

УДК 543.612:537.228:665.73

ПРИМЕНЕНИЕ “ЭЛЕКТРОННОГО НОСА” НА ПЬЕЗОСЕНСОРАХ ДЛЯ УСТАНОВЛЕНИЯ ФАКТОВ ФАЛЬСИФИКАЦИИ БЕНЗИНОВ С РАЗНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ

© 2022 г. Т. А. Кучменко^а, *, Р. П. Лисицкая^б, В. С. Шабельский^б

^аВоронежский государственный университет инженерных технологий
просп. Революции, 19, Воронеж, 394000 Россия

^бВоенно-воздушная академия им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина
ул. Старых Большевиков, 54а, Воронеж, 394064 Россия

*e-mail: tak1907@mail.ru

Поступила в редакцию 01.04.2021 г.

После доработки 18.04.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Обоснован и продемонстрирован подход к созданию устройства для установления фактов грубой фальсификации бензинов путем подмены их части топливом с меньшим октановым числом на основе изучения особенностей сорбции легколетучих соединений из равновесной газовой фазы над бензинами с различным октановым числом (АИ-92, АИ-95) на модификаторах электродов массчувствительных сенсоров. Полученные результаты позволили выбрать три наиболее чувствительных и селективных к микропримесям покрытия, по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина. Предложены простые регистрируемые и рассчитываемые сигналы “электронного носа” S_{Σ} , S_{τ} , $A(i/j)$, $A_S(\tau_1/\tau_2)$, позволяющие получить информацию о составе пробы бензина и оценить изменение состава при добавлении топлива другого вида или марки. Алгоритм расчета и принятия решения несложен и может быть запрограммирован в микросхеме мобильного устройства. Показана возможность внедрения анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокооктановых бензинов путем добавления бензина с более низким октановым числом и оценить количество добавки. Для анализа в режиме *in situ* специалистами или необученными пользователями разработан способ, позволяющий максимально просто оценить факт фальсификации при содержании добавки от 6 до 50 об. % с погрешностью не более 12%.

Ключевые слова: анализ, топливо, бензин, фальсификация, тест-система, химические сенсоры, “электронный нос”.

DOI: 10.31857/S0044450222020074

Современные автомобильные бензины представляют собой смеси легколетучих углеводородов, полученные в зависимости от марки бензина прямой перегонкой, каталитическим крекингом, гидрокрекингом, каталитическим риформингом, алкилированием и другими способами переработки нефти [1, 2]. Все компоненты бензинов состоят из смеси индивидуальных углеводородов различных классов с числом углеродных атомов C_4 – C_{12} . Например, методом газовой хроматографии на высокоэффективных капиллярных колонках в бензине каталитического крекинга идентифицировано около 250 летучих веществ (алканов линейного и разветвленного строения, алкенов, моно- и бициклических нафтен, ароматических углеводородов) [3].

Химический состав бензинов крекинга определяет их свойства: химическую стабильность и

октановое число (ОЧ). Стабильность бензинов зависит от присутствия в них непредельных углеводородов. Высокие ОЧ каталитических бензинов обусловлены наличием значительного количества изоалканов в легких фракциях и ароматических углеводородов в высших фракциях и характеризуют детонационную стойкость топлива [4]. Согласно ГОСТу [5] в зависимости от значения ОЧ различают марки бензинов АИ-80, АИ-92, АИ-95, АИ-98, соответствующие техническим требованиям европейского стандарта EN 228:2008 для автомобильных бензинов марок АИ-92-К5-Евро, АИ-95-К5-Евро, АИ-98-К5-Евро (СТБ 1656-2016).

Производство моторных топлив в России регламентируется ГОСТами [5–8], которые предназначены главным образом для контроля выпускаемой продукции и оптимизации технологических процессов на нефтеперерабатывающих заводах

(НПЗ). Крупные заводы дорожат сложившейся репутацией, и часто заводские технические условия даже жестче требований ГОСТа. Однако реализуют углеводородное топливо не только крупные НПЗ, но и предприятия, которые не занимаются нефтепереработкой, а производят бензин из закупленных нефтепродуктов. Кроме того, при транспортировке или на автозаправочной станции состав качественного топлива может измениться, и потребитель получит фальсифицированный продукт. По разным оценкам экспертов контрафактное топливо может составлять до 30% в крупных городах и до 70% на периферии [9].

Самый простой и наиболее распространенный способ фальсификации автомобильных бензинов – это смешивание бензина с высоким ОЧ с низкооктановым или даже с суррогатом [10]. Так, например, вместо бензина марки АИ-95 может быть реализован бензин с ОЧ 92 и менее или их смеси.

Установление фактов фальсификации смешиванием высокооктанового бензина с низкооктановым проводится стандартными испытаниями определения ОЧ с привлечением квалифицированных специалистов на специальных установках типа CFR и УИТ [11] или газохроматографическими методами анализа [12–14]. Госстандартом Республики Беларусь разработана и аттестована методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов [12, 15]. Известна методика установления фальсификации бензинов с применением ВЭЖХ на микроколонных хроматографах [16].

Определение структурного и фракционного состава бензинов, а также исследование спектральных свойств индивидуальных углеводородов проводят методом ИК-спектроскопии [14, 17, 18]. Известно несколько методов ASTM, в которых применяется ИК-спектрометрия, например, для определения в бензинах содержания метил-*трет*-бутилового эфира, его аналогов и ароматических соединений [19, 20].

Идентификация марки и контроль качества бензинов – одна из актуальных проблем особенно для потребителей в местах реализации. Аналитический обзор существующих методов идентификации нефтепродуктов показал ряд их несомненных преимуществ, однако такой анализ трудоемок, сопряжен с применением сложного дорогостоящего оборудования и непригоден для анализа в режиме *in situ*.

Перспективным с точки зрения организации контроля качества автомобильного топлива является разработка портативных приборов и объективных экспресс-методик, позволяющих по отдельным результатам, их совокупности или рассчитанным на их основе критериям судить о грубой фальсификации бензина путем смешива-

ния топлива. К таким устройствам относятся химические сенсоры.

Отдельные химические сенсоры и их массивы после предварительного обучения по набору тест-соединений – маркерам состояния широко применяют для оценки качества топлива [21, 22], экологического мониторинга различных сред [23–25].

Работа мультисенсорного анализатора газов “электронный нос” основана на принципе пьезокварцевого микровзвешивания, где в результате взаимодействия летучих компонентов аналита с сорбционным покрытием электродов кварца АТ-среза происходит преобразование аналитического сигнала в физический – изменение частоты колебаний пьезорезонатора (ΔF , Гц).

