

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046774**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.22

(21) Номер заявки
202291740

(22) Дата подачи заявки
2020.11.26

(51) Int. Cl. **C10L 1/00** (2006.01)
C10M 171/00 (2006.01)
C10L 5/34 (2006.01)
C10B 45/00 (2006.01)
C10B 57/06 (2006.01)

(54) **СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОДЛИННОСТИ И ФАЛЬСИФИКАЦИИ
МАРКИРОВАННЫХ НЕФТЯНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

(31) **19213124.1**

(32) **2019.12.03**

(33) **EP**

(43) **2022.08.25**

(86) **PCT/EP2020/083470**

(87) **WO 2021/110525 2021.06.10**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
СИКПА ХОЛДИНГ СА (CH)

(72) Изобретатель:
**Цюльке Мартин, Рибе Даниель, Байтц
Торальф (DE), Тиллер Томас, Лопес
Гехо Хуан, Ласкай Юниге (CH)**

(74) Представитель:
Абильманова К.С. (KZ)

(56) HEROD A.A. ET AL.: "Fractionation by planar chromatography of a coal tar pitch for characterisation by size-exclusion chromatography, UV fluorescence and direct-probe mass spectrometry", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 708, no. 1, 28 July 1995 (1995-07-28), pages 143-160, XP004038799, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/0021-9673(95)00356-R, page 144, left-hand column, paragraph 2nd - page 145, left-hand column, paragraph 2.1, paragraphs [02.4], [02.5]

US-A1-2013082173

US-A1-2008118982

JP-A-H1074479

TW-A-201017162

Anonymous: "1,6-Diphenylhexatriene", 2 June 2017 (2017-06-02), XP055702764, Retrieved from the Internet: URL:https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/024.html [retrieved on 2020-06-09], the whole document

(57) В изобретении предусмотрен способ определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно содержащего по меньшей мере один конкретный химический маркер, а также способ определения фальсификации нефтяного углеводорода, маркированного по меньшей мере одним конкретным химическим маркером. Способы, заявленные и описанные в данном документе, основаны на использовании конкретных химических маркеров вместе с лазерной ионизацией с длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов или с масс-спектрометрией.

B1**046774****046774****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к области техники способов определения подлинности предположительно маркированного нефтяного углеводорода и способов определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода.

Предпосылки создания изобретения

Маркировка нефтяных углеводородов с целью проверки приемки таких продуктов для предотвращения и/или доказательства хищения и/или подделки имеет большое значение для нефтяной промышленности. Кроме того, маркировку нефтяных углеводородов можно также использовать для контроля того, продавал ли дистрибьютор дешевый нефтяной углеводород как более дорогой нефтяной углеводород или использовал дешевый нефтяной углеводород для разбавления более дорогого нефтяного углеводорода.

Кроме того, национальные правительства заинтересованы в технических решениях, позволяющих определить, были ли уплачены применимые налоги за нефтяные углеводороды, продаются ли освобожденные от налогообложения нефтяные углеводороды как уплаченные налогом нефтяные углеводороды или они используются для разбавления уплаченных налогом нефтяных углеводородов, и был ли нефтяной углеводород, отвечающий экологическим требованиям, разбавлен продуктом, который не соответствует таким требованиям.

Описано ограниченное количество способов определения подлинности и фальсификации химически маркированных нефтяных углеводородов.

Например, было описано использование газовой хроматографии для обнаружения присутствия химических маркеров на основе 4,4'-бис(бензил)-1,1'-бифенила в жидких углеводородах (US 2014008164A1). Кроме того, известно использование газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией для обнаружения химических маркеров на основе 1,3-дифенил-2-бутен-1-она (US 2011290997A1), химических маркеров на основе бромированного или фторированного бензола и нафталина (WO 2012153132A1), химических маркеров на основе бис(феноксиметил)-1,1'-бифенила (US 20120090225A1), химических маркеров на основе орто-фенилфенолового эфира (WO 2012154646A1), химических маркеров на основе тритилированного алкиларилового эфира (WO 2014008164A1), химических маркеров на основе замещенного бисфенол-А бензилового эфира (US 20140179955A1), химических маркеров на основе дейтерированного бис(4-(алкилокси)фенил)сульфана (US 9366661B1), а также химических маркеров на основе дейтерированного 4,4'-оксибис((алкилокси)бензола (US 9366661B1) в нефтяном углеводороде, маркированном указанным химическим маркером. Также раскрыто обнаружение перфторированных C₉-C₁₈ полициклических углеводородов (EP 0120641A2) и хлорированных углеводородов и хлоруглеродов (US 4141692) в нефтяном углеводороде посредством газовой хроматографии в сочетании с захватом электронов. Кроме того, в публикации международной патентной заявки под номером WO 2013003573A1 рассказывается об использовании газовой хроматографии в сочетании с пламенной ионизацией для обнаружения химических маркеров на основе бис(алкилокси)-1,1'-бифенила в маркированном нефтяном углеводороде, а в публикации международной патентной заявки под номером WO 2014081556A1 рассказывается об использовании двумерной газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией для обнаружения алкиларилового эфира и алкениларилового эфира в нефтяном углеводороде.

Основной недостаток, связанный с использованием газовой хроматографии (GC) для обнаружения или количественного определения химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде, заключается в том, что колонку GC, используемую для разделения компонентов маркированного нефтяного углеводорода, приходится часто заменять в результате загрязнений, вызванных большим количеством компонентов нефтяного углеводорода, впрыскиваемых в колонку. Методы обнаружения и количественного определения, основанные на газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (GC-MS), дополнительно требуют частой очистки и/или замены источника ионизации масс-спектрометра.

Многомерные методы, такие как двумерная газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией, представляют собой улучшение по сравнению с одномерной газовой хроматографией в сочетании с масс-спектрометрией, поскольку через газовую хроматографию - масс-спектрометр проходит только часть анализируемой пробы маркированного нефтяного углеводорода, большая часть топлива направляется в отходы после разделения на первой GC-колонке системы. Тем не менее, обратная промывка второй GC-колонки между двумя пробами по-прежнему занимает очень много времени. Кроме того, измерение посредством двумерной газовой хроматографии - масс-спектрометрии требует использования переключателя декана для направления пробы на первую или на вторую GC-колонку, что, в свою очередь, вызывает снижение воспроизводимости от впрыскивания к впрыскиванию.

В публикации международной патентной заявки под номером WO 2004068113A2 описано использование спектрометрии подвижности ионов для обнаружения химического маркера общей формулы RCAR', где R представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из алкила, олефина, арила, гетероцикла и водорода; R' представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из алкила, олефина, арила, гетероцикла и водорода; и где А представляет собой соединение, выбранное из группы, состоящей из кетонов, спирта, аминов, циано, сульфата, нитрила, нитрата, галогена, органиче-

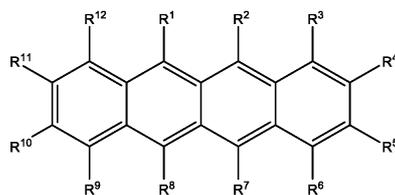
ской кислоты, меркаптана, альдегида, формила, тиоциано и изотиоциано. В методе обнаружения спектрометрии подвижности ионов, описанном в документе WO 2004068113A2, в качестве источника ионизации используется никель 63 (^{63}Ni), что приводит к неселективной ионизации пробы, что приводит к затруднению идентификации маркерного ионного пика среди ионных пиков топливной матрицы.

Из-за различных ограничений доступных в настоящее время аналитических методов, используемых для определения подлинности и фальсификации маркированных нефтяных углеводородов, существует постоянная потребность в дополнительных химических маркерах и дополнительных методах обнаружения и количественного определения указанных химических маркеров для удовлетворения высокого спроса со стороны государственных органов и нефтяной промышленности. Задача, решаемая настоящим изобретением, состоит в обеспечении дополнительных способов определения подлинности и фальсификации маркированных нефтяных углеводородов.

Краткое описание изобретения

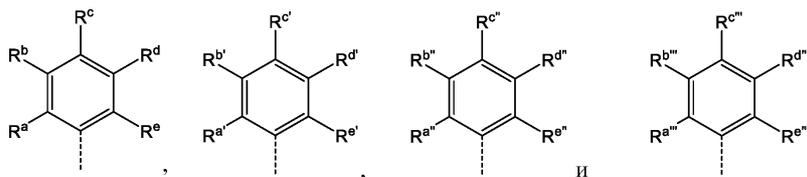
Соответственно, целью настоящего изобретения является обеспечение способа определения подлинности нефтяного углеводорода, при этом нефтяной углеводород предположительно содержит по меньшей мере один химический маркер, выбранный из:

i) соединения общей формулы (I)

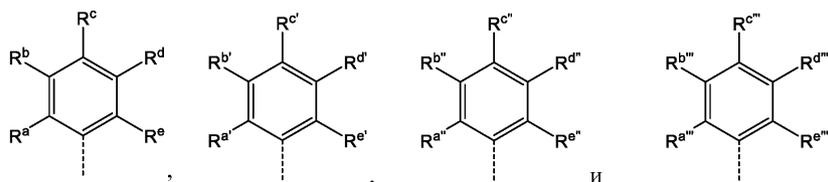


(I)

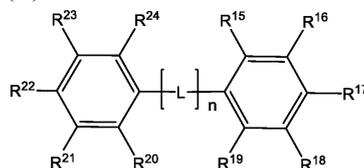
где остатки R^1 - R^{12} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила,



остатки R^a - R^c , $R^{a'}$ - $R^{c'}$, $R^{a''}$ - $R^{c''}$ и $R^{a'''}$ - $R^{c'''}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}-$; остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила; остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

iii) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N -двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или два заместителя N,N -двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(\text{CH}_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

iv) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси;

при этом способ включает следующие этапы:

a-1) взятие пробы нефтяного углеводорода;

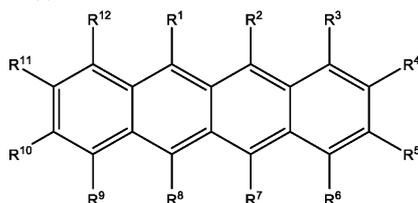
b-1) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

c-1) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны в диапазоне от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, с получением тем самым газообразных ионов; и

d-1) анализ газообразных ионов, полученных на этапе c-1), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для обнаружения присутствия или отсутствия указанного по меньшей мере одного химического маркера в нефтяном углеводороде, и с определением тем самым подлинности указанного нефтяного углеводорода.

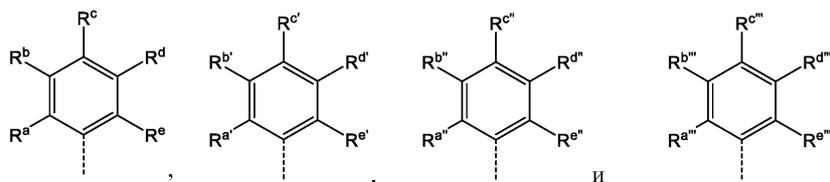
Другой аспект настоящего изобретения направлен на способ определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, при этом маркированный нефтяной углеводород содержит нефтяной углеводород и по меньшей мере один химический маркер, выбранный из:

i) соединения общей формулы (I)

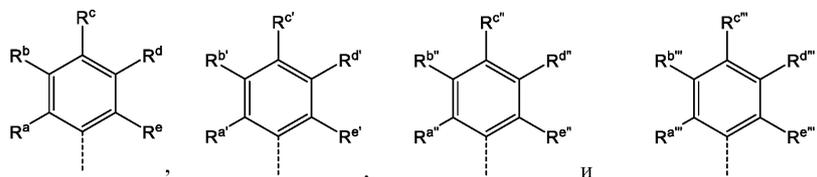


(I)

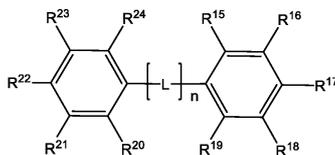
где остатки R^1 - R^{12} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила,



остатки R^a - R^e , $R^{a'}$ - $R^{e'}$, $R^{a''}$ - $R^{e''}$ и $R^{a'''}$ - $R^{e'''}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$;

остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила;

остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

iii) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N -двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или два заместителя N,N -двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

iv) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси;

при этом способ включает следующие этапы:

a-2) взятие пробы маркированного нефтяного углеводорода;

b-2) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

с-2) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны в диапазоне от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, с получением тем самым газообразных ионов;

d-2) анализ газообразных ионов, полученных на этапе с-2), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для определения концентрации указанного по меньшей мере одного химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде; и

e-2) определение фальсификации маркированного нефтяного углеводорода путем сравнения концентрации, определенной в пункте d-2), с концентрацией по меньшей мере одного химического маркера в нефальсифицированной пробе маркированного нефтяного углеводорода.

В способах, заявленных и описанных в данном документе, этапа испарения пробы с получением газообразной пробы достигают предпочтительно с помощью одного из следующих методов: термическая десорбция, лазерная десорбция или испарение в инжекторе газового хроматографа, и более предпочтительно путем термической десорбции или испарения в инжекторе газового хроматографа.

