

## Возможности программного обеспечения «Хроматэк-ДНА» для определения качества автомобильных бензинов

О.В. Самойлова

Федеральное бюджетное учреждение Российский федеральный центр судебной экспертизы при Министерстве юстиции Российской Федерации, Москва 109028, Россия

**Аннотация.** Рассмотрены факторы, способные оказывать влияние на результаты определения эксплуатационных характеристик автомобильных бензинов расчетными методами. Представлены результаты исследования трех марок автомобильных бензинов методом газожидкостной хроматографии с программным обеспечением «Хроматэк-ДНА». Проведено сравнение рассчитанных эксплуатационных характеристик бензинов с результатами их анализа стандартизованными методами. Показана возможность использования данных о групповом углеводородном составе при решении экспертных идентификационных задач в отношении автомобильных бензинов, не подвергшихся воздействию внешних факторов.

**Ключевые слова:** автомобильный бензин, октановое число, углеводородный состав, детальный углеводородный анализ, ДАУ, калибровочная модель, апробация

**Для цитирования:** Самойлова О.В. Возможности программного обеспечения «Хроматэк-ДНА» для определения качества автомобильных бензинов // Теория и практика судебной экспертизы. 2022. Т. 17. № 1. С. 38–49. <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-1-38-49>

## Capabilities of the Chromatek-DHA Software for Determining the Quality of Automobile Gasoline

Ol'ga V. Samoilova

The Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation, Moscow 109028, Russia

**Abstract.** The article addresses factors able to influence the results of determining the performance characteristics of gasoline using calculation methods. The author presents the results of a study of three brands of automobile gasoline conducted by means of gas-liquid chromatography with Chromatek-DHA software. The calculated operational characteristics of gasoline have been compared with the results of their analysis by standardized methods. The article demonstrates the possibility of using data on the group hydrocarbon composition in solving expert identification tasks regarding automobile gasoline that has not been exposed to external factors.

**Keywords:** automobile gasoline, octane number, hydrocarbon composition, detailed hydrocarbon analysis, DHA, gauge model, approbation

**For citation:** Samoilova O.V. Capabilities of the Chromatek-DHA Software for Determining the Quality of Automobile Gasoline. *Theory and Practice of Forensic Science*. 2022. Vol. 17. No. 1. P. 38–49. (In Russ.). <https://doi.org/10.30764/1819-2785-2022-1-38-49>

### Введение

В целях снижения вредного воздействия автомобильного транспорта на окружающую среду в Российской Федерации установлены обязательные требования к качеству топлива, изложенные в техническом регламенте Таможенного союза (далее – ТР

ТС) 013/2011<sup>1</sup>. На этапах производства качество топлив проверяют на соответствие

<sup>1</sup> Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту», утвержден решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826.

не только требованиям ТР ТС, но и требованиям нормативных документов к их производству. Несмотря на большое число нормативной документации, регламентирующей качество бензина, это не гарантирует высокое качество топлива на АЗС. В этой связи остаются актуальными вопросы определения качества реализуемого потребителям топлива.

Судебные экспертизы и экспертные исследования данного рода могут назначаться как судебными органами в рамках арбитражных, гражданских и уголовных дел, так и по инициативе физических и юридических лиц для установления причин выхода из строя двигателя транспортного средства или других его элементов.

В настоящее время большая часть автомобильного бензина, произведенного в России, изготавливается по ГОСТ 32513-2013<sup>2</sup> – утвержденному национальному стандарту России по производству и маркировке топлива. Согласно стандарту для оценки показателей качества бензина, включая определение основной его характеристики – октанового числа (ОЧ), существует только два метода: моторный (ГОСТ 511-2015<sup>3</sup>) и исследовательский (ГОСТ 8226-2015<sup>4</sup>). Для этого используют установки УИТ-85 или ИТ9-2М, позволяющие проводить испытания с переменной степенью сжатия (от 4 до 10 единиц). Данное оборудование отличается значительными габаритными размерами и высокой ценой, в связи с чем не каждая исследовательская лаборатория может позволить себе его использование.

Параллельно активно разрабатывают альтернативные, не требующие узкоспециализированного лабораторного оборудования методы контроля ОЧ. К таким в числе прочих<sup>5</sup> [1] относят и метод газохро-

матографического анализа с программным обеспечением «Хроматэк-ДНА».

Цель работы состояла в проведении апробации метода газохроматографического анализа с программным обеспечением «Хроматэк-ДНА» и оценки его возможностей для решения экспертных задач в отношении бензинов, в частности установления показателей их качества.

## 1. Литературный обзор

Бензин – это сложная смесь высоколетучих углеводородов (УВ), значительно отличающихся по своим физическим и химическим свойствам. Бензины получают разгонкой сырой нефти на фракции, а также посредством сложных технологических процессов переработки, направленных на увеличение количества вырабатываемого продукта или повышения его качества.

Товарный бензин состоит из сотен индивидуальных углеводородов с числом атомов углерода от четырех (бутаны и бутены) до одиннадцати (метил-нафталин и др.). УВ делят на группы: парафины, изопарафины, нафтенy, олефины и ароматические углеводороды (арены) [2]. Суммарное содержание ароматических углеводородов контролируется при проведении квалификационных испытаний, и не должно превышать 35 %; содержание олефиновых УВ в товарных бензинах не должно превышать 18 %<sup>6</sup>. Кроме углеводородов в незначительном количестве присутствуют гетероатомные углеводородные соединения, которые включают серу, кислород и азот. Они попадают в бензин из перерабатываемой нефти, а кислородные соединения образуются в процессе окисления углеводородов при его хранении [там же].

Основными физико-химическими показателями, определяющими содержание отдельных компонентов в составе товарного бензина, являются: его ОЧ, температурные характеристики фракционного состава, показатели химической стабильности и ограничения по групповому углеводородному составу.