В последние годы при рутинном анализе наблюдается тенденция сравнения не покомпонентного состава проб, а их общего профиля – совокупности соединений, так называемого “образца” объекта, отражающего содержание и соотношение отдельных классов соединений. Для объективной качественной и количественной оценки легколетучей фракции бензина предложено применение анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах с разновеликой избирательностью и чувствительностью массива сенсоров к отдельным классам углеводородов.

Цель настоящей работы – разработка мало затратного способа установления факта фальсификации бензинов при смешивании топлива с разным ОЧ на основе качественных и количественных критериев анализатора газов “электронный нос” с набором сенсоров пьезорезонансного типа. В ходе исследования решали следующие задачи:

- подбор чувствительных покрытий электродов пьезокварцевых резонаторов (ПКР), по-разному сорбирующих соединения легколетучей фракции бензина;
- обоснование параметров для оценки эффективности сорбции паров легколетучих веществ (ЛЛВ) бензина;
- выбор качественных и количественных критериев реакции массива сенсоров на пробы – носителей информации о составе бензина для объективной оценки и оцифровке состава ЛЛВ бензина для обеспечения воспроизводимости показателей качества и установления аутентичности топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Детектирующее устройство “электронный нос” на пьезовесах “МАГ-8” (ООО “СНТ”, Россия) состоит из массива химических сенсоров на основе шести ПКР объемных акустических волн с собственной частотой колебаний $F_0 = 10$ МГц, на электроды которых нанесены специфические сорбенты: триоктилфосфиноксид (ТОФО, синте-

зирован в ИНХ СО РАН, Новосибирск), дициклогексан-18-краун-6 (**18К6**), ди- β , β' -цианэтоксидиэтиловый эфир (**ДЦЭДЭЭ**) и хроматографические фазы (Alfa Aesar, США): полиэтиленгликольадипинат (**ПЭГА**), полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат, Tween-40 (**Tween**), октилполиэтоксифенол, Тритон X-100 (**TX-100**) массой 10–13 мкг. Выбор модификаторов электродов ПКР обусловлен избирательным средством неполярных и малополярных соединений, составляющих легколетучую фракцию бензинов, к некоторым стандартным хроматографическим фазам и специфическим сорбентам различной полярности.

Выбранные на предварительных стадиях модификаторы электродов ПКР характеризуются высокой устойчивостью пленок без обновления (возможно проведение 150–200 циклов сорбции/десорбции): потеря пленки по массе после 150 циклов сорбции не превышает 0.5%. Воспроизводимость результатов измерений оценивали для наиболее информативных и активных пленок-модификаторов. Так, для пленок 18К6, ТОФО и Tween при анализе равновесной газовой фазы (**РГФ**) над пробами бензина относительное среднее стандартное отклонение s_r не превышает 0.015–0.02, относительная погрешность составляет 2–4%. В рекомендуемых условиях инъекции паров в закрытую ячейку детектирования погрешность измерения на выбранном массиве сенсоров не превышает 5%.

Объекты анализа: автомобильный бензин марок АИ-92, АИ-95 разных производителей. В качестве стандартов для имитации фальсифицированных проб бензинов изучали смеси бензина АИ-92 с бензином АИ-95 в объемных соотношениях 1 : 4, 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. Анализируемые образцы бензина помещают в герметично закрытый пробоотборник, после насыщения паров в течение 20 мин отбирают 2 см³ РГФ и инжектируют в ячейку детектирования “электронного носа” объемом 60 см³ с установленным в ней массивом сенсоров. В программном обеспечении “MAGSoft” одновременно фиксируют отклики всех сенсоров (ΔF , Гц) в течение 60 с с дискретностью 1 с в виде хроночастотограмм, проводят статистическую обработку результатов измерений.

В качестве основных критериев для оценки различия летучих соединений анализируемых проб бензина и проб-имитаторов фальсифицированных бензинов выбрали следующие характеристики массива сенсоров и их производные:

- максимальный аналитический сигнал сенсора (ΔF_i^{\max} , Гц), характеризующий эффективность сорбции паров на тонких пленках сорбентов и чувствительность сорбционного покрытия

сенсора и применяемый в расчете этих параметров; круговые диаграммы – “визуальные отпечатки” максимальных откликов ΔF_i^{\max} сенсоров в РГФ над образцами за выбранное время измерения, которые позволяют установить степень идентичности состава топлива;

- параметр эффективности сорбции паров бензина $A(i/j)$ – отношение максимальных от-

кликов отдельных сенсоров $A(i/j) = \frac{\Delta F_i^{\max}}{\Delta F_j^{\max}}$ (где i ,

j – различные сорбенты – модификаторы электродов), который позволяет оценить соотношение в пробе концентраций различных классов соединений и является мерой сродства двух сорбентов к определенному веществу или смеси [26];

- кинетические “визуальные отпечатки” – круговые диаграммы, зависимость сигналов выбранных или всех сенсоров от времени $\Delta F_i = f(\tau, c)$;

- площадь “визуального отпечатка” – количественный критерий, который определяется суммарной массой ЛЛВ, адсорбированных тонкими пленками сорбентов за все время измерения (S_{Σ} , Гц · с) или за определенный промежуток времени (S_{τ} , Гц · с), и пропорционален их концентрации в РГФ над образцом;

- кинетический критерий $A_S(\tau_1/\tau_2)$ – отношение площади под хроночастотограммой в определенные моменты сорбции ЛЛВ бензина $A_S(\tau_1/\tau_2) = S_{(\tau_1)}/S_{(\tau_2)}$, характеризующий качественное и количественное постоянство состава смесей, а по сути – постоянство скоростей накопления паров сорбентом в разное время измерения.

Для оценки чувствительности сенсоров к парам бензинов рассчитывали относительную масс-чувствительность микровзвешивания (S_m , Гц · м³/мг) как отношение аналитического сигнала сорбции паров бензина (ΔF_i^{\max} , Гц) к его концентрации в околосенсорном пространстве (c , мг/м³). Концентрацию паров бензина в ячейке детектирования при 25°C вычисляли по приведенному уравнению Менделеева–Клапейрона [27]:

$$c = 1.22 \times 10^4 \frac{p_i M V_1}{P T V_2}, \quad (1)$$

где M – молярная масса органических веществ, г/моль; p_i – давление насыщенных паров бензина, кПа; P – атмосферное давление, кПа; T – абсолютная температура, К; V_1 – объем вводимой пробы, содержащей пары бензина, см³; V_2 – объем ячейки детектирования, см³.

