



УДК 622

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ЦЕЛЯХ ИХ КРИМИНАЛИСТИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ

COMPARATIVE STUDY OF PETROLEUM PRODUCTS FOR THEIR FORENSIC IDENTIFICATION

Хибиев Хидирляс Саидович

кандидат химических наук,
ЭИО № 2 (г. Махачкала),
ФТС – р/ф ЦЭКТУ г. Пятигорск
chidirlas@mail.ru

Бабаева Леонора Гюлиевна

кандидат химических наук, доцент,
Дагестанский государственный университет
chidirlas@mail.ru

Курбанова Жамилат Мухтаровна

студентка,
Дагестанский государственный университет
djamilia1996mus@mail.ru

Аннотация. В работе методом ГЖХ показана целесообразность исследования одних и тех же проб (образцов) нефти и различных НП на капиллярных колонках с полярной и среднеполярной неподвижными жидкими фазами (НЖФ); определены различные хроматографические характеристики среднестиллятной фракции, в том числе и индексы удерживания Ковача; рассмотрены различные способы расчета индексов Ковача; изучены зависимости индексов Ковача от различных характеристик.

Ключевые слова: судебно-экспертное, криминалистическое, товарных нефтепродуктов, бензины, керосины, дизельное, печное топливо.

Khibiev Khidirlyas Saidovich
Candidate of Chemical Sciences,
EIO № 2 (Makhachkala),
FCS - Pyatigorsk city CECTU p/f
chidirlas@mail.ru

Babayeva Leonora Gulievna
Candidate of Chemical Sciences,
Associate Professor,
Dagestan State University
chidirlas@mail.ru

Kurbanova Zhamilat Mukhtarovna
Student,
Dagestan State University
djamilia1996mus@mail.ru

Annotation. The work by the GLC method shows the expediency of the study of the same samples (samples) of oil and various oil-products on capillary columns with polar and nonmoving middle polar liquid phases (NMF); different chromatographic characteristics of the middle distilled-lathian fraction, including Kovacs retention indexes, are determined; different methods of calculation of Kovacs indexes are considered; dependences of Kovacs indexes on different characteristics are studied.

Keywords: Forensic, forensic, commercial oil products, gasoline, kerosene, diesel, heating oil.

Судебно-экспертное (криминалистическое) исследование различных товарных нефтепродуктов (НП) (бензины, керосины, дизельное и печное топлива), а также их остатков, имеет важное, а подчас, решающее значение для расследования определенной категории уголовных дел.

Метод газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) широко применяется в нефтехимии для изучения состава нефтей и продуктов на их основе. В настоящее время с помощью этого метода достаточно детально изучен углеводородный состав бензиновых и, в меньшей степени, керосиновых фракций. Значение этого метода в экспертной практике исследования НП определяется тем, что углеводородный состав этих объектов закономерно связан с их целевым назначением, а, следовательно, данные о составе и количественном распределении углеводородов являются необходимыми для отнесения исследуемого НП к конкретной классификационной категории, т.е. для установления его родовой принадлежности [1].

Специфика экспертного исследования позволяет обойтись без решения сложных технических задач, связанных сподробным изучением индивидуального состава НП, и использовать предоставляемую данным методом возможность выявлять сравнительным путем относительные характеристики состава [2].

В работе методом ГЖХ показана целесообразность исследования одних и тех же проб (образцов) нефти и различных НП на капиллярных колонках с полярной и среднеполярной неподвижными жидкими фазами (НЖФ); определены различные хроматографические характеристики среднестиллятной фракции, в том числе и индексы удерживания Ковача; рассмотрены различные способы расчета индексов Ковача; изучены зависимости индексов Ковача от различных характеристик, методом



наименьших квадратов рассчитаны параметры линейных корреляций индексов Ковача от структурных особенностей и свойств n-алканов. Полученные нами концентрационные кривые распределения на различных НЖФ могут быть использованы на практике для определения идентификационных критериев родовой и групповой принадлежности сравниваемых нефтей и НП, в том числе подвергшихся видоизменению в той или иной степени.

Цель

Изучение среднестиллятной фракции нефти методом ГЖХ с использованием различных по сорбционной способности неподвижных жидких фаз (НЖФ) капиллярных колонок.

Аппаратура и материалы

Газовый хроматограф (для аналитических целей) Кристалл 5000.1, снабженный пламенно-ионизационным детектором, программный комплекс Хроматек Аналитик 2.6.

Капиллярные кварцевые колонки с нанесенными неподвижными жидкими фазами – неполярная и средней полярности – 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан и 100 полидиметилсилоксан.

Модельная среднестиллятная фракция ($\rho = 0,751 \text{ г/см}^3$; $\omega (S) = 0,03186 \%$) нефти (месторождение «Русский Хутор» Северного Кавказа) для исследования нами выделена перегонкой при атмосферном давлении в соответствии с ГОСТ 2177-99 (ASTM 86 «Стандартный метод исследования перегонки нефтяных продуктов»). Хроматографические картины выделенной фракции и расчетные значения индексов удерживания Ковача и их зависимостей от различных характеристик приведены на рис. №№ 1, 2 и в табл. №№ 1 и 2 в приложении.

Условия хроматографирования:

- газовый хроматограф – «Кристалл 5000.1»;
- колонка – кварцевая капиллярная (50 м, 0,32 мм);
- стационарная фаза – «НР-1» (иммобилизованная полидиметилсилоксановая) 5 мкм;
- стационарная фаза – «НР-5» (иммобилизованная 5 фенилполидиметилсилоксановая) 5 мкм;
- газ-носитель – гелий (постоянный поток, $V = 18 \text{ см/мин}$);
- объем пробы – 0,5 мкл;
- деление потока газа-носителя 20 : 1;
- детектор – ПИД;
- температура испарителя – 270 °С;
- температура детектора – 290 °С;
- температурная программа анализа – 37 °С – 3 мин; повышение температуры 5 град/мин до 110 °С – 1 мин, 10 град/мин до 285 °С;
- время анализа 60 мин.

