Об измерении загрязнения жидкостей твердыми частицами

Е. А. Новиков, к. х. н.¹

УДК 665.66

Обсуждаются количественные методы определения твердых частиц, загрязняющих жидкости. Описаны подходы к подсчету массовой доли механических примесей, а также оптические методы прямого и автоматического определения счетной концентрации частиц. Рассмотрены действующие нормативные документы, рекомендованные приборы, способы выражения количественного содержания частиц различных размеров, а также принципы кодирования чистоты жидкости. Особое внимание, как наиболее перспективным, уделено автоматическим счетчикам частиц. Проведено сравнение трех официально принятых в РФ методов измерения счетной концентрации частиц с помощью автоматических счетчиков, сопоставлены их общие и отличительные особенности.

Ключевые слова: счетная концентрация частиц, автоматические счетчики, массовая доля механических примесей, нормативные документы, количественные методы

Quantitative methods for determining particulate contaminants of liquids are discussed. The approaches to calculating the mass fraction of mechanical impurities, as well as optical methods for direct and automatic determination of the counted concentration of particles, are described. The current regulatory documents, recommended instruments, methods for expressing the quantitative content of particles of various sizes, as well as the principles of encoding liquid purity, are considered. Particular attention, as the most promising, is given to automatic particle counters. A comparison is made of three officially accepted methods in the Russian Federation for measuring the counted concentration of particles using automatic counters, their general and distinctive features are compared.

Keywords: the counted concentration of particles, automatic counters, mass fraction of mechanical impurities, regulatory documents, quantitative methods

Статья получена 16.03.2020
Принята к публикации 06.04.2020

Чистота рабочих жидкостей машин и механизмов имеет важное значение для обеспечения их надежной работы. К наиболее типичным загряз-

нителям относятся механические примеси в виде стружки, окалины и другие твердые частицы. Загрязнению твердыми частицами в большой степени подвержены средние и тяжелые фракции нефтепродуктов, в особенности дизельные топлива.

* РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, Москва,
novikov.ea@gubkin.ru.

Количественно определять твердые частицы, взвешенные в топливе, можно двумя способами: а) пропуская топливо через тонкий фильтр с последующим высушиванием и взвешиванием фильтра и б) оптическими методами.

При первом подходе определяется суммарная масса механических примесей, во втором – их размеры и количество. Первый показатель называется «массовая доля механических примесей», второй – «счетная концентрация частиц». Эти параметры напрямую не связаны, но коррелируют между собой и оба дают информацию о количестве загрязнителей топлива.

Метод определения массовой доли механических примесей

Для определения массовой доли механических примесей в дизельном топливе традиционно используют европейский стандарт EN12662 «Жидкие нефтепродукты. Определение общего загрязнения в средних дистиллятах, дизельном топливе и метиловых эфирах жирных кислот». Порцию образца фильтруют при 40 °С через предварительно взвешенный мембранный фильтр. Фильтр и осадок промывают, сушат и взвешивают. Загрязнение рассчитывают по разнице в массе и выражают как массовую долю в миллиграммах на килограмм. Анализ одной пробы занимает несколько часов.

Оптические методы определения счетной концентрации частиц

1. Прямой подсчет частиц с помощью микроскопа

Основным (референтным) методом определения счетной концентрации частиц служит подсчет частиц с помощью оптического микроскопа. Он нормируется стандартом ГОСТ ИСО 4407-2006. Чистота промышленная. Определение загрязненности жидкости методом счета частиц с помощью оптического микроскопа, который идентичен международному стандарту ИСО 4407:2002.

Именно оптический метод является референтным для определения показателя «счетная концентрация частиц», который не зависит от способа определения. Поэтому результаты, полученные различными косвенными методами должны совпадать с данными прямого референтного метода в пределах допустимой неопределенности измерений. Выражаясь метрологическим языком, должна обеспечиваться прослеживаемость результатов к первичному Государственному эталону.

Первичным эталоном для данного показателя в Российской Федерации является ГЭТ 163-2018. Государственный первичный эталон единиц дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов, хранителем которого является ФГУП «ВНИИФТРИ» (www.vniiftri.ru).