Состав автомобильных бензинов одной марки, но изготовленных на разных предприятиях, несколько различается, что связано с неодинаковым набором технологического оборудования (различными методами нефтепереработки) и частично

<sup>2</sup> ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия». Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44).

<sup>3</sup> ГОСТ 511-2015 «Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа». Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 10 декабря 2015 г. № 48).

<sup>4</sup> ГОСТ 8226-2015 «Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа». Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 10 декабря 2015 г. № 48).

<sup>5</sup> Мачулин Л.В. Бинарные методы экспресс-контроля октанового числа компонентов автомобильных бензинов. Автореферат дисс. ... кандидата технических наук. Москва, 2017. 23 с. <http://elibrary.ru/content/22693>

<sup>6</sup> ТР ТС 013/2011.

со свойствами нефти, из которой они были получены.

Товарное топливо получают компаундированием бензиновых фракций, произведенных в условиях различных технологических процессов: прямогонная фракция (ПФ), бензин риформинга (БР), бензин крекинга (БК), алкилат, изомеризат и др., каждая из которых характеризуется своим диапазоном значений ОЧ. Так, октановые числа по исследовательскому методу для БР могут принимать значения в интервале 91–99, для БК – 91–93, для ПФ – 40–76 ед. (ОЧ прямогонных бензиновых фракций снижается по мере их утяжеления) и т. д. Оксигенаты, добавляемые в качестве высокооктановых компонентов, имеют значения ОЧ в интервале 115–135 ед. [3].

Октановое число компонентов в смеси может отличаться от ОЧ этого компонента в чистом виде. Каждый компонент имеет свою смесительную характеристику или, как принято называть, октановое число смешения. На основе экспериментальных данных выявлена закономерность отклонения октановых чисел смешения в зависимости от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию. Поскольку молекулы и атомы оказывают друг на друга взаимное влияние, свойства индивидуальных компонентов в смеси с другими УВ отличаются от их свойств в свободном состоянии. Таким образом, детонационная стойкость не обладает свойством аддитивности, то есть октановые числа смешения потоков не равны сумме октановых чисел отдельных компонентов, входящих в состав потоков [4]. Кроме того, в состав современных бензинов обязательно входят добавки, не влияющие на ОЧ, но изменяющие другие эксплуатационные характеристики, например: антиоксиданты, ингибиторы коррозии, деактиваторы, дезэмульгаторы и др.

Энергия связи между молекулами, взаимодействующими друг с другом, зависит от их вида и природы. Наиболее существенное влияние оказывает ориентационное взаимодействие, которое проявляется у веществ, состоящих из диполей [5].

Установлено, что неаддитивность ОЧ наиболее характерна для нефтяных фракций со значительным содержанием ароматических УВ, что объясняется их полярностью, а значит склонностью к межмолекулярному взаимодействию [5–7].

Величину ОЧ бензинов стандартизованным методом определяют с использовани-

ем установки типа УИТ-85, имитирующей двигатель автомобиля. Метод имеет ряд недостатков: громоздкие установки, длительный период подготовки, большое количество расходных материалов, таких как эталонный н-гептан и изооктан. В связи с этим поиск альтернативных методов определения октанового числа бензинов актуален и сегодня как для потребителей, так и для производителей бензинов [8].

Общепризнанным считается использование расчетных методов, основанных на учете механизма взаимодействия УВ, присадок и добавок. Существующие расчетные методы определения ОЧ не являются арбитражными. При этом в различных методах учитываются разные свойства, такие как состав, структура, плотность, спектр поглощения, диэлектрическая проницаемость, степень сжатия, степень преломления и др.<sup>7</sup>

Методики расчета ОЧ товарных бензинов можно разделить на две основные группы: 1) связывающие детонационную стойкость бензинов с их физико-химическими показателями и 2) учитывающие покомпонентный или групповой углеводородный состав бензина. Методики второй группы более распространены: они более точны и позволяют делать прогнозы. Однако в некоторых из них не учитываются неаддитивность ОЧ смешения и межмолекулярные взаимодействия, возникающие между компонентами в бензиновой смеси<sup>8</sup>.

К расчетным методам определения детонационной стойкости бензинов относят газохроматографический анализ детального углеводородного состава<sup>9</sup> (ДУА) и определение октановых чисел углеводородов, входящих в его состав.

Основоположники концепции расчета ОЧ по групповому составу – американские исследователи П. Андерсон, Дж. Шарки и Р. Уолш – предложили в 1972 г. условное деление капиллярной хроматограммы бензина на 31 компонент [9]. Несмотря на то что погрешность данной методики для бензинов вторичной переработки (каталитического крекинга) составляла в среднем 2,8 пункта, принцип разбиения хроматограммы на условные фракции действует и в насто-

<sup>7</sup> Мачулин Л.В. Бинарные методы экспресс-контроля октанового числа компонентов автомобильных бензинов. Автореферат дисс. ... кандидата технических наук. Москва, 2017. 23 с.

<sup>8</sup> Там же.

<sup>9</sup> Англ. detailed hydrocarbon analysis (DHA).

ящее время в большинстве современных хроматографических методик оценки ОЧ бензина. К таковым относится методика НИИ ядерных проблем Белорусского университета [10], в дальнейшем стандартизированная в Республике Беларусь<sup>10</sup>, также разбивающая 330 идентифицированных хроматографических пиков на 31 условную фракцию.

Отличительной особенностью подобного рода методик является использование так называемых эффективных ОЧ, значения которых могут существенно отличаться от реальных. В РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина была разработана методика, где в расчетной формуле вместо «эффективных» использовались обычные табличные значения октановых чисел (ОЧ индивидуальных УВ). Наряду с этим дополнительно вводились коэффициенты, учитывающие совместное влияние углеводородов при их взаимодействии с кислородом воздуха [11].

