

УДК 543.556+543.383.2

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИЭЛЕКТРОМЕТРИИ ПРИ ЭКСПЕРТНОМ ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2009 В. А. Руднев, П. В. Карножицкий

В статье исследована возможность применения метода диэлектрической проницаемости для решения задач идентификационного и классификационного характера при химическом криминалистическом исследовании нефтепродуктов. Обнаружена корреляция между показателем диэлектрической проницаемости легких фракций газовых конденсатов и товарных бензинов и массовыми долями суммы алканов и суммы аренов в их составе.

Ключевые слова: ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ, ЛЕГКАЯ ФРАКЦИЯ, БЕНЗИН, ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЯ, ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ, ГРУППОВАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ, РОДОВАЯ ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ.

Задачи экспертного исследования нефтепродуктов приобретают особую актуальность в условиях растущего рынка моторных топлив и горюче-смазочных материалов. Борьба с многочисленными злоупотреблениями в области сбыта и переработки, а также фальсификации, кражи сырья и товарных нефтепродуктов базируется на выводах судебной экспертизы, которые имеют идентификационный и классификационный характер. Задачи судебной экспертизы при идентификационном анализе состоят в определении родовой и групповой принадлежности объектов исследования, а также в установлении единого объема сравниваемых объектов.

Установление общей родовой принадлежности – отнесение сравниваемых объектов к какому-либо естественнонаучному классу (стандартизация по признакам природы исходного материала), при условии их одинакового состава на качественном уровне. Например, бензины, полученные прямой перегонкой нефти, и товарные высокооктановые бензины имеют разную родовую принадлежность (так как в товарных бензинах присутствуют компоненты, отсутствующие в прямогонных–МТБЭ, ферроцен и др.) Различные же высокооктановые бензины могут иметь общую родовую принадлежность, в случае их одинакового качественного состава, или различную – в случае различного качественного состава.

Установление групповой принадлежности – объединение объектов, свойства которых одинаковы и обусловлены особенностями происхождения объектов (условиями изготовления), фактическими обстоятельствами дела, а также отнесение сравниваемых объектов к множеству им подобных. Так, различные образцы высокооктановых бензинов могут быть отнесены к одной группе, если у них совпадает качественный и количественный состав, а также физико-химические свойства.

Данные о содержании случайных примесей могут использоваться для вывода о принадлежности сравниваемых объектов единой массе (единому объему) [1]. Принадлежность к единой массе (единому объему) в анализе нефтепродуктов – установление (помимо групповой принадлежности) факта нахождения сравниваемых объектов в единой емкости, таре (цистерне, баке автомобиля).

Решение поставленных задач зачастую оказывается весьма сложным, длительным и дорогостоящим, что связано с большим разнообразием нефтепродуктов и необходимостью применения дорогостоящего оборудования для анализа многокомпонентных объектов. В экспертном исследовании нефтепродуктов используются следующие методы:

- газовая хроматография – для обнаружения следов нефтепродуктов в объектах экспертизы, а также для определения компонентного и группового состава нефтепродукта. Может применяться как для изучения состава исходных нефтепродуктов и установления их родовой и групповой принадлежности [1], так и для нефтепродуктов, подвергшимся значительным изменениям в результате испарения (при разливах нефтепродуктов на почву, водные бассейны) [2]. Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием позволяет анализировать сложные многокомпонентные смеси, в которых идентификация и определение отдельных химических соединений другими методами затруднительна [3, 4]. К таким смесям относятся нефтепродукты с присадками (в основном, антидетонационными – для бензинов), а также нефтепродукты, подвергшиеся воздействию высоких температур (при пожарах);

- жидкостная хроматография – для определения компонентного и группового состава нефтепродуктов, определения содержания различных добавок в топливах [5], а также следов в сильно измененном состоянии, с возможностью установления типа нефтепродукта и его количественного содержания [2]. Определение количественных характеристик компонентного состава позволяет решать вопрос о групповой принадлежности исследуемых нефтепродуктов;

- тонкослойная хроматография – для обнаружения следов нефтепродукта, его типа, родовой принадлежности [1], а в случае равновесной проточной тонкослойной хроматографии – определения целевых компонентов нефтепродуктов [2];