Методика хроматографирования

Пробу объемом 0,5 – 1 мкл. вводили в испаритель при помощи микрошприца фирмы «Hamilton», одновременно нажимая на кнопку «старт», или с использованием периферийного устройства дозатора автоматического жидкостного (ДАЖ). Предварительно по программе задавали метод с заданными условиями хроматографирования. Управление всей работой хроматографа «Кристалл 5000.1» и обработку хроматограмм выполняли на компьютере при помощи программы «Хроматек Аналитик 2.6».

Зависимости между характеристиками удерживания и свойствами веществ строили при помощи программы «OriginPro». При обработке хроматограмм идентификацию проводили по временам удерживания углеводородов стандартной смеси – пристана и фитана.

Индексы удерживания Ковача позволяют не только идентифицировать компоненты смеси, но и предсказать каким должен быть индекс удерживания того или иного вещества на определенной жидкой фазе и при определенной температуре, и зависят не только от системы сорбат-сорбент, но и от температуры хроматографирования [3].

Расчет проводили по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{(T_{R,i} - T_{R,n})}{(T_{R,(n+1)} - T_{R,n})} + 100 \cdot n,$$

где $T_{R,i}$ – температура удерживания анализируемого вещества; $T_{R,n}$ – температура удерживания n-парафина с числом n-атомов углерода; $T_{R,(n+1)}$ – температура удерживания n-парафина с числом (n+1)-атомов углерода.

В данном случае за стандарт берутся два соседних алкана – до и после исследуемого соединения, т.е. $T_{R,n} < T_{R,i} < T_{R,(n+1)}$.

Известно, что вместо температуры удерживания (T_R) на практике также используют: t'_R – исправленное время удерживания или его логарифм, lgV_R – логарифм удерживаемого объема [4–6].

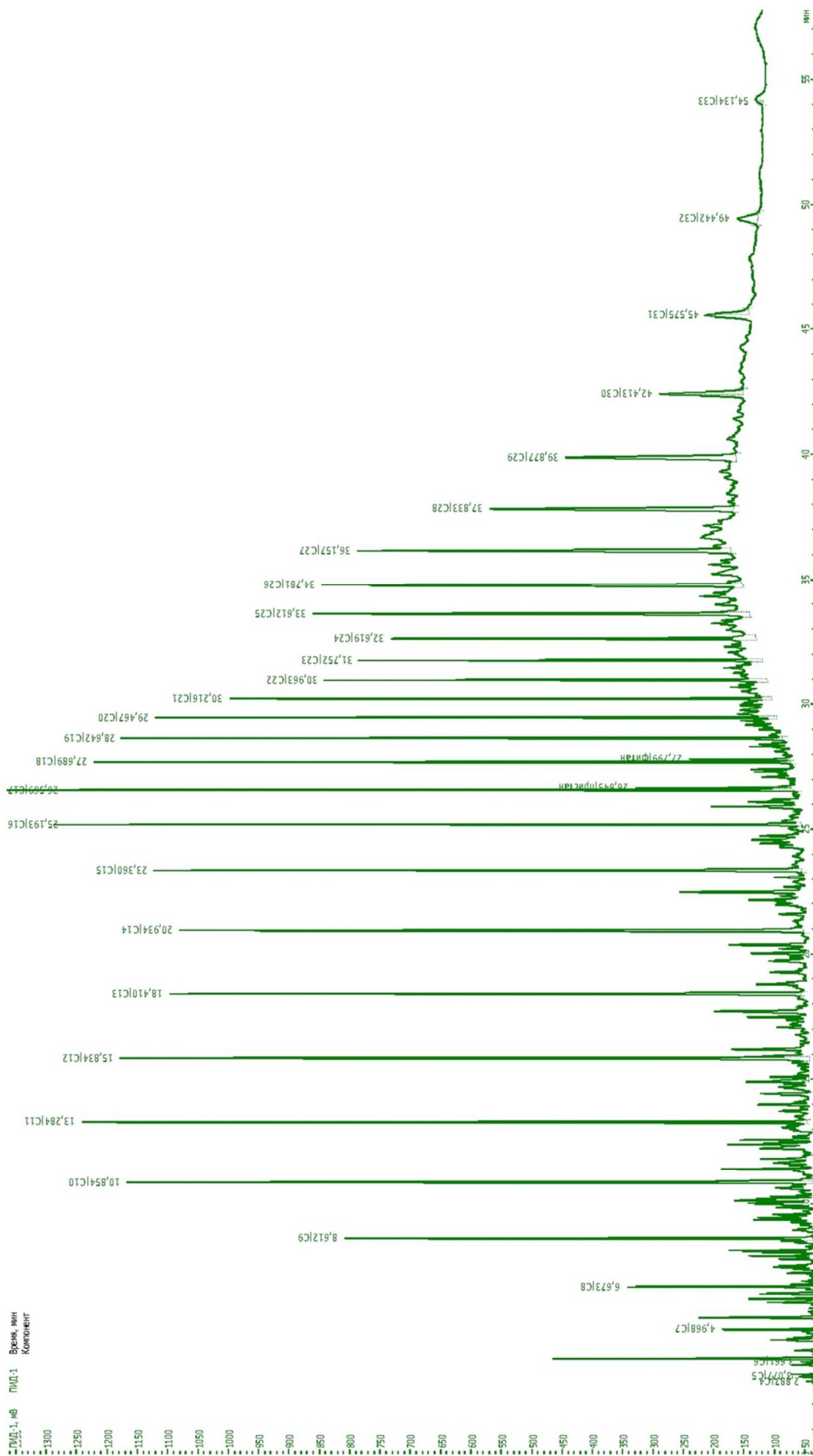


Рисунок 1 – Хроматографическая картина модельной смеси среднедистиллятной фракции нефти «Русский хугор» на колонке с фазой 100 полидиметилсилоксан



