ХИМИЯ

УДК 543.544-032.32

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-72-83

Л.Г. Бабаева¹, Х.С. Хибиев², М.Г. Рамазанова¹

Определение индексов удерживания Ковача н-алканов среднестиллятной фракции нефти различных месторождений

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а;

² Экспертно-исследовательский отдел № 2 (г. Махачкала) ЭКС-филиала ЦЭКТУ (Центральное экспертно-криминалистическое таможенное управление) г. Пятигорска; Россия, г. Махачкала, 367023, ул. Орджоникидзе, 26; chidirlas@mail.ru

В работе методом газожидкостной хроматографии изучен углеводородный состав среднестиллятной фракции нефти трех различных месторождений. По данным ГЖХ-анализа, в них идентифицировано до 26-ти н-алканов и установлено, что нефти различных месторождений различаются в основном по количественному содержанию алканов; 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 и методом наименьших квадратов рассчитаны параметры линейных корреляций индексов Ковача от структурных особенностей и свойств н-алканов. Полученные нами уравнения с высокими значениями коэффициентов корреляции ($r > 0,99$) могут быть использованы на практике для идентификации и расчета, различных хроматографических характеристик гомологического ряда н-алканов, определяющих эксплуатационные свойства фракции.

Ключевые слова: *фракция нефти, ГЖХ-анализ, индексы Ковача н-алканов, корреляции.*

Углеводородный состав нефтей является наиболее важным показателем их качества, определяющим выбор метода переработки, ассортимент и эксплуатационные свойства получаемых нефтепродуктов [1]. В связи с повышением требований к качеству нефтепродуктов, с одной стороны, и необходимостью повышения надежности результатов, оценки качества нефтепродуктов и контроля соблюдения технологии их производства – с другой, особую актуальность приобретают проблемы углубленного исследования состава нефтепродуктов и их идентификация.

В настоящее время для углубленного изучения состава и свойств нефтепродуктов чаще используется метод *газожидкостной хроматографии (ГЖХ)*, т. к. возможность использования широкого ассортимента современных автоматизированных хроматографов в сочетании с корреляционным анализом дает ему ряд преимуществ перед другими физико-химическими методами [2].

Цель данной работы – на основе ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции нефти различных месторождений определить индексы удерживания Ковача (J) н-алканов, преимущественно высших, для которых данные индекса J ограничены, и затем установить их количественную взаимосвязь со строением и свойствами н-алканов. По-

лученные корреляционные уравнения могли быть использованы для оценки различных хроматографических характеристик.

Выбор объекта исследования основан на том, что среднедистиллятная фракция, состоящая из керосина и дизельного топлива, содержит широкий гомологический ряд н-алканов. Известно, чем больше в смеси компонентов одного гомологического ряда, тем выше точность корреляций и надежность, рассчитанных по ним различных характеристик [3]. Эту фракцию из нефтей различных месторождений (Избербашская, Баку–Новороссийск, Калмыцкая) мы выделили перегонкой при атмосферном давлении в соответствии с ГОСТом 2177-99 (ASTM 86 «Стандартный метод исследования перегонки нефтяных продуктов»). Ее фракционный состав дан в табл. 1.

Таблица 1. Фракционный состав среднедистиллятной фракции Избербашской нефти, нефти Баку–Новороссийск и Калмыцкой нефти (образцы № 1–3)

Фракционный состав, %	Температура, °C		
	Избербашская ($\rho = 0,835 \text{ г/см}^3$; $\omega(S) = 0,12656 \%$)	Баку–Новороссийск ($\rho = 0,846 \text{ г/см}^3$; $\omega(S) = 0,54291 \%$)	Калмыцкая ($\rho = 0,834 \text{ г/см}^3$; $\omega(S) = 0,14530 \%$)
0	179	175	178
5	203	218	201
10	215	236	231
15	238	280	251
20	249	289	270
25	255	294	280
30	264	305	298
35	277	315	310
40	289	320	320
45	295	322	335
50	300	331	340
55	324	340	345
60	330	345	348
65	341	348	350
70	350	350	–

Условия проведения анализа: хроматограф «Кристалл 5000.1»; детектор – пламенно-ионизационный; капиллярная колонка: ZB-5 ($l = 60 \text{ м}$); неподвижная фаза – 5%-ный полифенилдиметилсилоксан; газ-носитель – гелий ($1,019 \text{ мл/мин}$), воздух – 300 мл/мин ; температура детектора – 300°C ; температура испарителя – 290°C ; периферийное устройство – дозатор автоматический жидкостный (ДАЖ); программное обеспечение – «Хроматек Аналитик 2.6».