Октановые числа индивидуальных УВ возможно определить арбитражными методами<sup>11</sup> либо корреляционным анализом зависимости ОЧ и химического состава (при создании калибровочной модели) [12]. В этой связи при использовании расчетных методов чрезвычайно важна разработка базы данных по октановым числам компонентов бензина.

Создать универсальную модель, которую можно использовать для определения ОЧ бензинов различных процессов (БР, БК и т. д.) и марок (Аи-80, Аи-95 и др.), по сути, невозможно [13]. На практике перед исследованием необходимо выбрать калибровочную модель, соответствующую типу бензина. При изменении режима процесса или при изменении рецептуры смесевых компонентов «универсальная» модель может не подойти. То же самое возможно при изменении УВ состава бензинов одного типа, например, при изменении параметров сырья и корректировке параметров технологических режимов [14].

Нормативным документом для определения компонентного состава бензина хроматографическими методами является ГОСТ

Р 32507-2013<sup>12</sup>. Данный стандарт в части метода Б<sup>13</sup> представляет собой перевод стандарта ASTM d 6729<sup>14</sup>. Метод описывает процесс определения отдельных углеводородных компонентов моторных топлив искрового зажигания и их смесей, включая кислородосодержащие (МТБЭ, ЭТБЭ, этанол и т. п.) с интервалами кипения до 225 °С.

Авторы стандарта указывают: «несмотря на то что данным методом определяется большая часть отдельных присутствующих углеводородов, имеет место быть некоторое совместное элюирование компонентов. При применении данного метода испытаний для оценки валового состава группы углеводородов (PONA), пользователь этих данных должен быть предупрежден о возможных ошибках вследствие совместного элюирования и недостаточной идентификации всех присутствующих компонентов».

Метод применим к образцам, содержащим до 25 % олефинов. Однако даже при такой концентрации будет наблюдаться значительное перекрытие разных пиков, особенно для олефинов С7 и тяжелее, например, в случае бензинов каталитического крекинга и висбрекинга. Концентрация многих олефинов в товарных бензинах ниже 0,1 %, что ниже предела обнаружения данного метода. Это может внести свой вклад в общую ошибку группового анализа [15].

Еще один недостаток ДНА – случайные флуктуации времен удерживания. Анализ идет очень долго – два-три часа, и за это время могут сильно измениться как давление, так и температура в помещении. Это приводит к небольшим, но заметным сдвигам пиков, и в итоге – к их неправильной идентификации. При таких флуктуациях необходимо каждую хроматограмму просматривать полностью и производить корректировки индексов Ковача, которые в следующем анализе опять чуть-чуть изменятся, и так до бесконечности. Расхождения всего в 1 °С могут заметно изменять разрешение двух близко расположенных пиков (различных УВ), что влияет на интегрирование и

<sup>10</sup> СТБ 1276-2001 (государственный стандарт Республики Беларусь) «Бензин неэтилированный. Методика определения параметров». Утвержден и введен в действие постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 29 июня 2001 г. № 25.

<sup>11</sup> Для ряда УВ это практически невозможно из-за отсутствия чистых веществ.

<sup>12</sup> ГОСТ Р 32507-2013 «Бензины автомобильные и жидкие углеводородные смеси. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии». Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44).

<sup>13</sup> ГОСТ 32507. Метод Б. Определение индивидуального и группового компонентного состава автомобильных бензинов с числом атомов углерода до С (13+).

<sup>14</sup> ASTM D6729 - 20 Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography.



расчет количества, а расхождение в 2–3°C может привести к тому, что те же самые пики не будут разделены, или даже будет изменен порядок их элюирования<sup>15</sup>.

Подводя итоги обзора литературы по теме, можно заключить, что, достоверность (правильность) результатов определения ОЧ бензинов расчетным методом во многом определяется корректностью его математической модели, которая должна учитывать физико-химические свойства отдельных компонентов бензиновой смеси, и быть адаптированной к бензинам, полученным в условиях различных технологических регламентов.

## 2. Объекты и методы

Для исследования были взяты образцы марок Аи-92-К5, Аи-95-К5, Аи-100-К5, произведенные в феврале 2021 г. на АО «Газпромнефть – Московский НПЗ» (МНПЗ). Образцы, предоставленные производителем, имели сопроводительные документы – паспорта качества, содержащие результаты их испытаний, заверенные руководством компании.

Исследование проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000.2 с про-

граммным обеспечением «Хроматэк-ДНА» производства ЗАО СКБ «Хроматэк» (Россия). Хроматограф снабжен хроматографической колонкой: CR-1PONA 100 m 0,25 mm 0.5 µm; пламенно-ионизационным детектором (ПИД); дозатором ДАЖ-2М; устройством захлаживания термостата колонок. Условия анализа приведены в таблице 1.

Программа «Хроматэк-ДНА» предназначена для обработки хроматографических данных в целях определения индивидуального и группового углеводородного состава в автомобильных бензинах в соответствии с требованиями ГОСТ 32507-2013 (метод Б) и расчета их физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик по СТБ 1276-2001.

ГОСТ 32507-2013 (метод Б) – устанавливает метод определения индивидуальных углеводородов (до C13 включительно) и групп n-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых (ПИАНО) и оксигенатов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 1,0 до 45,0 % масс. Данный арбитражный метод предназначен для установления объемной доли бензола, ароматических и олефиновых УВ, содержание которых регламентируется действующими стандартами на автомобильный бензин и требованиями ТР ТС 013/2011.