Таблица 1 – Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции нефти на колонке с НЖФ – 100 % полиметилсилоксан

№	Число С-атомов	t _R мин.	t _R мин.	t _R мин.	lgI _R	t _R ^{отн}	T _R °C	VR, мл	IgV _R	V _R ^{отн}	IgV _R ^{отн}	S, %	h, %	C, %	1000/T _R	I
1	C ₄	2,89	0,09	-1,46	0	28,87	2,94	0,47	0	-2,52	20,08	14,63	0,03	34,64	-----	
2	C ₅	3,08	0,28	-0,55	0,01	30,77	3,14	0,50	0,01	-1,96	41,79	27,11	0,07	32,49	424,55	
3	C ₆	3,66	0,86	-0,07	0,03	36,61	3,73	0,57	0,03	-1,47	46,88	24,52	0,08	27,31	530,28	
4	C ₇	5,01	2,21	0,34	0,08	50,06	5,10	0,71	0,08	-1,06	949,58	527,92	0,50	19,98	643,99	
5	C ₈	6,72	3,92	0,59	0,14	67,18	6,85	0,84	0,16	-0,81	1912,79	948,59	1,06	14,88	746,74	
6	C ₉	8,67	5,87	0,77	0,21	86,69	8,84	0,95	0,23	-0,63	5152,47	2074,50	7,73	11,54	846,37	
7	C ₁₀	10,93	10,57	1,02	0,30	109,25	11,13	1,05	0,32	-0,49	8772,07	2780,82	4,52	9,15	948,01	
8	C ₁₁	13,37	13,12	1,12	0,38	133,68	13,62	1,13	0,42	-0,38	9457,17	2854,48	5,07	7,48	1048,86	
9	C ₁₂	15,92	15,7	1,19	0,47	159,22	16,23	1,21	0,52	-0,28	9708,53	2631,66	5,28	6,28	1149,77	
10	C ₁₃	18,50	18,23	1,26	0,56	185	18,85	1,28	0,63	-0,21	8737,38	2323,49	4,85	5,41	1250,51	
11	C ₁₄	21,03	20,64	1,32	0,65	210,26	21,43	1,33	0,73	-0,14	8153,30	2126,34	4,75	4,76	1351,09	
12	C ₁₅	23,44	22,46	1,35	0,74	234,4	23,89	1,38	0,82	-0,08	7793,83	2212,79	4,58	4,26	1458,12	
13	C ₁₆	25,26	23,83	1,38	0,81	252,59	25,74	1,41	0,89	-0,05	6712,71	2465,64	4,01	3,96	1556,97	
14	C ₁₇	26,63	23,9	1,38	0,85	266,30	27,14	1,43	0,95	-0,02	6046,92	2559,58	3,64	3,75	1695,14	
15	пристан	27,70	24,94	1,4	0,86	277	28,23	1,45	0,95	-0,02	1257,04	577,88	0,74	3,61	1706,28	
16	C ₁₈	27,74	25,05	1,4	0,89	277,44	28,27	1,45	0,99	-0,01	5340,81	2419,16	3,16	3,60	1890,94	
17	фитан	27,85	25,89	1,41	0,9	278,49	28,38	1,45	1	0	5286,24	2391,16	0,74	3,59	1910,97	
18	C ₁₉	28,69	26,72	1,42	0,93	286,92	29,24	1,47	1,03	0,01	5776,14	2336,52	3,16	3,48	2050,57	
19	C ₂₀	29,52	27,47	1,44	0,96	295,17	30,08	1,48	1,06	0,03	5849,49	2551,35	0,45	3,38	2152,38	
20	C ₂₁	30,27	28,22	1,45	0,99	302,67	30,84	1,49	1,09	0,04	8925,86	3319,04	2,98	3,30	2249,87	
21	C ₂₂	31,02	29,03	1,46	1,01	310,21	31,61	1,50	1,13	0,05	13500,32	4170,26	2,81	3,22	2348,36	
22	C ₂₃	31,83	29,91	1,47	1,04	318,26	32,43	1,51	1,16	0,06	16853,79	4139,16	2,85	3,14	2447,77	
23	C ₂₄	32,71	30,92	1,49	1,07	327,06	33,32	1,52	1,19	0,07	19470,07	3633,59	3,65	3,06	2546,56	
24	C ₂₅	33,72	32,09	1,51	1,11	337,16	34,40	1,54	1,23	0,09	16325,62	2953,87	4,88	2,96	2646,14	
25	C ₂₆	34,90	33,49	1,54	1,15	348,95	35,56	1,55	1,28	0,11	15357,53	2207,24	6,05	2,86	2745,75	
26	C ₂₇	36,29	35,19	1,55	1,21	362,93	36,98	1,57	1,34	0,13	5914,50	1322,03	7,18	2,75	2845,04	
27	C ₂₈	37,99	37,29	1,57	1,26	379,98	38,72	1,59	1,41	0,15	9982,46	919,08	6,50	2,63	2944,95	
28	C ₂₉	40,09	39,85	1,6	1,34	400,89	40,85	1,61	1,49	0,17	6699,96	481,52	6,31	2,49	3044,93	
29	C ₃₀	42,65	43,04	1,64	1,43	426,52	43,49	1,64	1,59	0,20	914,06	260,61	3,26	2,34	3144,54	
30	C ₃₁	45,84	46,95	1,67	1,55	458,43	46,71	1,67	1,72	0,24	1507,18	128,47	4,29	2,18	3244,92	
31	C ₃₂	49,76	51,73	1,71	1,69	497,55	50,70	1,70	1,88	0,27	450,67	43,55	2,43	2,01	3345,04	
32	C ₃₃	54,53	52,42	1,72	1,86	545,29	55,57	1,75	2,07	0,32			0,55	1,83	-----	