Режим программирования температуры – 37°C (задержка на 3 минуты); повышение температуры от 37 до 110°C со скоростью 10°C в мин; 110°C – задержка на одну минуту; повышение температуры от 110 до 180°C со скоростью 5°C в мин; повышение температуры от 180 до 285°C со скоростью 12°C в мин.

В режиме программирования температуры получены и обработаны хроматографические данные среднедистиллятных фракций трех образцов нефтей (хроматограммы и рассчитанные по ним хроматографические характеристики приведены на рис. 1–3 и в

табл. 2–4) были рассчитаны качественные и количественные характеристики и определены индексы Ковача.

Рис. 1. Хроматограмма среднестиллятной фракции нефти образца № 1 (Избербашской нефти)

Таблица 2. Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции образца № 1 (Избербашская нефть)

№	Число атомов	t_R , мин	t'_R , мин	$\lg t'_R$, мин	$t_R^{\text{отн}}$, мин	T_R , °C	V_R , мл	$\lg V_R$	S, %	h, %	C, %	1000/ T_R	I
1	C ₉	5,70	0,50	-0,30	0,02	56,98	5,81	0,76	0,69	0,34	0,69	17,55	-----
2	C ₁₀	7,42	2,22	0,35	0,07	74,15	7,56	0,88	1,23	0,53	1,23	13,49	945,82
3	C ₁₁	9,45	4,25	0,63	0,14	94,45	9,62	0,98	0,95	0,68	0,95	10,59	1044,04
4	C ₁₂	12,03	6,83	0,83	0,23	120,25	12,25	1,08	1,18	1,65	1,18	8,32	1148,63
5	C ₁₃	14,75	9,55	0,98	0,32	147,50	15,03	1,18	3,06	4,30	3,06	6,78	1249,18
6	C ₁₄	17,57	12,37	1,09	0,41	175,66	17,90	1,25	4,96	6,17	4,96	5,69	1349,23
7	C ₁₅	20,46	15,26	1,18	0,51	204,62	20,85	1,34	6,57	6,70	6,57	4,89	1449,27
8	C ₁₆	23,44	18,24	1,26	0,60	234,44	23,89	1,38	6,73	6,41	6,73	4,26	1550,35
9	C ₁₇	26,39	21,19	1,62	0,71	263,85	26,89	1,43	7,68	6,59	7,68	3,79	1653,10
10	пристан	27,46	22,26	1,35	0,74	274,63	27,99	1,45	1,10	1,93	1,10	3,64	1741,49
11	C ₁₈	28,98	23,78	1,38	0,79	289,83	29,53	1,47	7,31	6,57	7,31	3,45	1752,68
12	фитан	30,22	25,02	1,40	0,83	302,21	30,80	1,49	2,14	3,43	2,14	3,31	1952,88
13	C ₁₉	31,32	26,12	1,42	0,86	313,17	31,91	1,50	8,08	7,18	8,08	3,19	1853,69
14	C ₂₀	33,33	28,13	1,45	0,93	333,30	33,96	1,53	7,30	6,43	7,30	3,00	1952,87
15	C ₂₁	35,16	29,96	1,48	0,99	351,64	35,83	1,55	8,18	6,47	8,18	2,84	2054,18
16	C ₂₂	36,72	31,52	1,50	1,04	367,15	37,41	1,57	6,99	6,10	6,99	2,72	2153,80
17	C ₂₃	38,05	32,85	1,52	1,08	380,47	38,77	1,59	5,32	6,15	5,32	2,63	2251,89
18	C ₂₄	39,28	34,08	1,53	1,13	392,82	40,03	1,60	4,57	5,42	4,57	2,55	2349,96
19	C ₂₅	40,52	35,32	1,55	1,17	405,19	41,29	1,62	4,05	4,86	4,05	2,47	2448,40
20	C ₂₆	41,84	36,64	1,56	1,21	418,38	42,63	1,63	3,44	3,72	3,44	2,39	2547,33
21	C ₂₇	43,31	38,12	1,58	1,26	433,06	44,13	1,65	2,62	2,91	2,62	2,31	2646,27
22	C ₂₈	45,01	39,81	1,60	1,32	450,11	45,87	1,66	1,90	2,09	1,90	2,22	2745,63

