерения тангенса угла потерь tgδ и проводимости σ:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \rightarrow tg\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = \sigma / \omega\, \varepsilon' \varepsilon_0 \qquad (16)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость; ε» – комплексная часть диэлектрической проницаемости; ε' – действительная часть диэлектрической проницаемости; σ – активная проводимость, учитывающая оба вида потерь; ω – круговая частота; ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

После чего, используя формулы Дебая [4,14], определяются времена релаксации: макроскопическое (τ) и микроскопическое (τ_μ):

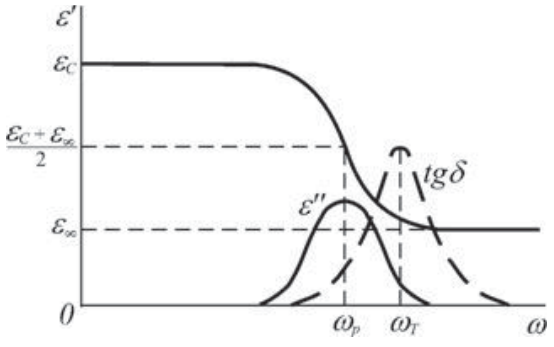
$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 - \omega^2 \tau^2}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \qquad (17)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость; ε» – комплексная часть диэлектрической проницаемости; ε'- действительная часть диэлектрической проницаемости.

а)



б)

Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость от температуры (а) и частоты (б)

Комплексная часть диэлектрической проницаемости *ε»* стремится к нулю, как при малых, так и при больших значениях $\omega\tau$ и достигает максимума при $\omega_m \tau = 1$ (рис. 1 «б»), в котором

$$\varepsilon_m^{//} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{2}$$

$$\varepsilon_m^{/} = \frac{(\varepsilon + \varepsilon_\infty)}{2} \qquad (18)$$

а комплексная диэлектрическая проницаемость равна

$$\varepsilon^* = \varepsilon_m + \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)}{1 + i\omega\left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)\tau_\mu} \qquad (19)$$

Связь микроскопического времени релаксации (τ_μ) с макроскопическим временем (τ) выражается уравнением Паулса:

$$\tau = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\tau_\mu \qquad (20)$$

Тогда, с точки зрения сравнения любой эталонной жидкости с исследуемой, можно использовать отношение указанных времен, которые по Дебаю связаны с коэффициентами их вязкости – η_i, простым соотношением:

$$\tau_{\mu 2} = \tau_{\mu 1}\left(\frac{\eta_2}{\eta_1}\right) \qquad (21)$$

Таким образом, вместо определения кинематической вязкости – ν с помощью вискозиметра, и последующего вычисления динамической вязкости – η, можно вначале определить физическую вязкость (динамическую) по изменению диэлектрической проницаемости в сравнении с эталоном, в т. ч. с учетом температуры и частоты (рис. 8), а затем вычислить кинематическую вязкость масла по «обратной» (1) формуле стандарта [7]:

$$\nu = \eta / \rho \qquad (22)$$

С точки зрения точности измерений и диэлектрометрии ПЖП и ПБЖ, целесообразно использовать измерители иммитанса Е7-20 [26] или Е7-25 и емкостные датчики, которые «встроить в крышку», с выводом контактов наружу [4,27].

Измерители иммитанса Е7–20 (рис. 2 «а») и Е7-25 (рис. 2 «б») – прецизионные приборы класса точности 0,1 с широким диапазоном рабочих частот 25 Гц – 1 МГц и высокой скоростью измерений до 25 измерений/сек. В основе их работы используется метод амперметра-вольтметра. Иммитансные характеристики измеряемого объекта преобразуются в первое напряжение пропорциональное току, проходящему через исследуемый объект, и во второе напряжение – напряжение самого объекта. Отношение преобразованных напряжений равно комплексной проводимости или комплексному сопротивлению объекта. Расчёт иммитансных параметров и измерение отношения напряжений измеряемого объекта происходит с использованием микропроцессоров [18,19].

а)

б)

Рис. 2. Внешний вид Е7-20 («а») и Е7-25 («б»)

Измеряемые параметры: индуктивность (Ls, Lp), емкость (Cs, Cp), сопротивление (Rs, Rp), проводимость (Gp), фактор потерь (D), добротность (Q), модуль комплексного сопротивления Z, реактивное сопротивление (Xs), угол фазового сдвига (φ); ток утечки (I).

