

DOI: <https://doi.org/10.32353/khrife.2.2020.29>

УДК 343.98:543.544

В. А. Руднєв,

кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник лабораторії криміналістичних досліджень Національного наукового центру «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2550-3515>,

e-mail: vasiliy.rudniev@gmail.com

А. Ф. Клімчук,

старший науковий співробітник лабораторії криміналістичних досліджень

Національного наукового центру «Інститут судових експертиз

ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3472-953X>,

e-mail: klimchuk.alla1965@gmail.com

О. Д. Буй,

кандидат хімічних наук, провідний науковий співробітник лабораторії криміналістичних досліджень Національного наукового центру «Інститут судових експертиз ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2053-3122>,

e-mail: b.olga.d.75@gmail.com

Л. В. Нардід,

старший науковий співробітник лабораторії криміналістичних досліджень

Національного наукового центру «Інститут судових експертиз

ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса», м. Харків, Україна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9789-8165>, e-mail: nardidlily@gmail.com

В. В. Коваль,

провідний інженер Державного підприємства «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)», м. Харків, Україна,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3771-3293>,

e-mail: kovalen79@gmail.com

ВИЗНАЧЕННЯ КІЛЬКІСНОГО ВМІСТУ ВИХІДНИХ НАФТОПРОДУКТІВ У БІНАРНІЙ СУМІШІ БЕНЗИНУ Й ДИЗЕЛЬНОГО ПАЛИВА

Викладено підхід до кількісної оцінки складу суміші бензину й дизельного палива із застосуванням методу газорідинної хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектуванням. Основою підходу є виокремлення на хроматограмі суміші діапазонів часу утримання компонентів, що більшою мірою характерно окремо для бензинів і дизельного палива, визначення їх сумарних кількісних хроматографічних характеристик та обчислення коефіцієнта, який характеризує співвідношення вмісту бензину й дизельного палива. Визначено нелінійну залежність такого коефіцієнта від вмісту

вихідних нафтопродуктів. Отримане значення правильності визначення за запропонованим підходом склало 6,5 % щодо заданого вмісту дизельного палива у суміші з бензином. Як допоміжний метод під час якісного визначення бензину або дизельного палива використано метод фракційної перегонки (дистиляції) за атмосферного тиску.

Ключові слова: суміші нафтопродуктів, бензин, дизельне паливо, газорідинна хроматографія, судова експертиза нафтопродуктів.

Постановка наукової проблеми. Практика експертної роботи в дослідженні нафтопродуктів і пально-мастильних матеріалів демонструє зацікавленість замовників експертиз і експертних досліджень у розв'язанні завдань щодо кількісного визначення бензину й дизельного палива в їх бінарній суміші. Розв'язання такого завдання необхідне для подальшої грошової оцінки майна або збитків, завданих унаслідок недбальства, технічної несправності чи умисного псування нафтопродуктів.

Алгоритм вирішення подібних питань у чинних методиках із Реєстру методик проведення судових експертиз ¹, як і вичерпна інформація у літературних джерелах, відсутні. Це зумовлює актуальність досліджень із розроблення підходу до кількісного визначення вмісту вихідних складників у сумішах бензину й дизельного палива.

Аналіз основних досліджень і публікацій. Основні якісні й експлуатаційні характеристики автомобільного палива регламентовано переважно державними стандартами й Технічним регламентом ². Використовуючи лише технічні вимоги до нафтопродуктів, визначити кількісний вміст домішок неможливо. Основними фізико-хімічними показниками, що обмежують взаємний вміст бензинів і дизельного палива одне в одному, є температура кінця кипіння (для бензинів) та температура спалаху в закритому тиглі (для дизельного палива) ³.

Успішну спробу кількісного визначення вмісту дизельного палива у бензинах у діапазоні від 5 до 50 % за об'ємом здійснили дослідники з використанням методу газової хроматографії ⁴. Суть запропонованого підходу

¹ Реєстр методик проведення судових експертиз/Міністерство юстиції України. URL: <https://rmpse.minjust.gov.ua> (дата звернення: 23.05.2020).

² ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні ЄВРО. Технічні умови. Чинний від 01.01.2016 р. Вид. офіц. Київ, 2015. 19 с.; ДСТУ 7688:2015. Паливо дизельне ЄВРО. Технічні умови. Чинний від 01.01.2016 р. Вид. офіц. Київ, 2015. 16 с.; Про затвердження Технічного регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив: Постанова КМУ від 01.08.2013 р. № 927 (зі змін. та допов.). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/927-2013-п> (дата звернення: 23.05.2020).

³ Алиев Р. А., Белоусов В. Д., Немудров А. Г. Трубопроводный транспорт нефти и газа. 2-е изд., перераб. и доп. Москва, 1988. 368 с.

⁴ Авакян А. В. Методика газохроматографического исследования бензинов в целях установления марки и факта смещения с другими топливами//*Экспертная практика и новые методы исследования: Экспресс-информация*. 1987. Вып. 5. С. 16—23.

