

УДК 665.761

О МОДЕЛИ ИДЕНТИФИКАЦИИ КОНТРАФАКТА ЖИДКИХ ПИЩЕВЫХ ФАСОВАННЫХ ПРОДУКТОВ

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

¹ФГБОУ ВПО «Донской государственный технический университет», Ростов-на-Дону,
e-mail: octaedr@list.ru;

²ООО «ТРИТАРТ», Ростов-на-Дону

В работе представлена модель адаптации метода весовой импедансной электрометрии и компаративно-го 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

¹Belozerov V.V., ¹Troitskiy V.M., ²Belozerov V.V.

¹FGBOU VPO «The Don state technical university», Rostov-on-Don, e-mail: octaedr@list.ru;

²JSC 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 щелочным 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, осуществляется 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 процессами, и при условии фасовки – невозможны, без вскрытия тары [5-11, 15].

Именно поэтому, с точки зрения кардинального решения «проблемы контрафак-

та», 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 использовались следующие методы исследования:

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

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]:

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

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

Кинематическая вязкость характеризует текучесть жидких сред в условиях низких и высоких температур. Измеряется кинематическая вязкость в сантистоксах (сСт или cSt) 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 нефтяных 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 определенные значения (таблица).

Метод определения кинематической вязкости заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени ис-

течения, 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 уровнем 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 ...

Сравнительные данные отечественной и зарубежной классификации

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

Результаты измерений плотности и объема продукта приводят к стандартным условиям по температуре 15°C или 20°C, 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 $v_{\text{мин}}/v_{\text{макс}}$, или по индексу вязкости [10].

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°C и 100°C по формулам:

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

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

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

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

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

где U и Y – кинематические вязкости при 40 и 100°C соответственно для испытуемых нефтепродуктов; $H = 0,1684 Y^2 + 11,85 Y - 97$ – полином вычисления кинематической вязкости.

Моющие свойства, например, моторных масел оцениваются **щелочным числом**, которое **выражается** через количество гидроксида калия в мг, эквивалентное количеству всех щелочных компонентов, находящихся в 1 г масла, представляющие собой моющие присадки: алкилсилилаты, сульфаты и алкилфенолаты [22]. Об-

щепринятым 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:

$$\rho_i = (P_i - P_j) / V_{ij} \quad (4)$$

где P_i – измеренный вес i -го образца в фасованной таре; P_j – вес j -той эталонной тары; $V_{ij} = 1 \text{ л}, 2 \text{ л} \dots \text{Nл}$ – эталонный объем i -той жидкости, заливаемой в j – объем тары.

То есть, измеряя вес образца (P_i) на электронных весах в фирменной таре, имеющей эталонный вес (P_j), можно вычислить плотность образца при эталонном объеме заливки в тару ($V_{ij} = 0,5 \text{ л}, 1 \text{ л}, \dots \text{Nл}$) со следующей точностью [4]:

для объема 1 литр – $\Delta\% = [(820 + 2,87 + 7,0)/1000 - (820 - 2,87 - 7,0)/1000]/0,820 = (0,01974/0,820) = 0,02407 * 100 = 2,4\%$;

для объема 4 литра – $\Delta\% = [(3360 + 11,76 + 26,0)/1000 - (3360 - 11,76 - 26,0)/1000]/3,360 = (0,07552/3,360) * 100 = 2,24\%$.

В тоже время зарубежные производители, например Castrol, используют оборудо-

вание 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 – $\Delta\% = [(820 + 0,41 + 0,7)/1000 - (820 - 0,41 - 0,7)/1000]/0,820 = (0,00222/0,820) = 0,0027 * 100 = 0,27\%$;

для объема 4 литра – $\Delta\% = [(3360 + 1,68 + 2,6)/1000 - (3360 - 1,68 - 2,6)/1000]/3,360 = (0,00856/3,360) * 100 = 0,25\%$.

