

## **ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА СЕНСОРОВ ПЬЕЗОВЕСОВ ДЛЯ АНАЛИЗА БЕНЗИНОВ С РАЗНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ**

Химический состав автомобильных бензинов 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 [1].

Согласно ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный» [2] 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).

Самый простой и наиболее распространенный способ фальсификации автомобильных бензинов – это смешивание бензина с высоким ОЧ с низкооктановым или даже с суррогатом [3]. Так, например, вместо бензина марки АИ-95 может быть реализован бензин с ОЧ 92 и менее или их смеси.

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 смешивания топлива. К таким относятся сенсорные методы анализа.

Цель работы: формирование массива сенсоров пьезорезонансного типа для разработки способа установления факта фальсификации бензинов при смешивании топлива с разным ОЧ.

Объекты анализа: автомобильный бензин марок АИ-92, АИ-95 разных производителей. В качестве стандартов для имитации фальсифицированных проб бензинов изучены смеси бензина АИ-92 с бензином АИ-95 в объемных соотношениях 1:4 и 1:1.

Детектирующее устройство «электронный нос» на пьезовесах «МАГ-8» (ООО «СНТ», Россия) состоит из массива химических сенсоров на основе шести пьезокварцевых резонаторов (ПКР) с

собственной частотой колебаний  $F_0 = 10$  МГц, на электроды которых нанесены специфические сорбенты: дициклогексан-18-краун-6 (18К6), триоктилфосфиноксид (ТОФО), ди- $\beta, \beta'$ -цианэтокси-диэтиловый эфир (ДЦЭДЭЭ) и хроматографические фазы: полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен(21)-сорбитан-моноолеат, Tween-40 (Tween), октилполиэтоксифенол, Тритона X-100 (ТХ-100) массой 10–13 мкг. Выбор модификаторов электродов обусловлен избирательным сродством неполярных и малополярных соединений, составляющих легко летучую фракцию бензинов, к некоторым стандартным хроматографическим фазам и специфическим сорбентам различной полярности.

Анализируемые образцы бензина помещают в герметично закрытый пробоотборник, после насыщения паров в течение 20 мин отбирают  $2 \text{ см}^3$  равновесной газовой фазы и инжестируют в ячейку детектирования «электронного носа» объемом  $60 \text{ см}^3$  с установленным в ней массивом сенсоров. В программном обеспечении «MAGSoft» одновременно фиксируют отклики всех сенсоров ( $\Delta F$ , Гц) в течение 60 с в виде хроночастотограмм, проводят статистическую обработку результатов измерений.

Для установления отличий и схожести проб применяют оптимальные «визуальные отпечатки» максимумов ( $\Delta F_{max}$ , Гц), которые строятся по максимальным откликам сенсоров в РФФ образцов за время измерения. Качественная характеристика – форма «визуального отпечатка» с характерными распределениями по осям откликов. Количественной характеристикой является суммарная площадь «визуального отпечатка» ( $S_{\Sigma}$ , Гц·с), оценивающая общую интенсивность запаха, пропорциональная концентрации ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) легколетучих веществ (ЛЛВ). В идентичных условиях изучена кинетика сорбции паров бензинов марки АИ-92 и АИ-95 на шести тонких пленках-модификаторах электродов резонаторов (табл. 1).

Различие статистически надежных величин  $S_{\Sigma}$  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 большее содержание кислородсодержащих добавок, что подтверждают различия в сигналах сенсоров на основе Tween, ДЦЭДЭЭ, ТХ-100.

Зависимость  $S_{\Sigma}$  от концентрации паров бензина в ячейке детектирования ( $C$ , мг/м<sup>3</sup>) согласуется с эмпирическими данными определения давления насыщенных паров автомобильного бензина

разных марок и производителей [4], где опытным путем установлено, что давление насыщенных паров бензина АИ-92 ниже, чем для АИ-95, для нескольких производителей (Газпром, Роснефть, Лукойл).