23	C ₂₉	47,04	41,84	1,62	1,39	470,43	47,94	1,68	1,46	1,52	1,46	2,13	2845,33
24	C ₃₀	49,49	44,29	1,65	1,47	494,94	50,44	1,70	1,15	1,01	1,15	2,02	2944,86
25	C ₃₁	52,51	47,31	1,68	1,57	525,07	53,51	1,73	0,81	0,71	0,81	1,91	3044,90
26	C ₃₂	56,20	51,00	1,71	1,69	562,04	57,27	1,76	0,51	0,45	0,51	1,78	—

Рис. 2. Хроматограмма среднестиллятной фракции нефти образца № 2 (нефть Баку–Новоросийск)

Таблица 3. Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции образца № 2 (Баку–Новоросийск)

№	Число атомов	t _R , мин	t' _R , мин	lg t' _R , мин	t _R , отн. мин	T _R , °C	V _R , мл	lg V _R	S, %	h, %	C, %	1000/T _R	I
1	C ₉	5,66	0,36	-0,45	0,01	56,55	5,76	0,76	2,86	1,10	2,86	17,68	—
2	C ₁₀	7,38	2,08	0,32	0,07	73,76	7,52	0,88	4,97	1,57	4,97	13,56	945,81
3	C ₁₁	9,41	4,11	0,61	0,14	94,12	9,59	0,98	3,31	1,84	3,31	10,63	1044,21
4	C ₁₂	11,98	6,68	0,83	0,22	119,81	12,21	1,09	2,70	2,46	2,70	8,35	1148,91
5	C ₁₃	14,67	9,37	0,97	0,31	146,65	14,94	1,17	3,80	4,55	3,80	6,82	1249,01
6	C ₁₄	17,46	12,16	1,09	0,40	174,58	17,79	1,25	6,02	7,07	6,02	5,73	1349,16
7	C ₁₅	20,35	15,03	1,18	0,50	203,47	20,73	1,32	8,33	7,99	8,33	4,92	1449,21
8	C ₁₆	23,33	18,03	1,26	0,60	233,29	23,77	1,37	7,74	7,44	7,74	4,29	1550,19
9	C ₁₇	26,29	20,99	1,32	0,70	262,89	26,79	1,43	7,54	8,20	7,54	3,80	1653,11
10	пристан	27,45	22,15	1,65	0,73	274,47	27,97	1,45	2,23	2,78	2,23	3,64	1744,32
11	C ₁₈	28,90	23,60	1,37	0,78	289,02	29,45	1,47	7,68	7,94	7,68	3,46	1753,02
12	фитан	30,23	24,93	1,40	0,83	302,28	30,80	1,49	4,49	6,13	4,49	3,31	1957,28
13	C ₁₉	31,22	25,92	1,41	0,86	312,17	31,81	1,50	6,11	6,62	6,11	3,20	1853,42
14	C ₂₀	33,24	27,94	1,45	0,92	332,36	33,87	1,53	4,87	5,26	4,87	3,01	1952,18
15	C ₂₁	35,09	29,79	1,47	0,99	350,86	35,75	1,55	6,84	6,95	6,84	2,85	2053,27
16	C ₂₂	36,71	31,41	1,50	1,04	367,09	37,41	1,57	6,88	5,25	6,88	2,72	2156,08
17	C ₂₃	37,98	32,68	1,51	1,08	379,80	38,70	1,59	2,76	3,89	2,76	2,63	2250,76
18	C ₂₄	39,21	33,91	1,53	1,12	392,13	39,96	1,60	2,81	3,68	2,81	2,55	2350,08
19	C ₂₅	40,44	35,14	1,55	1,16	404,42	41,21	1,62	2,23	2,72	2,23	2,47	2448,44