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности нефтяного углеводорода, как заявлено и описано в данном документе, а также на способ определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, как заявлено и описано в данном документе, при этом предварительно определенная длина волны импульсного лазерного света составляет приблизительно 308 нм, приблизительно 337 нм или приблизительно 355 нм, более предпочтительно приблизительно 355 нм.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля (черная сплошная линия), соответствующего маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,3 мс.

На фиг. 1b проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс.

На фиг. 1c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс.

На фиг. 1d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (сплошная черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (сплошная серая линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,6 мс.

На фиг. 1e проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс.

На фиг. 1f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс.

На фиг. 1g проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле, маркированном бензине и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Каждое измерение

повторяли трижды.

На фиг. 1h проиллюстрированы наложенные спектры маркированного минерального масла, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс.

На фиг. 1i проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (фиг. 1i i) - сплошная линия), маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (фиг. 1i ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (фиг. 1i iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 2a проиллюстрированы в сравнительных целях масс-спектр маркированного дизеля, содержащего маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, полученный посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании с масс-спектрометрией.

На фиг. 2b проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (масса/заряд 164), указан как "*".

На фиг. 2c проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, с концентрацией маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин в маркированном дизеле, маркированном бензине и композиции гексана. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией.

На фиг. 3a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля (черная сплошная линия), соответствующего дизеля, маркированного химическим маркером N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 3b проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3e проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3f проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,4 мс.

На фиг. 3g проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин

(сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3h проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс.

На фиг. 3i проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,4 мс.

На фиг. 3j проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (фиг. 3j i) - сплошная линия), маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (фиг. 3j ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин (фиг. 3j iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 3k проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле, маркированном бензине и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 4a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 270), указан как "*".

На фиг. 4b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 270), указан как "*".

На фиг. 4c проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин с концентрацией маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, в маркированном дизеле и композиции гексана.

На фиг. 5a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 171), указан как "*".

На фиг. 5b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 171), указан как "*".

На фиг. 6a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина (черная сплошная линия), соответствующего бензина, маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 6b проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина (спектр серого цвета) и соответствующего маркированного бензина, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На фиг. 6c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс.

На фиг. 6d проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс.

На фиг. 6e проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля (спектр серого цвета) и соответствующего маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На фиг. 6f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс.

На фиг. 6g проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (фиг. 6g i) - сплошная линия), маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (фиг. 6g ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (фиг. 6g iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 6h проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета, соответствующего химическому маркеру 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле, маркированном бензине и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 7a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*".

На фиг. 7b проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*".

На фиг. 7c проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*".

На фиг. 7d проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в маркированном дизеле, маркированном бензине и композиции гексана. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией.

На фиг. 8a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина (черная сплошная линия), соответствующего бензина, маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 8b проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На фиг. 8c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс.

На фиг. 8d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей хи-

мический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс.

На фиг. 8e проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс.

На фиг. 8f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс.

На фиг. 8g проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс.

На фиг. 8h проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс.

На фиг. 8i проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (фиг. 8i i) - сплошная линия), маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (фиг. 8i ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (фиг. 8i iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

На фиг. 9a проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 232), указан как "*".

На фиг. 9b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 232), указан как "*".

На фиг. 10a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля, содержащего химический маркер 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Пик, соответствующий иону химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (масса/заряд 532), указан как "*".

На фиг. 10b проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен, с концентрацией химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен в маркированном дизеле и маркированном бензине. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией.

На фиг. 11 проиллюстрирована интенсивность пика времени пролета химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин для множества различных товарных марок маркированного дизеля (Diesel Socar, AGIP Diesel Tech, SHELL V-power Diesel, BP Diesel и Diesel AVIA) и маркированного бензина (SP98 AVIA, SP95 BP technology active, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL и AGIP Ethanol 85). Каждый из вышеперечисленных маркированных дизелей и бензинов содержит химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 1 мкМ.

Подробное описание

Определения.

Для трактовки значения терминов, рассмотренных в описании и изложенных в формуле изобретения, должны использоваться следующие определения.

В контексте настоящего документа форма единственного числа объекта указывает на один объект или более и необязательно ограничивает его единственным числом.

В контексте настоящего документа термин "приблизительно" означает, что указанное количество или значение может иметь конкретное определенное значение или некоторое иное значение, соседнее с ним. В целом, термин "приблизительно", обозначающий определенное значение, предназначен для обо-

значения диапазона в пределах $\pm 5\%$ значения. В качестве одного примера, фраза "приблизительно 100" обозначает диапазон 100 ± 5 , т.е. диапазон от 95 до 105. Предпочтительно, диапазон, обозначенный термином "приблизительно", означает диапазон в пределах $\pm 3\%$ значения, более предпочтительно, $\pm 1\%$. В целом, при использовании термина "приблизительно" можно ожидать, что подобные результаты или эффекты согласно настоящему изобретению могут быть получены в диапазоне в пределах $\pm 5\%$ указанного значения.

В контексте настоящего документа термин "и/или" означает, что могут присутствовать либо все, либо только один из элементов указанной группы. Например, "А и/или В" означает "только А или только В, или как А, так и В". В случае "только А" этот термин охватывает также возможность отсутствия В, т.е. "только А, но не В".

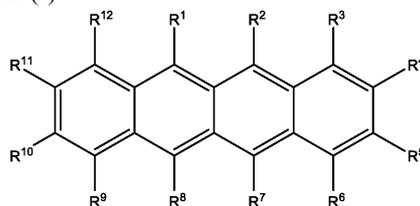
Термин "содержащий" в контексте настоящего документа является неисключительным и допускающим изменения. Таким образом, например, раствор, содержащий соединение А, может помимо А содержать другие соединения. Вместе с тем термин "содержащий" также охватывает, как и его конкретный вариант осуществления, более ограничительные значения "состоящий по существу из" и "состоящий из", так что, например, "раствор, содержащий А, В и необязательно С" также может (в основном) состоять из А и В или (в основном) состоять из А, В и С.

Когда настоящее описание касается "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков, комбинации этих "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков также следует рассматривать как раскрытые до тех пор, пока конкретная комбинация "предпочтительных" вариантов осуществления/признаков имеет значение с технической точки зрения.

Неожиданно, авторами настоящего изобретения было обнаружено, что освещение газообразной пробы нефтяного углеводорода, маркированного конкретным химическим маркером, как описано в пунктах i), ii), iii) и iv) в данном документе, импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, как, например, 308, 337 или 355 нм, приводит к селективной (т.е. углеводороды нефтяного углеводорода подвергаются плохой ионизации, при этом конкретный химический маркер эффективно ионизируется) или даже исключительной (т.е. только конкретный химический маркер подвергается ионизации) ионизации химического маркера. Сочетание вышеупомянутой селективной или исключительной ионизации с масс-спектрометрией или спектрометрией подвижности ионов позволяет легко обнаруживать присутствие и количественно определять конкретный химический маркер, описанный в пунктах i), ii), iii) и iv) в данном документе, целесообразным образом и тем самым определять подлинность и фальсификацию маркированного нефтяного углеводорода. Подвержение газообразной пробы маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе, воздействию химической ионизации при атмосферном давлении, ионизации радиоактивными бета-излучателями или ионизации импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны ниже приблизительно 300 нм (например, 266 нм) приводит к неселективной ионизации пробы маркированного нефтяного углеводорода и не позволяет в сочетании с масс-спектрометрией или спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера и/или количественно определять его, поскольку пик, соответствующий химическому маркеру, маскируется пиками, исходящими от нефтяного углеводорода, как проиллюстрировано, например, 1a, 1b, 1e, 2a, 3a, 3b, 3g, 6a, 6d, 8a и фиг. 8e. Освещение газообразной пробы маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе, импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны выше 370 нм (например, 406 нм), не включает энергию, достаточную для ионизации химического маркера, как показано, например, 1i, 3j, 6g и фиг. 8i.

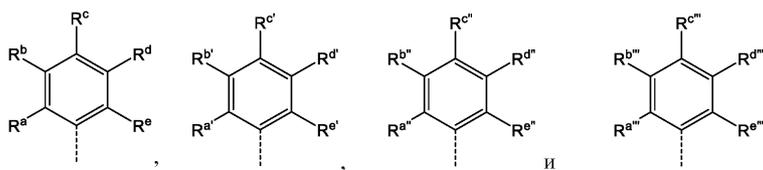
Таким образом, в настоящем изобретении предусмотрен способ определения подлинности нефтяного углеводорода, при этом нефтяной углеводород предположительно содержит по меньшей мере один химический маркер, выбранный из:

- i) соединения общей формулы (I)

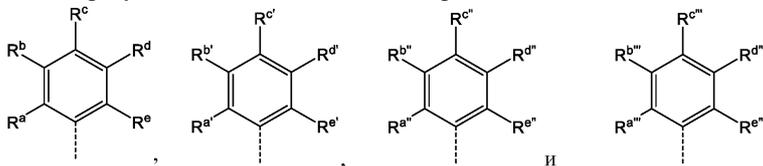


(I)

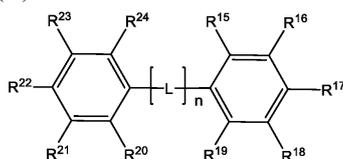
где остатки R^1 - R^{12} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила,



остатки R^a - R^c , R^a - R^e , R^a - R^f и R^a - R^g независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$; остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила; остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

iii) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N-двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или два заместителя N,N-двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

iv) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси;

при этом способ включает следующие этапы: а-1) взятие пробы нефтяного углеводорода; б-1) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

с-1) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, предпочтительно с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 308, 337 и 355 нм, с получением тем самым газообразных ионов; и

д-1) анализ газообразных ионов, полученных на этапе с-1), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для обнаружения присутствия или отсутствия указанного по меньшей мере одного химического маркера в нефтяном углеводороде, и с определением тем самым подлинности указанного нефтяного углеводорода.

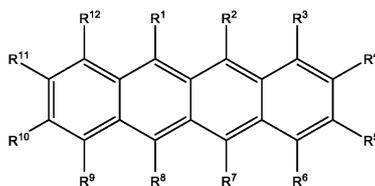
Обнаружение пика, соответствующего иону по меньшей мере одного химического маркера, в масс-спектре или спектре подвижности ионов на этапе д-1) способа согласно настоящему изобретению указывает на подлинность указанного нефтяного углеводорода. Для некоторых применений, таких как маркировка нефтяных углеводородов, подлежащих малому налогообложению, обнаружение присутствия по меньшей мере одного химического маркера в предположительно подлинном нефтяном углеводороде обычно считается достаточным условием для подтверждения подлинности указанного нефтяного углеводорода. Аналогичным образом, обнаружение присутствия химического маркера, используемого для маркировки нефтяного углеводорода, подлежащего большому налогообложению, в предполагаемом нефтяном углеводороде, подлежащем большому налогообложению (т.е. нефтяном углеводороде, который не должен содержать указанный химический маркер), является достаточным условием для признания того, что нефтяной углеводород, подлежащий большому налогообложению, не является подлинным.

Как свидетельствуют, например, 1с, 1d, 1f, 1h, 2b, 3с-3f, 3h, 3i, 4a, 4b, 5a, 5b, 6b, 6с, 6е, 6f, 7a-7с, 8b, 8с, 8d, 8f, 8g, 8h, 9a, 9b и фиг. 10a, присутствие конкретного химического маркера, как описано в пунктах i), ii), iii) и iv) в данном документе, в нефтяном углеводороде можно обнаруживать путем освещения газообразной пробы указанного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, как, например, 308, 337 и 355 нм, и анализа полученных газообразных ионов посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии. Эти неожиданные результаты, достигаемые даже при низких концентрациях по меньшей мере одного химического маркера, обусловлены селективной ионизацией по меньшей

мере одного химического маркера при освещении газообразной пробы указанного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, как, например 308, 337 и 355 нм. Как видно из фиг. 11, матрица нефтяного углеводорода оказывает незначительное влияние на селективность ионизации. Как продемонстрировано 1а, 2а, 3а, 6а и фиг. 8а, селективности ионизации, достигаемой путем освещения газообразной пробы маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе, импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, нельзя достичь посредством химической ионизации при атмосферном давлении, метода ионизации, используемого в качестве альтернативы для ионизации радиоактивными бета-излучателями. Более того, как показано 1b, 1e, 3b, 3g, 6d и фиг. 8e, освещение газообразной пробы маркированного нефтяного углеводорода, как описано в данном документе, импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны ниже 300 нм, как, например, 266 нм, приводит к неселективной ионизации указанной пробы и его нельзя использовать для определения подлинности маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе. Способы неселективной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (см, например, 1а, 1b, 1e, 3а, 3b, 3g, 6а, 6d, 8а и фиг. 8e) или масс-спектрометрией (см., например, фиг. 2а) не позволяют обнаруживать присутствие по меньшей мере одного химического маркера, как описано в данном документе, в маркированном нефтяном углеводороде, описанном в данном документе, поскольку пик химического маркера маскируется пиками, исходящими от нефтяного углеводорода. Более того, импульсный лазерный свет с предварительно определенной длиной волны выше 370 нм (например, 406 нм) не включает энергию, достаточную для ионизации газообразной пробы маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе, и, следовательно, не может быть использован для определения подлинности маркированного нефтяного углеводорода, описанного в данном документе.