Оба прибора внесены в Государственный реестр средств измерений республики Беларусь (Е7-20 под номером 017436, а Е7-25 под номером РБ 0316 3593 07).

Однако, с точки зрения экспресс-контроля, указанные приборы имеют небольшой диапазон усреднения измеряемых параметров: 2 предела усреднения – по 10 и по 100 измерениям.

Измеритель (рис. 3) иммитанса Е7-22 [30], помимо автономного режима работы, единственный из приборов этого класса имеет режим измерения среднего значения по 3000 измерений с базовой погрешностью 0,7%, внесен в ГСИ Российской Федерации (регистрационный номер 24969-08), и с коаксиальным датчиком [25] успешно применяется (рис. 4).

Как следует из формул (17-22), измерения с помощью сдвоенного коаксиального датчика двух емкостей (Сдн и Сдв) и двух тангенсов угла потерь ($tg\delta_{1,2}$), позволяют вычислить среднее значение относительной диэлектрической проницаемости (ε) образца масла, и при наличии данных эталона ($\tau_э$,$\eta_э$), – определить динамическую вязкость образца масла (η_o), через вычисление его

Рис. 3. Внешний вид и общие характеристики Е7-22

Общие характеристики:	
дисплей	жидкокристаллический, 4 1/2 разрядный
выбор диапазона измерения	автоматический/ручной
скорость измерения	2,5 изм./с
питание	элемент питания 9 В типа «Крона»
габаритные размеры, мм	192 × 52,5 × 91
масса, кг	0,365
Условия хранения и эксплуатации:	
температура хранения, °С	-20 .. 60
рабочая температура, °С	0 .. 50
относительная влажность, %	не более 85, без конденсации влаги;

Рис. 4. Измеритель уровня и диэлектрических свойств жидкости

Разработанный метод ВИЭМКА был испытан на моторном масле Castrol-Magnatec, расфасованным в 1-литровые и 4-литровых канистры, для чего все канистры с эталонами были взвешены, после чего вскрыты и измерены диэлектрические параметры масел, расфасованных в них [4,34], вычислены их плотности и параметры вязкости. Далее эталонные масла были перелиты в другую тару, а канистры из-под эталонов были вымыты, высушены и взвешены. Полученные значения составили базу данных («образы ПЖП») для компаративного анализа.

Принимая во внимание данные эталонов [4], а также тот факт, что все эталоны имеют высокие параметры качества (индекс вязкости, плотность и т.д.), были разработаны следующие алгоритмы расчета.

микроскопического (τ_o) и макроскопического времён релаксации (τ):

$$\begin{cases} \varepsilon = \dfrac{C_{ДВ}\cdot C_{ОН} + C_{ДН}\cdot C_{ОВ}}{2C_{ов}\cdot C_{он}} \\ \eta_o = \dfrac{\tau_o \eta_э}{\tau_э} \\ \tau = \dfrac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\tau_o \\ tg\delta = \dfrac{(\varepsilon-\varepsilon_\infty)\cdot\omega\tau}{\varepsilon+\varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \end{cases} \quad (23)$$

где $C_{ОН}$ – емкость наружного датчика в воздухе, пФ; $C_{ОВ}$ – емкость внутреннего датчика в воздухе, пФ.

Принимая во внимание, что измерения проводятся на фиксированных частотах

(100 Гц, 1000 Гц и т.д. до 1 МГц), а значение $\varepsilon_\infty \to 1$ (рис. 1 «а») при высоких температурах (например, при парообразовании), получим:

$$tg\delta\cdot(\varepsilon + \varepsilon_\infty \omega^2\tau^2) = (\varepsilon - \varepsilon_\infty)\cdot\omega\tau$$

$$\text{или } tg\delta\cdot\omega^2\tau^2 - (\varepsilon - 1)\omega\tau + tg\delta\cdot\varepsilon = 0 \quad (24)$$

Заменяя ω на $2\pi f$ и разделив каждый член уравнения на множитель при τ^2, получим:

$$\tau^2 - \tau\frac{(\varepsilon-1)}{2\pi f\, tg\delta} + \frac{\varepsilon}{4\pi^2 f^2} = 0 \quad (25)$$

Подставляя частоту измерения (1000 Гц) и измеренные значения tgδ и ε, образцов, найдем макроскопические времена релаксации (τ) исследуемых образцов масла при температуре окружающей среды (22ºС):

$$\tau_{1,2} = \frac{(\varepsilon-1)}{4000\pi f\, tg\delta} \pm$$

$$\pm\sqrt{\frac{(\varepsilon-1)^2}{16\cdot10^6\pi^2 tg^2\delta} - \frac{\varepsilon}{4\pi^2 f^2}} \quad (26)$$

После этого по 3-му уравнению системы (23) определяется микроскопическое время (τ_o) образца, а по второму – его динамическая вязкость (η_o).