<sup>15</sup> Современное аналитическое оборудование для лабораторных и поточных измерений. Детальный углеводородный анализ. [http://pacip.tech/lab\\_instruments/dha/](http://pacip.tech/lab_instruments/dha/)

**Таблица 1.** Условия анализа  
**Table 1.** Analysis conditions

Устройство	Параметр	Значение
Испаритель	Температура, °C	250
	Режим ввода пробы	С делением и экономией
	Деление потока	200
Колонка 1	Режим газа	Постоянное давление
	Давление, кПа	300
Термостат колонок	Температура 1, °C	изотерма 1 0
	Время, мин.	15
	Скорость, °C/мин.	изотерма 2 1
	Температура 2, °C	50
	Время, мин.	0
	Скорость, °C/мин.	изотерма 3 2
	Температура 3, °C	130
	Время, мин.	0
	Скорость, °C/мин.	изотерма 4 4
	Температура 4, °C	250
	Время, мин.	0
	Температура, °C	275
ПИД	Расход водорода, мл/мин.	20
	Расход воздуха, мл/мин.	200
	Расход поддувного газа, мл/мин.	20

*Настоящий стандарт не предусматривает определение ОЧ бензина и других его эксплуатационных характеристик.*

СТБ 1276-2001 (государственный стандарт Республики Беларусь) устанавливает методику определения параметров (показателей качества) неэтилированных автомобильных бензинов:

- фракционного состава, представленного температурами начала кипения, 10, 50, 90 процентов отгона и конца кипения, в диапазоне от 25 до 260 °С;
- давления насыщенных паров при 37,8 °С в диапазоне от 20,0 до 100,0 кПа;
- октанового числа по моторному методу (ОЧмм) в диапазоне от 60 до 90 единиц;
- октанового числа по исследовательскому методу (ОЧим) в диапазоне от 70 до 100 единиц;
- плотности при 20 °С в диапазоне от 700 до 800 кг/м<sup>3</sup> на основании данных о количественном групповом углеводородном составе.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Анализ бензинов в условиях базовых настроек

Анализ первой серии результатов исследования бензинов<sup>16</sup>, полученных в условиях базовых настроек, в первом приближении выявил ряд проблем:

- рассчитанное значение ОЧ бензинов значительно отличалось от истинного<sup>17</sup> в сторону занижения;
- количество обсчитанных пиков, как следовало из отчета ДНА, на хроматограммах, в том числе на хроматограммах параллельных проб одного образца, разнилось (от 445 до 465);
- большое количество пиков имело несимметричную форму;
- при сравнении в режиме наложения хроматограмм двух параллельных анализов одного образца наблюдался различный принцип идентификации (пики, идентифицированные на одной хроматограмме, не идентифицировались на другой, и наоборот);
- на всех хроматограммах идентифицировались пики: присадки – монометилани-

лина (ММА) и октаноповышающей добавки – метил-третбутилового эфира (МТБЭ), при этом согласно паспорту качества они в бензинах отсутствовали;

- пики изобутана и МТБЭ на хроматограммах бензина Аи-95 идентифицировались с ошибкой, что обуславливало явное занижение расчетного значения ОЧ;
- попытки ручной корректировки идентификации пиков (проведение базовой линии в ее отсутствии, разделение или объединение пиков и пр.) оказались крайне затратными по времени без ощутимого результата в плане приближения ОЧ к истинному значению;
- на хроматограммах параллельных анализов одного и того же образца бензина менялся параметр, фиксируемый в отчете, как «доля неидентифицированных компонентов»<sup>18</sup>;
- в некоторых отчетах появлялась неадекватная информация о фракционном составе.

#### 3.2. Корректировка условий хроматографирования и идентификации пиков

Хроматограммы были направлены разработчику в СКБ «Хроматэк» с перечнем вопросов, после чего изменен объем анализируемой пробы, который определен как 0,2 мкл (вместо 1 мкл), а также скорректирована идентификация некоторых пиков.

Пик, идентифицируемый как пик ММА, был заменен на 1,3-диэтилбензол. При этом пик ММА элюируется после пика 1,3-диэтилбензола практически вместе с 1-метил-3-п-пропилбензолом (~104,5 мин.). Для установления факта присутствия в бензине именно ММА (важный идентифицирующий признак) необходимо использовать метод добавок или провести исследование по ГОСТ 32515-2013<sup>19</sup>.

Пик МТБЭ был разделен с рядом регистрируемыми пиками 2,3-диметилбутана (слева) и 2-метилпентана (справа). Проверку результата о содержании того или иного кислорода можно проводить при имеющейся технической возможности по ГОСТ

<sup>16</sup> Все хроматограммы и рассчитанные результаты, полученные в ходе исследования, находятся в электронном архиве лаборатории, таблицы с систематизированными результатами в полном объеме приведены в отчете о выполнении апробации.

<sup>17</sup> Под истинными значениями параметров условно приняты результаты испытаний бензинов, приведенные в соответствующих им паспортах качества.

<sup>18</sup> Отмечено, что за счет увеличения доли таких компонентов в два раза, ОЧ уменьшается на 2 единицы, при этом уменьшается долевое содержание олефиновых УВ.

<sup>19</sup> ГОСТ 32515-2013 «Бензины автомобильные. Определение N-метиланилина методом капиллярной газовой хроматографии». Принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44).

EN 13132<sup>20</sup>, что предусмотрено ГОСТ 32513-2013.

Неправильное отображение отчета по фракционному составу объясняется случайно регистрируемым пиком, элюирующимся перед пиком этана, таким образом необходимо контролировать, чтобы данный пик, в случае его регистрации на хроматограмме, не был идентифицирован.

Различия по содержанию «неидентифицированных компонентов» обусловлены неверной идентификацией пика декана и элюирующегося за ним пика 1-метил-3-изопропилбензола.

После внесения указанных поправок получили хроматограмму, которую сохранили как «метод». Далее выполнили серию из 30 измерений (по 10 параллельных измерений бензина каждой марки) – основную серию, результаты обработали по «методу».