полягала у визначенні відношення суми площин хроматографічних піків висококиплячих *n*-алканів від C_{12} (за кількістю вуглецевих атомів) до C_{22} до суми площин піків толуолу, ксилолів та 1,2,4-триметилбензола.

Незважаючи на подібну до лінійної залежність отриманого відношення від вмісту дизельного палива як компонента суміші, саме цей підхід в сучасних умовах для широкого асортименту палива непридатний. Цьому сприяє значне варіювання вмісту ароматичних вуглеводнів, які містяться у складі бензинів. Зазначений метод може бути рекомендований винятково за наявності окремих вихідних нафтопродуктів для побудови градувальної залежності, що неприпустимо для експертної мети під час дослідження сумішей із наперед невідомими вихідними компонентами.

Аналіз закордонних публікацій свідчить про інтерес до цієї проблеми переважно у межах питання виявлення нерегламентованих домішок до палив: наприклад, у роботі *Catching Gasoline and Diesel Adulteration*¹ за уважено про визначення наявності таких домішок у складі бензинів і дизельного палива з використанням методу газової хроматографії (за умови досвідченого персоналу й наявності бази хроматографічних профілів нафтопродуктів). Крім цього, наголошено на важливості застосування методу фракційної перегонки для виявлення домішок. За умови виявлення сторонніх домішок у складі нафтопродуктів також можуть застосовуватися показники в'язкості².

Метод газової хроматографії з полум'яно-іонізаційним детектуванням є одним з найбільш поширених та універсальних під час аналізу нафтопродуктів, його доцільно використовувати для дослідження складу сумішей вуглеводнів з різними фракційними характеристиками³. Цей метод придатний для виявлення домішок у складі деяких нафтопродуктів, зокрема бензинів⁴. Застосування двовимірної газової хроматографії є логічним розвитком методу, а також прийнятне для виявлення домішок в автомобільному паливі⁵.

¹ Tharby R., Akbar S., Kojima M. *Catching Gasoline and Diesel Adulteration*//*South Asia Urban Air Quality Management Briefing Note*. No. 7. Washington DC, 2002. P. 1—4.

² More B. P., Malve M. K., Toche R. B., Shinde D. B. Analysis of adulterant kerosene in diesel by kinematic viscosity measurement//*International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. 2012. No. 2. Is. 4. P. 256—261.

³ Rudnev V. A., Boichenko A. P., Karnozhytskiy P. V. Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools//*Talanta*. 2011. Vol. 84. Is. 3. P. 963—970.

⁴ Balakrishnan J., Balasubramanian V. Analytical technique for detection of motor gasoline adulteration using gas chromatography-detailed hydrocarbon analysis (DHA)//*Journal of Applied Chemical Research*. 2011. Vol. 19. Is. 4. P. 40—48.

⁵ Pedroso M. P., de Godoy L. A. F., Ferreira E. C., Poppi R. J., Augusto F. Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing//*Journal of Chromatography A*. 2008. Vol. 1201. Is. 2. P. 176—182.

Під час визначення нерегламентованих домішок виявилось ефективним комбінування інструментальних методів, зокрема ІЧ-спектроскопії, з хемометричними підходами до обробки даних ¹. Значення фізико-хімічних показників, отримані за умови комбінування методів ІЧ- та Раманівської спектроскопії з хемометрикою ², можуть стати у пригоді під час якісного аналізу нерегламентованих домішок у паливі.

Мета статті: розроблення підходу до оцінки якісного та кількісного вмісту бензину й дизельного палива у їх бінарній суміші на основі методів газової хроматографії та фракційного складу.

Завдання дослідження — визначити:

- взаємозв'язок складу бінарних сумішей бензину й дизельного палива з фракційним складом;
- оптимальну межу диференціювання компонентів бензину від компонентів дизельного палива на газовій хроматограмі їх суміші;
- взаємозв'язок між відношенням сумарного вмісту компонентів на хроматограмі та вмістом вихідних нафтопродуктів.

Викладення основного матеріалу дослідження. *Приготування модельних сумішей.* Під час дослідження використано модельні суміші, які готували з бензину й дизельного палива.

Для приготування модельних сумішей нафтопродуктів використовували такі компоненти та їх пропорції (співвідношення, вміст): бензин і дизельне паливо. Усього досліджували чотири зразки бензину марок А-95-Євро5 (1 зразок), А-92-Євро5 (2 зразки), стабільний прямогонний газоконденсатний бензин (1 зразок) та чотири зразки дизельного палива марки ДП-Л-Євро5.

Дослідженню підлягали чотири суміші бензину з дизельним паливом, що містили від 5 до 90 % (об.) дизельного палива, а також вихідні компоненти окремо. Суміші позначили так: *вар. 1, вар. 2, вар. 3, вар. 4*. Суміш *вар. 4* готували з використанням прямогонного газоконденсатного бензину. Зразки бензину й дизельного палива для приготування різних серій сумішей не повторювали.

¹ Al-Ghouti M. A., Al-Degs Y. S., Amer M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration//*Talanta*. 2008. Vol. 76. Is. 5. P. 1105—1112 ; Khanmohammadi M., Garmarudi A. B., de la Guardia M. Characterization of petroleum based products by infrared spectroscopy and chemometrics//*Trends in Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 35. P. 135—149 ; De Souza L. M., Mitsutake H., Gontijo L. C., Neto W. B. Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS//*Fuel*. 2014. Vol. 130. P. 257—262.