Для сравнения полученных результатов, с эталонными значениями при трех стандартных температурах (15ºС, 40ºС, 100ºС) и двух отрицательных – застывания и предельной температуры эксплуатации соответствующего типа масла, использовано ограничение значения потерь в нефтепродуктах при 100ºС (tgδ <0,02) и следующие формулы температурной зависимости tgδ и ε [20]:

$$tg\delta\,(T) = tg\delta_{20}\exp[k\cdot(T - 20ºC)] \quad (27)$$

$$ТКЕ_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)}{(T_2-T_1)}\cdot\frac{1}{\rho}\frac{(\rho_2-\rho_1)}{(T_2-T_1)},\ 1/\text{град.} \quad (28)$$

при этом изменение плотности от температуры вычисляется по формуле Менделеева [15]:

$$\rho_T = \frac{\rho_{293}}{1+\beta_p(T-293)} \quad \text{или}$$

$$\rho\,(t) = \rho_{20°C} - \Delta t\cdot(t - 20°C) \quad (29)$$

где ρ_T и ρ_{293} – плотность нефтепродуктов соответственно при температурах Т и 293 К; β_p – коэффициент объёмного расширения; $\Delta t = (18{,}310 - 13{,}233\cdot\rho_{20°C})\cdot10^{-4}$ – температурная поправка к плотности на один градус; t – искомая температура, °С, а также формулы Вальтера, выражающие зависимости кинематической вязкости от температуры [20,26,31]:

$$\lg\lg(\nu + 0{,}8) = a + b\lg T \quad (30)$$

где эмпирические коэффициенты а и b определяются по известным парам значений ν и Т, по следующим формулам:

$$a = \lg\lg(\nu_1 + 0{,}8) - b\lg T_1$$

$$b = \frac{\lg[lg(v_1 + 0{,}8)/lg(v_2 + 0{,}8)]}{lg\frac{T_1}{T_2}} \quad (31)$$

Для идентификации образцов масла, использованы данные кинематической и динамической вязкости эталонов при 3-х значениях положительных температур (15°С, 40°С, 100°С) и 2-х отрицательных (застывания и эксплуатационной, зависящей от типа масла), которые были найдены по формулам Вальтера для эталонов [4]:

$$5W\text{-}30\ A3/B4 \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}46501 - 2{,}885031258\cdot lgT \quad (32)$$

$$5W\text{-}30\ A5 \to lglg(\nu+0{,}8) = 8{,}28018 - 3{,}216868291\cdot lgT \quad (33)$$

$$5W\text{-}40\ A3/B4 \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}23652 - 2{,}790862353\cdot lgT \quad (34)$$

$$10W\text{-}40\ A3/B4 \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}22062 - 2{,}779909558\cdot lgT \quad (35)$$

$$5W\text{-}40\ DPF \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}29566 - 2{,}81431707\cdot lgT \quad (36)$$

$$5W\text{-}30\ AP \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}71344 - 2{,}987622646\cdot lgT \quad (37)$$

$$10W\text{-}40\ B4 \to lglg(\nu+0{,}8) = 7{,}22080 - 2{,}779978337\cdot lgT \quad (38)$$

Аналогично, для идентификации образцов масла по температуре застывания, использованы формулы Вальтера, при значении кинематической вязкости 10000 мм²/с [33]:

$$\lg(10000 + 0{,}8) =$$

$$a_i - b_i\lg T_i \to Ti = 10^{\left[\frac{lg(10000+0{,}8)-a_i}{b_i}\right]} \quad (39)$$

где 10000 – кинематическая вязкость i-го нефтепродукта при температуре застывания T_i, °К; A_i и B_i – константы для *i* -того жидкого нефтепродукта.