- ИК-спектроскопия — для установления природы нефтепродуктов, в том числе в следовом количестве, их родовой принадлежности, структурно-группового состава и содержания гетероатомных соединений [6], а также определения количественного содержания нефтепродуктов [2]. Мерой содержания аренов при ИК-определении состава нефтепродуктов служит площадь полосы $\nu=1610\text{см}^{-1}$, а мерой содержания алканов — площадь полосы $\nu=725\text{см}^{-1}$ [4]. Исследование в ближней ИК-области позволяет оценивать содержание различных групп углеводов, а также предсказывать некоторые физические свойства нефтепродуктов [7]. Использование спектров Фурье-комбинационного рассеяния позволяет определять некоторые параметры товарных нефтепродуктов, таких как октановое число и давление насыщенных паров для автомобильных бензинов [8].

- УФ-спектроскопия – для обнаружения следов нефтепродуктов, их типа и родовой принадлежности [1]. На основе усредненных спектральных данных по ароматическим ядрам разного типа получены уравнения для расчета массового содержания бензольных, нафталиновых и фенантроновых углеводов [4].

- атомная спектроскопия – для исследования состава минеральной части нефтепродуктов, что позволяет решать вопрос о групповой принадлежности, а в некоторых случаях – едином объеме исследуемых объектов [1].

Исследование нефтепродуктов вызывает немалые трудности ввиду того, что сравниваемые объекты зачастую имеют сходный качественный состав. При количественном анализе наиболее часто применяется газохроматографический метод, как позволяющий детально охарактеризовать исследуемый нефтепродукт и решить поставленные вопросы, однако его применение связано со следующими трудностями:

- относительная длительность проведения анализа, позволяющего детально установить групповой и компонентный состав представленного нефтепродукта;

- проведение детального углеводородного анализа затрудняется при применении хроматографа для решения типовых задач, таких как определение содержания бензола и суммарного количества аренов на соответствие стандарту;

- при оценке результатов хроматографического исследования возникают затруднения, связанные с изменением состава нефтепродукта во времени из-за условий его хранения, добычи и транспортировки. Особенно существенны такие затруднения при сравнительном анализе.

Важным этапом криминалистического исследования является предварительный этап, который позволяет выбрать и определить последующее направление исследования и необходимую очередность методов исследования. На предварительном этапе экспертизы нефтепродуктов используется тонкослойная хроматография [1], однако существующие криминалистические методики предназначены лишь для исследования темных высоковязких нефтепродуктов либо светлых нефтепродуктов со значительно измененным компонентным составом.

Одним из методов, который применяется при контроле состава нефтепродуктов, является метод диэлектрметрии [9]. Измерения диэлектрической проницаемости используются для оценки октанового числа автомобильных бензинов при корректировке режима работы двигателя автомобиля [10], а также при предварительном анализе топлива [11]. В отечественной практике криминалистических исследований нефтепродуктов метод диэлектрметрии до сих пор не применялся. Экспрессность диэлектрметрических измерений и относительно дешевое оборудование (в сравнении с газохроматографическим) делают метод диэлектрметрии привлекательным для экспертного исследования нефтепродуктов, когда необходимо оперативно диагностировать объект, имея небольшие его количества.

Цель настоящей работы — установить возможности различения нефтепродуктов на основе измерения показателя их диэлектрической проницаемости. Для исследования выбраны продук-

ты переработки газовых конденсатов, которые добываются на территории Украины в больших масштабах — товарные бензины и легкие фракции газовых конденсатов.

Экспериментальная часть.

Для измерения показателя диэлектрической проницаемости использовали резонансный метод, суть которого заключается в измерении емкости измерительной ячейки с двумя электродами, между которыми находится испытуемая жидкость, и последующим расчетом диэлектрической проницаемости [9]. Измерения проводились на приборе измерения добротности типа Е4-4.

Расчет диэлектрической проницаемости проводился по формуле (1):

$$\varepsilon = \frac{C_1 - C_n}{C_0 - C_n} \quad (1)$$

где ε – показатель диэлектрической проницаемости;

C_0 – емкость (пФ) измерительной ячейки с воздухом;

C_1 – емкость измерительной ячейки, которая заполнена исследуемым веществом;

C_n – паразитная емкость ячейки [12].

Паразитная емкость рассчитывается по формуле (2):

$$C_n = \frac{C_0 \varepsilon_k - C_k}{\varepsilon_k - 1} \quad (2)$$

где C_0 – емкость (пФ) измерительной ячейки с воздухом;

C_k – емкость измерительной ячейки, которая заполнена калибровочной жидкостью;

ε_k – значение диэлектрической проницаемости калибровочной жидкости [12].