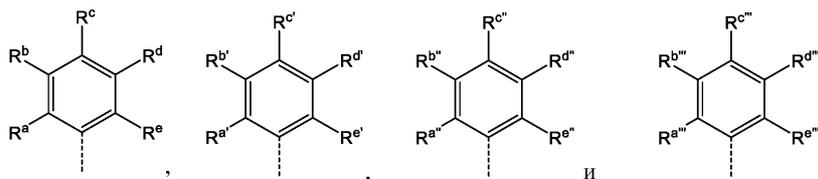
Еще один аспект настоящего изобретения направлен на способ определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, при этом маркированный нефтяной углеводород содержит нефтяной углеводород и по меньшей мере один химический маркер, выбранный из:

i) соединения общей формулы (I)

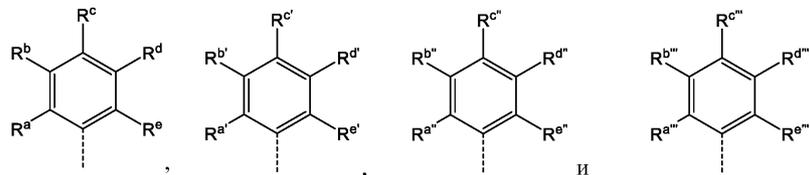


(I)

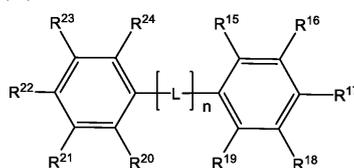
где остатки R^1 - R^{12} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила,



остатки R^a - R^c , $R^{a'}$ - $R^{c'}$, $R^{a''}$ - $R^{c''}$ и $R^{a'''}$ - $R^{c'''}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$;

остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила;

остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

v) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N -двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или два заместителя N,N -двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

vi) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси;

при этом способ включает следующие этапы:

a-2) взятие пробы маркированного нефтяного углеводорода;

b-2) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

c-2) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, предпочтительно с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 308, 337 и 355 нм, с получением тем самым газообразных ионов;

d-2) анализ газообразных ионов, полученных на этапе c-2), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для определения концентрации указанного по меньшей мере одного химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде; и

e-2) определение фальсификации маркированного нефтяного углеводорода путем сравнения концентрации, определенной в пункте d-2), с концентрацией по меньшей мере одного химического маркера в нефальсифицированной пробе маркированного нефтяного углеводорода.

В контексте настоящего документа термин "фальсификация" нефтяного углеводорода относится к изменению, смешиванию, разбавлению, отмыванию и т.д. нефтяного углеводорода. В некоторых случаях нефтяной углеводород (например, нефтяной углеводород, облагаемый налогом по более высокой ставке) может быть объединен (например, незаконно) с другим нефтяным углеводородом (например, необлагаемым нефтяным углеводородом или нефтяным углеводородом, облагаемым по более низкой ставке) или растворителем для образования фальсифицированного (например, измененного, смешанного, разбавленного, отмывтого и т.д.) нефтяного углеводорода. Например, нефтяной углеводород можно смешивать с одним или более другими нефтяными углеводородами, растворителями и т.п. или их комбинациями. Если его не обнаружить, фальсифицированный нефтяной углеводород может быть продан, иногда незаконно, по цене нефтяного углеводорода, облагаемого налогом по более высокой ставке, для получения прибыли. В некоторых случаях фальсифицированный нефтяной углеводород может быть потенциально опасным для пользователя, как, например, когда для фальсификации нефтяного углеводорода используется опасный растворитель. В других случаях нефтяной углеводород может быть обработан или отмыт в попытке удалить идентифицирующие признаки, такие как химические маркеры, из нефтяного углеводорода (например, чтобы скрыть происхождение нефтяного углеводорода, сумму налога, уплаченного за нефтяной углеводород и т.д.) до смешивания нефтяного углеводорода с другим нефтяным углеводородом с образованием фальсифицированного нефтяного углеводорода.

Как продемонстрировано, например, 1g, 2c, 3k, 4c, 6h, 7d и фиг. 10b, освещение газообразной пробы нефтяного углеводорода, маркированного по меньшей мере одним химическим маркером, как описано в данном документе, импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, предпочтительно приблизительно 308 нм, приблизительно 337 нм или приблизительно 355 нм, и более предпочтительно приблизительно 355 нм, в сочетании со спектрометрией подвижности ионов или масс-спектрометрией, позволяет количественно определять по меньшей мере один химический маркер, описанный в данном документе, в нефтяном углеводороде в широком диапазоне концентраций.

Термин "нефтяной углеводород" относится к продуктам, имеющим преимущественно углеводородный состав, хотя они могут содержать незначительные количества кислорода, азота, серы или фосфора. В контексте настоящего документа термин "нефтяной углеводород" включает сырую нефть, а также продукты, полученные в результате процессов нефтепереработки. Предпочтительно "нефтяной углеводород" включает, без ограничения, сырую нефть, смазочное масло, минеральное масло, гидравлическую жидкость, тормозную жидкость, бензин, дизельное топливо, керосин, топливо для реактивных двигателей, печное топливо и мазут. Более предпочтительно нефтяной углеводород выбран из минерального масла, бензина и дизельного топлива, и особенно предпочтительно нефтяной углеводород выбран из бензина и дизельного топлива. Термин "маркированный нефтяной углеводород" относится к нефтяному углеводороду, который был однородно смешан с некоторым количеством по меньшей мере одного химического маркера, описанного в данном документе, так что концентрация по меньшей мере одного химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде является по существу постоянной. В контексте настоящего документа формулировка "нефтяной углеводород, предположительно содержащий по меньшей

мере один химический маркер" относится к нефтяному углеводороду, который на основании информации, относящейся к его производству, цепочке распределения и/или точке продажи, предположительно содержит по меньшей мере один химический маркер, как определено в данном документе, равномерно смешанный в нем.

Термин " C_1 - C_6 -алкильная группа" в контексте настоящего документа относится к насыщенному линейному или разветвленному одновалентному углеводородному радикалу, содержащему от одного до шести атомов углерода (C_1 - C_6). Примеры C_1 - C_6 -алкильных групп включают метил (Me, $-CH_3$), этил (Et, $-CH_2CH_3$), 1-пропил (н-Pr, н-пропил, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-пропил (изо-Pr, изо-пропил, $-CH(CH_3)_2$), 1-бутил (н-Bu, н-бутил, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-метил-1-пропил (изо-Bu, изо-бутил, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$), 2-метил-2-пропил (трет-Bu, трет-бутил, $-C(CH_3)_3$), 1-пентил (н-пентил, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-пентил ($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$), 3-пентил ($-CH(CH_2CH_3)_2$), 2-метил-2-бутил ($-C(CH_3)_2CH_2CH_3$), 3-метил-2-бутил ($-CH(CH_3)CH(CH_3)_2$), 3-метил-1-бутил ($-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$), 2-метил-1-бутил ($-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$), 1-гексил ($-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-гексил ($-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$), 3-гексил ($-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$), 2-метил-2-пентил ($-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH_3$), 3-метил-2-пентил ($-CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$), 4-метил-2-пентил ($-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$), 3-метил-3-пентил ($-C(CH_3)(CH_2CH_3)_2$), 2-метил-3-пентил ($-CH(CH_2CH_3)CH(CH_3)_2$), 2,3-диметил-2-бутил ($-C(CH_3)_2CH(CH_3)_2$) и 3,3-диметил-2-бутил ($-CH(CH_3)C(CH_3)_3$).

Термин " C_1 - C_4 -алкил" в контексте настоящего документа относится к насыщенному линейному или разветвленному одновалентному углеводородному радикалу, содержащему от одного до четырех атомов углерода (C_1 - C_4). Примеры C_1 - C_4 -алкильных групп включают метил (Me, $-CH_3$), этил (Et, $-CH_2CH_3$), 1-пропил (н-Pr, н-пропил, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-пропил (изо-Pr, изо-пропил, $-CH(CH_3)_2$), 1-бутил (н-Bu, н-бутил, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-метил-1-пропил (изо-Bu, изо-бутил, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2-бутил (втор-Bu, втор-бутил, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$) и 2-метил-2-пропил (трет-Bu, трет-бутил, $-C(CH_3)_3$).

Термин " C_1 - C_4 -алкилокси" означает C_1 - C_4 -алкильную группу, где C_1 - C_4 -алкил является таким, как определено в данном документе, который связан с остальной частью молекулы или с другой группой посредством атома кислорода. Иллюстративные примеры C_1 - C_4 -алкилокси включают метокси, этокси, я-пропокси, изо-пропокси, я-бутокси, изо-бутокси, втор-бутокси и трет-бутокси.

Во избежание загрязнения масс-спектрометра или спектрометра подвижности ионов, пробу предположительно маркированного нефтяного углеводорода, взятую на этапе a-1) способа определения подлинности, заявленного в данном документе, или пробу маркированного нефтяного углеводорода, взятую на этапе a-2) способа определения фальсификации, заявленного в данном документе, можно дополнительно разбавлять. Таким образом, вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к способу определения подлинности, как заявлено в данном документе, или способу определения фальсификации, как заявлено в данном документе, дополнительно включающему этап f), выполняемый между этапом a-1) и этапом b-1) или между этапом a-2) и этапом b-2):

f) разбавление пробы органическим растворителем.

По практическим соображениям органический растворитель, используемый на этапе f) способов, заявленных в данном документе, следует смешивать с пробой предположительно маркированного нефтяного углеводорода или маркированного нефтяного углеводорода, т.е. органический растворитель и проба должны образовывать однородную смесь при смешивании их вместе. Органический растворитель, используемый на этапе f), может также служить в качестве носителя для добавления внутреннего стандарта, поскольку он содержит определенное количество по меньшей мере одного химического маркера, который, как ожидается, присутствует в нефтяном углеводороде, предположительно содержащем по меньшей мере один химический маркер, или в маркированном нефтяном углеводороде. Предпочтительно органический растворитель, используемый на этапе f), сам по себе не ионизируется при освещении импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм. Примеры органических растворителей, которые можно использовать на этапе f) способов согласно настоящему изобретению, включают, но без ограничения, пентан, гексан, гептан, октан, толуол, этанол, метанол, изопропанол, ацетон, диметилформамид и их смеси. В предпочтительном варианте осуществления органический растворитель представляет собой гексан. Предпочтительно соотношение объема пробы, взятой на этапе a-1) или a-2), и объема органического растворителя составляет от приблизительно 1 : 10 до приблизительно 1:1000, предпочтительно приблизительно 1:100. Специалист в области аналитической химии может определить оптимальную степень разбавления путем рутинной работы.

На этапе b-1) способа определения подлинности, заявленного и описанного в данном документе, и на этапе b-2) способа определения фальсификации, заявленного и описанного в данном документе, пробу нефтяного углеводорода и пробу маркированного нефтяного углеводорода соответственно подвергают испарению для получения газообразной пробы. Как хорошо известно специалистам в данной области техники, термин "испарение указанной пробы" относится к процессу преобразования указанной пробы из жидкого состояния в газообразное состояние. В способах, заявленных и описанных в данном документе, этапа испарения пробы с получением газообразной пробы достигают предпочтительно с помощью одного из следующих методов: термическая десорбция, лазерная десорбция или испарение в инжекторе

газового хроматографа, и более предпочтительно путем термической десорбции или испарения в инжекторе газового хроматографа.

В контексте настоящего документа термин "термическая десорбция" относится к методу испарения, при котором жидкую пробу нагревают постепенно или при постоянной температуре в потоке инертного газа. Перед этапом нагревания жидкую пробу можно адсорбировать на твердом материале. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, лазерная десорбция представляет собой метод испарения, основанный на взаимодействии между молекулами испаряемой пробы и импульсным лазерным светом. При адсорбции падающего лазерного излучения молекулы пробы испаряются. Как хорошо известно специалисту в данной области техники, испарение в инжекторе газового хроматографа представляет собой метод испарения, основанный на впрыскивании незначительного количества (несколько мкл) жидкой пробы в нагретый порт инжектора газового хроматографа.