² Marinović S., Krištović M., Špehara B., Rukavina V., Jukić A. Prediction of diesel fuel properties by vibrational spectroscopy using multivariate analysis//*Journal of Analytical Chemistry*. 2012. Vol. 67. P. 939—949.

Фракційна перегонка. Дослідження сумішей бензину й дизельного палива методом фракційної перегонки проводили за атмосферного тиску з використанням приладу для фракційної перегонки нафтопродуктів АРН-ЛАБ-1 з реєструванням температур википання кожні 10 % за об'ємом.

Газова хроматографія. Дослідження методом газової хроматографії проводили з використанням газового хроматографа «Кристалл-2000М» із застосуванням програми «Хроматэк-Аналитик 2.5» для розрахунку хроматографічних характеристик за таких технічних умов:

- тип детектору — полум'яно-іонізаційний;
- колонка — *Restek*, 50 м × 0,25 мм;
- нерухома фаза — полідиметилсилоксан;
- температура детектора — 240 °С;
- температура випарника — 230 °С;
- витрати газу-носія — 20 мл/хв.

Програмування температури:

- початкова температура колонки — 50 °С;
- швидкість нагрівання I — 4 °С/хв;
- швидкість нагрівання II — 8 °С/хв;
- тривалість ізотермічної частини — 20 хв;
- швидкість нагрівання III — 5 °С/хв;
- максимальна температура колонки — 290 °С;
- тривалість аналізу — 120 хв.

Зазначені умови хроматографування забезпечують аналіз бензинів, дизельного палива, газових конденсатів, широких дистильатних фракцій нафти.

Практичний досвід роботи підтверджує можливість аналізувати за наведеного температурного режиму випарника й детектора нафтопродукти від бензинів до дизельного палива, газових конденсатів і широких дистильатних фракцій нафти, реєструючи піки н-алканів до C_{33} (за кількістю вуглецевих атомів)

При цьому слід очікувати подовження строку роботи вузлів газового хроматографа порівняно з більш високими температурними режимами.

Здобуті результати. Показники фракційного складу наведено на Рис. 1—3 (див. с. 363—364).

Дані за сумішами серії вар. 3 не наведено через брак зразків для фракційної перегонки.

Аналіз здобутих результатів дає змогу констатувати таке:

- додавання до бензину дизельного палива призводить до стрибкоподібного збільшення температури кінця кипіння. Зростання температури початку кипіння є повільним;
- додавання до дизельного палива бензину призводить до стрибкоподібного падіння температури початку кипіння. Зменшення температури кінця кипіння — повільне.

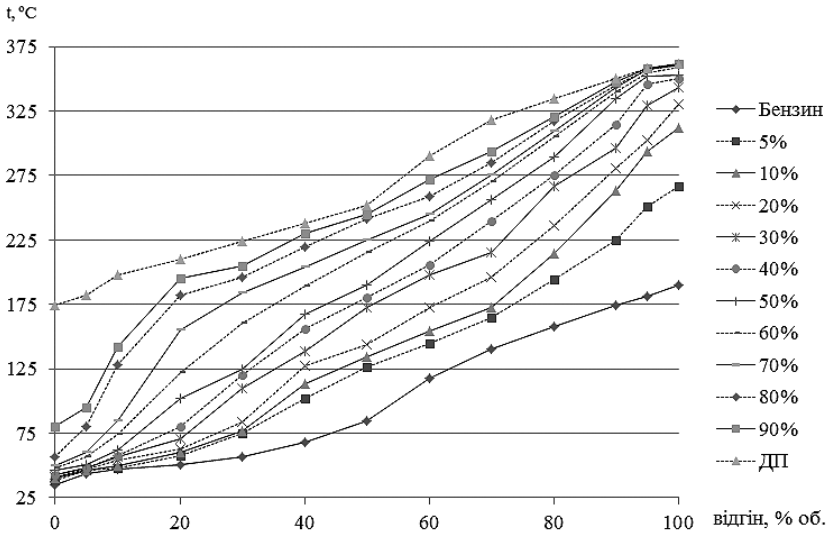


Рис. 1. Криві фракційної перегонки бінарних сумішей бензину й дизельного палива (вар. 1)