В качестве калибровочной жидкости использовался толуол. ε_k толуола составляет 2.379

[9]. При измеренном значении $C_0 = 32.8$ пФ значение C_n составило 15.89 пФ. Калибровку

ячейки по толуолу и измерение C_0 повторяли перед каждой серией измерений. Объем жидкой пробы, используемый для проведения одного измерения – 25 мл.

Компонентный и групповой состав исследуемых объектов определяли методом газовой хроматографии с использованием хроматографа «Кристалл-2000М» производства СКБ "Хроматэк", прошедшего госповерку. Условия хроматографирования:

- газ-носитель–азот;
- тип детектора–пламенно-ионизационный;
- колонка–Quadrex 007–1 50м*0,25мм;
- неподвижная фаза–диметилполисилоксан;
- температура детектора–210⁰С;
- температура испарителя–180⁰С;
- расход газа-носителя–20 мл/мин.

Программирование температуры:

- начальная температура колонки–35⁰С;
- длина изотермического участка 20 минут;
- скорость нагрева–2⁰С/мин;
- конечная температура колонки–200⁰С;
- длительность анализа – 110 мин.

Установление режимов хроматографирования, расчет площадей пиков и идентификацию пиков выполняли с помощью программы «Хроматэк-Аналитик 2.5», а расчет массовых долей компонентов нефтепродуктов—с помощью программы Gasoline, программное обеспечение предоставлено производителем хроматографа.

Исследуемые нефтепродукты: легкие фракции [13] различных скважин Шебелинского, Лычковского, Сахалинского, Оливинского, Михедьковско-Головшанского газоконденсатных месторождений [14], а также товарные бензины марок А-76, А-92, А-95, А-98 по ГОСТ [15].

Результаты исследования и обсуждение.

Диэлектрическая проницаемость смеси зависит от состава последней и диэлектрической проницаемости ее компонентов. Наименьшими значениями показателя диэлектрической проницаемости обладают алканы, наибольшей – арены [9].

На рисунках 1 и 2 представлены в общем виде зависимости диэлектрической проницаемости нефтепродуктов от суммарного содержания в их составе соответственно алкановых (n-алканов и изоалканов) и ареновых углеводородов. Приведены также уравнения регрессий полученных зависимостей. Визуализация последних и расчет уравнений регрессии производились с использованием программы «STATISTICA 6.0».

Зависимость показателя диэлектрической проницаемости от суммарного содержания алканов описывается уравнением регрессии:

$$\varepsilon = 2.63 - 0.0112 \cdot p \quad (3)$$

где p – массовая доля алканов, %.

Максимальное абсолютное отклонение расчетного показателя диэлектрической проницаемости от экспериментального — 0.068, стандартная погрешность — 0.036, критерий $R^2=0.86$.

Зависимость показателя диэлектрической проницаемости от суммарного содержания аренов описывается уравнением регрессии:

$$\varepsilon = 1.79 + 0.0111 \cdot a \quad (4)$$

где a – массовая доля аренов, %.

Максимальное абсолютное отклонение расчетного показателя диэлектрической проницаемости от экспериментального — 0.061, стандартная погрешность — 0.008, критерий $R^2 = 0.96$.

Точками 1 обозначены бензины марки А-76, точками 2 – бензины марки А-92, точками 3 – бензины марки А-95 и точками 4 – бензины марки А-98. Немаркированные точки относятся к легким фракциям.