### 3.3. Сопоставление повторяемости полученных результатов с метрологическими характеристиками методик по ГОСТ 32507 и СТБ 1276-2001

Методика, положенная в основу СТБ 1276-2001, обеспечивает определение по-

казателей качества с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 2.

В рамках апробации рассмотрим результаты повторяемости только для значений ОЧ по моторному и исследовательскому методам.

По результатам проведенных вычислений установили, что сходимость полученных результатов по определению октановых чисел находится в пределах сходимости, установленных методикой, то есть соответствует заданному показателю повторяемости -0,2.

Оценить воспроизводимость результатов исследования обозначенных выше эксплуатационных характеристик (ОЧим и ОЧмм) в отсутствии результатов, полученных по аналогичной методике в другой лаборатории, не представляется возможным.

Методика, положенная в основу ГОСТ 32507-2013 (метод Б), обеспечивает определение показателей качества с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 3. В рамках апробации представляется целесообразным рассмотреть результаты повторяемости для количественных характеристик углеводородного группового состава. Воспроизводимость оценивали по параметрам: объемная (массовая) доля бензола, ароматических и олефиновых УВ, которые аналогичным методом испытаний определены для тех же

<sup>20</sup> ГОСТ EN 13132-2012 «Бензин неэтилированный. Определение органических кислородосодержащих соединений и общего содержания органически связанного кислорода методом газовой хроматографии с использованием переключающихся колонок». Введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию от 19 июня 2013 г. № 172-ст.

**Таблица 2.** Характеристики погрешности измерений

**Table 2.** Characteristics of measurement errors

Показатель качества	Сходимость при доверительной вероятности (P) =0.95	Межлабораторная воспроизводимость при P=0.95	Границы основной абсолютной погрешности при P=0.95
Фракционный состав, представленный температурами, °C			
- начала кипения	±0,8	±1,4	±9,2
- 10, 50 и 90 % отгона	±0,8	±1,4	±4,1
- конца кипения	±0,8	±1,4	±6,5
Давление насыщенных паров при 37,8 °C, кПа	±2,0	±(0.06xP-1.0)	±(0.16xP+5,5)
ОЧмм	±0,2	±0,4	±2,4
ОЧим	±0,2	±0,4	2,0
Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	±2,4	±4.0	±4,5

**Таблица 3.** Значения повторяемости и воспроизводимости

**Table 3.** Repeatability and reproducibility values

Значение, % масс.	Предел повторяемости, % масс.	Предел воспроизводимости, % масс.
До 1,0 включ.	0,1	0,3
Св. 1,0 " 10,0 "	0,4	0,8
" 10,0 " 45,0 "	1,2	1,6

образцов бензинов в лаборатории МНПЗ (данные паспортов).

По результатам вычислений установили, что сходимость полученных результатов по определению компонентов углеводородного группового состава бензина находится в пределах сходимости, установленных методикой, то есть соответствует заданному показателю повторяемости по каждому определяемому параметру.

Расхождения между результатами, полученными в ходе апробации и в лаборатории МНПЗ при исследовании одних и тех же образцов бензинов с целью определения одинаковых параметров по одной методике, *превышают норматив предела воспроизводимости по содержанию ароматики для бензина Аи-100 более, чем в 3 раза (5,2 против 1,6 по нормативу)*. Для бензинов Аи-92 и Аи-95 показатели воспроизводимости соответствуют норме.

В ходе апробации проводили также оценку *внутрилабораторной прецизионности*<sup>21</sup>. В качестве вариационных факторов были выбраны временной интервал между анализами (1 фактор) и условия хранения пробы (2 фактор).

*Исследовали пробы бензина Аи-92 и Аи-95, находившиеся после проведения первого анализа основной серии при комнатной температуре в течение от 3 часов до 3 суток, а также в холодильнике в течение месяца (1 фактор – дополнительная серия А из 5 измерений). Пробу бензина Аи-100 подвергали свободному испарению в от-*

*крытой емкости в течение 10 мин (2 фактор – дополнительная серия Б из 5 параллельных измерений).*

Диапазон расхождений между полученными значениями изучаемых параметров бензинов основной и дополнительной серии А (временной фактор) удовлетворительно соотносится с пределами воспроизводимости, установленными методикой (табл. 4).

По результатам исследования серии Б установили, что полная потеря бензином пропан-бутановой фракции, которая испаряется при комнатной температуре с открытой поверхности топлива в течение нескольких минут<sup>22</sup>, значительно меняет распределение компонентов и значение ОЧ, в связи с чем получаемые результаты неприемлемы для оценки их воспроизводимости (табл. 5).

Определяемые по методике "Хроматэк-ДНА" параметры (ОЧим, ОЧмм и массовое содержание отдельных групп углеводородов и оксигенатов) в совокупности являются признаком, обусловленным технологией производства товарного бензина. Результаты их определения, как показала проведенная апробация, свидетельствуют о более чем удовлетворительной сходимости и воспроизводимости в пределах исследования одного образца топлива. Данное обстоятельство может быть положено в основу решения экспертных задач с целью установления принадлежности сравниваемых бензинов общему идентификационному множеству на уровне группы (по технологии производства) или общего источника происхождения (по особенностям технологии

<sup>21</sup> Прецизионность анализа в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на одних и тех же приборах при вариации различных факторов (время, аналитики, реактивы и т. п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

<sup>22</sup> Это всего лишь ~5 % объема неизмененного испарением бензина.