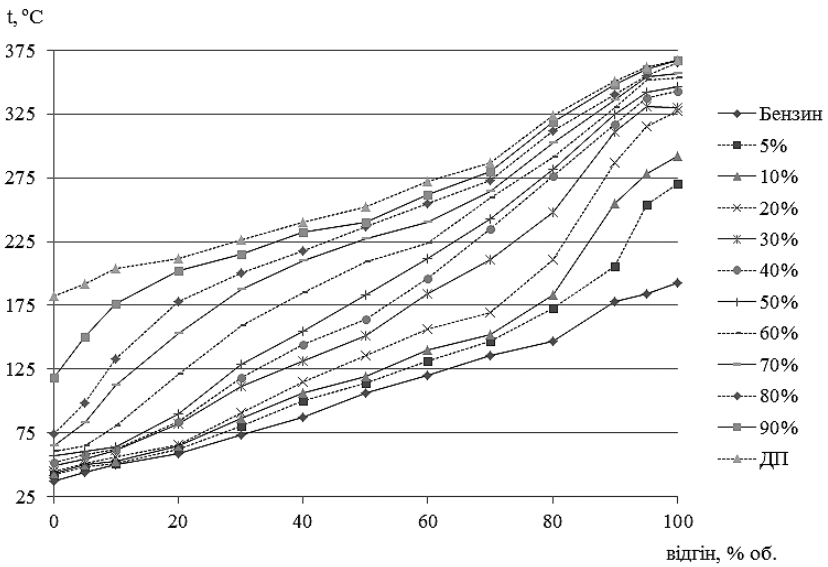


Рис. 2. Криві фракційної перегонки бінарних сумішей бензину й дизельного палива (вар. 2)

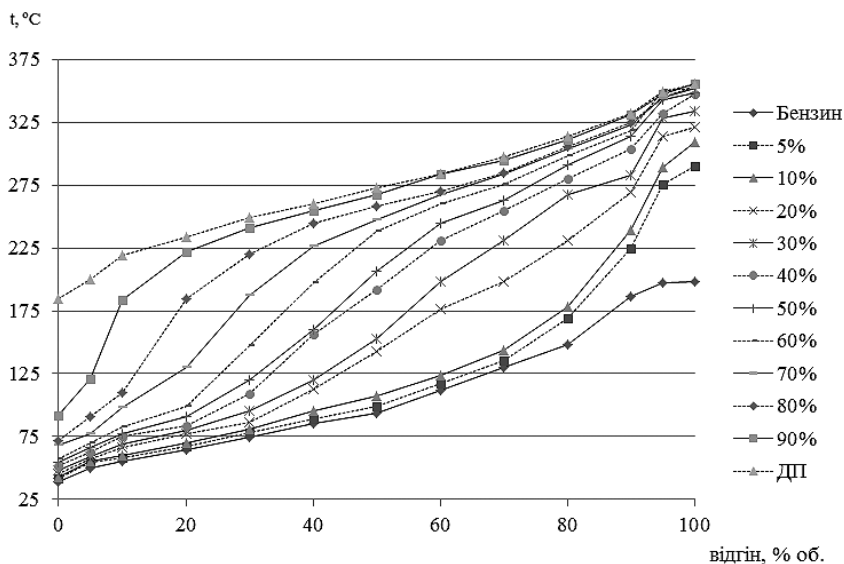


Рис. 3. Криві фракційної перегонки бінарних сумішей бензину й дизельного палива (вар. 4)

Використовуючи криві фракційного розподілу, можна надавати попередню класифікаційну оцінку досліджуваного зразка щодо його належності до суміші на основі бензину й дизельного палива.

Візуалізацію хроматографічного складу вихідних зразків бензину й дизельного палива за ідентифікованими компонентами наведено на Рис. 4—7. Зазначений діапазон кількісного вмісту сумішей від C_7 до C_{15} ілюструє перерозподіл компонентного складу, який відбувається у межах вузької низки компонентів (менше загального діапазону складників бензинів та дизельного палива).

Позначки на Рис. 4—7 (див. с. 365—366):

- 0...100 % — вміст дизельного палива; 0 % відповідає вихідному бензину;
- вміст компонентів, наведений у відсотках площини піків;
- цілі значення на осі абсцис відповідають кількості вуглецевих атомів у складі n-алканів;
- проміжні значення відповідають компонентам, що елюються між відповідними n-алканами.

Вміст компонента,
% площини піка

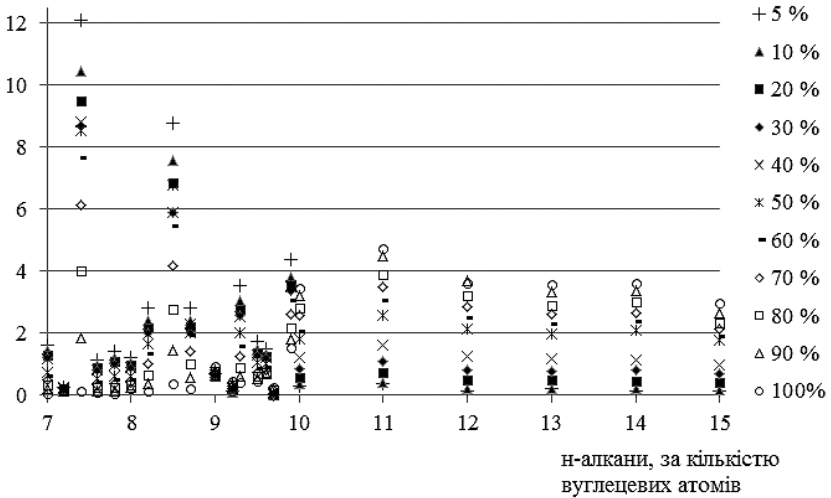


Рис. 4. Візуалізація перерозподілу компонентного складу під час переходу від бензину до дизельного палива у їх сумішах (вар. 1)