Способы, заявленные в данном документе, включают освещение газообразной пробы, полученной на этапе b-1) или b-2), импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, предпочтительно приблизительно 308, 337 или 355 нм, что приводит к ионизации газообразной пробы и, что неожиданно, к селективной или исключительной ионизации по меньшей мере одного химического маркера. Показателем селективной ионизации конкретного химического маркера, как описано в данном документе, в присутствии конкретного нефтяного углеводорода является соотношение интенсивности пика, соответствующего химическому маркеру, и пика, исходящего от нефтяного углеводорода, проявляющего наибольшую интенсивность в масс-спектре или спектре подвижности ионов. Это соотношение может быть оптимизировано для конкретного химического маркера и конкретного нефтяного углеводорода посредством рутинной работы путем изменения длины волны импульсного лазера от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм и/или изменения плотности импульсной энергии для конкретной длины волны. Предпочтительно предварительно определенная длина волны импульсного лазерного света составляет приблизительно 308 нм, приблизительно 337 нм или приблизительно 355 нм, а более предпочтительно - приблизительно 355 нм.

На этапе d-1) способа определения подлинности, заявленного и описанного в данном документе, и на этапе d-2) способа определения фальсификации, заявленного и описанного в данном документе, газообразные ионы, полученные на этапе c-1) или c-2), анализируют посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии. Как хорошо известно специалистам в области аналитической химии, спектрометрия подвижности ионов представляет собой аналитический метод, который разделяет газообразные ионы в электрическом поле в присутствии инертного газа на основе их подвижностей. Подвижность ионов является мерой отношения размера к заряду иона. Масс-спектрометрия - это аналитический метод, который разделяет газообразные ионы согласно их удельным отношением массы к заряду (масса/заряд), а затем записывает относительное содержание каждого типа ионов.

Обнаружение пика, соответствующего иону по меньшей мере одного химического маркера, в масс-спектре или спектре подвижности ионов на этапе d-1) способа согласно настоящему изобретению указывает на подлинность указанного нефтяного углеводорода.

Концентрацию по меньшей мере одного химического маркера в пробе маркированного нефтяного углеводорода можно определить с помощью внешней калибровочной кривой, при этом стандартные эталонные растворы указанного химического маркера готовят в различных концентрациях и затем анализируют с использованием тех же инструментальных параметров, что и для пробы маркированного нефтяного углеводорода. Ответ детектора наносят на график относительно стандартных эталонных концентраций и записывают наклон и точку пересечения калибровочной кривой.

Концентрацию химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде, фальсификацию которого тестируют, определяют на основании записанного сигнала детектора, полученного для указанной пробы, и вышеупомянутого наклона и точки пересечения калибровочной кривой. В качестве альтернативы, концентрацию по меньшей мере одного химического маркера в пробе маркированного нефтяного углеводорода можно определять методом добавления внутреннего стандарта путем добавления к маркированному нефтяному углеводороду растворителя, который содержит химический компонент с такими же физическими характеристиками, что и химический маркер (т.е. внутренний стандарт), такой как дейтерированная форма химического маркера, подлежащего количественному определению, в указанном маркированном нефтепродукте. Ответ детектора внутреннего стандарта и химического маркера записывают и концентрацию химического маркера рассчитывают по соотношению ответа детектора внутреннего стандарта и маркера. Этот метод особенно применим для коррекции эффектов матрицы в случае фальсификации маркированного нефтяного углеводорода неизвестным продуктом. Еще один способ определения концентрации по меньшей мере одного химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде основан на сравнении ответа детектора химического маркера в пробе маркированного нефтяного углеводорода с ответом детектора, записанным для эталонного нефтяного углеводорода, маркированного известной концентрацией указанного химического маркера. Соотношение ответов детектора от эталонного нефтяного углеводорода и пробы маркированного нефтяного углеводорода указывает на относительную концентрацию химического маркера двух указанных нефтяных углеводородов.

На этапе e-2) способа определения фальсификации, заявленного и описанного в данном документе,

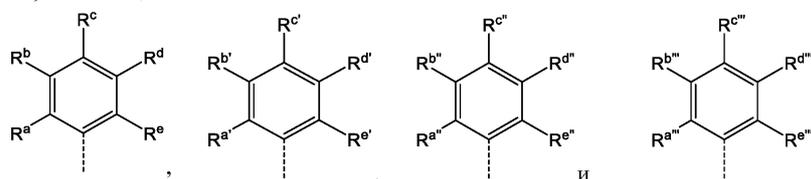
концентрацию по меньшей мере одного химического маркера, определяемую на этапе d-2), сравнивают с концентрацией по меньшей мере одного химического маркера в нефальсифицированной пробе маркированного нефтяного углеводорода, и решают, был ли маркированный нефтяной углеводород фальсифицирован или нет. Концентрацию по меньшей мере одного химического маркера в нефальсифицированной пробе маркированного нефтяного углеводорода определяют/определяли путем подвергания нефальсифицированной пробы нефтяного углеводорода воздействию этапов a-2), b-2), c-2) и d-2), описанных в данном документе. Разница в концентрации по меньшей мере одного химического маркера, составляющая по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 7,5 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 5 мас.% между пробой маркированного нефтяного углеводорода, взятой на этапе a-2), и нефальсифицированной пробой маркированного нефтяного углеводорода указывает на то, что указанный маркированный нефтяной углеводород был фальсифицирован.

Чтобы гарантировать, что ион по меньшей мере одного химического маркера легко испаряется и остается в газообразном состоянии во время анализа посредством спектromетрии подвижности ионов или масс-спектрометрии, по меньшей мере один химический маркер, описанный в данном документе, должен иметь температуру кипения ниже приблизительно 650°C при 760 мм рт.ст., предпочтительно ниже приблизительно 600°C при 760 мм рт.ст., более предпочтительно ниже приблизительно 500°C при 760 мм рт.ст., и еще более предпочтительно ниже приблизительно 450°C при 760 мм рт.ст. Такой химический маркер особенно применим для маркировки субсидированных нефтяных углеводородов, таких как субсидированный керосин и субсидированный дизель, поскольку это делает экономически нецелесообразным удаление химического маркера из субсидированной нефти путем перегонки, которая известна как один из наиболее часто используемых методов устранения химических маркеров из субсидированных нефтяных углеводородов. Между тем, такой химический маркер также применим для маркировки нефтяных углеводородов, подлежащих большому налогообложению, таких как керосин, подлежащий большому налогообложению, и дизель, подлежащий большому налогообложению, поскольку из-за его температуры кипения, которая находится в пределах или близко к диапазону кипения нефтяного углеводорода, его трудно изолировать от матрицы нефтяных углеводородов и идентифицировать преступниками, занимающимися разбавлением или заменой нефтяного углеводорода, подлежащего большому налогообложению, нефтяным углеводородом более низкого качества, и тем самым помогает минимизировать упущенную выгоду, вызванную этими незаконными действиями, риск деградации торговой марки, а также экологический ущерб.

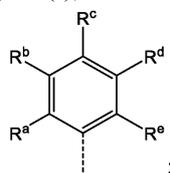
Способ определения подлинности, заявленный и описанный в данном документе, и способ определения фальсификации, заявленный и описанный в данном документе, можно выполнять на месте для экспресс-тестирования или в лаборатории.

В способах, заявленных в данном документе, по меньшей мере один химический маркер может представлять собой соединение общей формулы (I). Предпочтительно, концентрация по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I) в пробе, взятой на этапе a-1) или на этапе a-2), составляет по меньшей мере приблизительно 1 мкМ (микромоль). В зависимости от метода, используемого для анализа ионов на этапе d-1) или d-2), а именно масс-спектрометрии или спектromетрии подвижности ионов, может потребоваться более высокая концентрация по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I) в композиции нефтяного углеводорода. Благодаря высокой растворимости химического маркера общей формулы (I) в различных нефтяных углеводородах можно рассматривать даже высокую концентрацию маркера приблизительно 0,2 мМ (миллимоляр).

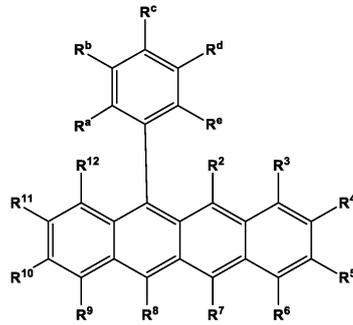
По меньшей мере один химический маркер общей формулы (I), используемый в способах, заявленных и описанных в данном документе, имеет предпочтительно не более четырех остатков R^1 - R^{12} , выбранных из группы, состоящей из



Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, и способ определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (I), где остаток R^1 представляет собой



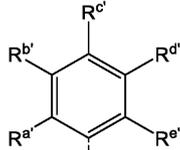
и остатки R^2 - R^{12} и R^a - R^e имеют значения, как определено в данном документе. Таким образом, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к способу определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, и способу определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (I-a)



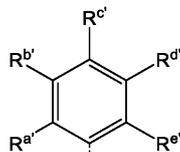
(I-a)

где остатки R^2 - R^{12} , и R^a - R^e имеют значения, определенные в данном документе.

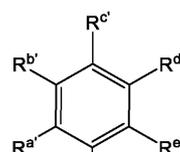
Более предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, и способ определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (I), где



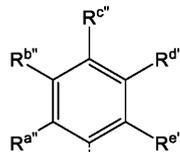
остаток R^7 представляет собой ; или



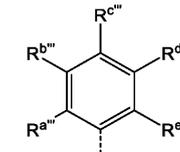
остаток R^8 представляет собой ; или



остаток R^2 представляет собой ,



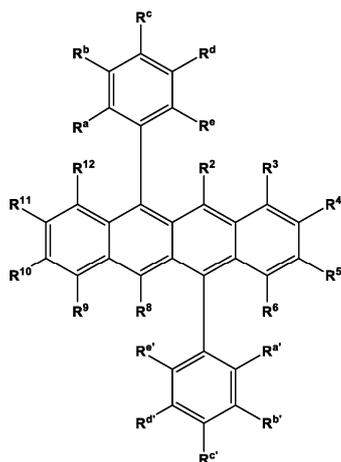
остаток R^7 представляет собой ,



и остаток R^8 представляет собой .

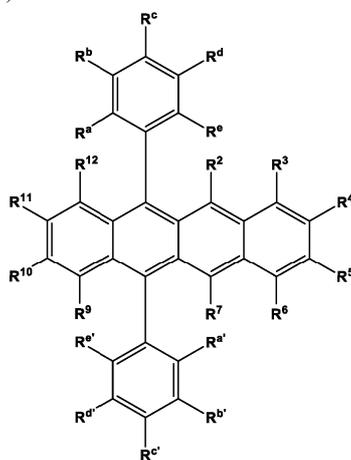
Следовательно, особенно предпочтительными являются способы, как заявлено и описано в данном документе, где по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (I-b)

046774



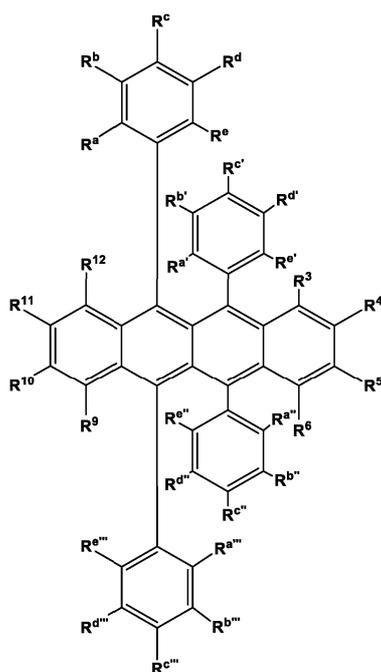
(I-b)

где остатки R^2 - R^6 , R^8 - R^{12} , R^a - R^e и $R^{a'}$ - $R^{e'}$ имеют значения, определенные в данном документе; соединение общей формулы (I-c)



(I-c)

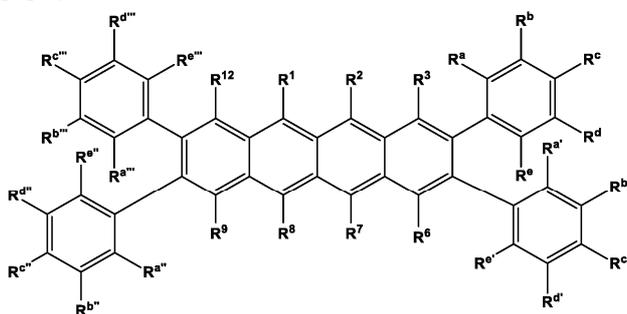
где остатки R^2 - R^7 , R^9 - R^{12} , R^a - R^e и $R^{a'}$ - $R^{e'}$ имеют значения, определенные в данном документе, или соединение общей формулы (I-d)



(I-d)

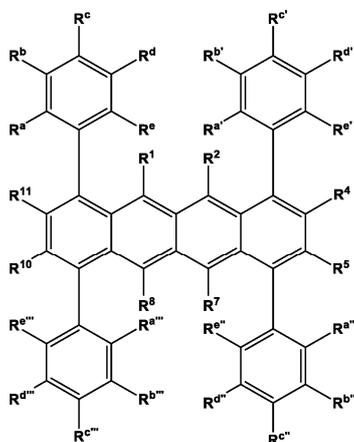
где остатки R^3 - R^6 , R^9 - R^{12} , R^a - R^e , $R^{a'}$ - $R^{e'}$, $R^{a''}$ - $R^{e''}$ и $R^{a'''}-R^{e'''}$ имеют значения, определенные в данном документе.