Давление насыщенных паров бензина (p_i , кПа) рассчитывали по уравнению Антуана:

$$\lg p_i = A - \frac{B}{t + C}, \quad (2)$$

Таблица 1. Физические показатели плотности (ρ^{20}) и кинематической вязкости (ν) бензинов и их смесей ($n = 3$, $P = 0.95$)

Марка бензина	ρ^{20} , г/см ³	ν , мм ² /с
АИ-92	0.7650 ± 0.0012	0.8620 ± 0.0015
АИ-95	0.7495 ± 0.0012	0.7915 ± 0.0015
АИ-95 + 25% АИ-92	0.7533 ± 0.0013	0.8140 ± 0.0014
АИ-95 + 50% АИ-92	0.7575 ± 0.0012	0.8255 ± 0.0012

где t – температура, °С; A, B, C – константы [28].

Статическую надежность всех применяемых параметров и аналитических сигналов оценивали по критериям Стьюдента и Фишера ($n = 4-5$, $P = 0.95$).

Для сглаживания случайного шума и влияния внешних условий на сигналы сенсоров при тест-оценке качества бензина и количественного определения объемной доли возможной добавки бензина иной марки применяли прием преобразования исходных данных – относительную нормировку интегрального аналитического сигнала массива сенсоров – площади “визуальных отпечатков”. Выборка данных пьезокварцевого микровзвешивания (значения S_{Σ}) паров девяти различных проб бензина АИ-92 и 9 проб бензина АИ-95 от трех производителей, отобранных на автозаправочных станциях из разных партий в течение месяца, и усредненного уровня 36 вариаций исходного топлива и смесей бензинов в разных объемных соотношениях приводили к виду, удобному для сравнения результатов анализа. Линейное преобразование данных в диапазоне [0...1] выполняли по методу “минимакс”:

$$\tilde{S} = \frac{S_{\Sigma} - S_{\min}}{S_{\max} - S_{\min}}, \quad (3)$$

где \tilde{S} – нормированное значение площади “визуального отпечатка” аналитических сигналов сенсоров; S_{\min} и S_{\max} – значение площади “визуального отпечатка” для проб без признаков (образцы бензина АИ-95 в отсутствие добавок другого бензина) и с максимальными признаками примесей бензина марки АИ-92 соответственно.

По методикам ГОСТ [29, 30] определяли физические показатели бензинов и их смесей – плотность (ρ^{20} , г/см³) денсиметрическим методом и кинематическую вязкость (ν , мм²/с) капиллярным вискозиметром ВПЖ-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При определении основных физических показателей (плотность, кинематическая вязкость) бензинов и их смесей (табл. 1), установлено, что по данным характеристикам исследуемые нефте-

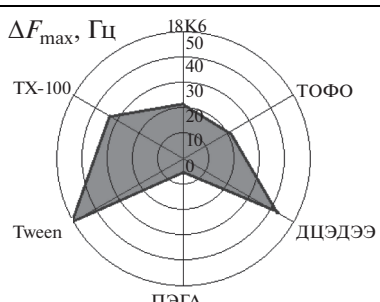
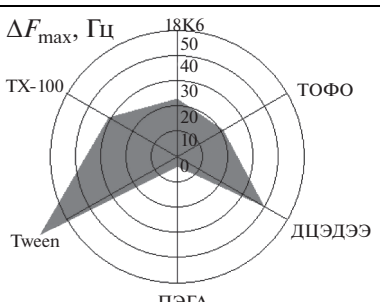
продукты соответствуют стандартам [29, 30]. Однако такие показатели, как, например, плотность бензинов в большей степени зависят от технологического регламента НПЗ, условий каталитического крекинга, каталитического риформинга или платформинга бензинов и не являются определяющими для бензинов с высоким ОЧ (по ГОСТ 33364-2015 для всех высокооктановых бензинов значения плотности составляют 0.725–0.780 г/см³ [29]). Физические показатели неинформативны и не дают возможности распознать принадлежность бензина к той или иной марке, поэтому портативные рефрактометры или денсиметры не могут быть применены для установления фальсификации бензина на месте реализации или контроля качества.

Для анализа бензина массивом химических сенсоров важен выбор чувствительных слоев преобразователей (модификаторов), позволяющих оценить различие в составе ЛЛВ в РФФ образцами. Для установления качественных и количественных особенностей взаимодействия легколетучих углеводородов и их производных в РФФ с покрытиями электродов предварительно оценили их сорбционную емкость и чувствительность к парам ЛЛВ и на основе сформированной базы данных [31–33] выбрали оптимальные сорбенты.

В идентичных условиях изучали кинетику сорбции паров бензинов марки АИ-92 и АИ-95 на шести тонких пленках-модификаторах электродов ПКР. Получили аналитические сигналы массива сенсоров в процессе сорбции ЛЛВ в виде выходных кинетических кривых и “визуальных отпечатков” максимальных сигналов сенсоров (табл. 2).

Исследуемые автомобильные бензины близки по составу, но различаются количественным соотношением компонентов [14] (углеводороды парафинового и нафтенового рядов, ароматические и полиароматические углеводороды, добавки эфиров и спиртов). В методологии интегральных методов анализа, к которым относится пьезокварцевое микровзвешивание смесей паров на массивах разноселективных сенсоров, установление покомпонентного состава не требуется. Изменение концентрации отдельных групп компонентов топлива надежно фиксируется в значениях качественных показателей – параметрах $A(i/j)$.

Таблица 2. Результаты микровзвешивания паров бензина массивом сенсоров электронного носа ($n = 4$, $P = 0.95$)

Показатель	Марка бензина	
	АИ-92	АИ-95
“Визуальный отпечаток” максимальных откликов массива сенсоров в парах бензина		
S_{Σ} , Гц с	1810 ± 20	1906 ± 22
c , мг/м ³	21.7	24.7

Также может изменяться и первичный, наиболее легко регистрируемый количественный критерий эффективности сорбции ЛЛВ на фазах модификаторов сенсоров, – площадь “визуального отпечатка” S_{Σ} сигналов массива. Различие статистически надежных величин S_{Σ} для двух марок бензина подтверждает более сложный, по сравнению с бензином АИ-92, состав летучей фракции бензина АИ-95, в которой содержатся высокооктановые добавки ароматических углеводородов, алкильных эфиров или спиртов. В пробе бензина марки АИ-95 фиксируется более высокое содержание кислородсодержащих добавок, что подтверждают различия в сигналах сенсоров на основе Tween, ДЦЭДЭЭ, ТХ-100. Зависимость S_{Σ} от концентрации паров бензина в ячейке детектирования согласуется с эмпирическими данными определения давления насыщенных паров автомобильного бензина разных марок и производителей [34], где опытным путем установлено, что давление насыщенных паров бензина АИ-92 ниже, чем для АИ-95 для нескольких производителей (Газпром, Роснефть, Лукойл).