Вміст компонента,
% площини піка

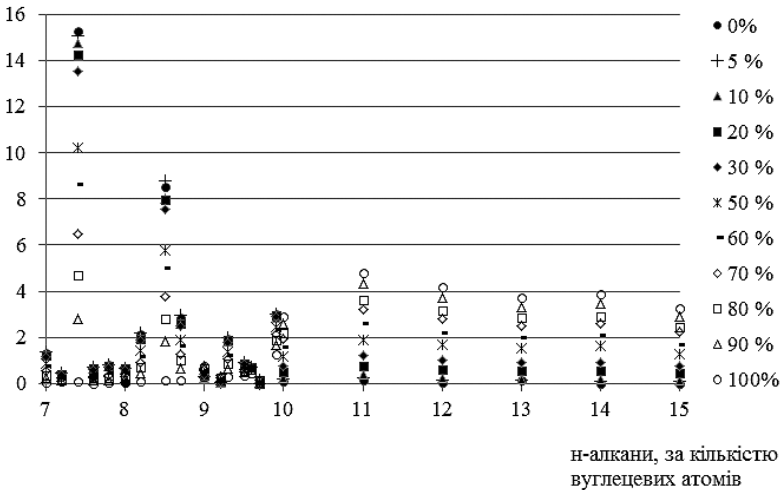


Рис. 5. Візуалізація перерозподілу компонентного складу під час переходу від бензину до дизельного палива у їх сумішах (вар. 2)

Вміст компонента,
% площини піка

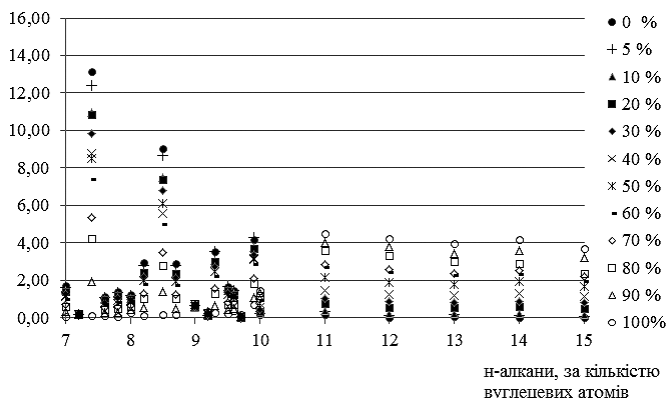


Рис. 6. Візуалізація перерозподілу компонентного складу під час переходу від бензину до дизельного палива у їх сумішах (вар. 3)

Вміст компонента,
% площини піка

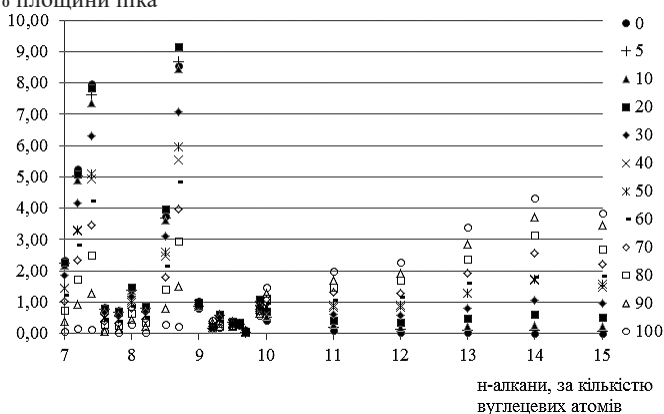


Рис. 7. Візуалізація перерозподілу компонентного складу під час переходу від бензину до дизельного палива у їх сумішах (вар. 4)

Аналіз Рис. 4—7 дає змогу зазначити, що вміст деяких компонентів бензинового складу, що превалюють, переважає над вмістом аналогічних компонентів до $n-C_9$ — $n-C_{10}$. Починаючи з названих n -алканів (після $n-C_{10}$), спостерігається перевага компонентів дизельного палива. Отже, зазначений діапазон можна вважати уявною межею між бензином і дизельним паливом на хроматограмі: бензини містять важчі компоненти, а дизельні палива — легші.

Досліджуючи принцип відомого підходу з визначення складу сумішей бензину й дизельного палива ¹, за аналогією визначили коефіцієнт, який

¹ Авакян А. В. Указ. соч.

ураховували співвідношення компонентів до зазначеної межі та після неї. Водночас враховували піки всіх компонентів на хроматограмі — ідентифіковані й неідентифіковані. Запропонований коефіцієнт (k) розраховували так:

$$k = \frac{\sum w_i}{\sum w_j} \tag{1}$$

де:

w_i — кількісний вміст компонентів до $n-C_{10}$ (крім $n-C_9$);

w_j — кількісний вміст компонентів від $n-C_{10}$ включно й вище (включно також з $n-C_9$). Кількісний вміст розраховували методом нормалізації за площиною без поправкових коефіцієнтів.