Дополнительные примеры соединений общей формулы (I), которые можно обнаруживать и количественно определять, как описано в данном документе, включают соединение общей формулы (I-e)



(I-e)

где остатки R^1 - R^3 , R^6 - R^9 , R^{12} , R^a - R^e , $R^{a'}$ - $R^{e'}$, $R^{a''}$ - $R^{e''}$ и $R^{a'''}-R^{e'''}$ имеют значения, определенные в данном документе; а также соединение общей формулы (I-f)

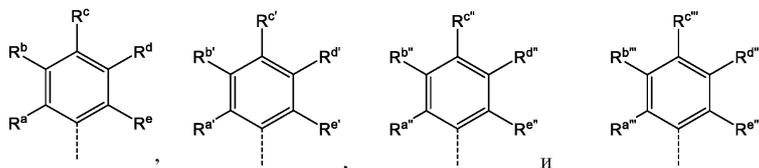


(I-f)

где остатки R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , R^a - R^e , $R^{a'}$ - $R^{e'}$, $R^{a''}$ - $R^{e''}$ и $R^{a'''}-R^{e'''}$ имеют значения, определен-

ные в данном документе.

Предпочтительно, в общих формулах (I) (I-a), (I-b), (I-e), (I-d), (I-e) и (I-f), описанных в данном документе, остатки R^a-R^c , R^a-R^e , $R^{a''}-R^{c''}$ и $R^{a''''}-R^{e''''}$ представляют собой водород, и/или остатки R^1-R^{12} , отличные от



представляют собой водород.

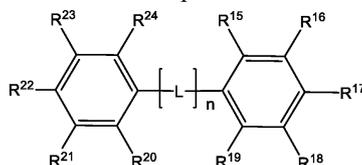
Более предпочтительно, в общих формулах (I), (I-a), (I-b), (I-e), (I-d), (I-e) и (I-f), описанных в данном документе, остатки R^a-R^c , R^a-R^e , $R^{a''}-R^{c''}$ и $R^{a''''}-R^{e''''}$



представляют собой водород, и остатки $R^1 - R^{12}$, отличные от  представляют собой водород.

Примеры соединений общей формулы (I), которые являются коммерчески доступными, включают, но без ограничения, 1,11-дифенилнафтацен (CAS № 927669-50-9; поставщик Advanced Organic Synthesis); 5,12-дифенилнафтацен (CAS № 27130-32-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co); 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (CAS № 517-51-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co); и 5,12-бис[4-(1,1-диметилэтил)фенил]нафтацен (CAS № 478799-46-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co). Оставшиеся соединения общей формулы (I), описанные в данном документе, можно получать с помощью хорошо известных реакций органической химии, начиная с коммерчески доступных нафтаценхинов или нафтаценов.

В способах, заявленных в данном документе, по меньшей мере один химический маркер может представлять собой соединение общей формулы (II). Соединение общей формулы (II) особенно применимо для маркировки нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению. Таким образом, особенно предпочтительным является способ определения подлинности нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению, при этом нефтяной углеводород, подлежащий малому налогообложению, предположительно содержит по меньшей мере один химический маркер общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$;

остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила;

остатки $R^{15}-R^{24}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1-C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и при этом способ включает следующие этапы:

a-1) взятие пробы нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению;

b-1) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

c-1) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны от приблизительно 300 нм до приблизительно 370 нм, предпочтительно приблизительно 308 нм, приблизительно 337 нм или приблизительно 355 нм, более предпочтительно приблизительно 355 нм, с получением тем самым газообразных ионов; и

d-1) анализ газообразных ионов, полученных на этапе c-1), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для обнаружения присутствия или отсутствия указанного по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (II) в нефтяном углеводороде, и с определением тем самым подлинности указанного нефтяного углеводорода.

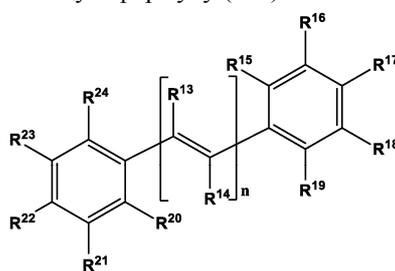
Дополнительный предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, более предпочтительно определения подлинности нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению, и способ определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, где m из n двойных связей $-CR^{13}=CR^{14}-$ представляют собой Z-стереохимию, и n-m из n двойных связей $-CR^a=CR^b-$ представляют собой E-стереохимию, где m представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 6 (т.е. выбран из 0, 1, 2, 3, 4, 5 и 6), и $m \leq n$. В химическом маркере общей формулы (II) положения m двойных связей $-CR^{13}=CR^{14}-$, представляющих собой Z-стереохимию, и положения n-m двойных связей

$-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ -, представляющих собой E-стереохимию, являются случайными.

Целое число m может быть равно целому числу n . Следовательно, химический маркер общей формулы (II) может содержать только двойные связи $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ -, имеющие Z-стереохимию. В качестве альтернативы, целое число m может быть меньше целого числа n , так что химический маркер общей формулы (II) содержит как двойные связи $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ - с Z-стереохимией, так и двойные связи $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ - с E-стереохимией.

Предпочтительно, целое число m равно 0, так что химический маркер общей формулы (II) содержит только двойные связи $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ -, имеющие E-стереохимию. Преимущество химического маркера общей формулы (II), содержащего исключительно двойные связи $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ - с E-стереохимией ($m=0$), заключается в проявлении более высокой интенсивности сигнала масс-спектрометрии и/или спектрометрии подвижности ионов в сравнении с соответствующим производным, содержащим m из n двойных связей $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}$ -, имеющих Z-стереохимию, где m представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 6.

Таким образом, предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к способу определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, предпочтительно определения подлинности нефтяного углеводорода, подлежащего малому налогообложению, и способу определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (II-a)



(II-a)

где остатки R^{13} - R^{24} и целое число n имеют значения, как определено в данном документе.

Также предпочтительными являются способы, как заявлено и описано в данном документе, где по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (II) или (II-a), где n представляет собой целое число, выбранное из 5 и 6, и остатки R^{15} - R^{24} выбраны из группы, состоящей из водорода, метила и этила.

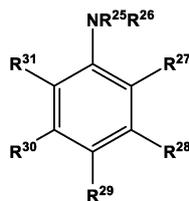
Предпочтительным является то, что в общих формулах (II) и (II-a) целое число n составляет в диапазоне от 2 до 4, и более предпочтительно целое число n равно 3. Кроме того, предпочтительным является то, что в общих формулах (II) и (II-a) остатки R^{13} и R^{14} представляют собой водород, и/или остатки R^{15} - R^{24} представляют собой водород.

Примеры коммерчески доступных химических маркеров общей формулы (II) включают, но без ограничения, 6-дифенил-1,3,5-гексатриен (CAS № 1720-32-7; поставщик Sigma Aldrich); (1E,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 538-81-8; поставщик ASW MedChem); ((1E,3E)-пента-1,3-диен-1,4-диил)дифензол (CAS № 23637-42-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((7E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 37985-11-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,1E)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)дифензол (CAS № 23637-43-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((2E,4E)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)дифензол (CAS № 16914-12-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-2-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 93333-38-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-3-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 82102-26-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-ди-о-толилбута-1,3-диен (CAS № 848354-92-7; поставщик Shanghai Chemhere Co.); (1E,3E)-1,4-ди-м-толилбута-1,3-диен (CAS № 1261146-08-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-ди-п-толилбута-1,3-диен (CAS № 72033-82-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2-метилпента-1,3-диен-1,4-диил)дифензол (CAS № 117847-11-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2,3-диметилбута-1,3-диен-1,4-диил)дифензол (CAS № 54631-95-7; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 1-метил-4-((1E,3E)-3-метил-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 916764-21-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-ди-м-толилбута-1,3-диен (CAS № 1261146-10-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((1E,3E)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)бис(метилбензол) (CAS № 102080-29-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-димеситилбута-1,3-диен (CAS № 1261146-09-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((2E,4E)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)бис(метилбензол) (CAS № 110746-28-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,2,4,5-тетраметил-3-((1E,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 39117-47-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-бис(2,4,5-триметилфенил)бута-1,3-диен (CAS № 96214-75-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 5807-76-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z)-1,4-ди-о-толилбута-1,3-диен (CAS № 1006055-80-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3E)-1,4-дифенилбута-1,3-диен (CAS № 5808-05-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3Z)-пента-1,3-диен-

1,4-диил)добензол (CAS № 40391-41-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((7Z,3E)-2-метилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 83897-70-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1Z,3E)-4-фенилбута-1,3-диен-1-ил)бензол (CAS № 57668-27-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((2Z,4E)-гекса-2,4-диен-2,5-диил)добензол (CAS № 84174-09-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2,3-диметилбута-1,3-диен-1,4-диил)добензол (CAS № 38023-36-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E,7E)-1,8-дифенилокта-1,3,5,7-тетраен (CAS № 22828-29-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 17329-15-6; поставщик ASW MedChem); ((1E,3E,5E)-3-метилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 155337-76-1; поставщик Aurora Fine Chemicals LLC); ((1E,3E,5E)-гепта-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 140654-06-4; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1E,3E,5E)-6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 36288-10-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-3-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 95278-12-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-2-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 95278-13-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,6-ди-п-толилгекса-1,3,5-триен (CAS № 31382-31-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 3,4-диметилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 1295646-09-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1,3-диметил-5-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 63296-77-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-изопропил-4-(6-(п-толил)гекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 558453-19-3; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 2,4-диметил-1-(6-фенилгекса-1,3,5-триен-1-ил)бензол (CAS № 63296-78-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3E,5Z)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 170080-16-7; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z,5E)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 205808-71-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z,5Z)-1,6-дифенилгекса-1,3,5-триен (CAS № 170080-17-8; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E,5E)-2,3-диметилгекса-1,3,5-триен-1,6-диил)добензол (CAS № 57833-31-5; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E,7E)-1,8-ди-п-толилокта-1,3,5,7-тетраен (CAS № 82720-17-0; поставщик Chemileva Pharmaceutical); 1-метил-4-((1E,3E,5E,7E)-8-фенилокта-1,3,5,7-тетраен-1-ил)бензол (CAS № 94871-35-9; поставщик Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3Z,5E,7E)-2,7-диметилокта-1,3,5,7-тетраен-1,8-диил)добензол (CAS № 82720-21-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (7E,3E,5E,7E,9E)-1,10-дифенилдека-1,3,5,7,9-пентаен (CAS № 20576-64-1; поставщик Chemileva Pharmaceutical); (3,8-диметилдека-1,3,5,7,9-пентаен-1,10-диил)добензол (CAS № 1884-48-6; поставщик Chemileva Pharmaceutical); и (1E,3E,5E,7E,9E,11E)-1,12-дифенилдодека-1,3,5,7,9,11-гексаен (CAS № 20576-65-2; поставщик Shanghai Chemhere Co.).

В способах, заявленных и описанных в данном документе, по меньшей мере один химический маркер может представлять собой ароматическое соединение, замещенное одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N-двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C₁-C₆-алкила, или два заместителя N,N-двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток -(CH₂)_p-, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6, т.е. выбрано из 2, 3, 4, 5 и 6. Предпочтительно, концентрация ароматического соединения, замещенного одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, в пробе, взятой на этапе a-1) или на этапе a-2), составляет по меньшей мере приблизительно 0,2 мкМ (микромольяр). В зависимости от метода, используемого для анализа ионов на этапе d-1) или d-2), а именно масс-спектрометрии или спектрометрии подвижности ионов, может потребоваться более высокая концентрация ароматического соединения, замещенного одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, в композиции нефтяного углеводорода. Благодаря высокой растворимости ароматического соединения, замещенного одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, в различных нефтяных углеводородах можно рассматривать даже высокую концентрацию маркера приблизительно 1 мМ (миллимоляр).