Известно [35], что форма “визуального отпечатка” определяется качественным составом летучей фракции пробы бензина и соотношением концентраций различных классов соединений, а сравнение абсолютных сигналов сенсоров позволяет оценить долю отдельных классов соединений в пробе. Однако даже для индивидуальных проб бензинов отклики сенсоров ΔF_i^{\max} являются недостаточно чувствительными критериями для идентификационной принадлежности бензина к той или иной марке. Степень идентичности интегральных сигналов массива сенсоров, которая рассчитывается автоматически в программном обеспечении “электронного носа”, при сравнении проб бензинов разных марок и проб при их

смешивании составляет 62–80%. Этот параметр отражает попадание в доверительный интервал откликов в каждый момент времени каждого сенсора в массиве при регистрации смесей ЛЛВ. Отдельно рассчитывается относительное различие интегральных параметров “визуальных отпечатков” сигналов сенсоров. Среди всех регистрируемых параметров между величиной S_{Σ} и объемом РГФ над пробами бензинов и их смесей в ячейке детектирования установлена устойчивая корреляция. Также отмечены некоторые геометрические особенности “визуальных отпечатков”, т.е. в соотношении концентраций разных классов соединений. Различия можно увеличить новыми подходами к обработке данных от массива сенсоров с перекрестной избирательностью.

Повысить информативность результатов измерений выбранного массива сенсоров можно с помощью идентификационного параметра эффективности сорбции паров $A(i/j)$ как меры сродства двух сорбентов к смеси летучих углеводородов. Рассчитали параметры $A(i/j)$ для всех возможных 15 сочетаний сенсоров (табл. 3). Анализ полученных значений для выбранного массива сенсоров позволил определить в качестве идентификационных только несколько параметров: $A(18K6/ПЭГА)$, $A(18K6/ТХ-100)$, $A(ТОФО/ПЭГА)$, $A(ТОФО/Tween)$, $A(ДЦЭДЭЭ/Tween)$. Выделили параметры $A(i/j)$, позволяющие установить отличия в сорбции отдельных групп органических соединений в парах бензинов: 18K6 (1) – специфический сорбент на полярные соединения, ДЦЭДЭЭ (3) – электрофильная хроматографическая фаза и Tween (5) – неионный поверхностно-активный сорбент.

Алгоритм считывания сигналов и формирования “визуальных отпечатков”, а также количество сенсоров в массиве по полученным данным оптимизировали для достижения максимального

Таблица 3. Параметры эффективности сорбции легколетучих веществ бензина $A(i/j)$ на тонких пленках сорбентов ($n = 4-5, P = 0.95$)

$A(i/j)$	Марка бензина	
	АИ-92	АИ-95
$A(18K6/ТОФО)$	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1
$A(18K6/ДЦЭДЭЭ)$	0.55 ± 0.02	0.50 ± 0.02
$A(18K6/ПЭГА)$	5.5 ± 0.2	4.6 ± 0.2
$A(18K6/Tween)$	0.35 ± 0.02	0.39 ± 0.02
$A(18K6/ТХ-100)$	0.74 ± 0.03	0.66 ± 0.05
$A(ТОФО/ДЦЭДЭЭ)$	0.52 ± 0.03	0.50 ± 0.03
$A(ТОФО/ПЭГА)$	5.3 ± 0.2	4.6 ± 0.2
$A(ТОФО/Tween)$	0.33 ± 0.02	0.40 ± 0.02
$A(ТОФО/ТХ-100)$	0.69 ± 0.03	0.67 ± 0.03
$A(ДЦЭДЭЭ/ПЭГА)$	10.0 ± 0.3	9.1 ± 0.3
$A(ДЦЭДЭЭ/Tween)$	0.64 ± 0.04	0.76 ± 0.05
$A(ДЦЭДЭЭ/ТХ-100)$	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.1
$A(ПЭГА/Tween)$	0.06 ± 0.01	0.08 ± 0.01
$A(ПЭГА/ТХ-100)$	0.12 ± 0.01	0.15 ± 0.02
$A(Tween/ТХ-100)$	2.0 ± 0.2	1.7 ± 0.10

различия “визуальных отпечатков” для разных проб РФ бензинов. Это привело к сокращению числа измерительных элементов и дало возможность уменьшить размеры ячейки детектирования, число микросхем, корпус мобильного прибора.

Рассчитали относительную масс-чувствительность пьезосенсоров (табл. 4). Изученные модификаторы различаются по чувствительности к ЛЛВ бензинов, причем наибольшей чувствительностью характеризуется сенсор на основе Tween. В то же время наилучшими дифференцирующими свойствами по отношению к ЛЛВ бензинов характеризуется сенсор с фазой ДЦЭДЭЭ.

Наиболее полно различия чувствительности и селективности к компонентам бензинов отражают кинетические “визуальные отпечатки” сигналов сенсоров (временные диаграммы) в первые моменты сорбции летучих веществ (до 15 с), когда происходит лэнгмюровское наполнение сорбента веществом. На рис. 1 представлены кинетические “визуальные отпечатки” откликов трех наиболее

информативных сенсоров за первые 5 с сорбции. Степень идентичности интегральных сигналов сенсоров не превышает 60%, относительная разность площадей “визуальных отпечатков” ($S_r, Гц \cdot с$) сигналов сенсоров составляет 30.0%, что подтверждает правильность оптимизации состава измерительных элементов в массиве. При этом сильно изменяется геометрия диаграммы развертки сигналов сенсора, отражающая различие в качественном составе смеси паров. Такое представление сигналов выбранных сенсоров, по сравнению с визуализацией максимальных сигналов, позволяет в большей степени различить пробы как исходных бензинов с разными ОЧ, так и их смесей.