2. Способ выражения количественного содержания частиц различных размеров

Для удобства использования результаты измерений счетной концентрации частиц принято выражать интегральным показателем «класс чистоты жидкостей». Кодирование классов чистоты отличается в различных системах стандартизации.

В России исторически принято кодирование по ГОСТ 17216. Чистота промышленная. Классы чистоты жидкостей. Метод классификации приведен в ГОСТ 17216-2006 в виде таблицы (табл. 1).

Как видно из табл. 1, кодовое число увеличивается на единицу при удвоении числа частиц в пробе в соответствующем интервале размеров. За конечное значение класса чистоты испытываемой жидкости принимают наибольшую величину из всех интервалов.

В международной системе стандартизации ИСО 4406:1999 принята несколько иная система кодирования. Класс чистоты выражается кодом из трех классификационных чисел (табл. 2), соответствующих кумулятивному количеству частиц в диапазонах размеров ≥ 4 , ≥ 6 и ≥ 14 мкм. Например, код 22/18/13 означает, что в 1 см³ содержится от 20 000 до 40 000 частиц, равных или больших 4 мкм; от 1300 до 2500 частиц, равных или больших 6 мкм; от 40 до 80 частиц, равных или больших 14 мкм.

В версии ГОСТ 17216 от 2001 года (ГОСТ 17216-2001) содержится приложение А, которое идентично стандарту ИСО 4406:1999. Оба способа кодирования можно считать официально допустимыми в России.

Другое отличие кодирования по ГОСТ 17216, которое соответствует более раннему ИСО 4406:1987, от ИСО 4406:1999 состоит в том, что в первом размере частицы считается длина ее хорды, а во втором – ее эффективный диаметр. Подробное разъяснение методов кодирования можно найти в ГОСТ Р 54013-2010. Гидропривод объемный. ИСО методы подсчета частиц в гидравлической жидкости. Стандарты на контроль загрязнения и испытания фильтров.

Обратим внимание на то, что стандарты ГОСТ 17216 и ИСО 4406 относятся к методу кодирования чистоты жидкостей, они не описывают способа его измерения.

Кроме уже описанного микроскопического способа измерений широкое распространение получили автоматические счетчики частиц.

3. Автоматические счетчики частиц

Если процедура фильтрования и оптического подсчета частиц трудоемка и не поддается автоматизации, то автоматические приборы могут выполнить эту работу за несколько минут. Принцип действия прост: излучение от источника попадает в измерительную камеру и освещает фотоприемник. Пересекающие луч частицы создают тень; соотношение площадей освещенной и затененной областей фотоприемника определяет размер частицы, а количество последовательных затенений – количество частиц.

Измерения счетной концентрации частиц в различных промышленных жидкостях с помощью автоматических счетчиков частиц регламентируются нижеперечисленными стандартами.

- ИСО 11500:1997. Гидроприводы объемные. Определение загрязненности твердыми частицами с помощью автоматического подсчета с использованием принципа поглощения света.

- ГОСТ 31247-2004. Чистота промышленная. Определение загрязнения пробы жидкости с помощью автоматических счетчиков частиц. Разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ИСО 11500:1997 «Гидроприводы. Определение загрязненности рабочей жидкости с помощью автоматических счетчиков частиц».
- ASTM D7619-17. Стандартный метод определения размера и подсчета частиц в легком и средне-дистиллятном топливе с помощью автоматического счетчика частиц. Доступен в виде аутентичного перевода.
- ГОСТ 34236-2017. Топлива дистиллятные легкие и средние. Определение размеров и количества частиц диспергированных примесей автоматическим счетчиком частиц. Идентичен ASTM D7619-12a.

Существуют также три более «локальных» метода британского Энергетического Института,

Таблица 1. Зависимость класса чистоты жидкостей от числа частиц загрязнителя по ГОСТ 17216-2001