20	C ₂₆	41,75	36,45	1,56	1,23	417,50	42,54	1,63	1,70	2,06	1,70	2,40	2547,39
21	C ₂₇	43,21	37,91	1,58	1,25	432,06	44,03	1,64	1,33	1,55	1,33	2,31	2646,43
22	C ₂₈	44,89	39,59	1,60	1,31	448,86	45,74	1,66	0,96	1,12	0,96	2,23	2745,69
23	C ₂₉	46,88	41,58	1,62	1,38	468,83	47,78	1,68	0,64	0,74	0,64	2,13	2845,29
24	C ₃₀	49,30	44,00	1,64	1,46	492,95	50,23	1,70	0,55	0,53	0,55	2,03	2944,90
25	C ₃₁	52,26	47,00	1,67	1,55	522,55	53,25	1,73	0,36	0,34	0,36	1,91	3044,48
26	C ₃₂	55,95	50,65	1,71	1,68	559,50	57,01	1,76	0,29	0,21	0,29	1,79	—

Рис. 3. Хроматограмма среднестиллятной фракции нефти образца № 3 (Калмыцкой нефти)

Таблица 4. Результаты качественного и количественного ГЖХ-анализа среднестиллятной фракции образца № 3 (Калмыцкая нефть)

№	Число атомов	t _R , мин	t' _R , мин	lg t' _R , мин	t _R ^{отн} , мин	T _R , °C	V _R , мл	lg V _R	S, %	h, %	C, %	1000/T _R	I
1	C ₁₁	9,38	3,98	0,60	0,13	93,83	9,56	0,98	0,30	0,51	0,30	10,66	—
2	C ₁₂	11,95	6,55	0,82	0,22	119,47	12,17	1,09	0,81	1,70	0,81	8,37	1148,69
3	C ₁₃	14,65	9,25	0,97	0,31	146,49	14,93	1,17	2,07	4,07	2,07	6,83	1248,22
4	C ₁₄	17,54	12,14	1,08	0,40	175,44	17,88	1,25	5,77	4,90	5,77	5,67	1350,27
5	C ₁₅	20,41	15,01	1,18	0,50	204,08	20,80	1,32	7,08	5,92	7,08	4,90	1449,09
6	C ₁₆	23,38	17,98	1,26	0,60	233,78	23,82	1,38	7,70	6,16	7,70	4,28	1550,41
7	C ₁₇	26,30	20,90	1,32	0,69	263,00	26,80	1,43	8,10	6,43	8,10	3,80	1652,91
8	пристан	27,42	22,02	1,34	0,73	274,19	27,94	1,45	1,61	1,95	1,61	3,65	1743,02
9	C ₁₈	28,90	23,50	1,37	0,78	289,01	29,45	1,47	8,62	6,83	8,62	3,46	1752,90
10	фитан	30,17	24,77	1,39	0,82	301,66	30,74	1,49	2,74	3,37	2,74	3,32	1954,62
11	C ₁₉	31,22	25,82	1,41	0,86	312,17	31,81	1,50	9,42	7,47	9,42	3,20	1853,63
12	C ₂₀	33,22	27,82	1,44	0,92	332,19	33,85	1,53	7,94	7,13	7,94	3,01	1952,35
3	C ₂₁	35,04	29,64	1,47	0,98	350,41	35,71	1,55	7,75	7,19	7,75	2,85	2053,86
14	C ₂₂	36,60	31,20	1,49	1,03	366,02	37,23	1,57	6,23	6,93	6,23	2,73	2153,96
15	C ₂₃	37,93	32,53	1,51	1,08	379,34	38,66	1,59	5,34	6,08	5,34	2,64	2251,85

16	C ₂₄	39,17	33,77	1,53	1,12	391,71	39,92	1,60	4,70	5,27	4,70	2,55	2350,06
17	C ₂₅	40,41	35,01	1,54	1,16	404,05	41,17	1,62	3,54	4,74	3,54	2,48	2448,58
18	C ₂₆	41,71	36,31	1,56	1,20	417,11	42,50	1,63	2,88	3,80	2,88	2,40	2547,13
19	C ₂₇	43,18	37,78	1,58	1,25	431,76	44,00	1,64	2,19	3,07	2,19	2,32	2646,54
20	C ₂₈	44,86	39,46	1,60	1,31	448,59	45,71	1,66	1,67	2,28	1,67	2,23	2745,49
21	C ₂₉	46,88	41,48	1,62	1,38	468,76	47,77	1,68	1,30	1,68	1,30	2,13	2845,43
22	C ₃₀	49,30	43,900	1,64	1,46	492,99	50,24	1,70	1,05	1,16	1,05	2,03	2944,85
23	C ₃₁	52,28	46,88	1,67	1,55	522,79	53,27	1,73	0,74	0,83	0,74	1,91	3044,82
24	C ₃₂	55,95	50,55	1,70	1,68	559,48	57,01	1,76	0,53	0,53	0,53	1,79	–

При их расчете за стандарт берутся два соседних алкана, один из которых элюируется до, а другой – после исследуемого соединения. Индекс удерживания Ковача при программировании температуры обычно определяется по температурам удерживания, а в изотермическом режиме – по времени удерживания [4, 5].