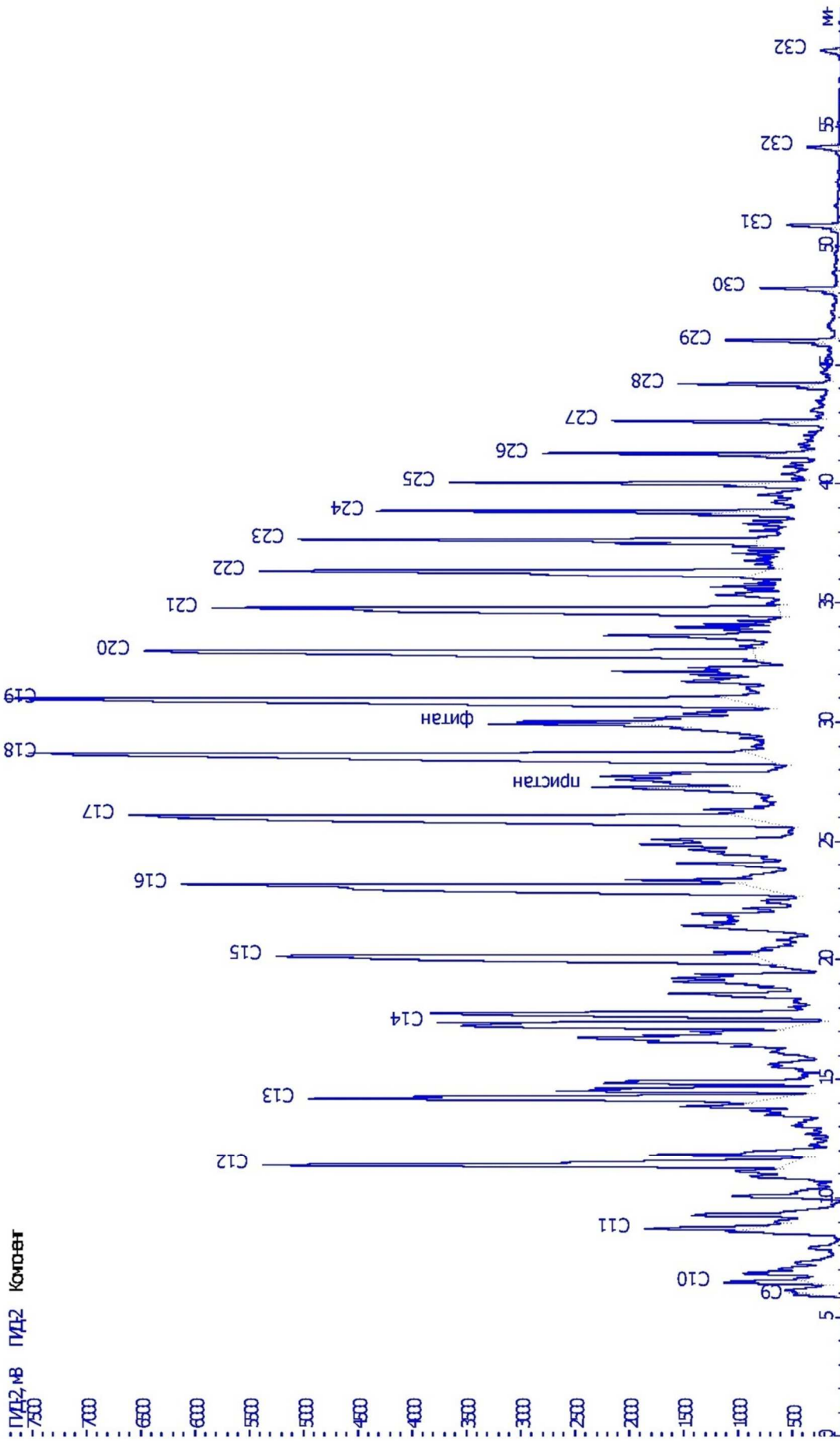


Рисунок 2 – Хроматографическая картина модельной смеси среднедистиллятной фракции нефти «Русский хутор» на колонке с фазой 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан



Таблица 2 – Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднедистиллятной фракции нефти на колонке с НЖФ – 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан

№	Число	t _R , мин	t _R ^т	lg t _R ^т	t _R ^{отн}	T _R , °C	V _R , мл	lg V _R	V _R ^{отн}	lg V _R ^{отн}	S, %	h, %	C, %	1000/T _R	I
1	C ₉	5,95	0,35	-0,46	0,02	59,49	6,06	0,78	0,01	-1,85	0,46	0,50	0,46	16,80	—
2	C ₁₀	6,46	0,86	-0,07	0,03	64,59	6,58	0,82	0,04	-1,46	1,14	1,21	1,14	15,48	918,31
3	C ₁₁	8,73	3,13	0,49	0,11	87,34	8,90	0,95	0,13	-0,89	2,83	2,03	2,83	11,45	1046,14
4	C ₁₂	11,39	5,79	0,76	0,19	113,90	11,61	1,07	0,24	-0,62	5,13	6,46	5,13	8,78	1163,77
5	C ₁₃	14,19	8,59	0,93	0,29	141,91	14,46	1,16	0,35	-0,45	4,51	5,86	4,51	7,05	1246,78
6	C ₁₄	17,38	11,77	1,07	0,39	173,77	17,71	1,25	0,48	-0,32	2,16	4,64	2,16	5,75	1353,05
7	C ₁₅	20,19	14,59	1,16	0,49	201,97	20,58	1,31	0,6	-0,22	1,45	5,96	1,45	4,95	1448,58
8	C ₁₆	23,18	17,58	1,25	0,59	231,82	23,62	1,37	0,72	-0,14	12,61	6,89	12,61	4,31	1550,32
9	C ₁₇	26,13	20,53	1,31	0,69	261,29	26,63	1,43	0,84	-0,07	3,92	7,71	3,92	3,82	1672,14
10	пристан	27,27	21,67	1,34	0,71	272,67	27,79	1,44	0,89	-0,05	1,16	2,36	1,16	3,67	1748,77
11	C ₁₈	28,28	23,13	1,36	0,77	282,79	28,82	1,46	0,95	-0,02	15,19	8,37	15,19	3,54	1854,98
12	фитан	29,93	24,33	1,39	0,81	299,26	30,50	1,48	1	0	1,46	2,99	1,46	3,34	1552,86
13	C ₁₉	31,04	25,44	1,41	0,85	310,34	33,65	1,50	1,05	0,02	13,55	8,25	13,55	3,22	2035,89
14	C ₂₀	33,03	27,42	1,44	0,92	330,22	35,47	1,53	1,13	0,05	10,33	7,13	10,33	3,03	2152,57
15	C ₂₁	34,81	29,21	1,47	0,98	348,13	37,07	1,55	1,20	0,07	9,30	6,48	9,30	2,87	2253,38
16	C ₂₂	36,38	30,78	1,49	1,03	363,77	38,41	1,57	1,27	0,10	0,01	0,38	0,01	2,75	2354,31
17	C ₂₃	37,69	32,09	1,51	1,07	376,93	39,63	1,58	1,32	0,12	3,06	4,83	3,06	2,65	2452,35
18	C ₂₄	38,89	33,29	1,52	1,11	388,91	40,83	1,60	1,37	0,14	3,18	4,56	3,18	2,57	2550,32
19	C ₂₅	40,07	34,47	1,54	1,15	400,73	42,09	1,61	1,42	0,15	2,48	3,91	2,48	2,49	2649
20	C ₂₆	41,31	35,71	1,55	1,19	413,03	43,46	1,62	1,47	0,17	1,81	2,92	1,81	2,42	2747,04
21	C ₂₇	42,65	37,07	1,57	1,24	426,48	45,06	1,64	1,52	0,18	1,47	2,28	1,47	2,34	2846,81
22	C ₂₈	44,22	38,62	1,59	1,29	442,19	46,93	1,65	1,59	0,20	1,02	1,62	1,02	2,26	2945,76
23	C ₂₉	46,06	40,46	1,61	1,35	460,56	49,17	1,67	1,66	0,22	0,85	1,19	0,85	2,17	3045,58
24	C ₃₀	48,25	42,65	1,63	1,43	482,49	51,90	1,69	1,75	0,24	0,45	0,81	0,45	2,07	3145,41
25	C ₃₁	50,93	45,33	1,66	1,52	509,30	55,20	1,72	1,86	0,27	0,48	0,56	0,48	1,96	3245,36
26	C ₃₂	54,18	48,57	1,69	1,62	541,73	57,33	1,74	2	0,30	0,23	0,36	0,23	1,85	3344,44
27	C ₃₃	58,23	52,63	1,72	1,76	582,27	59,43	1,77	2,16	0,34	0,16	0,22	0,16	1,72	—



Мы рассчитали индексы удерживания Ковача в зависимости от трех величин – температуры удерживания (T_R), исправленного времени удерживания (t'_R) и удерживаемого объема (V_R) разными способами, средние значения индексов Ковача n-алканов и их относительные ошибки (табл. 3). Данные таблицы 3 показывают, что точность расчетов возрастает с увеличением числа атомов углерода n-алканов.

Таблица 3 – Средние значения индексов Ковача для n-алкановсреднедистиллятной фракции по результатам одинаковых условий хроматографирования на разных НЖФ (полярной и умеренной-полярной)

Число атомов	Хроматограмма 1				Хроматограмма 2			
	J(T)	J(lgt' _R)	J(t' _R)	J(lg V _R)	J(T)	J(lgt' _R)	J(t' _R)	J(lg V _R)
C ₄					-----	-----	-----	-----
C ₅					424,55	450,55	424,55	426,21
C ₆					530,28	554,61	530,28	535,85
C ₇					643,99	662,16	643,99	651,71
C ₈					746,74	758,73	746,74	752,69
C ₉	-----	-----	-----	-----	846,37	840,60	826,34	852,61
C ₁₀	919,05	943,59	919,05	922,62	948,01	973,14	964,79	953,19
C ₁₁	1046,24	1067,62	1045,61	1052,63	1048,86	1054,65	1030,28	1053,66
C ₁₂	1148,99	1161,4	1148,99	1155,19	1149,77	1154,55	1150,51	1153,90
C ₁₃	1246,72	1254,34	1246,72	1251,63	1250,51	1254,62	1251,09	1253,72
C ₁₄	1353,57	1360	1353,57	1358,17	1354,09	1360	1357,12	1354,67
C ₁₅	1447,86	1453,18	1431,74	1451,2	1459,12	1458,07	1455,91	1458,75
C ₁₆	1550,65	1554,36	1583,48	1553,98	1556,97	1596,29	1599,31	1558,93
C ₁₇	1617,38	1673,91	1645,41	1673,24	1695,14	1605	1601,95	1657,5
пристан	1745,41	1747,06	1753,74	1746,34	1706,28	1795	1790,86	1800
C ₁₈	1853,74	1854	1853,3	1855	1890,94	1806,25	1811,08	1800
фитан	1953,30	1956,1	1934,69	1954,55	1910,97	1951,72	1950,63	1913,33
C ₁₉	2034,68	2035,29	2052,73	2035,71	2059,57	2056	2052,38	2052
C ₂₀	2153,30	2154,1	2153,37	2154	2152,38	2148,83	2149,87	2152,17
C ₂₁	2253,37	2254,9	2254,4	2254,76	2249,87	2252	2248,36	2252,38
C ₂₂	2354,40	2356,1	2352,34	2354,29	2348,36	2348,15	2347,77	2345,46
C ₂₃	2452,34	2452,04	2435,52	2453,33	2447,77	2446,67	2446,14	2450
C ₂₄	2550,42	2551,61	2548,96	2551,85	2546,14	2545,71	2546,14	2552
C ₂₅	2648,86	2648,39	2647,77	2648,48	2645,75	2647,5	2645,72	2646,88
C ₂₆	2745,55	2710	2746,77	2746,67	2745,04	2744,68	2745,17	2746,43
C ₂₇	2846,76	2847,06	2845,8	2894,39	2814,95	2848,48	2844,89	2845,95
C ₂₈	2945,79	2947,37	2945,49	2945,95	2944,93	2945,16	2944,93	2946,51
C ₂₉	3045,49	3047,62	3045,12	3045,46	3044,54	3048,22	3044,54	3046
C ₃₀	3145,12	3144,89	3142,76	3147,06	3144,92	3147,5	3144,92	3146,35
C ₃₁	3244,34	3200	3253,12	3246,55	3245,04	3242,61	3245	3246,27
C ₃₂	3344,64	3356,15	3344,44	3344,44	3356,72	3356,70	3345,04	3347,37
C ₃₃	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Хроматограммасреднедистиллятной фракции, полученной на 100 полидиметилсилоксане, отличается от хроматограммы, полученной на 5 фенил – 95 % полиметилсилоксане, меньшей интенсивностью пиков (по высоте) по отношению области от C₉ до C₁₃ к области от C₁₅ до C₁₉, а также наличием нефтенного горба. По профилю, качественному и количественному соотношению хроматографических пиков, соответствующих нормальным углеводородам (н-УВ), оцененных визуалью по