**Таблица 4.** Значения изучаемых параметров бензинов Аи-92 и Аи-95  
**Table 4.** The values of the studied parameters of gasoline Ai-92 and Ai-95

Компоненты, % масс ОЧ в ед.	Основная серия		Серия А		Максим. разброс		Норм. знач. воспроиз- водимости
	Аи-92	Аи-95	Аи-92	Аи-95	Аи-92	Аи-95	
Парафины	8,579	8,092	8,328	7,961	0,3	0,1	0,8
Изопарафины	26,907	27,061	26,780	27,071	0,3	0,01	1,6
Ароматика	40,758	42,413	41,459	42,543	1,0	0,1	1,6
Нафтенy	7,187	4,710	7,271	4,793	0,1	0,1	0,8
Олефины	14,438	14,124	14,193	14,087	0,4	0,04	1,6
Оксигенаты	–	1,817	–	1,824	–	0,01	0,8
Неидентиф.	2,130	1,782	1,969	1,721	0,2	0,06	0,8
ОЧим	91,342	93,558	91,362	93,717	0,2	0,2	0,4
ОЧмм	83,730	86,391	83,764	86,514	0,1	0,1	0,4



**Таблица 5.** Значения изучаемых параметров бензина Аи-100  
**Table 5.** The values of the studied parameters of gasoline Ai-100

Компоненты, % масс ОЧ в ед.	Основная серия	Серия Б	Максим. разброс	Норм. знач. воспроиз- водимости
Парафины	5,921	3,051	2,9	0,8
Изопарафины	22,556	11,868	11	1,6
Ароматика	43,086	66,688	23	1,6
Нафтенy	2,372	2,753	0,4	0,8
Олефины	10,170	5,110	5	1,6
Оксигенаты	14,774	8,528	6	0,8
Неидентиф.	1,120	2,002	1	0,8
ОЧим	99,2	98,7	0,5	0,4
ОЧмм	92,0	89,2	2,8	0,4

производства, если такие будут установленны в ходе изучения количественного углеводородного группового состава).

Сравнение двух серий параллельных измерений образца бензина Аи-92 выявило, что показатели ОЧ по исследовательскому методу и ОЧ по моторному методу, а также количественные характеристики углеводородного группового состава не имеют значимых различий с вероятностью 95 %. Тестирование проводили по критериям Фишера-Стьюдента (табл. 6).

### 3.4. Оценка правильности анализа

Правильность анализа – это степень близости среднего значения, полученного на основе большой серии результатов единичных анализов, к истинному (или в его отсутствии принятому опорному) значению. За опорные значения условно были приняты паспортные данные образцов бензинов.

Из методических рекомендаций (МИ 2336-2002<sup>23</sup>) следует, что оценка показате-

лей правильности методики анализа, в числе других способов, может быть проведена с применением аттестованной методики с известными характеристиками погрешности. В этой связи для оценки правильности результатов исследования бензинов, полученных в ходе апробации, проводили их сравнение с результатами исследования тех же параметров, полученных с помощью арбитражных методов и указанными в паспортах.

В качестве оцениваемых параметров было взято несколько характеристик, регламентируемых ГОСТ 32513-2013: октановые числа по исследовательскому и моторному методам; объемная доля ароматических (АУВ), oleфиновых (ОУВ) углеводородов; объемная доля оксигенатов, а именно метилтретбутилового эфира (МТБЭ).

Что касается характеристики «фракционный состав», то провести по нему корректное сравнение не представляется возможным, поскольку его показатели в отчете «Хроматэк-ДНА» представлены в форме, не сопоставимой с имеющейся в паспорте.

**Таблица 6.** Сравнение параллельных измерений образцов бензина Аи-92 основной серии и серии А

**Table 6.** Comparison of parallel measurements of Ai-92 gasoline samples of the main series and the A series

Компоненты	Сравнение стандартных отклонений (F) $F_{\text{крит.}} \text{ (при } P=0,95; n_1=5; n_2=5)=6,39$	Средневзвешенное двух стандартных отклонений	Средние двух средних (t) $t_{\text{крит.}} \text{ (при } P=0,95; n_1=5; n_2=5)=2,306$
ОЧим	1,079	0,222	0,249
ОЧмм	1,0024	0,216	0,057
Парафины	5,988	0,063	0,435
Изопарафины	2,116	0,065	0,345
Ароматика	1,036	0,136	1,173
Нафтенy	4,738	0,058	0,933
Олефины	1,064	0,086	1,517
Неидентиф.	1,951	0,126	0,229

<sup>23</sup> МИ 2336-2002 "Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки – рекомендации по метрологии (государственная система обеспечения единства измерений)."

Сравнение проводили по схеме.

1. Рассчитали значение  $\theta_l$ , как разницу между результатом измерения апробации и паспортным значением каждого параметра, вычислили среднее значение.

2. Рассчитали среднее квадратичное отклонение, характеризующее разброс результатов апробации и полученных по арбитражным методикам, по формуле:

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\theta_l - \theta)^2}{L-1}}, \text{ где } \theta = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \theta_l.$$

3. Вычислили значение  $t$ -критерия для вероятности  $P = 0,95 \%$ , по формуле:

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S^c^2}{L} + \frac{\Delta_M^2}{(1,96)^2}}},$$

где:  $\Delta_M^2$  – установленная характеристика погрешности результатов анализа арбитражной методики;  $L$  – число измерений.

4. Сравнили полученное значение  $t$  с  $t_{\text{табл.}}$ , равным 2,78;

Результаты сравнения занесены в таблицу.

Анализируя полученные результаты, можно заключить:

– для бензина Аи-100 результаты сравнения значимо не различаются по ОЧим, в то же время они значимо отличаются от условно «истинного» по ОЧмм;

– для бензинов Аи-92 и Аи-95 все с точностью до наоборот – по ОЧим имеются значимые различия, по ОЧмм различия отсутствуют;

– по содержанию ароматики, олефинов и оксигенатов сходство результатов установлено для бензинов Аи-92 и Аи-95, тогда как для бензина Аи-100 значимо разошлись результаты по содержанию ароматических УВ.