В идентичных условиях изучали кинетику сорбции равновесных газовых фаз над пробами имитаторами фальсифицированных бензинов на основе бензина АИ-95 с добавлением бензина АИ-92 в объемных долях 25, 33, 50 и 75 об. %. Выбрали различное время сорбции ЛЛВ бензинов: 5, 30 и 60 с. Сопоставили неравновесные (5 с) и равновесные (60 с) отклики массива сенсоров в парах бензинов. Установлено, что за полное время сорбции веществ сигналы массива сенсоров и их расчетные характеристики малоразличимы. На рис. 2 приведены временные диаграммы сенсоров в парах бензина АИ-95 и смесей, имитирующих фальсификаты, в первые 5 с сорбции.

Установлено, что при малой объемной доле АИ-92 в бензине АИ-95 реакция сенсоров на смесь ЛЛВ в РФ существенно различается. Эффект низких концентраций достаточно часто

Таблица 4. Оценка масс-чувствительности ($S_m \times 10^2, Гц м^3/мг$) сенсоров на основе 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween

Марка бензина	$c, мг/м^3$	Сенсоры с фазами		
		18К6	ДЦЭДЭЭ	Tween
АИ-92	21.7	97 ± 3	199 ± 2	236 ± 8
АИ-95	24.7	85 ± 2	162 ± 3	270 ± 10

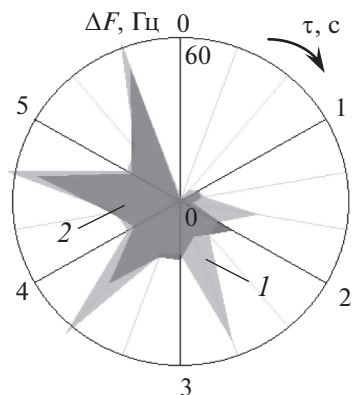


Рис. 1. Сравнение кинетических “визуальных отпечатков” сигналов сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween в парах бензинов АИ-95 (1) и АИ-92 (2).

встречается в практике газовых пьезосенсоров и, как правило, не учитывается для установления различий в реальных объектах [35] из-за большой погрешности воспроизведения микроконцентраций при градуировке. Однако именно прямое взвешивание паров на пьезосенсорах сочетает само по себе высокочувствительное детектирование молекул и возможность разделения информации о составе смеси за счет особенностей сорбции на модификаторах с ограниченной малой площадью и минимальным временем контакта с парами. При введении в высокооктановый бензин бензина АИ-92 наблюдается синергетический эффект изменения интегрального аналитического сигнала (площадь кинетического “визуального отпечатка”) при любых соотношениях объемов топлив (рис. 3). При введении более 60 об. % бензина АИ-92 в АИ-95 особенности состава микропримесей обоих видов топлива сглаживаются и различия не фиксируются.

Максимальный синергетический эффект достигается при соотношении бензинов 1 : 1, закономерность сохраняется при регистрации интегрального аналитического сигнала S как за 30 с, так и за полное время сорбции 60 с (рис. 3). Сравнение изменения площади “визуальных отпечатков” максимальных сигналов всех сенсоров за полное время измерения (S_{Σ} , Гц · с) и кинетических “визуальных отпечатков” сигналов трех самых информативных сенсоров за 30 с сорбции (S_{30} , Гц · с) показало идентичность полученных результатов. Это подтверждает правильность выбора информативных участков формирования аналитических сигналов сенсоров во времени.

Параболический характер кривых в широком диапазоне соотношений бензинов разных марок обуславливает возможность неоднозначного заключения о содержании добавки. Так, одному значению аналитического сигнала (например, 3000 Гц · с) соответствует два принципиально разных состава смеси: с меньшим (порядка (35 ± 2) об. %) и большим (порядка (64 ± 2) об. %) содержанием бензина АИ-92 и АИ-95 (рис. 3).

Для сглаживания шумов и влияния на сигналы сенсоров непостоянства внешних условий при тест-оценке качества бензина применили прием нормировки площадей “визуальных отпечатков”. При этом получили линейную зависимость нормированного интегрального сигнала массива сенсоров в парах бензина АИ-95 от объемной доли добавки АИ-92 ($\omega = 0-50$ об. %), которая описывается уравнением:

$$\tilde{S} = 0.0187\omega + 0.0343 (R^2 = 0.9995), \quad (4)$$

где \tilde{S} – нормированное значение площади “визуального отпечатка”; ω , об. % – объемная доля добавки бензина АИ-92 в пробе бензина АИ-95.

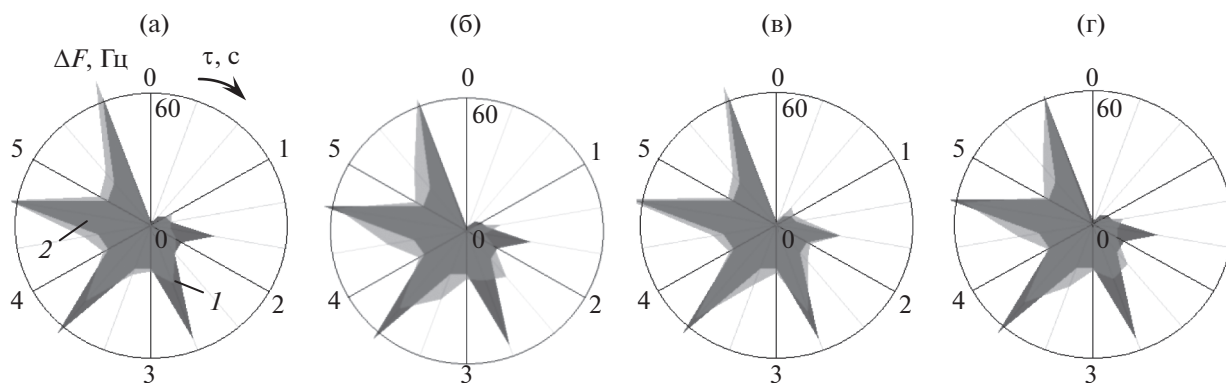


Рис. 2. Сравнение кинетических “визуальных отпечатков” сигналов электронного носа на основе сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween за 5 с сорбции паров бензина АИ-95 (1) и смесей бензинов (2) с объемной долей АИ-92 (об. %): 25 (а), 33 (б), 50 (в) и 75 (г).