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]:

$$\rho(t) = \rho_{20^\circ\text{C}} - \Delta t \cdot (t - 20^\circ\text{C}) \quad (5)$$

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

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 линейризованных (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 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]:

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

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]:

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

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, а, для определения магнитной проницаемости диэлектрических жидкостей, имеем:

$$\mu = Z^2 \cdot (1 - i \operatorname{tg} \delta) \quad (9)$$

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

$$\text{Но1} = \omega t; \text{ (электродинамического),} \quad (10)$$

$$\text{Но2} = \mu \ell^2 / \rho t; \text{ (электромагнитного),} \quad (11)$$

$$\text{Но3} = \varepsilon \rho / t; \text{ (диэлектрического),} \quad (12)$$

$$\text{Но4} = L/R t; \text{ (электроиндуктивного),} \quad (13)$$

$$\text{Но5} = C/G t; \text{ (электроемкостного),} \quad (14)$$

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 – κ и эквивалентную – λ , определением которых «занимается» кондуктометрия [21]. Удельная электропроводность является обратной величиной удельного сопротивления (r) $\kappa = 1/r$, а эквивалентная и удельная электрические проводимости связаны соотношениями

$$\lambda = \kappa_0 / C \text{ и } \lambda = \kappa_0 V \quad (15)$$

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 частностях, которые выражаются, диэлектрической проницаемостью ε , и определяются через измерения тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ и проводимости σ :

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'' \rightarrow \operatorname{tg} \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = \sigma / \omega \varepsilon' \varepsilon_0 \quad (16)$$

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):

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

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \quad (17)$$

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

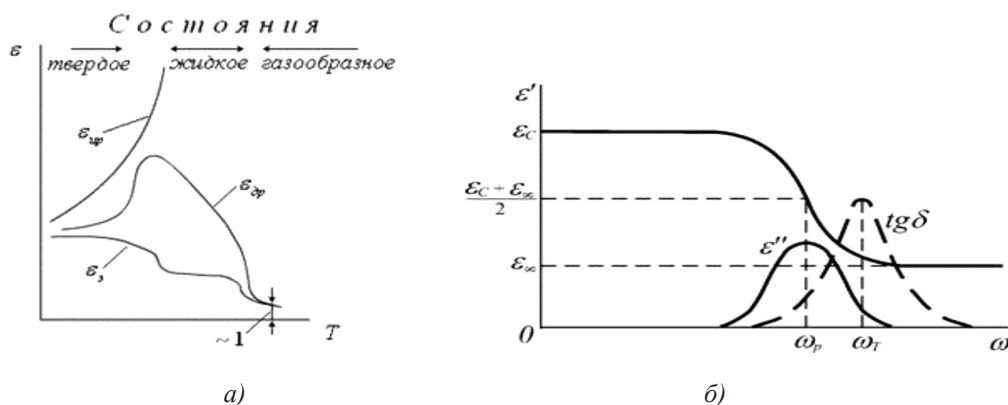


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость от температуры (а) и частоты (б)



Рис. 2. Внешний вид E7-20 («а») и E7-25 («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

$$\epsilon''_m = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)}{2}, \quad \epsilon'_m = \frac{(\epsilon + \epsilon_\infty)}{2} \quad (18)$$

а комплексная диэлектрическая проницаемость равна

$$\epsilon^* = \epsilon_m + \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)}{1 + i\omega \left(\frac{\epsilon + 2}{\epsilon_\infty + 2} \right) \tau_\mu} \quad (19)$$

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

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

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:

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

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]:

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

С точки зрения точности измерений и диэлектromетрии ПЖП и ПБЖ, целесообразно использовать измерители иммитанса E7-20 [26] или E7-25 и емкостные датчики, которые «встроить в крышку», с выводом контактов наружу [4, 27].



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. 3. Внешний вид и общие характеристики E7-22



Рис. 4. Измеритель уровня и диэлектрических свойств жидкости

Измерители иммитанса E7-20 (рис. 2, «а») и E7-25 (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].

Измеряемые параметры: индуктивность (L_s , L_p), емкость (C_s , C_p), сопротивление (R_s , R_p), проводимость (G_p), фактор потерь (D), добротность (Q), модуль комплексного сопротивления Z , реактивное сопротивление (X_s), угол фазового сдвига (φ); ток утечки (I).

Оба прибора внесены в Государственный реестр средств измерений республики Беларусь (E7-20 под номером 017436, а E7-25 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 E7-22 [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).

Разработанный метод ВИЭМКА был испытан на моторном масле Castrol-Magnatec, расфасованном в 1-литровые и 4-литровые 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.