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; зависят они не только от системы сорбат-сорбент, но и от температуры хроматографирования [6].

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, $\lg V_R$ – логарифм удерживаемого объема [5, 7, 8].

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 для 22-х н-алканов и их относительные ошибки (табл. 2). Данные табл. 3 показывают, что точность расчетов возрастает с увеличением числа атомов углерода н-алканов.

Таблица 5. Средние значения индексов Ковача для н-алканов среднестиллятной фракции трех образцов

Фракция Число атомов С	Образец № 1 (Избербашская)		Образец № 2 (Баку–Новороссийск)		Образец № 3 (Калмыцкая)	
	Иср	Дотн, %	Иср	Дотн, %	Иср	Дотн, %
10	953,33	0,79	953,94	0,85	–	–
11	1048,99	0,47	1049,28	0,50	–	–
12	1152,48	0,33	1152,86	0,37	1152,57	0,34
13	1252,22	0,24	1251,98	0,22	1251,44	0,26

14	1351,72	0,18	1351,65	0,18	1352,72	0,18
15	1451,44	0,15	1451,35	0,14	1451,20	0,15
16	1552,02	0,11	1552,50	0,13	1552,33	0,12
17	1654,80	0,10	1654,64	0,10	1654,32	0,08
18	1753,59	0,05	1753,88	0,07	1753,98	0,06
19	1854,82	0,06	1854,68	0,05	1854,79	0,06
20	1953,13	0,01	1952,93	0,003	1953,01	0,03
21	2054,78	0,003	2053,73	0,02	2054,62	0,04
22	2154,97	0,05	2156,70	0,13	2154,70	0,03
23	2251,38	0,02	2251,19	0,03	2251,71	0,01
24	2350,76	0,03	2350,50	0,02	2350,81	0,03
25	2448,80	0,02	2448,76	0,01	2449,35	0,03
26	2547,85	0,02	2547,87	0,02	2547,29	0,01
27	2647,04	0,03	2647,12	0,03	2646,79	0,01
28	2745,51	0,004	2746,15	0,02	2746,13	0,02
29	2846,53	0,04	2845,90	0,02	2846,26	0,03
30	2945,45	0,02	2945,47	0,02	2945,45	0,02
31	3045,51	0,02	3045,30	0,01	3045,45	0,02

Используя средние значения индексов Ковача, мы изучили их зависимости от трех характеристик – числа атомов углерода, температуры удерживания и логарифма удерживаемого объема, что позволило использовать их для построения и расчета различных линейных корреляций. Они представлены на рис. 4 (а–в). Видно, что форма и характер этих зависимостей для среднедистиллятной фракции нефтей различны. Зависимость $I_{cp} - n$ имеет линейный характер в отличие от зависимостей $I_{cp} - T_R$ и $lgV_R - I_{cp}$. Эти данные согласуются с результатами ранее выполненных нами работ [9, 10].

Известно, что сложность идентификации по индексам Ковача при ГЖХ-анализе многокомпонентных смесей обусловлена нередко отсутствием в распоряжении исследователя полного набора эталонных индивидуальных веществ (стандартов), которые могут присутствовать в анализируемой смеси. Это обстоятельство приводит к необходимости изучения линейной зависимости между характеристиками удерживания и свойствами компонентов смеси [4, 5]. Для получения линейных корреляций в последних двух зависимостях мы учли известные в литературе сведения, что линейные корреляции, строго говоря, не выполняются для первых членов ряда ($n \leq 5-7$), а также для любой последовательности гомологов, включающие более 10-ти членов [11].