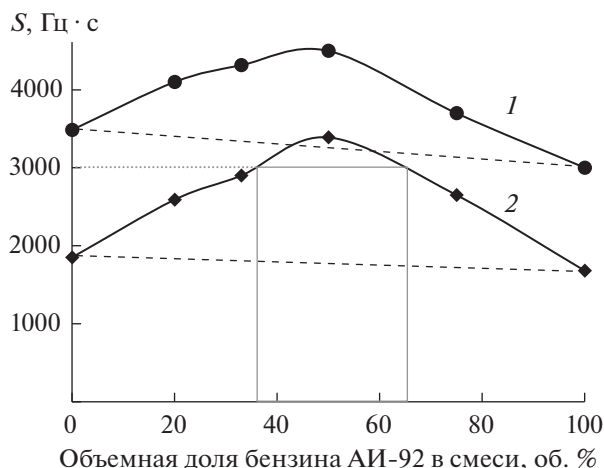


Рис. 3. Зависимость площадей кинетических “визуальных отпечатков” сигналов массива сенсоров в парах бензина АИ-95 за 30 с сорбции S_{30} (1) и “визуальных отпечатков” максимальных сигналов за полное время измерения S_{Σ} (2) от объемной доли добавляемого бензина АИ-92.

Для разных производителей и партий бензинов может меняться абсолютный отклик массива сенсоров и S_{Σ} , но при нормировании эти различия сглаживаются. Кроме того, погрешность в определении объемной доли добавки при экспертизе *in situ* не изменит принципиальный факт фальсификации топлива. Уравнение может быть применено для экспрессной оценки бензинов и выявления проб с явной фальсификацией.

Для повышения надежности классификации проб и решения задачи аутентификации применен дополнительный новый расчетный критерий,

характеризующий постоянство состава смесей (качественное и количественное) – кинетический критерий $A_S(\tau_1/\tau_2)$ для массива из трех сенсоров. Учитывая максимальные изменения в начальный момент взаимодействия смесей с сорбентами на пьезосенсорах, выбрали три параметра для разных временных интервалов: 5 и 8, 5 и 10, 5 и 15 с. Зависимость трех расчетных кинетических параметров от объемной доли добавки бензина АИ-92 представлена однотипными функциями (рис. 4).

Установлено, что зависимости критериев $A_S(\tau_1/\tau_2)$ от объемной доли добавки бензина АИ-92 описываются квадратичными уравнениями с близкими коэффициентами детерминации. Однако в широком диапазоне варьирования состава смесей также не удастся однозначно установить состав смеси по полученным данным в ходе измерения. Если добавка бензина с меньшим октановым числом не будет превышать 50 об. %, то для решения аналитических задач может быть применена линейная область зависимости одного из параметров от доли добавляемого бензина АИ-92:

$$A_S(5/8) = -0.0043\omega + 0.79 (R^2 = 0.9626), \quad (5)$$

$$A_S(5/10) = -0.0049\omega + 0.74 (R^2 = 0.9920), \quad (6)$$

$$A_S(5/15) = -0.0039\omega + 0.65 (R^2 = 0.9775). \quad (7)$$

С учетом временного шага фиксирования частоты колебания кварцевой пластины ПКР при нагрузке ($\Delta t \pm 1$ с) оценили изменение коэффициентов в уравнении при уменьшении времени фиксирования отклика и получили уравнение для параметра $A_S(4/11)$:

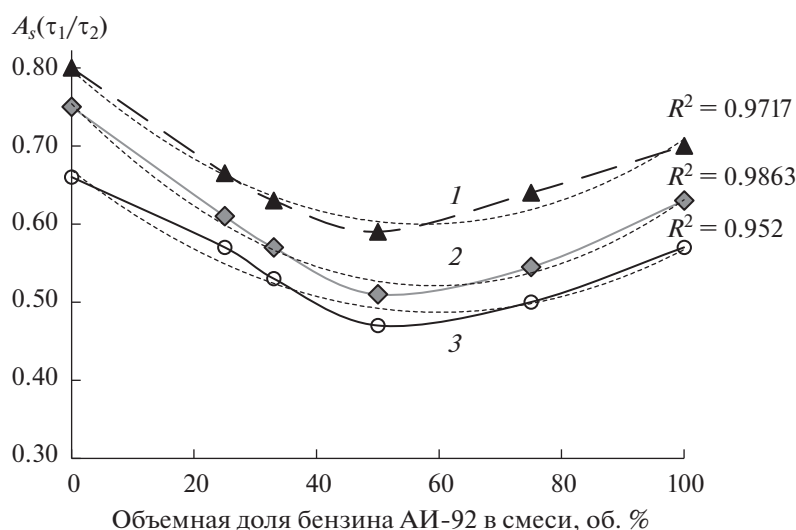


Рис. 4. Зависимость критериев $A_S(5/8)$ (1), $A_S(5/10)$ (2), $A_S(5/15)$ (3) в парах бензина АИ-95 от объемной доли добавляемого бензина АИ-92.

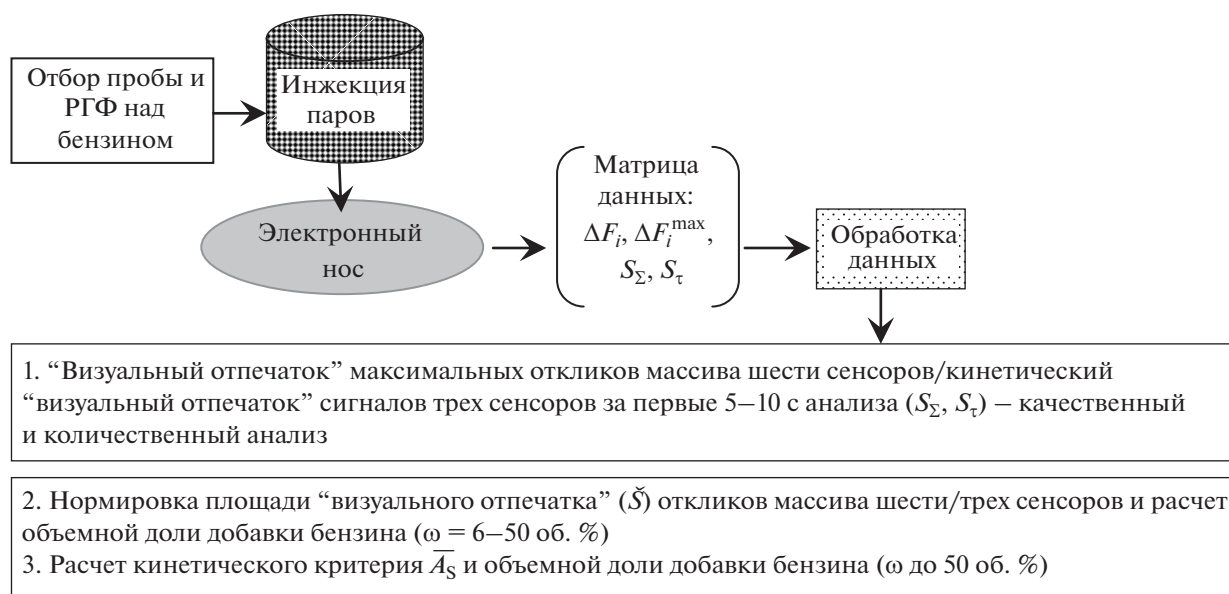


Рис. 5. Общая схема анализа бензина.