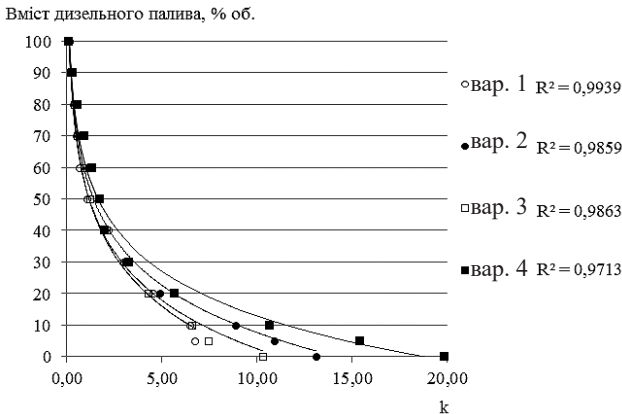


Рис. 8. Залежність вмісту дизельного палива від показника k

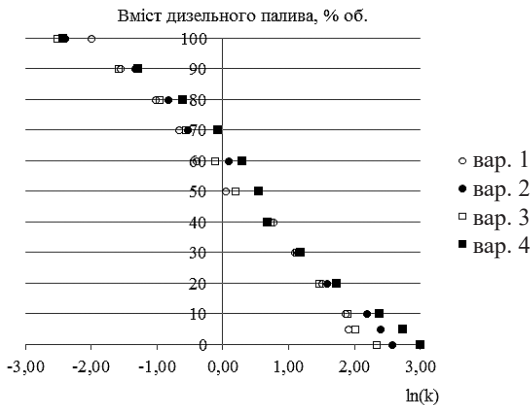


Рис. 9. Залежність вмісту дизельного палива від значень лінійного логарифма показника k

Під час застосування згаданого підходу було отримано розподіл значення k для різних рівнів вмісту дизельного палива (Рис. 8). Залежність вмісту дизельного палива від показника k , вочевидь, нелінійна. Значення

достовірності апроксимації логарифмічною функцією (*Microsoft Excel*) наведено на Рис. 8. Із метою наближення розподілу до лінійної форми було побудовано залежність вмісту дизельного палива від значень лінійного логарифма k (Рис. 9; див. с. 367). Значення коефіцієнта кореляції для всіх серій сумішей склали відповідно $-0,997$; $-0,993$; $-0,992$; $-0,982$, що свідчить про сильну від’ємну кореляцію.

Враховуючи подібність отриманих залежностей для сумішей з різних зразків бензину й дизельного палива, їх можна використовувати для попередньої оцінки під час визначення складу сумішей (бензин і дизельне паливо) за умови вибору концентраційних меж для градування. Загалом для побудови градувальної залежності вмісту дизельного палива у суміші з бензином (або навпаки) від значень логарифма коефіцієнта k доцільно використовувати вузькі концентраційні діапазони (у межах 20—40 % за об’ємом). Метрологічні характеристики слід розраховувати згідно з вимогами замовника досліджень.

На Рис. 10 наведено приклад визначення вмісту дизельного палива у суміші з бензином. Модельна суміш (імітація невідомого зразку) містила 35 % дизельного палива. Попередньо було побудовано калібрувальні залежності вмісту дизельного палива від $\ln(k)$, визначено рівняння залежності та розрахований вміст дизельного палива у модельній пробі за результатами дослідження методом газорідинної хроматографії. У рівнянні з Рис. 10: $x = \ln(k)$, y — вміст дизельного палива, % об.

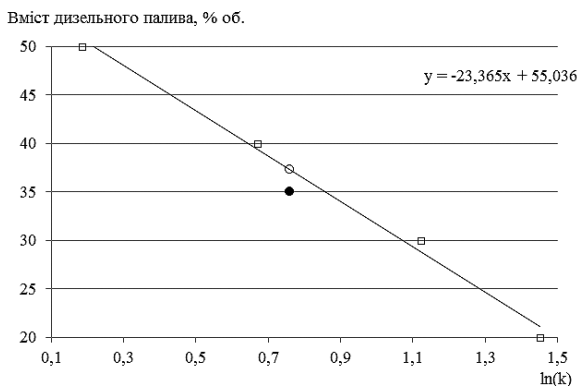


Рис. 10. Визначення вмісту дизельного палива у модельній суміші

Розрахований вміст дизельного палива склав 37,3 %. Правильність визначення як міру відхилення отриманого значення від дійсного (заданого) розраховано за формулою 2, вона становила 6,5 % (відносних).

$$A = \frac{|w_x - w_1|}{w_1} \cdot 100\% \quad (2),$$

де:

A — правильність;

w_x — розраховане значення вмісту дизельного палива;

w_1 — дійсний (заданий) вміст дизельного палива.

Слід зазначити, що (залежно від особливостей складу бензинів та дизельного палива) дослідник може застосувати інший діапазон компонентів для отримання коефіцієнта k під час побудови градувальної залежності, аніж рекомендований (інша уявна межа бензину й дизельного палива).