Класс чистоты жидкостей	Число частиц загрязнителя в (100±0,5) см³ жидкости при размере частиц, мкм, не более									Масса загрязнителей, %, не более
	от 0,5 до 1	св. 1 до 2	св. 2 до 5	св. 5 до 10	св. 10 до 25	св. 25 до 50	св. 50 до 100	св. 100 до 200	воло-на	
00	800	400	32	8	4	1	Отсут-ствие	АО	АО	Не нормируется
0	1600	800	63	16	8	2				
1		1600	125	32	16	3				
2			250	63	32	4	1	Отсут-ствие	Отсут-ствие	
3				125	63	8	2			
4				250	125	12	3			
5				500	250	25	4	1		
6				1000	500	50	6	2	1	
7				2000	1000	100	12	4	2	
8				4000	2000	200	25	6	3	
9				8000	4000	400	50	12	4	
10	Не нормируется			16000	8000	800	100	25	5	
11				31500	16000	1600	200	50	10	
12				63000	31500	3150	400	100	20	
13					63000	6300	800	200	40	
14					125000	12500	1600	400	80	
15						25000	3150	800	160	
16						50000	6300	1600	315	
17							12500	3150	630	

Таблица 2. Распределение классификационных чисел по ИСО 4406 : 1999

Число частиц в 1 см ³		Классификационное число
от	до (включительно)	
2 500 000		>28
1 300 000	2 600 000	28
640 000	1 300 000	27
320 000	640 000	26
160 000	320 000	25
80 000	160 000	24
40 000	80 000	23
20 000	40 000	22
10 000	20 000	21
5 000	10 000	20
2 500	5 000	19
1 300	2 500	18
640	1 300	17
320	640	16
160	320	15
80	160	14
40	80	13
20	40	12
10	20	11
5	10	10
2,5	5	9
1,3	2,5	8
0,64	1,3	7
0,32	0,64	6
0,16	0,32	5
0,08	0,16	4
0,04	0,08	3
0,02	0,04	2
0,01	0,02	1
0,00	0,01	<1

предназначенные для определения частиц только в реактивном топливе:

- IP 564-2013 Determination of the level of cleanliness of aviation turbine fuel – Laboratory automatic particle counter method. – Определение степени загрязнения авиационного турбинного топлива с помощью лабораторных автоматических счетчиков частиц. Прекратил действие в 2019 году.
- IP 565-2013 Determination of the level of cleanliness of aviation turbine fuel – Portable automatic particle counter method. – Определение степени загрязнения авиационного турбинного топлива с помощью переносных автоматических счетчиков частиц.
- IP 577-2013 Determination of the level of cleanliness of aviation turbine fuel – Automatic particle counter method using light extinction. – Определение уровня чистоты авиационного турбинного топлива. Метод с использованием автоматического счетчика частиц на основе поглощения света.

Два из этих методов – ИСО 11500 и ASTM D7619 – внесены в качестве рекомендованных для определения содержания частиц в дизельном топливе во Всемирную топливную хартию.

Таким образом, в России существуют три основных официальных метода измерения счетной концентрации частиц с помощью автоматических счетчиков:

- а) международный метод ИСО 11500;
- б) сделанный на его основе, но модифицированный ГОСТ 31247;
- в) ASTM 7619, он же ГОСТ 34236.

Ниже приведем сопоставление общих и отличительных особенностей этих методов, получивших широкое распространение.

Главное и существенное различие между этими двумя группами методов состоит в понимании того, какая субстанция подлежит определению.

- В ГОСТ 31247-2004 и ИСО 11500:1997 измеряют только твердые частицы. Если в пробе содержатся взвешенные капельки воды, их удаляют на этапе пробоподготовки. Устраняют также мешающее влияние пузырьков газа, присутствие которых может приводить к получению завышенных ложноположительных результатов. Для этого пробу подвергают дегазации при пониженном давлении, либо в ультразвуковой ванне. При необходимости для снижения оптической плотности, вязкости или большой концентрации частиц пробу разбавляют подходящим растворителем.

Таблица 3. Сопоставление стандартных методов измерения счетной концентрации частиц автоматическими счетчиками

Метод	ГОСТ 31247-2004	ИСО 11500 : 1997	ASTM D7619-17, ГОСТ 34236-2017
Измеряемый показатель	Счетная концентрация взвешенных частиц		
Сущность метода	Оптическое затенение лазерного луча		
Определяемые частицы	Только твердые частицы	Сумма твердых частиц и диспергированных капель воды	
Подготовка пробы	Проверка на отсутствие воды, избытка частиц. Перемешивание, дегазация, при необходимости – разбавление	Перемешивание	
Устройство для ввода пробы	Устройство, обеспечивающее прокачку жидкости через чувствительный объем датчика	Реверсивный «двухплунжерный» насос ¹	
Калибровка	В соответствии с рекомендациями производителя	В соответствии с ИСО 11171	
Средства проверки	1. Стандартный порошок по ГОСТ 30764. 2. Калиброванные металлические шарики или средства, рекомендуемые производителем	В явном виде не указаны. Предполагается проверка путем калибровки	Калибровочные жидкости по ISO 12103-A3 производства компании Stanhope-Seta