$$A_S(4/11) = -0.0050\omega + 0.60 (R^2 = 0.9992). \quad (8)$$

С учетом коэффициента достоверности аппроксимации R^2 более надежным параметром является $A_S(4/11)$. Однако, учитывая погрешности фиксирования сигналов сенсоров микросхемой с шагом ± 1 с для прогнозирования доли возможной добавки бензина с меньшим октановым числом, следует применять усредненный результат уравнений (6) и (8) для показателей $A_S(5/10)$ и $A_S(4/11)$ соответственно, что позволит максимально минимизировать время измерения до 15 с:

$$\bar{A}_S = -0.0049\omega + 0.67 (R^2 = 0.9990). \quad (9)$$

Полученные результаты позволили разработать способ установления факта фальсификации бензина путем добавления бензина с более низким ОЧ.

Общая схема анализа заключается в следующем (рис. 5): среднюю пробу паров бензина объемом 2 см^3 отбирают непосредственно над поверхностью топлива из бака автомобиля (емкости, канистры и т.д.), инжестируют в ячейку детектирования “электронного носа”, одновременно фиксируют отклики всех сенсоров в массиве в течение не менее 15 с (в режиме *in situ*) и 30 с в лаборатории. Получают матрицу данных, которые затем обрабатывают по алгоритму (рис. 5). На первом этапе получают общую информацию о состоянии пробы, проводят оценку степени различия геометрии и площади S_{Σ} , S_{τ} “визуальных отпечатков” исследуемой пробы с эталоном бензина данной марки (для лаборатории). В случае высокой степени различия “визуальных отпечатков” исследуемой пробы и эталона (более 20%) на втором этапе обработки

данных применяют расчетные параметры. При этом получают информацию о возможной фальсификации бензина данной категории добавлением топлива другой марки. Для этого рассчитывают количественный параметр, зависящий от концентрации паров бензина, давления насыщенных паров бензина, температуры – площадь “визуального отпечатка” максимальных откликов массива сенсоров S_{Σ} , нормирующее значение по формуле (3), в которой $S_{\min} = 1600 \text{ Гц} \cdot \text{с}$ и $S_{\max} = 3400 \text{ Гц} \cdot \text{с}$. Вычисляют объемную долю (ω , об. %) возможной добавки бензина АИ-92 в бензине АИ-95 по формуле:

$$\omega = \frac{\tilde{S} - 0.0343}{0.0187}. \quad (10)$$

Для повышения надежности установления факта разбавления бензина применяют расчетные значения кинетического критерия \bar{A}_S для массива из трех сенсоров, зависящего от природы и постоянства состава смеси углеводородов. В лаборатории в программном обеспечении “электронного носа” отключают неинформативные сенсоры и далее ведут расчет. В мобильном устройстве на основе только трех сенсоров уравнение прошивают в микросхему и выводят результат на экран. Объемную долю добавки бензина АИ-92 в АИ-95 (ω , об. %) рассчитывают по формуле:

$$\omega = \frac{0.67 - \bar{A}_S}{0.0049}. \quad (11)$$

Бензин можно считать фальсифицированным путем добавления бензина с более низким ОЧ, если $\omega > 6$ об. %. По разработанному алгоритму

Таблица 5. Результаты анализа фальсифицированного бензина АИ-95 по параметрам электронного носа методом введено–найдено ($n = 4, P = 0.95$)

Введено АИ-92, об. %	Найдено, добавка бензина АИ-92 к АИ-95, об.%			
	по S_{Σ} с нормировкой		По \bar{A}_S	
	ω , об. %	s_r , %	ω , об. %	s_r , %
18.0	18.6 ± 1.6	5.4	18.8 ± 3.8	12.0
26.0	27.2 ± 2.0	4.5	27.0 ± 4.0	9.3
50.0	51.3 ± 2.7	3.3	50.2 ± 4.0	5.0

провели проверочный анализ нескольких проб бензина АИ-95 с добавками бензина АИ-92 в произвольных соотношениях. Результаты количественной оценки добавки по различным параметрам приведены в табл. 5.

Установлено, что по всем предложенным критериям возможно установление факта фальсификации высокооктанового бензина с определением ориентировочной доли добавки с разбросом ±1.5 об. % и относительной погрешностью определения до 12%. Для тест-систем с минимальным ресурсом затрат и временем испытания менее 20 мин это хорошие характеристики. Кроме того, сокращение числа сенсоров в массиве приводит к возможности разработки карманного мобильного устройства с автономным питанием и запрограммированным алгоритмом расчета с выводом интуитивно понятного результата на экран.

* * *

При изучении кинетики сорбции паров бензина на тонких пленках-модификаторах электродов ПКР получены результаты, позволяющие выбрать три наиболее чувствительных и информативных покрытия, по-разному сорбирующих соединения легкоретучей фракции бензина. Улучшить надежность способа возможно путем применения новых модификаторов, в этом направлении перспективны наноструктурированные материалы, в частности модифицированные углеродные. Предложены наиболее простые регистрируемые и рассчитываемые в программном обеспечении аналитические сигналы “электронного носа” $S_{\Sigma}, S_r, A(i/j), A_S(\tau_1/\tau_2)$, позволяющие получить информацию о составе пробы бензина и оценить изменение состава при добавлении другого вида или марки топлива. Моделирование разбавления топлив разной природы и марки, а также производителей позволит создать каталог расчетных уравнений для рутинного анализа и экспресс-экспертизы. Это сделает возможным внедрение анализатора газов “электронный нос” на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокоокта-