Висновки. Проведені дослідження довели, що комбінування методів фракційної перегонки за атмосферного тиску та газової хроматографії є ефективним під час аналізу бінарних сумішей (бензин і дизельне паливо). Зокрема, визначено таке:

- якісні ознаки суміші бензину й дизельного палива можна виявляти з використанням методу фракційної перегонки за атмосферного тиску. Під час додавання дизельного палива до бензину спостерігається суттєве збільшення температури кінця кипіння, а під час додаванні бензину до дизельного палива — зменшення температури початку кипіння;
- основою для кількісної оцінки вмісту бензину й дизельного палива є метод газової хроматографії. За кількісного визначення вихідних нафтопродуктів рекомендовано застосовувати відносний коефіцієнт, який враховує вміст компонентів, характерних переважно для дизельного палива й бензину. З метою побудови градувальної залежності доцільно застосовувати логарифмічні показники зазначеного коефіцієнта. Залежність рекомендується будувати в діапазоні концентрацій, обмеженому 20—40 % (об.) цільового компонента.

Наведені у цій статті результати використовували під час розроблення методики з криміналістичного дослідження бінарних і складних сумішей нафтопродуктів (держреєстрація НДР № 0117U004745), яка доповнює чинну найбільш поширену методику дослідження нафтопродуктів і пально-мастильних матеріалів ¹.

References

- Al-Ghouti, M. A., Al-Degs, Y. S., Amer, M. (2008). Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Talanta*. Vol. 76. Is. 5.
- Aliev, R. A., Belousov, V. D., Nemudrov, A. G. (1988). *Truboprovodnyi transport nefi i gaza*. 2-e izd., pererab. i dop. Moscow [in Russian].
- Avakian, A. V. (1987). Metodika gazokhromatograficheskogo issledovaniia benzinov v tseliakh ustanovleniia marki i fakta smeshcheniia s drugimi toplivami. *Ekspertnaia praktika i novye metody issledovaniia: Ekspres-informatciia*. Vyp. 5 [in Russian].

¹ Золотаревская И. А., Шевырева Е. В., Карабач М. Л. и др. Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов: метод. пособ. для экспертов, следоват. и судей. Москва, 1987. Вып. 1, 2. 197 с.

- Balakrishnan, J., Balasubramanian, V. (2011). Analytical technique for detection of motor gasoline adulteration using gas chromatography-detailed hydrocarbon analysis (DHA). *Journal of Applied Chemical Research*. Vol. 19. Is. 4.
- De Souza, L. M., Mitsutake, H., Gontijo, L.C., Neto, W. B. (2014). Quantification of residual automotive lubricant oil as an adulterant in Brazilian S-10 diesel using MIR spectroscopy and PLS. *Fuel*. Vol. 130.
- DSTU 7687:2015. *Бензини автомобільні YeVPO. Tekhnichni umovy*. (2015). Chynnyi vid 01.01.2016 r. Vyd. ofits. Kyiv [in Ukrainian].
- DSTU 7688:2015. *Паливо дизельне YeVPO. Tekhnichni umovy*. (2015). Chynnyi vid 01.01.2016 r. Vyd. ofits. Kyiv [in Ukrainian].
- Khanmohammadi, M., Garmarudi, A. B., de la Guardia, M. (2012). Characterization of petroleum based products by infrared spectroscopy and chemometrics. *Trends in Analytical Chemistry*. Vol. 35.
- Marinović, S., Krištović, M., Špehara, B., Rukavina, V., Jukić, A. (2012). Prediction of diesel fuel properties by vibrational spectroscopy using multivariate analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. Vol. 67.
- More, B. P., Malve, M. K., Toche, R. B., Shinde, D. B. (2012). Analysis of adulterant kerosene in diesel by kinematic viscosity measurement. *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*. No. 2. Is. 4.
- Pedroso, M. P., de Godoy, L. A. F., Ferreira, E. C., Poppi, R. J., Augusto, F. (2008). Identification of gasoline adulteration using comprehensive two-dimensional gas chromatography combined to multivariate data processing. *Journal of Chromatography A*. Vol. 1201, Is. 2.
- Pro zatverdzhennia Tekhnichnogo rehlamentu shchodo vymoh do avtomobilnykh benzyniv, dyzelnoho, sudnovykh ta kotelnykh palyv*: Postanova KMU vid 01.08.2013 r. № 927 (zi zmin. ta dopov.). URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/927-2013-p> (data zvernennia: 23.05.2020) [in Ukrainian].
- Reiestr metodyk provedennia sudovykh ekspertyz*. Ofitsiinyi sait Ministerstva yustytisii Ukrainy. URL: <https://rmpse.minjust.gov.ua> (data zvernennia: 23.05.2020) [in Ukrainian].
- Rudnev, V. A., Boichenko, A. P., Karnozhytskiy, P. V. (2011). Classification of gasoline by octane number and light gas condensate fractions by origin with using dielectric or gas-chromatographic data and chemometrics tools. *Talanta*. Vol. 84. Is. 3.
- Tharby, R., Akbar, S., Kojima, M. (2002). Catching Gasoline and Diesel Adulteration. *South Asia Urban Air Quality Management Briefing Note*. No. 7. Washington DC.
- Zolotarevskaya, I. A., Shevyreva, E. V., Karabach, M. L. i dr. (1987). *Kriminalisticheskoe issledovanie nefteproduktov i goriuche-smazochnykh materialov*: metod. posob. dlia ekspertov, sledovat. i sudei. Moscow. Vyp. 1, 2 [in Russian].