Таблица 1 – 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		
$S_5$ , Гц·с	1810 ± 20	1906 ± 22
$C$ , мг/м <sup>3</sup>	21,7	24,7

Изученные модификаторы различаются по чувствительности к ЛЛВ бензинов, наибольшей чувствительностью характеризуется сенсор на основе Tween. В тоже время наилучшими дифференцирующими свойствами по отношению к ЛЛВ бензинов характеризуется сенсор с фазой ДЦЭДЭЭ.

Алгоритм считывания сигналов и формирования «визуальных отпечатков», а также количество сенсоров в массиве по полученным данным оптимизированы для достижения максимального различия «визуальных отпечатков» для разных проб РФ бензинов. Это привело к сокращению числа измерительных элементов до трех и возможности уменьшить размеры ячейки детектирования, числа микросхем, корпуса мобильного устройства.

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). На рис. 1(a) представлены кинетические «визуальные отпечатки» откликов трех наиболее информативных сенсоров за первые 5 с сорбции паров бензина АИ-95 и АИ-92. Степень идентичности интегральных сигналов сенсоров не превышает 60%, относительная разность площадей «визуальных отпечатков» ( $S_5$ , Гц·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. На рис. 1(б, в) приведено сравнение временных диаграмм сенсоров в первые 5 с сорбции в парах бензина АИ-95 и смесей с бензином АИ-92, имитирующих фальсификаты.

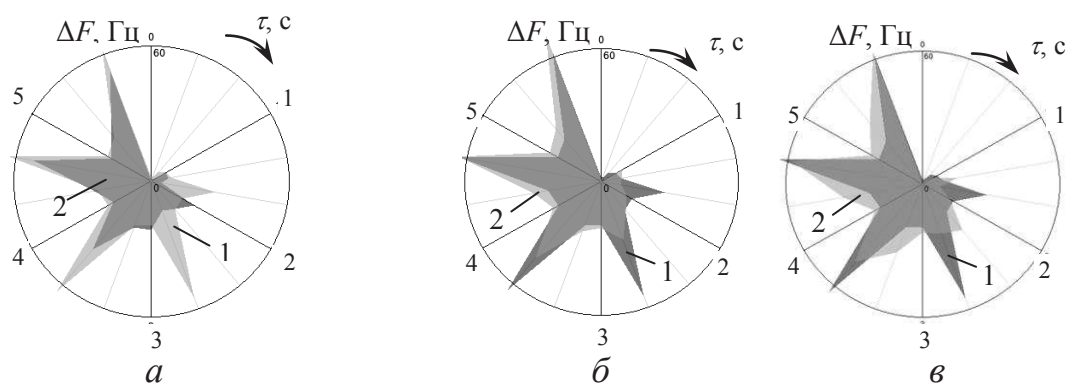


Рис. 1. Сравнение кинетических «визуальных отпечатков» сигналов сенсоров 18К6, ДЦЭДЭЭ и Tween в парах бензинов: а) АИ-95 (1) и АИ-92 (2); б) АИ-95 (1) и смеси бензинов 75% АИ-95+ 25% АИ-92 (2); в) АИ-95 (1) и смеси бензинов 50% АИ-95+ 50% АИ-92 (2)

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 легколетучей фракции бензина. Это делает возможным внедрение анализатора газов «электронный нос» на пьезовесах в систему контроля качества топлива для установления факта фальсификации высокооктановых бензинов путем добавления бензина с более низким ОЧ и оценить количество добавки.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Хамаев В.Х. Химия углеводородов нефти и газа. Уфа: Изд-во УГНТУ, 1990. 147 с.
- 2 ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
- 3 Казимиров В.И., Мишин В.В. Исследование моторных топлив с целью установления причин выхода из строя двигателей внутреннего сгорания // Судебная экспертиза. 2009. № 3. С. 22–28.

4 Юрьев В.И., Петров А.П., Швырков С.А., Воробьев В.В. К оценке пожарной опасности «больших» дыханий резервуаров типа РВС // Технологии техносферной безопасности. 2017. Вып. 4 (74). (<http://academygps.ru/ttb>).