Как следует из формул (17-22), измерения с помощью сдвоенного коаксиального датчика двух емкостей ($C_{дн}$ и $C_{дв}$) и двух

тангенсов угла потерь ($\text{tg}\delta_{1,2}$), позволяют вычислить среднее значение относительной диэлектрической проницаемости (ε) образца масла, и при наличии данных эталона (τ_s, η_s), – определить динамическую вязкость образца масла (η_o), через вычисление его микроскопического (τ_o) и макроскопического времён релаксации (τ):

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon = \frac{C_{\text{дв}} \cdot C_{\text{он}} + C_{\text{дн}} \cdot C_{\text{ов}}}{2C_{\text{ов}} \cdot C_{\text{он}}} \\ \eta_o = \frac{\tau_o \eta_s}{\tau_s} \\ \tau = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \tau_o \\ \text{tg}\delta = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty) \cdot \omega \tau}{\varepsilon + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \end{array} \right. \quad (23)$$

где $C_{\text{он}}$ – емкость наружного датчика в воздухе, пФ; $C_{\text{ов}}$ – 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 $\varepsilon_\infty \rightarrow 1$ (рис. 1, «а») при высоких температурах (например, при парообразовании), получим:

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

или

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

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

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

Подставляя частоту измерения (1000 Гц) и измеренные значения $\text{tg}\delta$ и ε , образцов, найдем макроскопические времена релаксации (τ) исследуемых образцов масла при температуре окружающей среды (22 °С):

$$\tau_{1,2} = \frac{(\varepsilon - 1)}{400\pi f \text{tg}\delta} \pm \sqrt{\frac{(\varepsilon - 1)^2}{16 \cdot 10^6 \pi^2 \text{tg}^2 \delta} - \frac{\varepsilon}{4\pi^2 f^2}} \quad (26)$$

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 стан-

дартных температурах (15 °С, 40 °С, 100 °С) и двух отрицательных – застывания и предельной температуры эксплуатации соответствующего типа масла, использовано ограничение значения потерь в нефтепродуктах при 100 °С ($\text{tg}\delta < 0,02$) и следующие формулы температурной зависимости $\text{tg}\delta$ и ε [20]:

$$\text{tg}\delta(T) = \text{tg}\delta_{20} \exp[k \cdot (T - 20^\circ\text{C})] \quad (27)$$

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

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

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

или

$$\rho(t) = \rho_{20^\circ\text{C}} - \Delta t \cdot (t - 20^\circ\text{C}) \quad (29)$$

где ρ_T и ρ_{293} – плотность нефтепродуктов соответственно при температурах T и 293 К; β_p – коэффициент объёмного расширения; $\Delta t = (18,310 - 13,233 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}}) \cdot 10^{-4}$ – температурная поправка к плотности на один градус; t – искомая температура, °С, а также формулы Вальтера, выражающие зависимости кинематической вязкости от температуры [20, 26, 31]:

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

где эмпирические коэффициенты a и b определяются по известным парам значений v и T , по следующим формулам:

$$a = \text{lglg}(v_1 + 0,8) - b \text{lg}T_1$$

и

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

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]:

$$5W-30 A3/B4 \rightarrow \text{lglg}(v + 0,8) = 7,46501 - 2,885031258 \cdot \text{lg}T \quad (32)$$

$$5W-30 A5 \rightarrow \text{lglg}(v + 0,8) = 8,28018 - 3,216868291 \cdot \text{lg}T \quad (33)$$

$$5W-40 A3/B4 \rightarrow \text{lglg}(v + 0,8) = 7,23652 - 2,790862353 \cdot \text{lg}T \quad (34)$$

$$10W-40 A3/B4 \rightarrow \lg \lg(v + 0,8) = 7,22062 - 2,779909558 \cdot \lg T \quad (35)$$

$$5W-40 DPF \rightarrow \lg \lg(v + 0,8) = 7,29566 - 2,81431707 \cdot \lg T \quad (36)$$

$$5W-30 AP \rightarrow \lg \lg(v + 0,8) = 7,71344 - 2,987622646 \cdot \lg T \quad (37)$$

$$10W-40 B4 \rightarrow \lg \lg(v + 0,8) = 7,22080 - 2,779978337 \cdot \lg T \quad (38)$$