¹ В оригинальном английском тексте bi-directional double pump термин «двухплунжерный» отсутствует. На рис. А1.1 показан одноплунжерный двухходовой насос. В п.6.3 аутентичного перевода ASTM 7619-17 он назван «сдвоенным насосом».

- В ASTM D7619-17, ГОСТ 34236-2017 измеряют сумму твердых частиц и диспергированных в пробе капелек воды. Специальное внимание пробоподготовке не уделяется, пробу только встряхивают. В Примечании 7 к ГОСТ 34236-2017 отмечается, что сильное встряхивание или механическое перемешивание может привести к образованию мелкодисперсных пузырьков, которые будут подсчитаны как твердые частицы, став источником ложноположительных результатов. Отдельной процедуры для удаления пузырьков газа не описано.

В Российской Федерации не так давно появилась новая задача: измерение содержания частиц в пробах углеводородных жидкостей, отбираемых из трубопроводов под давлением. В таких пробах в результате выделения растворенных газов при снижении давления образуются мелкодисперсные газовые пузырьки.

Это новая и пока детально не изученная область применения автоматических счетчиков. Если

при работе с традиционными пробами крупные пузырьки воздуха удаляются при простом перемешивании в течение 2–3 мин, как описано в ASTM D7619, то выход мелких пузырьков микронного размера может занимать часы.

Динамику разгазирования проб, отобранных под давлением, необходимо в будущем тщательно изучить во избежание получения ложноположительных результатов счета частиц. Нужно разработать и соответствующую специальную методику.

ASTM D7619 и ГОСТ 34236 жестко привязаны к использованию материалов для калибровки счетчиков, выпускаемых единственной компанией Stanhope-Seta (Великобритания). Эти материалы не являются официально допущенными к использованию в Российской Федерации в качестве ГСО, их метрологическая прослеживаемость к Государственному эталону счетной концентрации частиц ГЭТ 163 не установлена. Использование калибровочных материалов утвержденных типов в этих методах не предусмотрено.

**Системы измерения счетной
концентрации и размеров частиц
для жидкостей, масел, топлив
и фармацевтических препаратов**

- Нефтехимия
- Нефтепереработка
- Микроэлектроника

- Фармацевтика

**Счетчик частиц
Abacus® Mobil Fluid**

Соответствует стандартам
ГОСТ 17216, ГОСТ 31247, ГОСТ 34236,
ISO 4402, ISO 4406, ISO 11500,
ASTM D7619, NAS 1638, SAE AS4059

**Счетчик частиц
Syringe®**

Соответствует стандарту
ISO 21501-3 и требованиям
фармакопей

Эксклюзивный поставщик в РФ
ООО «СокТрейд Ко»
Тел./факс +7 (495) 604 4444
info@soctrade.com, www.soctrade.com

В ASTM D7619-12a, в соответствующем ему ГОСТ 34236-2017, а также в последней версии ASTM D7619-17 имеется ссылка на аппаратуру для выполнения испытания: «Единственным прибором, известным комитету в настоящее время, является SETA-AvCount, аппарат можно приобрести в Stanhope-Seta, London Street, Chertsey, Surrey KT16 8AP UK». Анализатор SETA-AvCount снят с производства, ранее его изготавливала компания Markus Klotz GmbH (Германия), по OEM-соглашению для компании Stanhope-Seta (Великобритания). Оригинальный прибор, выпускаемый Markus Klotz GmbH назывался Abakus. Эта модель снята с производства и заменена на более современную Abakus Mobil Fluid Touch. Для компании Stanhope-Seta она сейчас выпускается под маркировкой SETA-AvCount2, которая не прописана в ASTM D7619 в качестве допустимой. Если рассуждать формально, то прибора для реализации методов ASTM D7619-17 и ГОСТ 34236-2017 на сегодня не существует.