Подставляя полученные значения кинематических вязкостей из формул (32-38), с погрешностью менее 1% были найдены температуры застывания исследуемых образцов:

5W-30 A3/B4 →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7.46501}{-2,885031258}\right]} -273 = -44,7°C \quad (40)$$

5W-30 A5 →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-8.28018}{-3,216868291}\right]} -273 = -38,6°C \quad (41)$$

5W-40 A3/B4 →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7.23652}{-2,790862353}\right]} -273 = -47,6°C \quad (42)$$

10W-40 A3/B4 →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7,22062}{-2,7799096}\right]} -273 = -33,1°C \quad (43)$$

5W-40 DPF →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7,23871}{-2,791715}\right]} -273 = -41,9°C \quad (44)$$

*5W-30 A*P →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7,71344}{-2,9876226}\right]} -273 = -36,3°C \quad (45)$$

10W-40 B4 →

$$\rightarrow T_з = 10^{\left[\frac{4-7,22080}{-2,7799783}\right]} -273 = -33,1°C \quad (46)$$

Как следует из результатов исследования [4], подделка достоверно «обнаруживается» по отклонениям почти на порядок:

- плотности при 15°C,
- кинематических вязкостей при 40°C и при 100°C,
- индекса вязкости,
- температуры застывания,
- недолива/перелива.

Заключение

Принимая во внимание изложенные выше модели и средства, можно утверждать, что для идентификации любой жидкой фасованной пищевой продукции на предмет контрафактности, т.е. сравнительного экспресс-контроля жидкости по эталону, необходимо и достаточно:

- осуществить идентификацию тары (веса, объема, формы, этикеток и т.д.);
- взвесить тару с жидким продуктом с измерением температуры окружающей среды и вычислить его плотность для стандартных температур эталона (15°C, 40°C, 100°C);
- установить тару с жидким продуктом «вверх дном», т.е. крышкой (с емкостным датчиком) на контактную площадку, соединенную с измерителем иммитанса, измерить и вычислить все параметры жидкости, по которым определить её динамическую вязкость при температуре окружающей среды, после чего вычислить её значения при стандартных температурах;
- по полученным плотностям и динамическим вязкостями вычислить кинематические вязкости при стандартных температурах;
- по формулам Вальтера, зная кинематические вязкости при температуре окружающей среды, определить индексы вязкости масел, температур их застывания и динамической вязкости.

Таким образом, **предлагаемая методология позволит**, помимо соответствия внешнего вида тары оригиналу, **идентифицировать соответствие жидкости эталону или её отличие по 6-ти важнейшим параметрам – плотности, динамической вязкости, кинематической вязкости при 40°C и 100°C, индексу вязкости и температуре застывания.**

Список литературы

1. Афанасьев А.В., Москвичев А.Н., Москвичев А.А., Односевцев А.В., Орлов И.Я. Низкочастотный комплекс импедансных измерений характеристик проводящих сред // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2008. – № 2. – С. 60-64.

2. Белозеров В.В., Босый С.И., Кальченко И.Е., Нестеров А.А., Прус Ю.В. О термоэлектроакустическом методе определения характеристик пожароопасности твердых и жидких веществ и материалов // Технологии техносферной безопасности: Интернет-журнал. – 2010. – № 6 (34). – 5 с. – URL: http://ipb.mos.ru/ttb/

3. Белозеров В.В., Бойко В.А., Голубов А.Н., Коган В.А., Прус Ю.В. О спектрометрии жидких и вязких сред. «Спектроскопия координационных соединений»: мат-лы XI междунар. конф., 21-27.09.14. – Туапсе; Краснодар: КубГУ, 2014. – С. 145-146.

4. Белозеров В.В., Кудрявцев Ю.А., Плахотников Ю.Г. Исследование партии фасованного моторного масла CASTROL MAGNATEC на предмет определения контрафактной продукции: отчет о НИР № 2015/12 от 23.03.2015 (ООО «ПОЛИЭКСПЕРТ»). – URL: http://elibrary.ru/item.asp?id=24555474 (дата обращения 15.01.2016).

5. ГОСТ 4.24-84 Масла смазочные. Номенклатура показателей / ИУС 4-94. – М.: Стандартинформ, 1994. – 14 с.

6. ГОСТ 17479.1-85 Масла моторные. Классификация и обозначение. – М.: Стандартинформ, 2006. – 42 с.

7. ГОСТ 33-2000 (ИСО3104-94) Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Стандартинформ, 2000. – 23 с.

8. ГОСТ Р 8.595-2004 Масса нефти и нефтепродуктов. Общие требования к методикам выполнения измерений. – М.: ИПК Изд-во СТАНДАРТОВ, 2005. – 14 с.

9. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: ИПК Изд-во СТАНДАРТОВ, 2003. – 140 с.

10. ГОСТ 25371-97 (ИСО 2909-81) Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 9 с.