относительной интенсивности высот пиков, хроматографические картины одной и той же смеси на различных по природе НЖФ различны.

Кроме профилей хроматограмм объекта исследования, сравнение проводили построением кривых (графиков) распределения парафинов нормального строения от н-бутана до н-триакоктана. Данные кривые отражают относительное количественное содержание н-парафинов и изопреноидов на полученных участках хроматограмм, рассчитанное методом нормировки. Графики распределения парафинов приведены на рисунке 3.

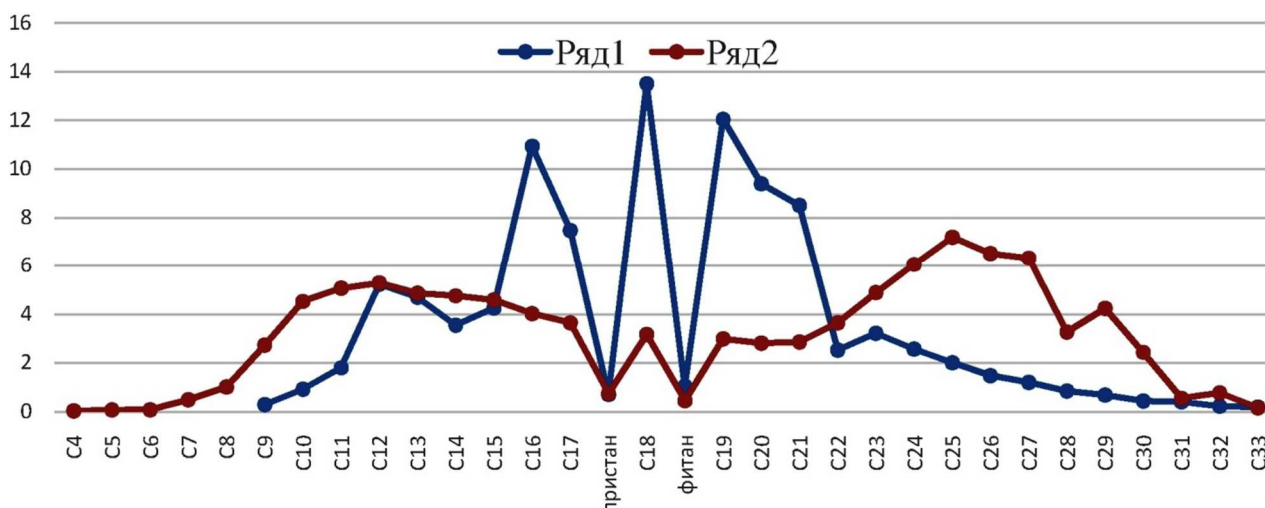


Рисунок 3 – Концентрационные кривые распределения н-алканов и изопренов (пристан и фитан) среднедистиллятной фракции нефти при хроматографировании на колонках разной полярности

Согласно «Инструкции по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью» для установления общего источника происхождения нефти [7] проводилось определение отношений площадей пиков соседних алканов и изопреноидов (C_{15}/C_{16} , C_{16}/C_{17} , $C_{17}/\text{пристан}$, C_{17}/C_{18} , $\text{пристан}/C_{18}$, $C_{18}/\text{фитан}$, $\text{пристан}/\text{фитан}$, $\text{фитан}/C_{19}$, C_{19}/C_{20} и т.д. до C_{23}/C_{24}). Указанные отношения являются характеристикой углеводородного состава нефти, по которым определяли значения идентификационного (сравнительного) критерия для исследуемого объекта по формуле:

$$A_i = 2 \cdot (X_{ia} - X_{ib}) \cdot 100 / (X_{ia} + X_{ib}),$$

где A_i – критерий идентичности, X_{ia} и X_{ib} – отношение значений площадей пиков соседних алканов и изопреноидов.

В соответствии с используемой методикой два сравниваемых объекта считаются идентичными, если рассчитанные параметры идентификационного (сравнительного) критерия не превышают ± 10 , что позволяет решить вопрос о принадлежности их общему источнику происхождения (по сырью) или принадлежности единой массе (общая емкость).

Используя средние значения индексов Ковача нами изучены зависимости их от трех характеристик – числа атомов углерода, температуры удерживания и логарифма удерживаемого объема. Это позволило использовать их для построения и расчета различных линейных корреляций (см. рис. 4, 5). Видно, что форма и характер этих зависимостей для средне-дистилляционной фракции нефти различны. Зависимость $I_{cp} - n$ имеет линейный характер (рис. 4 а и 5 а), а зависимости $I_{cp} - T_R$ (рис. 4 б, 5 б) и $I_{cp} - \lg V_R$ (рис. 4 в и 5 в) – нет. Эти данные согласуются с результатами ранее выполненных работ [8–14].