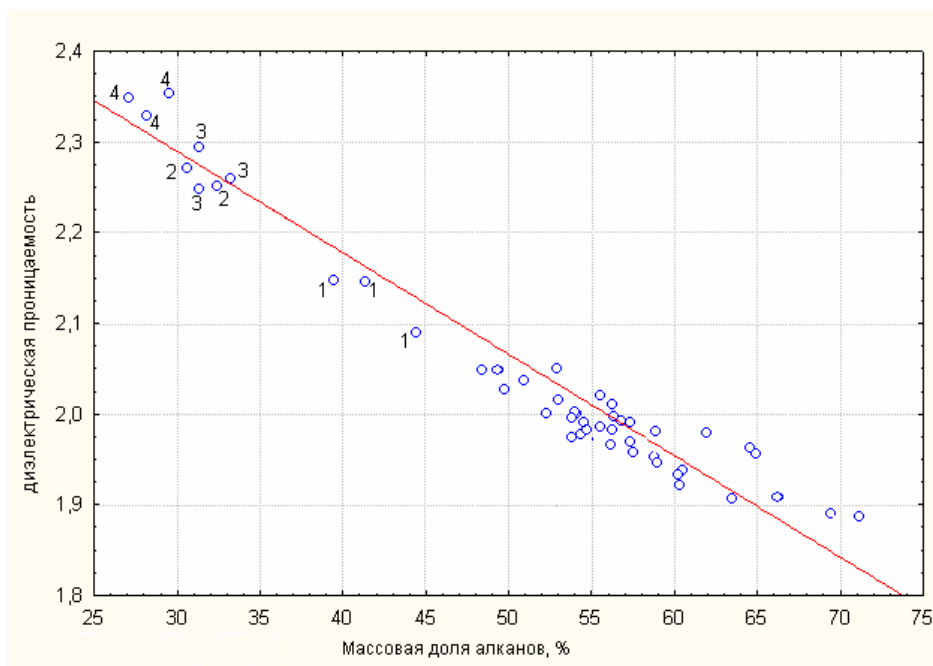


Рис. 1. Зависимость показателя диэлектрической проницаемости от суммарного содержания алканов.

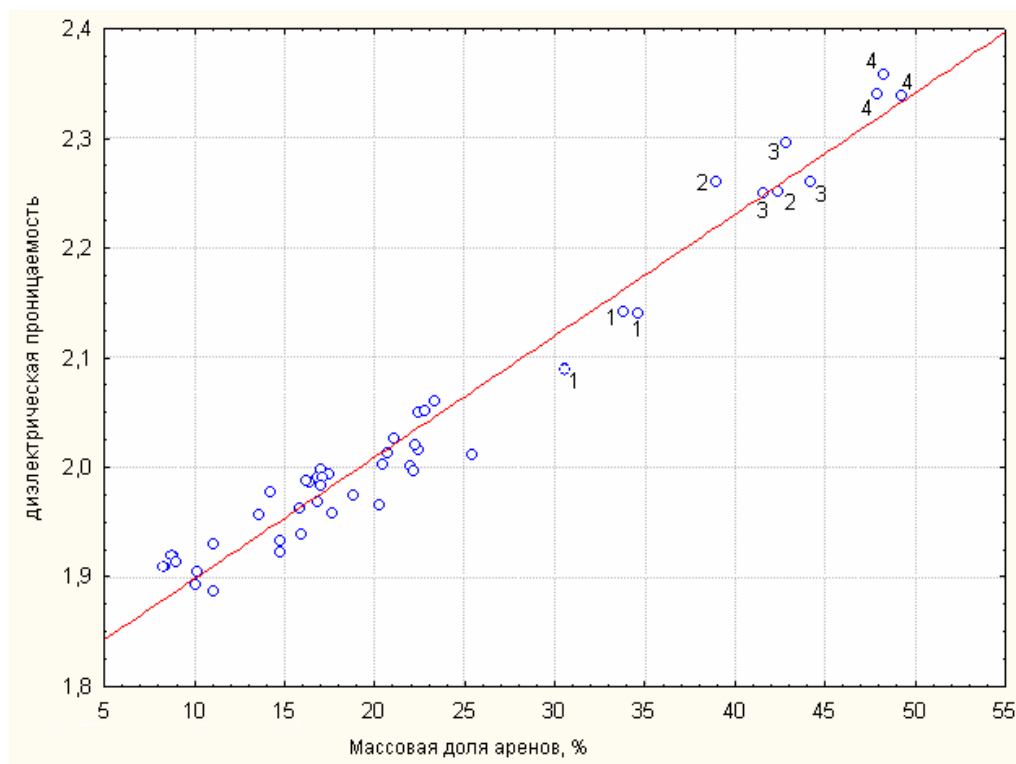


Рис. 2. Зависимость показателя диэлектрической проницаемости от суммарного содержания аренов.