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

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

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:

$$5W-30 A3/B4 \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,46501}{-2,885031258} \right]} - 273 = -44,7^\circ\text{C} \quad (40)$$

$$5W-30 A5 \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-8,28018}{-3,216868291} \right]} - 273 = -38,6^\circ\text{C} \quad (41)$$

$$5W-40 A3/B4 \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,23652}{-2,790862353} \right]} - 273 = -47,6^\circ\text{C} \quad (42)$$

$$10W-40 A3/B4 \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,22062}{-2,7799096} \right]} - 273 = -33,1^\circ\text{C} \quad (43)$$

$$5W-40 DPF \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,23871}{-2,791715} \right]} - 273 = -41,9^\circ\text{C} \quad (44)$$

$$5W-30 AP \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,71344}{-2,9876226} \right]} - 273 = -36,3^\circ\text{C} \quad (45)$$

$$10W-40 B4 \rightarrow T_3 = 10^{\left[\frac{4-7,22080}{-2,7799783} \right]} - 273 = -33,1^\circ\text{C} \quad (46)$$

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

- плотности при 15 °С,
- кинематических вязкостей при 40 °С и при 100 °С,
- 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 °С, 40 °С, 100 °С);

– 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 кинема-

тические 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 °С и 100 °С, индексу вязкости и температуре застывания.

Список литературы

1. Афанасьев А.В., Москвичев А.Н., Москвичев А.А., Односецев А.В., Орлов И.Я. Низкочастотный комплекс импедансных измерений характеристик проводящих сред – Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, № 2, 2008, 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 техноферной безопасности: Интернет-журнал. – № 6 (34). – 2010. – 5 с. – <http://ipb.mos.ru/ttb/>
3. Белозеров В.В., Бойко В.А., Голубов А.Н., Коган В.А., Прус Ю.В. О спектроскопии 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 ПАРТИЙ ФАСОВАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА CASTROL MAGNATEC НА ПРЕДМЕТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНТРАФАКТНОЙ ПРОДУКЦИИ / отчет о НИР № 2015/12 от 23.03.2015 (ООО «ПОЛИЭКСПЕРТ») – <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 (ИСО 3104-94) 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 / уч. пособие. – Казань: КГУ. – 112 с.
14. Дизельметрия – Химическая энциклопедия – 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, вып.53, 2006. – 234с.
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 «МНИ-ПИ», 2004. – 40 с.
19. Измеритель иммитанса Е7-25. Руководство по эксплуатации / УШЯИ.411218.015 РЭ– Минск: ОАО «МНИ-ПИ», 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 – 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. – 312с.
23. Метод и комплекс бароэлектротермоакустического анализа в диагностике нано-, микро- и макроматериалов / Белозеров В.В., Буйло С.И., Прус Ю.В. // Технологии техноферной безопасности: Интернет-журнал. – 2008 – Вып. 1 (19). – 16 с. – <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 – С.-Пб.: ВНИИМ, 2001.
25. Мастепаненко М.А. Информационно-измерительная система непрерывного контроля уровня топлива в емкостях – дисс. на соиск. уч. ст. канд. тех. наук – Ставрополь: ФГУ СГАУ, 2014. – 225 с.
26. Новиков А.А. Введение в информатику процессов первичной переработки нефти: уч. пособие / ISBN 5-98298-264-4. – Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 2002 с.
27. ПРОМБИОФИТ: комплекты оборудования для фасовки пищевых продуктов («МАСЛО», «МОЛОКО», «ЯГОДА», «АКВА», «МЕДОФИТ») – <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. Хлебущкин И.Н. Как делают масло Castrol – Авторевию № 13, 2014 – http://www.autoreview.ru/archive/section/?SECTION_ID=7837(дата обращения 15.01.2016).
30. Цифровой измеритель иммитанса Е7-22. Руководство по эксплуатации – Москва: ФГУ «Ростест-Москва, 2003. – 44 с.
31. Черников А.В. О вязкостно-температурной зависимости Филонова – Рейнольда – Трубопроводный транспорт – № 6(22). – 2010, с. 35-37.
32. Шабловский Я.О. Спектральный анализ негармонического и полигармонического откликов электрохимического объекта при импедансных исследованиях – Электрохимическая энергетика, Т.2 № 12, 2012, с. 111–116.
33. Шадрин С.В. Эксплуатационные материалы: метод. указания. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2014. – 35 с.
34. Castrol – 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 – http://www.potomac.ru/news/art_gf-new.htm (дата обращения 15.01.2016).