При неформальном подходе для автоматического подсчета подходит любой прибор, работающий по методу оптического затенения, откалиброванный по ИСО 11171 и обеспечивающий тем самым прослеживаемость результатов измерений к Государственному эталону счетной концентрации частиц.

Изложенное позволяет сделать следующие выводы.

- ГОСТ 31247-2004 в полной мере соответствует требованиям Федерального закона ФЗ-102 «Об обеспечении единства измерений», поскольку в нем обеспечивается прослеживаемость результатов измерений к Государственному эталону ГЭТ 163-2018 через использование рабочего эталона – калибровочного порошка по ГОСТ 30764 в соответствии с ГОСТ Р 8.606-2004 – Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений дисперсных параметров аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.
- ГОСТ 34236-2017, скопированный с международного метода ASTM D7619-12a, не в полной степени соответствует требованиям Государственной системы обеспечения единства измерений РФ, поскольку:
 - а) предписывает использовать для калибровки счетчиков калибровочные образцы единственного зарубежного производителя, метрологические характеристики которых в России не подтверждены,

прослеживаемость их к Государственному эталону не установлена;

- б) описывает единственный прибор, пригодный для выполнения измерений, который не выпускается;
- в) в п. 14.4, касающемся систематической погрешности (смещения) метода, сказано: «Настоящий метод не имеет смещения, поскольку результаты определены только в терминах настоящего метода испытаний». Из этого следует, что показатель, определяемый по данному ГОСТУ, является методозависимым, и требования Государственной системы обеспечения единства измерений по его прослеживаемости к Государственному эталону не могут быть применимы. Возможность легального использования такого ГОСТа вызывает сомнения с точки зрения соответствия требованиям законодательства.

4. Новый европейский метод измерения счетной концентрации частиц

Буквально на днях, в апреле 2020 года, Энергетическим Институтом Великобритании (бывший Институт Нефти) был опубликован новый обобщенный «универсальный» (generic) метод измерения счетной концентрации частиц в дизельном топливе:

IP PM FA: Determination of the level of dispersed particles in diesel fuel – Generic Automatic Particle Counter Method. – Определение уровня содержания диспергированных частиц в дизельном топливе – общий метод с использованием автоматических счетчиков частиц.

Этот метод не привязан к приборам конкретных производителей. Можно использовать любые счетчики, конструктивно соответствующие IP 565, IP 577 и ASTM D7619. Счетчик должен быть откалиброван в соответствии с ИСО 11171. Результаты счета выражают в единицах ИСО 4406.

В качестве приложения приведена методика устранения мешающего влияния мягких частиц, растворимых в толуоле, а также капель воды. Для этого пробу разбавляют предварительно подготовленным растворителем.

Универсальный метод мог бы стать основой для разработки нового метода ГОСТ, не привязанного к приборам конкретных производителей и обеспечивающий прослеживаемость результатов к национальному эталону счетной концентрации частиц.

Вероятно, этот метод будет внесен также и во Всемирную топливную хартию. ■

27–30.10.2020

www.chemistry-expo.ru

23-я международная
выставка химической
промышленности
и науки

ХИМИЯ

ХИМИЯ

Генеральный
информационный
партнер:

ЦЕНОВОЕ АГЕНТСТВО
ХИМ
КУРЬЕР
www.chem-courier.com
КОНФЕРЕНЦИИ

Инновации
и современные
материалы

Нефтегазохимия

Startup ChemZone

Автоматизация
и цифровизация
производства

При поддержке:

- Министерства промышленности и торговли РФ
- ФГУП «НТЦ «Химвест»
- Российского Союза химиков
- ОАО «НИИТЭХИМ»
- Российского химического общества им. Д. И. Менделеева
- Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова
- РХТУ им. Д. И. Менделеева

Под патронатом ТПП РФ

Химмаш. Насосы

Хим-Лаб-Аналит

Зеленая химия

Индустрия пластмасс

Защита от коррозии
«КОРРУС»

Россия, Москва, ЦВК «ЭКСПОЦЕНТР»

12+

Реклама

Организатор:

ЭКСПОЦЕНТР