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, а также способ определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом ароматическое соединение, замещенное одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, представляет собой соединение общей формулы (III)



(III)

где заместители R²⁵ и R²⁶ независимо друг от друга выбраны из C₁-C₆-алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R²⁵ и R²⁶, взятые вместе, образуют остаток -(CH₂)_p-, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

остатки R²⁷ и R²⁸ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₆-

алкила, $-NR^{32}R^{33}$ и $-NR^{34}R^{35}$, где

заместители R^{32} и R^{33} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{32} и R^{33} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p1}$ -, где $p1$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6, и

заместители R^{34} и R^{35} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{34} и R^{35} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p2}$ -, где $p2$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

где остатки R^{29} , R^{30} и R^{31} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, $-NR^{36}R^{37}$, $-NR^{38}R^{39}$ и $-NR^{40}R^{41}$; или

остаток R^{29} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила и $-NR^{36}R^{37}$, и остатки R^{30} и R^{31} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$; или

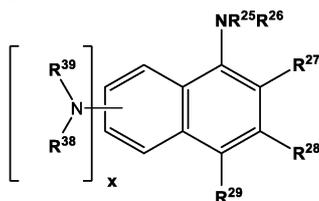
остаток R^{31} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила и $-NR^{36}R^{37}$, и остатки R^{29} и R^{30} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$;

где заместители R^{36} и R^{37} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{36} и R^{37} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p3}$ -, где $p3$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6,

заместители R^{38} и R^{39} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{38} и R^{39} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p4}$ -, где $p4$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6, и

заместители R^{40} и R^{41} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{40} и R^{41} , взятые вместе, образуют остаток

$(CH_2)_{p5}$ -, где $p5$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6. Таким образом, по меньшей мере один химический маркер может представлять собой соединение формулы (III-b)



(III-b)

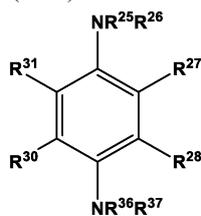
где заместители R^{25} и R^{26} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{25} и R^{26} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p$ -, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

остатки R^{27} - R^{29} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_6 -алкила;

x представляет собой целое число, выбранное из 0 и 1; и

заместители R^{38} и R^{39} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{38} и R^{39} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p4}$ -, где $p4$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6. В общей формуле (III-b), предпочтительно остатки R^{27} - R^{29} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, и более предпочтительно представляют собой водород.

Дополнительный предпочтительный вариант осуществления относится к способу определения подлинности, как описано и заявлено в данном документе, а также к способу определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (III-a)



(III-a)

где остатки R^{27} и R^{28} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_6 -алкила;

остатки R^{30} и R^{31} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_6 -

алкила, или остатки R^{30} и R^{31} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$,

заместители R^{25} и R^{26} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{25} и R^{26} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p$ -, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

заместители R^{36} и R^{37} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{36} и R^{37} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p3}$ -, где $p3$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

заместители R^{38} и R^{39} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{38} и R^{39} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p4}$ -, где $p4$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6.

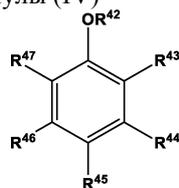
В общей формуле (III-a) остатки R^{27} , R^{28} , R^{30} и R^{31} предпочтительно выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_6 -алкила.

Примеры коммерчески доступных ароматических соединений, замещенных одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, как описано в данном документе, включают, но без ограничения, N,N -диметилбензоламин (CAS № 121-69-7; поставщик ASW MedChem); N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 100-22-1; поставщик ASW MedChem); $N1,N1$ -диэтил- N^4,N^4 -диметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 5775-53-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраэтил-1,4-бензолдиамин (CAS № 18996-77-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^4,N^4 ,2,5-гексаметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 858341-35-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраakis(1-метилэтил)-1,4-бензолдиамин (CAS № 6864-03-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^4,N^4 ,2,3,5,6-октаметил-1,4-бензолдиамин (CAS № 66907-63-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,N,3,5$ -тетраметилбензоламин (CAS № 4913-13-7; поставщик ASW MedChem); 3,5-диэтил- N,N -диметилбензоламин (CAS № 99052-31-0; поставщик Milestone Pharmtech); 3,5-бис(1,1-диметилэтил)- N,N -диэтилбензоламин (CAS № 94042-96-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^3,N^3 -тетраметил-1,3-бензолдиамин (CAS № 22440-93-3; поставщик ABClabtory Scientific Co.); N^1,N^1,N^3,N^3 -тетраэтил-1,3-бензолдиамин (CAS № 64287-26-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^3,N^3 ,4-пентаметилбензол-1,3-диамин (CAS № 65198-15-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^3,N^3 -тетраметил-5-пропил-1,3-бензолдиамин (CAS № 1586869-62-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -диметилнафталин-1-амин (CAS № 86-56-6; поставщик Alchem Pharmtech); N -этил- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 83777-94-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,N,4$ -триметилнафталин-1-амин (CAS № 4523-52-8; поставщик ASW MedChem); $N,N,5$ -триметилнафталин-1-амин (CAS № 847449-78-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,N,2$ -триметилнафталин-1-амин (CAS № 57585-25-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -диэтилнафталин-1-амин (CAS № 84-95-7; поставщик ASW MedChem); N -изопропил- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-41-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,N,4,5$ -тетраметилнафталин-1-амин (CAS № 4619-41-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -этил- N -изопропилнафталин-1-амин (CAS № 114326-20-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -этил- $N,2$ -диметилнафталин-1-амин (CAS № 130523-07-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -бис-метилэтилнафталин-1-амин (CAS № 4960-24-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -(1,1-диметилэтил)- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-43-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^5,N^5 -тетраметилнафталин-1,5-диамин (CAS № 10075-69-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилнафталин-1,4-диамин (CAS № 13764-14-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -(1-этилпропил)- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-42-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,2$ -диметил- N -(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-08-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^8,N^8 -тетраметилнафталин-1,4-диамин (CAS № 20734-58-1; поставщик ASW MedChem); N,N -диэтил-2-метилнафталин-1-амин (CAS № 21614-05-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -диэтил-8-метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-22-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-диметилпропил)- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 110014-40-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-диметилпропил)- N -этилнафталин-1-амин (CAS № 114326-22-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,2$ -диэтил- N -метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-10-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -дибутилнафталин-1-амин (CAS № 204126-63-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -этил-2-метил- N -(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-09-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-этил- N -метил- N -(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-12-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N^1 -этил- N^1,N^8,N^8 -триметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 79687-92-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -этил- N -(1-этилпропил)-нафталин-1-амин (CAS № 114326-21-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -этил- N -метил-2-(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-14-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 8-бутил- N,N -диметилнафталин-1-амин (CAS № 1469538-06-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -бис(2-метилпропил)нафталин-1-амин (CAS № 109556-56-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,N,2$ -триэтилнафталин-1-амин (CAS № 130523-11-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); $N,2$ -диэтил- N -(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-13-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N -метил- $N,2$ -бис(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-16-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N -диэтил-2-(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-15-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-

(1,1-диметилэтил)-N-этил-N-метилнафталин-1-амин (CAS № 130523-18-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N¹,N¹,N⁸,N⁸-тетраэтилнафталин-1,8-диамин (CAS № 53463-80-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин (CAS № 861347-34-4); N¹,N⁵-диметил-N¹,N⁵-бис(1-метилэтил)нафталин-1,5-диамин (CAS № 110971-36-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N-этил-N,2-бис(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-17-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-N-метил-N-(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-20-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-N,N-диэтилнафталин-1-амин (CAS № 130523-19-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 3-бутил-N,N-диэтилнафталин-1-амин (CAS № 398458-74-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-диметилэтил)-N-этил-N-(1-метилэтил)нафталин-1-амин (CAS № 130523-21-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N¹-бутил-N¹,N⁸,N⁸-триметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 852630-17-2, поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N¹,N⁸-дибутил-N¹,N⁸-диметилнафталин-1,8-диамин (CAS № 852630-27-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N-диметилнафталин-2-амин (CAS № 2436-85-3; поставщик ASW MedChem); N-этил-N-метилнафталин-1-амин (CAS № 68172-51-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N,4-триметилнафталин-2-амин (CAS № 4523-53-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N,1-триметилнафталин-2-амин (CAS № 5672-92-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N-диэтилнафталин-2-амин (CAS № 13672-17-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N-метил-N-(1-метилэтил)нафталин-2-амин (CAS № 110014-44-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N,4,5-тетраметилнафталин-2-амин (CAS № 4536-94-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical), N-бутил-N-метилнафталин-2-амин (CAS № 872801-93-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N-бис(1-метилэтил)нафталин-2-амин (CAS № 92596-72-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N-дибутилнафталин-2-амин (CAS № 97943-52-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); N,N-бис(2-метилпропил)-нафталин-2-амин (CAS № 109554-95-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1-(нафталин-1-ил)пиперидин (CAS № 62062-39-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); и N,N-дибутил-1-метилнафталин-2-амин (CAS № 92834-61-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical).

В способах, заявленных и описанных в данном документе, по меньшей мере один химический маркер может представлять собой ароматическое соединение, замещенное по меньшей мере одной группой, выбранной из C₁-C₄-алкокси. Предпочтительно, концентрация ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C₁-C₄-алкокси, в пробе, взятой на этапе a-1) или на этапе a-2), составляет по меньшей мере приблизительно 1 мкМ (микромоль). В зависимости от метода, используемого для анализа ионов на этапе d-1) или d-2), а именно масс-спектрометрии или спектрометрии подвижности ионов, может потребоваться более высокая концентрация по меньшей мере одного химического маркера общей формулы (I) в композиции нефтяного углеводорода. Благодаря высокой растворимости химического маркера общей формулы (I) в различных нефтяных углеводородах можно рассматривать даже высокую концентрацию маркера приблизительно 1 мМ (миллимоль).

Предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению направлен на способ определения подлинности, как заявлено и описано в данном документе, и способ определения фальсификации, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (IV)



(IV)

где остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³, R⁴⁴, R⁴⁶ и R⁴⁷ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила, C₁-C₄-алкилокси; и остаток R⁴⁵ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила, C₁-C₄-алкилокси, фенила, необязательно замещенного одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси, и бифенила, необязательно замещенного одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо или 10-членное бициклическое ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и заместители R⁴⁵-R⁴⁷ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

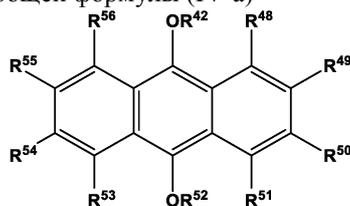
остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴⁴ и R⁴⁵ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо или 10-членное бициклическое ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и заместители R⁴³, R⁴⁶ и R⁴⁷ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода

ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; остатки R⁴⁶ и R⁴⁷ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и остаток R⁴⁵ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; остатки R⁴⁵ и R⁴⁶ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и остаток R⁴⁷ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси.

Более предпочтительный вариант осуществления согласно настоящему изобретению относится к способам, как заявлено и описано в данном документе, при этом по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (IV-a)



(IV-a)

где остатки R⁴² и R⁵² независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила;

остатки R⁴⁸-R⁵¹ и R⁵³-R⁵⁶ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила.

В общей формуле (IV-a) остатки R⁵³-R⁵⁶ могут представлять собой водород, или остатки R⁴⁸-R⁵¹ и R⁵³-R⁵⁶ могут независимо друг от друга представлять собой C₁-C₄-алкил, или остатки R⁴⁸-R⁵¹ и R⁵³-R⁵⁶ могут представлять собой водород. Предпочтительно, в общей формуле (IV-a) остатки R⁴² и R⁵² являются одинаковыми.

Примеры коммерчески доступных ароматических соединений, замещенных по меньшей мере одной группой, выбранной из C₁-C₄-алкокси, включают, но без ограничения, метоксибензол (CAS №100-66-3; поставщик abcr GmbH); 1,4-диметоксибензол (CAS № 150-78-7; поставщик abcr GmbH); 1,4-диэтоксибензол (CAS № 122-95-2; поставщик abcr GmbH); 1,4-бис(1-метилэтокси)бензол (CAS № 7495-78-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,4-диметокси-2-метилбензол (CAS № 24599-58-4; поставщик Alchem Pharmtech); 1,4-диметокси-2,5-диметилбензол (CAS № 2674-32-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диметокси-2,3-диметилбензол (CAS № 39021-83-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диэтокси-2-метилбензол (CAS № 41901-72-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-дибутоксibenзол (CAS № 104-36-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-диметоксибензол (CAS № 151-10-0; поставщик Alchem Pharmtech); 1,3-диэтоксибензол (CAS № 2049-73-2; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-диметокси-5-метилбензол (CAS № 4179-19-5; поставщик ASW MedChem); 1,3,5-триметоксибензол (CAS № 621-23-8; поставщик AK Scientific); 1,3,5-триэтоксибензол (CAS № 2437-88-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-диметокси-5-(1-метилэтокси)бензол (CAS № 86635-94-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-этокси-1,3,5-триметоксибензол (CAS № 69832-53-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,3,5-триметокси-2,4,6-триметилбензол (CAS № 1521-62-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-диметокси-2-метил-5-(1-метилэтокси)бензол (CAS № 93680-97-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-дибутокси-5-метоксибензол (CAS № 869740-90-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 1,2,3,4,5,6-гексаметоксибензол (CAS № 22015-34-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 4-метокси-1,1'-бифенил (CAS № 613-37-6; поставщик ASW MedChem); 4-метокси-4'-метил-1,1'-бифенил (CAS № 53040-92-9; поставщик ASW MedChem); 4-этоксифенил (CAS № 613-40-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical); 2-метил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-05-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-04-3; поставщик Aldrich); 2-(1,1-диметилэтил)-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 62770-63-2; поставщик Alchem Pharmtech); 2-этил-9,10-диэтоксиантрацен (CAS № 205515-07-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметоксиантрацен (CAS № 2395-97-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диэтоксиантрацен (CAS № 68818-86-0; поставщик ASW MedChem); 9,10-бис(1-метилэтокси)антрацен (CAS № 134767-44-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-бис(1,1-диметилэтокси)антрацен (CAS № 873914-42-2; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 9,10-дибутоксиантрацен (CAS № 76275-14-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9-этокси-10-метоксиантрацен (CAS № 106500-38-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,4,5,8-тетраметилантрацен (CAS № 76466-58-5; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,2,3,4,5,6,7,8-октаметилантрацен (CAS № 75670-41-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-диметокси-1,2,3,4-тетраметилантрацен (CAS

№ 72049-50-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 1221786-94-2; поставщик Rare Chemicals GmbH); 1,2-диметоксиантрацен (CAS № 132814-35-8; поставщик Shanghai Chemhere Co.); 1,3-диметоксиантрацен (CAS № 144493-74-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диметокси-9-этилантрацен (CAS № 107328-77-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-диэтоксиантрацен (CAS № 75830-00-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-диметоксиантрацен (CAS № 16294-32-9; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-диэтоксиантрацен (CAS № 75829-95-7; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметоксиантрацен (CAS № 16294-34-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диэтоксиантрацен (CAS № 75829-96-8; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметокси-3-метилантрацен (CAS № 144493-77-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-диметокси-2,7-диметилантрацен (CAS № 1202400-23-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-диметоксиантрацен (CAS № 51790-19-3; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-диэтоксиантрацен (CAS № 863889-35-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметоксиантрацен (CAS № 36319-03-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диэтоксиантрацен (CAS № 110038-59-0; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-диметокси-9-метилантрацен (CAS № 105858-59-1; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-дипропоксиантрацен (CAS № 1395499-89-4; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-дибутоксиантрацен (CAS № 134277-70-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.); и 2,7-диметоксиантрацен (CAS № 55360-36-6; поставщик Chemieliva Pharmaceutical Co.).