Поэтому при расчете корреляций $I_{cp} - T_R$ и $lgV_R - I_{cp}$ мы выделили три линейные области n-алканов и соответственно для каждой области рассчитали параметры корреляций двух видов: $I_{cp} = a + bx$, где $x = n, T_R$; $lgV_R = a + b \cdot I_{cp}$, где a и b – параметры корреляции; lgV_R – логарифм удерживаемого объема; I – индекс Ковача; T_R – температура удерживания; n – число атомов углерода (табл. 4–6). Их анализ проводили по двум величинам – b и r : b – константа данной зависимости, характеризующая чувствительность изменения основного параметра (lgV_R, I) относительно факторов (I, n, T_R); r – коэффициент корреляции, характеризующий «добротность» регрессии.

Корреляционные зависимости для среднестиллятной фракции Избербашской нефти представлены на рис. 4.

Значение «b» для линейной корреляции $I_{cp} - n$, включающей весь ряд идентифицированных n-алканов, максимально, что свидетельствует о высокой чувствительности зависимости индекса Ковача от числа углеродных атомов этого гомологического ряда. Значения коэффициента изученных нами корреляций во всех случаях отличные ($r \geq 0,99$). Поэтому эти уравнения с отличными значениями коэффициента корреляции могут быть использованы на практике для идентификации и расчетов различных хроматографических характеристик гомологического ряда n-алканов, определяющих эксплуатационные свойства фракции.

Рис. 4. Корреляционные зависимости для среднестиллятной фракции Избербашской нефти

Таблица 6. Параметры корреляционных уравнений для среднестиллятной фракции Избербашской нефти

$I_{cp} = a + b \cdot T_R$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₂₀	694±11	3,7±0,05	0,999	14,136
II	C ₂₁ -C ₂₇	-564±41	7,4±0,1	1,000	7,357
III	C ₂₈ -C ₃₁	968±123	4,0±0,3	0,996	14,182
$lgV_R = a + b \cdot I_{cp}$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₁₅	0,02±0,03	$9,174 \cdot 10^{-4} \pm 2,633 \cdot 10^{-5}$	0,998	0,011
II	C ₁₆ -C ₂₀	0,8±0,04	$3,694 \cdot 10^{-4} \pm 2,403 \cdot 10^{-5}$	0,994	0,008
III	C ₂₁ -C ₃₁	1,2±0,01	$1,690 \cdot 10^{-4} \pm 5,414 \cdot 10^{-6}$	0,995	0,006
$I_{cp} = a + b \cdot n$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₃₁	-42,3±1,8	99,6±0,08	1,000	2,494

Таблица 7. Параметры корреляционных уравнений для среднестиллятной фракции нефти Баку–Новороссийск

$I_{cp} = a + b \cdot T_R$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₂₀	696±11	4,0±0,5	0,999	13,961
II	C ₂₁ -C ₂₇	577±45	7,5±0,5	0,999	8,017
III	C ₂₈ -C ₃₁	946±121	4,0±0,3	0,996	13,785
$lg V_R = a + b \cdot I_{cp}$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₁₅	0,05±0,05	$9,0 \cdot 10^{-4} \pm 3,7 \cdot 10^{-5}$	0,997	0,015
II	C ₁₆ -C ₂₀	0,8±0,1	$4,0 \cdot 10^{-4} \pm 3,5 \cdot 10^{-5}$	0,988	0,011
III	C ₂₁ -C ₃₁	1,2±0,016	$2,0 \cdot 10^{-4} \pm 6,4 \cdot 10^{-6}$	0,994	0,007
$I_{cp} = a + b \cdot n$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₀ -C ₃₁	-49,9±1,833	99,6±0,845	1,000	2,540

Таблица 8. Параметры корреляционных уравнений для среднестиллятной фракции Калмыцкой нефти

$I_{cp} = a + b \cdot T_R$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₂ -C ₂₀	706±10	3,7±0,07	0,999	14,712
II	C ₂₁ -C ₂₇	-558±107	7,4±0,11	0,999	7,543
III	C ₂₈ -C ₃₁	958±120	4,01±0,25	0,996	13,761
$lg V_R = a + b \cdot I_{cp}$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₂ -C ₁₅	0,2±0,02	$7,7 \cdot 10^{-4} \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$	0,999	0,004
II	C ₁₆ -C ₂₀	0,8±0,04	$3,7 \cdot 10^{-4} \pm 2,4 \cdot 10^{-5}$	0,994	0,008
III	C ₂₁ -C ₃₁	1,21±0,02	$1,7 \cdot 10^{-4} \pm 6,4 \cdot 10^{-6}$	0,994	0,007
$I_{cp} = a + b \cdot n$					
№ области	Интервал	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
I	C ₁₂ -C ₃₁	-40,0±1,900	99,6±0,085	1,000	2,201