новых бензинов путем добавления бензина с более низким ОЧ и оценки количества добавки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1981. 211 с.
2. Онойченко С.Н., Емельянов В.Е., Крылов И.В. Современные и перспективные автомобильные бензины // Химия и технология топлив и масел. 2003. № 6. С. 3.
3. Егзарьянц С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2009. Т. 50. № 2. С. 75.
4. Хамаев В.Х. Химия углеводородов нефти и газа. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1990. 147 с.
5. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
6. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. 8 с.
7. ГОСТ Р 51866-2002. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. 22 с.
8. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.
9. Чесноков А. Бензин – цена и качество // Журн. Neftegaz.RU. 2017. № 4 [Электронный ресурс] <https://magazine.neftgaz.ru/articles/pervaya-strochka/541836-benzin-tsena-i-kachestvo> (18.01.2021).
10. Казимиров В.И., Мишин В.В. Исследование моторных топлив с целью установления причин выхода из строя двигателей внутреннего сгорания // Судебная экспертиза. 2009. № 3. С. 22.
11. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: Стандартинформ, 2016. 35 с.
12. Черепица С.В., Бычков С.М., Гациха С.В., Коваленко А.Н., Мазаник А.Л., Кузменков Д.Е., Лучинина Я.Л., Гремяко Н.Н. Методика газохроматографического анализа автомобильных бензинов // Химия и технология топлив и масел. 2001. № 4. С. 44.
13. Основы криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий: учебное пособие / Под ред. Савенко В.Г. М.: ЭКЦ МВД России, 1993. 187 с.

14. Синютин С.Е., Виноградов С.Д., Новикова И.П. Исследование состава и свойств некоторых видов нефтяного моторного топлива и нефтяных растворов // Вестник ТГУ. 2009. Т. 14. Вып. 1. С. 69.
15. МВИ. МН 998-99. Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов. Минск: Изд-во Госстандарта РБ, 1999. 24 с.
16. Сычев С.Н., Гаврилина В.Л., Юрова С.Л., Бугырин А.Н. Разработка экспресс-метода определения фальсификации бензинов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на микроколоночных хроматографах серии "Милихром" // Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 1. С. 40.
17. Веснин В.Л., Мурадов В.Г. Применение инфракрасной спектроскопии для анализа углеводородных смесей // Изв. Самарского НЦ РАН. 2014. Т. 16. № 4. С. 63.
18. Иванова Л.В., Сафиева Р.З., Кошелев В.Н. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов // Вестн. Башк. ун-та. 2008. Т. 13. № 4. С. 869.
19. ASTM D4053-04. Standard test method for benzene in motor and aviation gasoline by Infrared spectroscopy / ASTM International. West Conshohocken, PA, 2004. 3 p.
20. ASTM D5845-01(2016). Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol, Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy / ASTM International. West Conshohocken, PA, 2016. 5 p.
21. Калач А.В., Селеменов В.Ф. Система пьезорезонансных сенсоров для экспресс-оценки качества бензинов // Химия и технология топлив и масел. 2007. № 1. С. 44.
22. Скутин Е.Д., Буданова Е.М., Олейник Л.Н., Нелин А.Г., Мозговой Е.И., Котлубаев Д.М. Применение мультисенсорных газоанализаторов для определения качества автомобильных бензинов // Омский науч. вестник. 2008. № 3(70). С. 16.
23. Кочетова Ж.Ю., Кучменко Т.А., Базарский О.В. Экспресс-оценка загрязнения грунтов керосином по сигналам пьезосенсора на основе многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2017. Т. 58. № 1. С. 28.
24. Маслова Н.В., Кочетова Ж.Ю., Данилов А.Н., Кучменко Т.А. Экологический мониторинг нефтепродуктов на территории химически опасного объекта с применением флеш-детектора // Медицина экстремальных ситуаций. 2017. Т. 60. № 2. С. 83.
25. Калач А.В. Пьезосенсоры в мониторинге окружающей среды // Экологические системы и приборы. 2004. № 10. С. 8.
26. Кучменко Т.А., Шуба А.А., Бельских Н.В. Пример решения идентификационных задач в метода пьезокварцевого микровзвешивания смесей некоторых органических соединений // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 151.
27. Sauerbrey G.G. Messung von Plattenschwingungen sehr kleiner Amplitude durch Lichtstrom-Modulation // Z. Phys. 1964. Bd. 178. S. 457.
28. Система рекуперации паров нефтепродуктов: Эмиссия "легких углеводородов" при перевалке нефтепродуктов и способы ее снижения. [Электронный ресурс] http://www.prompribor.ru/images/o_kompanii/statyi/rekup_analiz.pdf (16.02.2021).
29. ГОСТ 33364-2015. Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ. 2016. 16 с.
30. ГОСТ 33-2016. Нефть и нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. Межгосударственный стандарт. М.: Стандартинформ, 2019. 40 с.
31. Кучменко Т.А., Дроздова Е.В. Способ экспресс-оценки уровня эмиссии токсичных легколетучих соединений из бытовых полимерных изделий с применением массива пьезосенсоров // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 11. С. 1191. (Kuchmenko T.A., Drozdova E.V. A method for the rapid estimation of the level of emissions of toxic easily volatile compounds from polymeric household products using an array of quartz crystal microbalance sensors // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. № 11. P. 1373.)
32. Кучменко Т.А. Инновационные решения в аналитическом контроле. Воронеж: Воронеж. гос. технол. акад., ООО "СенТех", 2009. 252 с.
33. Кучменко Т.А., Лисицкая Р.П. Микровзвешивание паров анилина на пленках алкилоксидов в статических условиях // Сенсор. 2002. № 3. С. 35.
34. Юрьев В.И., Петров А.П., Швырков С.А., Воробьев В.В. К оценке пожарной опасности "больших" дыхательный резервуаров типа РВС // Технологии технологической безопасности. 2017. Вып. 4(74). <http://academygps.ru/ttb> (16.02.2021).
35. Кучменко Т.А. Химические сенсоры на основе пьезокварцевых микровесов / Проблемы аналитической химии. Т. 14 / Под ред. Власова Ю.Г. М.: Наука, 2011. С. 127.
36. Кучменко Т.А., Кочетова Ж.Ю., Силина Ю.Е., Коренман Я.И., Кулин Л.А., Лапицкий И.В. Определение микроконцентраций сероводорода в потоке газа с применением пьезодетектора // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 8. С. 866. (Kuchmenko T.A., Kochetova Zh.Yu., Silina Yu.E., Korenman Ya. I., Kulin L.A., Lapitskii I.V. Determination of trace amounts of hydrogen sulfide a gas flow using a piezoelectric detector // J. Anal. Chem. 2007. V. 62. № 8. P. 781.)