Примеры

Настоящее изобретение далее будет описано более подробно в соответствии с неограничивающими примерами.

I. Устройство и протокол, используемые в способах согласно настоящему изобретению.

Строили две разные, но сопоставимые установки: первую, описанную в пункте I.a ниже, использовали для проведения импульсной лазерной ионизации в сочетании с измерениями масс-спектрометрии, а вторую, описанную в пункте I.b ниже, использовали для проведения импульсной лазерной ионизации в сочетании с измерениями спектрометрии подвижности ионов. В обеих установках для ионизации проб использовали оптический параметрический генератор (ОПО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla).

I.a. Описание прибора и протокола, используемых в способах, основанных на лазерной ионизации в сочетании с масс-спектрометрией.

Установка содержит блок термической десорбции (Thermo desorber TC-13.006 от PAS Technology), оптический параметрический генератор (ОПО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla) и коммерческий масс-спектрометр (LTQ XL™, Thermo Fisher Scientific), оснащенный самодельным источником ионов (J. Mass Spectrom. (2016), 51, 566-577) с двумя кварцевыми окнами, прозрачными для лазерного луча. Блок термической десорбции соединен металлическим капилляром (трубка из нержавеющей стали с внешним диаметром 1/8 дюйма и внутренним диаметром 2,0 мм, длиной приблизительно 60 мм от Ziemer Chromatographie) с источником ионов масс-спектрометра.

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом.

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в блок термической десорбции, нагретый до 250°C. После испарения газообразную пробу переносили через металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной приблизительно 60 мм), с помощью потока N₂ (600 мл/мин) в ионизационную камеру, нагретую до 120°C (длиной приблизительно 18 мм, внутренний диаметр 20 мм), источника ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию лазерной ионизации. Затем ионизированную пробу переносили в масс-спектрометр (поток N₂: 1000 мл/мин; V: 50 В), и масс-спектр измеряли по относительным интенсивностям в зависимости от отношения массы к заряду (масса/заряд).

I.b Описание прибора и протокола, используемых в способах, основанных на лазерной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов.

Используемая установка содержит инжектор коммерческого газового хроматографа (HP 5890 II, Hewlett Packard, в настоящее время: Agilent), используемый только для испарения пробы, самодельный спектрометр подвижности ионов (Anal. Bional. Chem. 405, 7019) с кварцевыми окнами, прозрачными для лазерного луча, и оптический параметрический генератор (ОПО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla). Инжектор газового хроматографа соединен капилляром (дезактивированный капилляр из плавленого кварца, внутренний диаметр 0,18 мм, длиной 400 мм от Perkin Elmer) с источником ионов спектрометра подвижности ионов. Пролетная трубка спектрометра подвижности ионов имеет длину 100 мм и внутренний диаметр 25 мм. Токи ионов на пластине Фарадея усиливали (1 GV/A усилитель, ISAS Dortmund) и записывали на USB-осциллографе (Handyscope HS3, 5 МГц, Tiepie Engineering).

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом.

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в инжектор (газ на входе: N₂; поток газа на входе: 200 мл/мин), нагретый до 250°C, коммерческого газового хроматографа. После испарения газообразную пробу переносили с помощью потока N₂ со скоростью 15 мл/мин через непокры-

тый металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной 400 мм) в ионизационную камеру, нагретую до 180°C (длиной приблизительно 18 мм, внутренний диаметр 20 мм), спектрометра подвижности ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию лазерной ионизации. Ионизированную пробу вводили в нагретую пролетную трубку (150°C) спектрометра подвижности ионов. В качестве пролетного газа использовали азот (поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 4,5 кВ или 6,5 кВ) или гелий (поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Токи ионов на пластине Фарадея усиливали (1 GV/A усилитель, ISAS Dortmund) и записывали на USB-осциллографе (Handyscope HS3, 5 МГц, Tierie Engineering).

II. Устройство и протокол, используемые в сравнительных целях.

Химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI) мягким рентгеновским излучением представляет собой метод неселективной ионизации, который по нормативным причинам (таким как вопросы безопасности и утилизации) в настоящее время используется в качестве альтернативы ионизации радиоактивными бета-излучателями, такими как ^{63}Ni . Эксперименты, проводимые с химической ионизацией при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (APCI-IMS) или химической ионизацией при атмосферном давлении в сочетании с масс-спектрометрией (APCI-MS), представлены в сравнительных целях.

Строили две разные, но сопоставимые установки: первую, описанную в пункте II.a ниже, использовали для проведения APCI в сочетании с измерениями масс-спектрометрии, а вторую, описанную в пункте II.b ниже, использовали для APCI в сочетании с измерениями спектрометрии подвижности ионов. В обеих установках использовали источник мягкого рентгеновского излучения (миниатюрная рентгеновская трубка, длина 40 мм, родиевая мишень на бериллиевом окне) с энергией 2,7/2,8 кэВ ($L\alpha/L\beta$ -переходы Rh) фирмы Bruker Daltonik (патент США 6740874 B2, 25 мая 2004 г., Bruker Saxonia Analytik GmbH) для ионизации проб.

II.a. Описание прибора и протокола, используемых в способе, основанном на APCI в сочетании с масс-спектрометрией (APCI - MS).

Установка отличается от установки, описанной в пункте I.a тем, что оптический параметрический генератор (ОРО) с накачкой Nd:YAG-лазером (NT342A-SH, Ekspla) заменяли источником мягкого рентгеновского излучения (миниатюрная рентгеновская трубка, длина 40 мм, родиевая мишень на бериллиевом окне) с энергией 2,7/2,8 кэВ ($L\alpha/L\beta$ -переходы Rh) фирмы Bruker Daltonik (патент США 6740874 B2, 25 мая 2004 г., Bruker Saxonia Analytik GmbH). Далее между ионизационной камерой и источником рентгеновского излучения для герметизации камеры вставляли полиимидную фольгу толщиной 100 мкм, прозрачную для рентгеновского излучения.

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом.

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в блок термической десорбции, нагретый до 250°C. После испарения газообразную пробу переносили через металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной приблизительно 60 мм), с помощью потока N_2 (600 мл/мин) в ионизационную камеру, нагретую до 120°C (длиной приблизительно 18 мм, внутренний диаметр 20 мм), источника ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию ионизации. Затем ионизированную пробу переносили в масс-спектрометр (поток N_2 : 1000 мл/мин; V: 50 В), и масс-спектр измеряли по относительным интенсивностям в зависимости от отношения массы к заряду (масса/заряд).

II.b. Описание прибора и протокола, используемых в способе, основанном на APCI в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (APCI - IMS).

Используемая установка содержит инжектор коммерческого газового хроматографа (HP 5890 II, Hewlett Packard, в настоящее время: Agilent), используемый только для испарения пробы, и коммерчески доступный портативный спектрометр подвижности ионов (RoadRunner, Bruker Daltonik). Спектрометр подвижности ионов содержит источник мягкого рентгеновского излучения (миниатюрная рентгеновская трубка, длина 40 мм, родиевая мишень на бериллиевом окне) с энергией 2,7/2,8 кэВ ($L\alpha/L\beta$ -переходы Rh) фирмы Bruker Daltonik (патент США 6740874 B2, 25 мая 2004 г., Bruker Saxonia Analytik GmbH). Инжектор газового хроматографа соединен капилляром (деактивированный капилляр из плавленого кварца, внутренний диаметр 0,18 мм, длиной 400 мм от Perkin Elmer) с источником ионов спектрометра подвижности ионов. Впускную систему и внутреннюю проточную систему спектрометра подвижности ионов модифицировали, чтобы обеспечить возможность ее соединения капилляром с инжектором газового хроматографа.

Композиции нефтяного углеводорода анализировали следующим методом.

2 мкл жидкой пробы вводили с помощью шприца (Hamilton, 10 мкл) в инжектор (газ на входе: N_2 ; поток газа на входе: 200 мл/мин; коэффициент деления 1:12), нагретый до 250°C, коммерческого газового хроматографа. После испарения газообразную пробу переносили с помощью потока N_2 со скоростью 400 мл/мин через непокрытый металлический капилляр, нагретый до 200°C (длиной 400 мм) в ионизационную камеру, нагретую до 180°C, спектрометра подвижности ионов, где газообразную пробу подвергали воздействию ионизации APCI. Ионизированную пробу вводили в нагретую пролетную трубку (150°C) спектрометра подвижности ионов. В качестве пролетного газа использовали азот (поток: 118 мл/мин или

200 мл/мин; напряжение в стандартной пролетной трубке).

Пример 1. Обнаружение и количественное определение химического маркера N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамина в нефтяном углеводороде.

Нефтяные углеводороды, маркированные химическим маркером N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин (CAS № 100-22-1; поставщик Sigma Aldrich), тестировали на их подлинность и фальсификацию.

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамина в гексане получали в концентрации 10 ммоль/л и добавляли в дизель (дизель SOCAR), бензин (бензин SP98 AVIA), минеральное масло или гексан с получением на выходе проб маркированного дизеля, проб маркированного бензина и проб маркированного гексана.

Пробы маркированного дизеля, маркированного бензина и маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 2b и 2c). Пробы маркированного дизеля, маркированного бензина, маркированного гексана и маркированного минерального масла анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 337 нм (плотность импульсного лазера: 0,05 мДж/мм²) или 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 4,5 или 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 1c, 1d, 1f-1h).

В сравнительных целях, пробу маркированного дизеля, пробу маркированного бензина и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 266 нм (плотность импульсного лазера: 0,13 мДж/мм²) и с длиной волны 406 нм (плотность импульсного лазера: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 1b, 1e и 1i);

пробу маркированного дизеля и пробу маркированного гексана анализировали посредством APCi - IMS (см. фиг. 1a) с помощью прибора и протокола, описанного в пункте II.b выше; и

пробу маркированного дизеля анализировали посредством APCi - MS (см. фиг. 2a) с помощью прибора и протокола, описанного в пункте II.a выше.

На фиг. 1a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля SOCAR (черная сплошная линия), соответствующего маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 1 мкМ (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащего химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 1 мкМ (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 118 мл/мин; напряжение в стандартной пролетной трубке), сокращенно в данном документе как APCi - IMS. Химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,3 мс. Как показано на фиг. 1a, спектр подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, по существу идентичен спектру подвижности ионов немаркированного дизеля. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что методы неселективной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов не позволяют обнаруживать присутствие химического маркера N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин в матрице дизеля и, следовательно, не являются подходящими для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин.

На фиг. 1b проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N^1,N^1,N^4,N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 266 нм

(плотность импульсной энергии: $0,13 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к неселективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин в матрице дизеля. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин.

На фиг. 1с проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии: $0,05 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс. Как продемонстрировано на фиг. 1с, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: $0,05 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 1d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 1 мкМ (сплошная черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 1 мкМ (сплошная серая линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 4,5 кВ). Химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,6 мс. Как продемонстрировано на фиг. 1d, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 1е проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: $0,13 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс. Сравнение спектра подвижности ионов бензина, маркированного химическим маркером $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин маскируется пиками, исходящими от бензина. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 266 нм (плотность импульсной энергии: $0,13 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к неселективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин в матрице бензина. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин.