Как видно из рис. 1 и 2, показатель диэлектрической проницаемости исследованных нефтепродуктов хорошо коррелирует с суммарным содержанием аренов, несколько хуже — с суммарным содержанием алканов. Вместе с тем на рисунках видно, что совокупность точек, относящихся к легким газоконденсатным фракциям, образует отдельную область, не перекрывающуюся с точками для товарных бензинов. Отдельную область образуют также точки для товарных бензинов марки А-76, а на рис. 2 наблюдается отдельная область точек для товарных высокооктановых бензинов А-98. Данные, полученные для высокооктановых бензинов марок А-92 и А-95, перекрываются между собой, но значительно отличаются от данных для легких фракций газовых конденсатов и товарных бензинов А-76 и А-98, по значению показателя диэлектрической проницаемости.

Различие показателя диэлектрической проницаемости различных образцов легких фракций газовых конденсатов создает предпосылки для их классификации по диэлектрическим свойствам.

Таким образом, выявленная корреляция показателя диэлектрической проницаемости с массовыми долями суммы алканов и суммы аренов и характерное расположение точек на соответствующих зависимостях, относящихся к отдельным маркам товарных бензинов и легких газоконденсатных фракций, свидетельствует о принципиальной возможности применения метода диэлектromетрии для идентификации и классификации товарных и сырьевых нефтепродуктов в химических криминалистических исследованиях.

Список литературы:

1. Золотаревская И.А., Карабач М.Л. „Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов». Вып.1, 2, М., 1989.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. «Экологические анализы при разливе нефти и нефтепродуктов». – С.Пб., 2000 – 250с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн.2: Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2005. – 383с.
4. Богомолов А.И., Гайле АА. и др. Химия нефти и газа. – С.Пб: Химия, 1995. – 448с.
5. Гаврилина В.А. и др. Разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов с помощью ВЭЖХ. Вестник ВГУ, 2003, №2.

6. *Иванова Л.В.* ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов. Вестник Башкирского университета. 2008, Т.13, №14.
7. Патент США 5349188, G01N 2135, Sep 20, 1994.
8. Flecher, P.E., Welch, W.T., Albin, S., and Cooper, J.B. Determination of octane number and Reid vapor pressure in commercial gasoline using dispersive fiber optic Raman spectroscopy. Spectrochemica. Vol. 53. Issue 2. Febr.1997.
9. *Надь Ш. Б.* Диэлектрометрия. – М.: Энергия. , 1976.
10. Патент США 3557487, Jan 1971.
11. Патент РФ 2196321, G01N27/22, Янв. 2003.
12. ГОСТ 6581–75. Материалы. Электроизоляционные жидкости. Методы электрических испытаний. – Введ. 01.01.88.
13. ТУ У 23.2-00149943-554-2004 Фракція легка.
14. *Кульджаев Б.А., Сергиенко С.Р.* Газоконденсаты. – Ашхабад .: «ЫЛЫМ» , 1979.
15. ДСТУ 4063-2001 Бензини автомобільні. Технічні умови.

Поступила в редакцию 4 апреля 2009 г.

В. А. Руднев, П. В. Карножицкий. Застосування методу діелектрометрії при експертному дослідженні нафтопродуктів.

В статті досліджена можливість застосування методу діелектричної проникності для вирішення задач ідентифікаційного та класифікаційного характеру при хімічному криміналістичному дослідженні нафтопродуктів. Виявлена кореляція між показником діелектричної проникності легких фракцій газових конденсатів і товарних бензинів та масовими долями суми алканів і аренів в їх складі.

Ключові слова: ГАЗОВИЙ КОНДЕНСАТ, ЛЕГКА ФРАКЦІЯ, БЕНЗИН, ДІЕЛЕКТРОМЕТРІЯ, ГАЗОВА ХРОМАТОГРАФІЯ, ГРУПОВА НАЛЕЖНІСТЬ, РОДОВА НАЛЕЖНІСТЬ.

V. A. Rudnev, P. V. Karnozgickij. Applying the method of capacitvity at the petrochemical jury test.

The possibility to apply the method of capacitvity for identification and classification in the criminalistics-oriented petrochemical analysis is investigated. Capacitvity of the light fraction of gas condensates and commercial gasoline correlate with the mass concentration of the total alkanes and arenes in these samples.

Keywords: GAS CONDENSATE, LIGHT FRACTION, GASOLINE, THE METHOD OF CAPASITIVITY, GAS CHROMATOGRAPHY, GROUP PROPERTIES, NATURE PROPERTIES.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).