### Выводы

1. Одним из обязательных условий получения достоверных результатов об индивидуальном и групповом углеводородном составе является правильная идентификация

пиков на хроматограмме. В этой связи в базовых настройках оборудования должна быть качественная, так называемая эталонная хроматограмма бензина. Такую хроматограмму может получить и сам эксперт, который должен обладать достаточной квалификацией в области газовой хроматографии и иметь в пользовании аттестованные в статусе стандартных образцов или государственных стандартных образцов образцы бензинов или УВ-смесей.

При эксплуатации оборудования эксперт должен уметь контролировать правильность идентификации пиков, которых насчитывается порядка 400, корректировать при необходимости хроматографические характеристики реперных компонентов, а также следить за корректностью разметки не полностью разделенных пиков.

2. Сходимость полученных в ходе апробации результатов и их воспроизводимость находится в пределах показателей внутрилабораторной прецизионности, установленных стандартами, положенными в основу методики, то есть соответствует заданным показателям повторяемости и межлабораторной воспроизводимости по каждому определяемому параметру. Данное утверждение относится исключительно к бензинам, не подвергнутым испарению.

3. Экспериментально установлено, что полная потеря бензином пропан-бутановой фракции (~5% объема), которая испаряется с его открытой поверхности в течение нескольких минут, значительно меняет распределение компонентов и значение ОЧ, в связи с чем получаемые результаты неприемлемы для оценки их воспроизводимости.

4. Рассчитанные октановые числа бензинов с учетом указанных в стандарте границ абсолютной погрешности их измерения соответствуют требованиям ГОСТ 32513-2013: ОЧим Аи-92 =  $91,4 \pm 2$  (норма не менее 92); Аи-95 =  $93,6 \pm 2$  (норма не менее 95); Аи-100 =  $99,2 \pm 2$  (норма не менее 100).

**Таблица 7.** Оценка правильности результатов  
**Table 7.** Evaluation of the results' correctness

Объект Параметр	Аи-92			Аи-95			Аи-100		
	Оср	S <sup>2</sup>	t	Оср	S <sup>2</sup>	t	Оср	S <sup>2</sup>	t
ОЧим	4,02	0,017	7,7 > 2,78	3,24	0,038	6,2 > 2,78	1,3	0,035	2,5 < 2,78
ОЧмм	0,36	0,008	0,7 < 2,78	1,02	0,022	1,96 < 2,78	3,82	0,022	7,35 > 2,78
АУВ	1,61	0,028	1,7 < 2,78	1,46	0,018	1,8 < 2,78	5,22	0,0075	6,3 > 2,78
ОУВ	0,12	0,004	0,15 < 2,78	0,11	0,005	0,13 < 2,78	1,66	0,0012	2,02 < 2,78
МТБЭ	–	–	–	0,32	8 <sup>-5</sup>	0,78 < 2,78	0,78	0,002	0,95 < 2,78

Вместе с тем очевидно, что результаты с таким диапазоном интервала принимаемых значений не могут быть положены в основу вывода эксперта по определению ОЧ бензина и его соответствию требованиям ГОСТ по данному параметру, т. к.  $93 \pm 2$  – это может быть как 91, так и 95, т. е. бензин одновременно может быть и 95, и некондиционным 92. Исключением является бензин Аи-100, для которого полученные результаты даже с учетом погрешности не перекрываются пограничными значениями, установленными для бензинов с более низкими ОЧим.

5. Проведенная оценка схождения ОЧим бензинов, полученных в ходе апробации, и фактических значений, указанных в паспортах, показало, что отсутствие значимых различий с вероятностью 95 % наблюдается только для бензина Аи-100. Для бензинов с более низкими ОЧим (92 и 95) установлены значимые различия по данному параметру.

*Таким образом, есть основания не рекомендовать использование данной методики в экспертной практике для решения вопросов о качестве товарного бензина, соответствия его параметров требованиям ГОСТ.*

6. В ходе апробации экспериментально доказано отсутствие значимых различий результатов измерения октановых чисел и количественных характеристик группового углеводородного состава двух проб одного образца бензина. Поэтому с большой долей вероятности можно предположить, что при идентификационных исследованиях совокупность данных характеристик можно рассматривать в качестве устойчивого группового признака. Одновременно данное предположение нуждается в подтверждении, основанном на статистической обработке результатов исследования одноименных бензинов (с одинаковым октановым числом) разных торговых марок.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pasadakis N., Gaganis V., Foteinopoulos C. Octane Number Prediction for Gasoline Blends // *Fuel Processing Technology*. 2006. Vol. 87. No. 6. P. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.006>
2. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин. Свойства, ассортимент, применение. М: АСТ: Астрель, 2003. 79 с.
3. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. М.: Химия, 1980. 224 с.
4. Поздняев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2002. № 10. С. 53–57.
5. Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздняев В.В., Кузичкин Н.В. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // *Химическая промышленность*. 2003. Т. 80. № 8. С. 15–20.
6. Сахневич Б.В., Киргина М.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д. Разработка модуля автоматизированной обработки данных хроматографического анализа для повышения эффективности процесса компаундирования товарных бензинов // *Известия Томского политехнического университета*. 2014. Т. 324. № 3. С. 127–135.
7. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 318. № 3. С. 75–80.
8. Романова Р.Г., Ситдилов Р.Р. Многофакторные модели для определения октанового