В. А. Руднев, А. Ф. Климчук, О. Д. Буй, Л. В. Нардид, В. В. Коваль
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОДЕРЖАНИЯ
ИСХОДНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ В БИНАРНОЙ СМЕСИ
БЕНЗИНА И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Изложен подход к установлению количественных показателей состава смесей бензина и дизельного топлива с определением содержания первичных нефтепродуктов. Показатель правильности метода, как мера отклонения от истинного значения, при исследовании модельного образца

составил 6,5 % по объёму. В качестве вспомогательного метода при качественном установлении бензина или дизельного топлива использован метод фракционной перегонки (дистилляции) при атмосферном давлении.

Фракционный состав смесей определяли при обычных условиях для исходных нефтепродуктов, а также их смесей с интервалом концентраций преимущественно 10 % по объёму. Исследования показали существенное увеличение температуры конца кипения при наличии даже небольшого количества дизельного топлива в бензине, а также уменьшение температуры начала кипения при добавлении бензина к дизельному топливу.

Исследование методом газожидкостной хроматографии позволило установить ориентировочную границу перераспределения компонентов смесей бензина и дизельного топлива при изменении их пропорций. Отмечено, что основное перераспределение компонентов происходит до и после *n*-нонана, содержание которого в бензинах и дизельных топливах относительно невелико. Использование отношения суммы площадей всех пиков, элюирующихся до *n*-декана (без *n*-нонана) и после *n*-декана (включая *n*-нонан), в том числе неидентифицированных, в качестве коэффициента распределения исходных компонентов *k* позволило устанавливать пропорции исходных компонентов.

Зависимость коэффициента *k* от содержания дизельного топлива — нелинейная. Переход к линейной зависимости в координатах линейного логарифма коэффициента *k* и содержания дизельного топлива показал наличие сильной отрицательной корреляции со значениями коэффициента достоверности аппроксимации от $-0,982$ до $-0,997$ для модельных смесей. Применение на практике коэффициента *k* для определения содержания бензина и дизельного топлива может быть рекомендовано при построении узких градуировочных зависимостей в диапазоне 20—40 % (об.) целевого компонента.

Ключевые слова: смеси нефтепродуктов, бензин, дизельное топливо, газожидкостная хроматография, судебная экспертиза нефтепродуктов.

V. Rudniev, A. Klimchuk, O. Bui, L. Nardid, V. Koval

DETERMINATION OF QUANTITATIVE CONTENT OF CHARGE STOCKS IN GASOLINE AND DIESEL FUEL BINARY MIXTURE

An approach to establishing quantitative indicators of the composition of gasoline and diesel fuel mixtures with determination of the content of charge stocks is presented. Correctness indicator of the method, as a measure of deviation from a true value, was 6.5% volume while studying the model sample. As an auxiliary method for qualitative determination of gasoline or diesel fuel, the method of fractional distillation (distillation) at atmospheric pressure was used.

Determination of the fractional composition of the mixtures was carried out under normal conditions for charge stocks as well as their mixtures with a concentration range of predominantly 10% volume. Research has shown

a significant increase in the final boiling point temperature with availability of even a small amount of diesel fuel in gasoline as well as decrease in the initial boiling point when adding gasoline to diesel fuel.

The study by gas-liquid chromatography method made it possible to establish an approximate boundary of gasoline components redistribution: diesel fuel mixtures when their proportions are changed. It was noted that the main redistribution of components occurs before and after adding n-Nonane which content in gasolines and diesel fuels is relatively small. Using the ratio of the sum of point areas eluting before n-Decane (without n-Nonane) and after n-Decane (including n-Nonane), considering unidentified ones, as the distribution coefficient of the source k components, it was possible to establish proportions of source components.

The k coefficient dependence on the content of diesel fuel is nonlinear. Transition to linear relationship in the coordinates of the linear logarithm of the k coefficient and the content of diesel fuel showed the presence of strong negative correlation with the values of the coefficient of reliability of approximation from -0.982 to -0.997 for model mixtures. The practical application of the k coefficient to determine the content of gasoline and diesel fuel can be recommended when constructing narrow calibration dependences in the range from 20 to 40% (vol.) of the target component.

Keywords: oil product mixtures, gasoline, diesel fuel, gas-liquid chromatography, forensic examination of oil products.

Надійшла до редколегії 28.05.2020

Руднев В. А., Клімчук А. Ф., Буй О. Д., Нардід Л. В., Коваль В. В. Визначення кількісного вмісту вихідних нафтопродуктів у бінарній суміші бензину й дизельного палива. *Теорія та практика судової експертизи і криміналістики* : зб. наук. пр. / редкол.: О. М. Ключев, В. Ю. Шепітько та ін. Харків : Право, 2020. Вип. 22. С. 358—372. DOI: <https://doi.org/10.32353/khrife.2.2020.29>.