Выводы

Зависимости индексов Ковача от различных характеристик и параметры линейных корреляций индексов Ковача от структурных особенностей и свойств н-алканов, полученные с высокими значениями коэффициентов корреляции ($r > 0,99$), могут быть использованы на практике для идентификации и расчетов различных хроматографических характеристик гомологического ряда н-алканов, определяющих эксплуатационные свойства фракции.

Проведение сравнительного исследования нефтей и нефтепродуктов, а также продуктов их деструкции, методом ГЖХ с целью установления идентификационных критериев целесообразнее проводить с использованием капиллярных колонок с полярной и умеренной полярной неподвижными жидкими фазами.

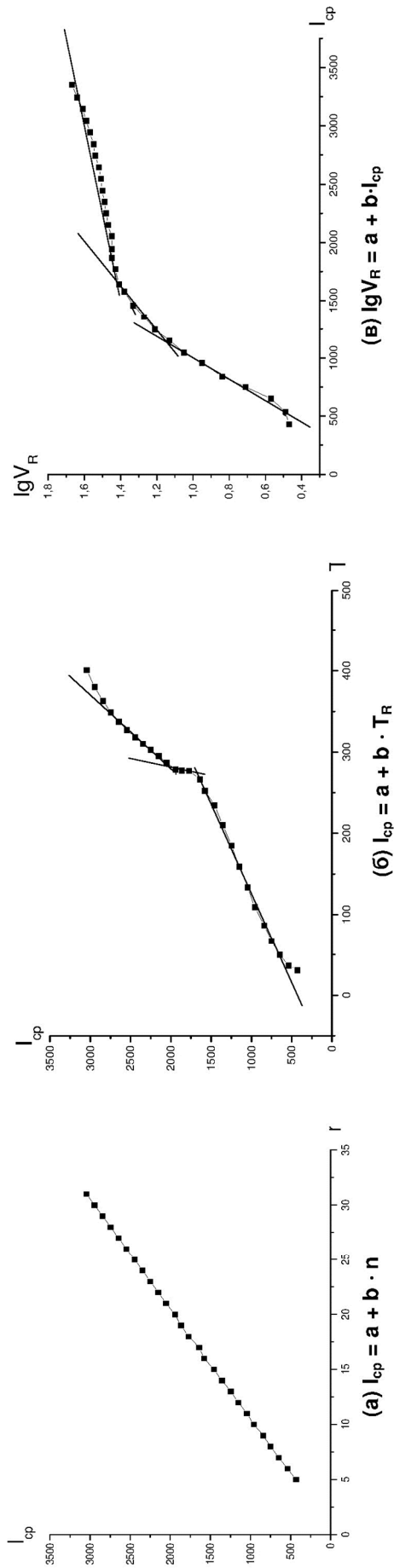


Рисунок 4 а-в – Корреляционные зависимости для средне-дистилляционной фракции нефти «Русский хутор» (НЖФ 100 полидиметилсилоксан)

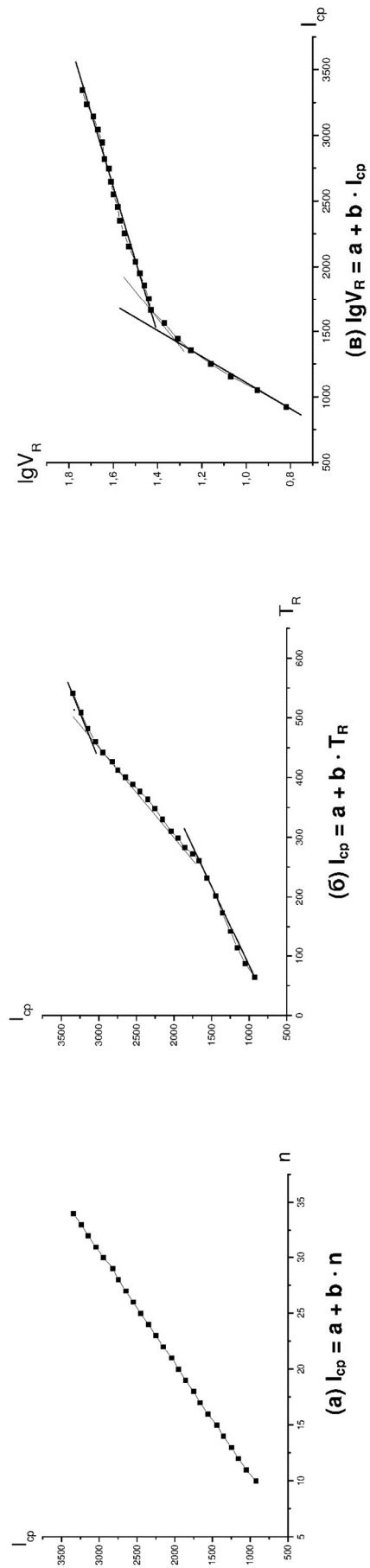


Рисунок 5 а-в – Корреляционные зависимости для средне-дистилляционной фракции нефти «Русский хутор» (НЖФ 5 фенил – 95 % полиметилсилоксан)



Литература:

1. Гринберг А.А. Количественное определение группового состава ароматических углеводородов дизельных топлив методом жидкостной хроматографии / А.А. Гринберг [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39. – № 1. – С. 83–166.
2. Гречко Н.И. Сравнительное исследование товарных марок бензинов методом газо-жидкостной хроматографии / Сб.: Материалы научного симпозиума по химико-биологическим методам исследования вещественных доказательств. – Ташкент, 1970.
3. Чудинов А.Н., Кайгородцев Г.В. Применение методов газовой хроматографии для определения фракционного состава образцов сырой нефти // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. – 2016. – № 4. – С. 105–113.
4. Плотникова И.Н. Фракционный состав нефти и методы его изучения : учебно-метод. комиссия института геологии и нефтегазовых технологий. – Казань : Казанский университет, 2012. – 30 с.
5. Бурькин М.Б., Рохина, Е.Ф. Исследование углеводородного состава нефти Верхнечонского месторождения хроматографическими методами // Вестник ИргТУ Иркутск. – 2013. – № 11 (82). – С. 244–249.
6. Кузнецов О.Ю. [и др.]. Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 8. – С. 264–269.
7. Инструкция по идентификации источника загрязнения водного объекта нефтью / Утверждена Приказом Министерства охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ от 2 августа 1994 г. № 241.
8. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Супиева В.Н. Изучение физико-химических характеристик дизельного топлива методом газожидкостной хроматографии // Материалы IV Межд. конф.: Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов. – Астрахань, 2010. – С. 184–186.
9. Бабаева Л.Г. [и др.]. Использование корреляционного анализа для изучения углеводородного состава и свойств нефти методом газожидкостной хроматографии // Материалы международной конференции: Инноватка – 2011. – Изд. Ульяновского государственного университета, 2011. – С. 162–164.
10. Бабаева Л.Г. [и др.]. Изучение углеводородного состава некоторых нефтяных фракций методом газожидкостной хроматографии // Материалы Всеросс. конф. «Электрохимия и экология». – Изд. ИПЦ ДГУ, Махачкала, 2011. – С. 61.
11. Бабаева Л.Г. [и др.]. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава от физико-химических характеристик дизельного топлива // Вестник ДГУ – Ест. науки; ИПЦ ДГУ. – Махачкала, 2013. – Вып. 1. – С. 205–211.
12. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова М.Р. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико-химических характеристик остаточной фракции нефти // Сборник научных статей междунар. научно-практ. конф.: Актуальные вопросы современных математических и естественных наук. – Екатеринбург, 2015. – С. 37–42.
13. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С. Влияние температурного режима хроматографирования различных нефтяных фракций на коэффициент корреляции // Материалы Росс. научно-практ. конф.: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования. – Махачкала, 2016. – С. 67–70.
14. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова П.Ш. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико-химических характеристик керосиновой фракции // Материалы регион. научно-практ. конф.: Актуальные проблемы химической науки и образования. – Махачкала, 2016. – С. 90–92.

References:

1. Greenberg A.A. Quantitative determination of the aromatic hydrocarbons of the diesel fuels by the liquid chromatography method // Journal of analytical chemistry. – 1984. – Т. 39. – № 1. – P. 83–166.
2. Grechko N.I. Comparative research of gasoline brands by gas-liquid chromatography / Collection: Proceedings of the scientific symposium on chemical-biological methods of investigation of physical evidence. – Tashkent, 1970.
3. Chudinov A.N., Kaigorodtsev G.V. Application of the gas chromatography methods for determination of the fractional composition of the crude oil samples // Vestnik PNIPIU. Chemical technology and biotechnology. – 2016. – № 4. – P. 105–113.
4. Plotnikova I.N. Fractional composition of oil and methods of its study : teaching and methodical commission of the Institute of Geology and Oil and Gas Technologies. - Kazan : Kazan University, 2012. – 30 p.
5. Burykin M.B., Rohina E.F. Investigation of the hydrocarbon composition of the Verkhnechonskoye oilfield by the chromatographic methods // Vestnik ISTU Irkutsk. – 2013. – № 11 (82). – P. 244–249.
6. Kuznetsov O.Yu. [et al.]. Gas chromatography application for hydrocarbon composition research and oil products identification // Fundamental research. – 2017. – № 8. – P. 264–269.
7. Instruction on identification of the source of pollution of water body with oil / Approved by Order of the Minister of Environment Protection and Natural Resources of the Russian Federation dated August 2, 1994 № 241.
8. Babaeva L.G., Khibiev Kh.S., Supieva V.N. Study of the physicochemical characteristics of the diesel top-layer by the method of gas-liquid chromatography // Proc. of IV Intern. conf.: Fundamental and applied problems of obtaining new materials. – Astrakhan, 2010. – P. 184–186.
9. Babaeva L.G. [et al.]. The use of correlation analysis for the study of hydrocarbon composition and properties of oil by gas-liquid chromatography // Proceedings of the international conference: Innovatka – 2011. – Izd. Ulyanovsk State University, 2011. – P. 162–164.
10. Babaeva L.G. [et al.]. Study of hydrocarbon composition of some oil fractions by the method of gas-liquid chromatography // Proceedings of All-Russian conf. «Electrochemistry and ecology». – Izd. CPI DSU, Makhachkala, 2011. – P. 61.



11. Babaeva L.G. [et al.]. Investigation of the correlation dependence of the hydrocarbon composition on the physicochemical characteristics of the diesel fuel (in Russian) // Vestnik DGU-Est. nauki; IRC DGU. – Makhachkala, 2013. – Issue. 1. – P. 205–211.

12. Babayeva L.G., Khibiev H.S., Magomedova M.R. Investigation of the correlation dependence of hydrocarbon composition of a number of alkanes on the physical and chemical characteristics of the residual oil fraction // Collection of scientific articles of international scientific-practical conf. : Topical issues of modern mathematical and natural sciences. – Ekaterinburg, 2015. – P. 37–42.

13. Babaeva L.G., Khibiev H.S. Influence of the temperature regime of the chromatography of the various oil fractions on the correlation coefficient // Proc. of the Russian scientific-practical conf.: Fundamental problems and applied aspects of chemical science and education. – Makhachkala, 2016. – P. 67–70.

14. Babaeva L.G., Khibiev H.S., Magomedova P.Sh. Investigation of the correlation dependence of the hydrocarbon composition of a number of alkanes on the physicochemical characteristics of the kerosene fraction. – Makhachkala, 2016. – P. 90–92.