#### REFERENCES

1. Pasadakis N., Gaganis V., Foteinopoulos C. Octane Number Prediction for Gasoline Blends. *Fuel Processing Technology*. 2006. Vol. 87. No. 6. P. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.006>
2. Emel'yanov V.E. *All about Fuel. Automobile Gasoline. Properties, Assortment, Use*. Moscow: AST: Astrel', 2003. 79 p. (In Russ.).
3. Gureev A.A., Zhorov Yu.M., Smidovich E.V. *Production of High-Octane Gasoline*. Moscow: Khimiya, 1980. 224 p. (In Russ.).
4. Pozdyaev V.V., Somov V.E., Lisitsyn N.V., Kuzichkin N.V. Optimal Compounding of Gasoline. *Oil Processing and Petrochemistry*. 2002. No. 10. P. 53–57. In Russ.).
5. Lisitsyn N.V., Goshkin V.P., Pozdyaev V.V., Kuzichkin N.V. Methodology for Building an Optimal Compounding System for Commercial Petroleum Products. *Russian Chemical Industry*. 2003. Vol. 80. No. 8. P. 15–20. (In Russ.).
6. Sakhnevich B.V., Kirgina M.V., Chekantsev N.V., Ivanchina E.D. Development of Module of Automatic Chromatography Data Systematization for Increasing the Efficiency of Trade Gasoline Blending Process. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2014. Vol. 324. No. 3. P. 127–135. (In Russ.).
7. Smyshlyaeva Yu.A., Ivanchina E.D., Kravtsov A.V., Zyong Ch.T., Fan F. Development of an Octane Number Database for a Mathematical Model of the Compounding Process of Commercial Gasoline. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011. Vol. 318. No. 3. P. 75–80. (In Russ.).
8. Romanova R.G., Sitdikov R.R. Multifactor Models for Determining the Octane Number of Gas-

- числа бензинов // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 11. С. 40–44.
9. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographical Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control // *Journal of the Institute of Petroleum*. 1972. Vol. 58. No. 560. P. 83–91.
  10. Cherepitsa S.V., Bychkov S.M., Gatsikha S.V., Kovalenko A.N., Mazanik A.L., Kuzmenkov D.E., Luchinina Y.L., Gremyako N.N. Gas Chromatographic Analysis of Automobile Gasolines // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2001. Vol. 37. No. 4. P. 283–290. <https://doi.org/10.1023/A:1012368107443>
  11. Бойцов В.Н., Вишнецкая М.В., Мещеряков С.В., Рудык Е.М., Рудык М.Е. Патент № 2148826 RU, МПК G 01 N 33/22, G 01 N 30/02. Способ определения антидетонационной характеристики бензина. Опубл. 10.05.2000.
  12. Мачулин Л.В. Проблема экспресс-определения октанового числа и пути ее решения // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2013. № 9. С. 13–18.
  13. Кизима Д.Э., Пивоваров П.П. Экспресс-контроль важнейших параметров бензина (Измерение в реальном времени с помощью анализаторов в ближней ИК-области) / Портал знаний StatSoft. <http://statistica.ru/local-portals/industry-analytics/example/550/>
  14. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Khrapov D.V., Korotkova N.V., Kleimenov A.V., Golovachev V.A. Enhanced Production of Various Grades of Gasoline Based on Studies of Intermolecular Interactions of Blend Components and the Composition of the Processed Feedstock // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. Vol. 53. No. 2. P. 181–196. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0794-6>
  15. Астахов А.В. Хроматографические методы анализа углеводородного топлива // *Аналитика*. 2014. № 2. С. 50–55.
  9. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographical Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control. *Journal of the Institute of Petroleum*. 1972. Vol. 58. No. 560. P. 83–91.
  10. Cherepitsa S.V., Bychkov S.M., Gatsikha S.V., Kovalenko A.N., Mazanik A.L., Kuzmenkov D.E., Luchinina Y.L., Gremyako N.N. Gas Chromatographic Analysis of Automobile Gasolines. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2001. Vol. 37. No. 4. P. 283–290. <https://doi.org/10.1023/A:1012368107443>
  11. Boitsov V.N., Vishnetskaya M.V., Meshcheryakov S.V., Rudyk E.M., Rudyk M.E. *Patent No. 2148826 RU, IPC G 01 N 33/22, G 01 N 30/02. A Method for Determining the Anti-Knock Characteristics of Gasoline*. Published 10.05.2000.
  12. Machulin L.V. The Problem of Quick Determination of Octane Number and the Ways of Its Solution. *Oil Processing and Petrochemistry*. 2013. No. 9. P. 13–18. (In Russ.).
  13. Kizima D.E., Pivovarov P.P. Express Control of the Most Important Gasoline Parameters (Real-Time Measurement Using Near-Infrared Analyzers) / StatSoft Knowledge Portal. (In Russ.). <http://statistica.ru/local-portals/industry-analytics/example/550/>
  14. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Khrapov D.V., Korotkova N.V., Kleimenov A.V., Golovachev V.A. Enhanced Production of Various Grades of Gasoline Based on Studies of Intermolecular Interactions of Blend Components and the Composition of the Processed Feedstock. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. Vol. 53. No. 2. P. 181–196. <https://doi.org/10.1007/s10553-017-0794-6>
  15. Astakhov A.V. Chromatographic Methods of Hydrocarbon Fuel Analysis. *Analytics*. 2014. No. 2. P. 50–55. (In Russ.).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

**Самойлова Ольга Викторовна** – главный государственный судебный эксперт лаборатории криминалистической экспертизы материалов веществ и изделий ФБУ РФЦСЭ при Минюсте России; e-mail: kemvi@sudexpert.ru

#### ABOUT THE AUTHOR

**Samoilova Ol'ga Viktorovna** – Lead State Forensic Expert of the Laboratory of Forensic Examination of Materials, Substances and Products of the Russian Federal Centre of Forensic Science of the Ministry of Justice of the Russian Federation; e-mail: kemvi@sudexpert.ru

Статья поступила: 14.12.2021

После доработки: 13.01.2022

Принята к печати: 30.01.2022

Received: December 14, 2021

Revised: January 13, 2022

Accepted: January 30, 2022