Таким образом, в настоящей работе методом газожидкостной хроматографии изучен углеводородный состав среднедистиллятных фракций нефтей трех месторождений (Избербашская, Баку–Новороссийск, Калмыцкая), идентифицировано более двадцати *n*-алканов. Различными способами на основе температуры удерживания, исправленного времени выхода и удерживаемого объема *n*-алканов рассчитаны индексы Ковача.

Изучены и рассчитаны параметры индексов Ковача от различных свойств *n*-алканов в соответствующих условиях хроматографирования с программируемым температурным режимом. Полученные данные могут быть использованы как в качестве справочного материала, так и в качестве идентификационных критериев определения *n*-УВ состава нефтей и нефтепродуктов, в т. ч. подвергшихся различным изменениям в результате температурного воздействия (поджоги, испарение на открытом воздухе и т. п.).

Литература

1. 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.
2. Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н. Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // Фундаментальные исследования. – 2017. – № 8. – С. 264–269.
3. Горский В.Г., Зейналов М.З. Физико-химические и математические основы феноменологической кинетики сложных реакций. – Махачкала: ИПЦ, ДГУ, 1997. – 292 с.
4. Конюхов В.Ю. Хроматография. – СПб.: Лань, 2016. – 224 с.
5. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию. – М.: Высшая школа, 1983. – 236 с.
6. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Баласиева М.М. Изучение влияния температурного режима хроматографирования керосиновой фракции на коэффициент корреляции // Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование. – Махачкала: Изд-во ДГУ, 2018. – С. 106–107.
7. Царев Н.И., Царев В.И., Каткаров И.Б. Практическая газовая хроматография. – Барнаул: Изд-во Алтайского государственного университета, 2000. – 156 с.
8. Прудковский А.Г., Долгонос А.М. Инструмент для оценки индекса Ковача по времени удерживания вещества в газовой хроматографии // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 9. – С. 935–940.
9. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Сутиева В.Н., Тагирова, Р.М. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава от физико-химических характеристик дизельного топлива // Вестник ДГУ. Сер.: Естественные науки. – 2013. – Вып. 1. – С. 205–211.
10. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова М.Р. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико-химических характеристик остаточной фракции нефти // Актуальные вопросы современных математических и естественных наук. – Екатеринбург, 2015. – С. 37–42.
11. Столяров Б.В., Савинов И.Ш., Витенбург А.Г. Практическая газовая и жидкостная хроматография. – СПб.: Изд-во СПбУ, 2002. – 616 с.

Поступила в редакцию 20 ноября 2018 г.

UDC 543.544-032.32

DOI: 10.21779/2542-0321-2019-34-2-72-83

Determination of the Kovach retention indices of n-alkanes in the middlestillate fraction of oil from various fields

L.G. Babaeva¹, Kh.S. Khibiev², M.G. Ramazanova¹

¹ *Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;*

² *Expert Research Department № 2 (Makhachkala), EKS-branch of the CFECA (Central Forensic-expert Customs Administration) Pyatigorsk; Russia, 367023, Makhachkala, Ordzhonikidze st., 2b; chidirlas@mail.ru*

The research studies the carbohydrate composition of the average distillate fraction of oil of three different oil fields using the method of gas-liquid chromatography; according to the GC analysis more than 26 n-alkanes have been identified and it was found that the oil of different fields differ mainly in quantitative content of alkanes. Various chromatographic characteristics of the average distillate fraction were identified, including indices of retention of forging; various methods for calculating the indices of forging were considered. The authors have investigated the dependence of the indices Kovacs from various characteristics and the method of least squares and calculated the parameters of the linear correlations of the indices Kovacs to the structural features and properties of n-alkanes; the obtained equation with high values of correlation coefficients ($r > 0,99$) can be used in practice for the identification and calculation of the various chromatographic characteristics of a homologous series of n-alkanes, determining the operational properties of the fractions.

Keywords: *GLC analysis, chromatography, middle distillate fraction of oil, Kovach indexes of n-alkanes, correlations.*

Received 20 November, 2018