11. ГОСТ 11362-96 (ИСО 6619-88) Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. – 18 с.

12. ГОСТ Р 52620-2006 Тара транспортная полимерная. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2008. – 66 с.

13. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии: учеб. пособие. – Казань: КГУ. – 112 с.

14. Диэлькометрия: химическая энциклопедия. – URL: http://enc-dic.com/enc_chemistry/Dijelkometrija-527.html (дата обращения 15.01.2016).

15. Зарубежные масла, смазки, присадки, технические жидкости: ассортимент, свойства / Резников В.Д. и др. – М.: «Изд. центр «Техинформ»» МАИ, 2005. – 385 с.

16. Золотов В.А., Бартко Р.В., Кузнецов А.В. Определение эксплуатационных групп моторных масел»: труды 25 ГосНИИ МО РФ, 2006. – Вып. 53. – 234 с.

17. Зрелов В.Н., Алаторцев Е.И., Шаталов К.В., Зрелова Л.В., Бордюговская Л.Н. Способ экспрессного определения кинематической вязкости авиационных керосинов и дизельных топлив – патент РФ 2263301 от 27.10.2005.

18. Измеритель иммитанса Е7-20. Руководство по эксплуатации / УШЯИ.411218.012 РЭ. – Минск: ОАО «МНИПИ», 2004. – 40 с.

19. Измеритель иммитанса Е7-25. Руководство по эксплуатации / УШЯИ.411218.015 РЭ – Минск: ОАО «МНИПИ», 2007. – 30 с.

20. Коробейников С.М., Свириденко М.В. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь кремнеорганической жидкости ПМС-20 в широком диапазоне температур: сб. науч. тр. НГТУ. – 2011. – № 2(64). – С. 135-142.

21. Кондуктометрия: химическая энциклопедия. – URL: http://enc-dic.com/enc_chemistry/Konduktometrija-1233/ (дата обращения 15.01.2016).

22. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.

23. Метод и комплекс бароэлектротермоакустического анализа в диагностике нано-, микро- и макроматериалов / Белозеров В.В., Буйло С.И., Прус Ю.В. // Технологии техносферной безопасности: Интернет-журнал. – 2008. – Вып. 1 (19). – 16 с. – URL: http://ipb.mos.ru/ttb/ (дата обращения 15.01.2016).

24. МИ 2632-2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Плотность нефти и нефтепродуктов и коэффициенты объемного расширения и сжимаемости. Методы и программа расчета. – СПб.: ВНИИМ, 2001.

25. Мастепаненко М.А. Информационно-измерительная система непрерывного контроля уровня топлива в емкостях: дис. … канд. техн. Наук. – Ставрополь: ФГУ СГАУ, 2014. – 225 с.

26. Новиков А.А. Введение в информатику процессов первичной переработки нефти: учеб. пособие. – Томск: Изд-во ТПТУ, 2008. – 232 с.

27. ПРОМБИОФИТ: комплекты оборудования для фасовки пищевых продуктов («МАСЛО», «МОЛОКО». «ЯГОДА», «АКВА», «МЕДОФИТ»). – URL: http://dozprom.ru/gotovye-proizvodstva (дата обращения 15.01.2016).

28. ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА ТР ТС 030/2012 «О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям».

29. Хлебушкин И.Н. Как делают масло Castrol-Авторевю. – 2014. – № 13. – URL: http://www.autoreview.ru/_archive/section/?SECTION_ID=7837(дата обращения 15.01.2016).

30. Цифровой измеритель иммитанса Е7-22: руководство по эксплуатации. – М.: ФГУ «Ростест-Москва», 2003. – 44 с.

31. Черникин А.В. О вязкостно-температурной зависимости Филонова-Рейнольдса // Трубопроводный транспорт. – 2010. – № 6 (22). – С. 35-37.

32. Шабловский Я.О. Спектральный анализ негармонического и полигармонического откликов электрохимического объекта при импедансных исследованиях // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 2, № 12. – С. 111-116.

33. Шадрин С.В. Эксплуатационные материалы: метод. Указания. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2014. – 35 с.

34. Castrol. – URL: http://www.castrol.com/ru_ru/russia/products/cars/engine-oils/castrol-magnatec.html (дата обращения 15.01.2016).

35. Keith A. Crandall, Чернышев А.В. Весовое дозирование жидкостей: Новый взгляд на природу вещей. – URL: http://www.potomac.ru/news/art_gf-new.htm (дата обращения 15.01.2016).