На фиг. 1f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 5 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 5 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер $\text{N}^1, \text{N}^1, \text{N}^4, \text{N}^4$ -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизи-

тельно 7,6 мс. Как продемонстрировано фиг. 1f, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин и определять подлинность бензина, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 1g проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле SOCAR, маркированном бензине SP98 AVIA и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 4,5 кВ). Каждое измерение повторяли трижды. Небольшие планки погрешностей, которые включают ошибку ручного ввода 5 повторений, демонстрируют высокую точность метода и его способность обнаруживать небольшие изменения концентрации химического маркера. Идеальная линейность и перекрытие трех калибровочных кривых доказывают, что способ, описанный в данном документе, основанный на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, позволяет обнаруживать и количественно определять маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, в широком диапазоне концентраций от 200 нМ до 10 мкМ, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамином.

На фиг. 1h проиллюстрированы наложенные спектры маркированного минерального масла, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 100 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Во избежание загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:10, об./об.) перед анализом. Химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,6 мс. Как продемонстрировано фиг. 1h, освещение маркированного минерального масла, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин и определять подлинность минерального масла, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 1i проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 1i i) - сплошная линия), маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 1i ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 1i iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: $0,04 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Как показано фиг. 1i, освещение маркированных проб импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: $0,04 \text{ мДж/мм}^2$) не приводит к ионизации проб.

На фиг. 2a проиллюстрирован в сравнительных целях масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, полученный посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании с масс-спектрометрией (APCI-MS). Во избежание загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 100 нМ. Масс-спектр, отображенный фиг. 2a, демонстрирует, что методы неселективной ионизации в сочетании с масс-спектрометрией приводят к сложному масс-спектру, который не позволяет легко идентифицировать пик, соответствующий химическому маркеру N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин. Следовательно, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин.

На фиг. 2b проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраметилбензол-1,4-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании с масс-спектрометрией. Во избежание за-

грязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 100 нМ. Пик, соответствующий иону маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин (масса/заряд 164), указан как "*" . Сравнение масс-спектра, отображенного фиг. 2а, основанное на использовании методов неселективной ионизации, с масс-спектром, отображенным фиг. 2б, демонстрирует сложность обнаружения маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин в маркированном дизеле посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании с масс-спектрометрией по сравнению с лазерной ионизацией при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Как свидетельствует масс-спектр, отображенный фиг. 2б, освещение маркированного дизеля, содержащего маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к исключительной ионизации химического маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность указанного дизеля.

На фиг. 2с проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин, с концентрацией маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин в маркированном дизеле SOCAR, маркированном бензине SP98 AVIA и композиции гексана. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0.63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Во избежание загрязнения масс-спектрометра композиции разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Отличная линейность и перекрытие трех калибровочных кривых доказывают, что способы согласно настоящему изобретению, основанные на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией, позволяют обнаруживать и количественно определять маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамином. Следует отметить низкий эффект матрицы на сигнал, полученный посредством спектрометрии подвижности ионов, и что аналогичные уровни обнаружения получают при использовании композиции гексана лабораторной чистоты и сложных нефтяных углеводородов, таких как дизель и бензин.

Пример 2. Обнаружение и количественное определение химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в нефтяном углеводороде.

Нефтяные углеводороды, маркированные химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин (CAS № 861347-34-4), тестировали на их подлинность и фальсификацию.

Все химические вещества были реализованы компанией Sigma Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин получали согласно описанию, представленному ниже. Предварительно нарезанные пластины силикагеля 60 F254 TLC от Merck KGaA использовали для тонкослойной хроматографии (TLC). Для флэш-хроматографии использовали силикагель 60 (0,04-0,063 мм), реализованный Carl Roth GmbH & CO.KG. Все спектры NMR измеряли на спектрометре Bruker Avance 300 МГц. Полученные в результате химические сдвиги (δ ; в ppm (частей на миллион)) относятся к хлороформу ($\delta=7,26$ ppm) для ¹H NMR и ($\delta=77,23$ ppm) для ¹³C NMR.

Синтез химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

В трехгорлой колбе 1,5-диаминонафталин (1 экв., 10 ммоль, 1,59 г) (CAS № 2243-62-1, Sigma Aldrich, 97%) и этилбромид (8 экв., 80 ммоль, 8,72 г, 5,92 мл) (CAS № 74-96-4, Sigma Aldrich, 98%) растворяли в ацетонитриле (75 мл) в атмосфере аргона. По каплям добавляли N,N-диизопропилэтиламин (8 экв., 80 ммоль, 10,32 г, 13,57 мл) (CAS № 7087-68-5, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) при комнатной температуре. Полученный раствор интенсивно перемешивали с обратным холодильником в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали толуолом и водой. После испарения растворителя смесь очищали жидкостной хроматографией с получением на выходе N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамина (0,73 г, 27%) ($R_f=0,95$ в гексанах/этилацетате - 10:1) в виде бесцветного твердого вещества.

¹H NMR (300 МГц, CDCl₃) $\delta=8,05$ (d, J=7,33 Гц, 2 H), 7,39 (dd, J=7,33, 8,1 Гц, 2 H), 7,10 (d, J=8,10 Гц, 2 H), 3,20 (q, J=7,10 Гц, 8 H), 1,07 (t, J=7,1 Гц, 12 H);

¹³C NMR (300 МГц, CDCl₃) $\delta=148,33, 132,84, 124,67, 119,69, 117,84, 47,87, 12,54$; MS (ESI) масса/заряд=271,2174 (M+H)⁺ (рассчитано для C₁₈H₂₇N₂: 271,2174);

IR (пленка): 3044 (m), 2968 (s), 1983 (w), 1858 (w), 1585 (S), 783 (s).

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамина в гексане получали в концентрации 5 ммоль/л и добавляли в дизель, бензин или гексан с получением на выходе проб маркированного дизеля, проб маркированного бензина и проб маркированного гексана.

Пробы маркированного дизеля, маркированного бензина и маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 4а-4с), а также посредством лазерной ионизации при 308 нм

(плотность импульсного лазера: 0,10 мДж/мм²), 337 нм (плотность импульсного лазера: 0,05 мДж/мм²) или 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ; или пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 3с-3f, 3h и 3i).

В сравнительных целях, пробу маркированного дизеля и пробу маркированного гексана анализировали посредством APCI - IMS (см. фиг. 3а) с помощью прибора и протокола, описанного в пункте II.b выше, и пробу маркированного дизеля, пробу маркированного бензина и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 266 нм (плотность импульсного лазера: 0,13 мДж/мм²) и с длиной волны 406 нм (плотность импульсного лазера: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 3b, 3g и 3j).

На фиг. 3а проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля SOCAR (черная сплошная линия), соответствующего дизеля, маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в стандартной пролетной трубке), сокращенно в данном документе как APCI - IMS. Для минимизации загрязнения спектрометра немаркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Как показано фиг. 3а, спектр подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, по существу идентичен спектру подвижности ионов немаркированного дизеля. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что методы неселективной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов не позволяют обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в матрице дизеля и, следовательно, не являются подходящими для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

На фиг. 3b проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) приводит к неселективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в матрице дизеля. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

На фиг. 3с проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Как продемонстрировано фиг. 3с, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной

волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 3d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Как продемонстрировано фиг. 3d, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 3e проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 5 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 5 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Как продемонстрировано фиг. 3e, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 3f проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля SOCAR (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Для минимизации загрязнения спектрометра немаркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,4 мс. Как свидетельствует фиг. 3f, поскольку дизель создает незначительный шум при подвергании воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, что не маскирует пик, соответствующий химическому маркеру N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, присутствие указанного химического маркера можно легко обнаруживать в маркированном дизеле. Таким образом, освещение дизеля, содержащего маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ) является подходящим для определения подлинности указанного маркированного дизеля.

На фиг. 3g проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин при концентрации 2 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Сравнение спектра подвижности ионов бензина, маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин маскируется пиками, исходящими от бензина. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны

266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) приводит к неселективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в матрице бензина. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

На фиг. 3h проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 5 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 5 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 10,2 мс. Как продемонстрировано на фиг. 3h, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном бензине и определять подлинность бензина, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 3i проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина SP98 AVIA (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Для минимизации загрязнения спектрометра немаркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин характеризуется временем пролета приблизительно 7,4 мс. Как свидетельствует на фиг. 3i, поскольку бензин создает незначительный шум при подвержении воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, что не маскирует пик, соответствующий химическому маркеру N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, присутствие указанного химического маркера можно легко обнаруживать в маркированном бензине. Таким образом, освещение бензина, содержащего маркер N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ) является подходящим для определения подлинности указанного бензина.

На фиг. 3j проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 3j i) - сплошная линия), маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 3j ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин при концентрации 2 мкМ (фиг. 3j iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Как показано на фиг. 3j, освещение маркированных проб импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) не приводит к ионизации проб.

На фиг. 3k проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле SOCAR, маркированном бензине SP98 AVIA и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие химический маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Перед анализом композиции разбавляли в гексане 1:100. Отличная линейность и перекрытие трех калибровочных кривых доказывают, что способ, описанный в данном документе, основанный на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, позволяет обнаруживать и количественно определять маркер N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, в широком диапазоне концентраций от 20 мкМ до 1 мМ, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамином.

На фиг. 4а проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсного лазера: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 50 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 270), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 4а, освещение маркированного дизеля, содержащего маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие химического маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

На фиг. 4b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсного лазера: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 50 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 270), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 4b, освещение маркированного бензина, содержащего маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к селективной ионизации химического маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие химического маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин при низкой концентрации в маркированном бензине и определять подлинность бензина, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы бензина при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: $0,63 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер N^1, N^1, N^4, N^4 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин.

На фиг. 4с проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин, с концентрацией маркера N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном дизеле SOCAR и композиции гексана. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией. Во избежание загрязнения масс-спектрометра композиции разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Отличная линейность каждой из калибровочных кривых доказывает, что способы согласно настоящему изобретению, основанные на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией, позволяют обнаруживать присутствие и количественно определять химический маркер N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамин в дизеле, маркированном указанным химическим маркером, и, следовательно, определять фальсификацию дизеля, маркированного N^1, N^1, N^5, N^5 -тетраэтилнафталин-1,5-диамином. Следует отметить, что одинаковые уровни обнаружения достигаются при использовании композиции гексана лабораторной чистоты и сложного нефтяного углеводорода, такого как дизель.

Пример 3. Обнаружение химического маркера N,N-диметилнафталин-1-амин в нефтяном углеводороде.

Нефтяные углеводороды, маркированные химическим маркером N,N-диметилнафталин-1-амин (CAS № 86-56-6, >98%; Sigma Aldrich), тестировали на подлинность.

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат N,N-диметилнафталин-1-амин в гексане получали в концентрации 10 ммоль/л и добавляли в бензин SP98 AVIA или дизель SOCAR с получением на выходе пробы маркированного бензина (концентрация химического маркера: 10 мкМ) и пробы маркированного дизеля (концентрация химического маркера: 10 мкМ).

Две пробы анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 308 нм (плотность импульсного лазера: $0,10 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 5а и 5b).

На фиг. 5а проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии: $0,10 \text{ мДж/мм}^2$) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 10 мкМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 171), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 5а, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: $0,10 \text{ мДж/мм}^2$) приводит к се-

лестивной ионизации химического маркера N,N-диметилнафталин-1-амин, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность указанного маркированного дизеля. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин.

На фиг. 5b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 10 мкМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 171), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 5b, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин, импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера N,N-диметилнафталин-1-амин, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера N,N-диметилнафталин-1-амин при низкой концентрации в маркированном бензине и определять подлинность бензина, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы бензина при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер N,N-диметилнафталин-1-амин.

Пример 4. Обнаружение и количественное определение химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в нефтяном углеводороде.

Нефтяные углеводороды, маркированные химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (CAS № 26708-04-3; Sigma Aldrich, 97%), тестировали на их подлинность и фальсификацию.

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат 2-этил-9,10-диметоксиантрацена в гексане получали в концентрации 5 ммоль/л и добавляли в дизель (дизель SOCAR), бензин (бензин SP98 AVIA) или гексан с получением на выходе проб маркированного дизеля, проб маркированного бензина и проб маркированного гексана.

Пробы маркированного дизеля, маркированного бензина и маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 7d), а также посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсного лазера: 0,05 мДж/мм²) или 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ, или пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 6b, 6c, 6e, 6f и 6h). Далее, пробу маркированного дизеля анализировали посредством лазерной ионизации при различных длинах волн (308 нм - плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²; 337 нм - плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²; 355 нм - плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 7a-7c).

В сравнительных целях, пробу маркированного дизеля и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсного лазера: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 6d);

пробу маркированного бензина, пробу маркированного дизеля и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации при 406 нм (плотность импульсного лазера: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 6g);

пробу маркированного бензина и пробу маркированного гексана анализировали посредством APCI - IMS (см. фиг. 6a) с помощью прибора и протокола, описанного в пункте II.b выше.

На фиг. 6a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина SP98 AVIA (черная сплошная линия), соответствующего бензина, маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 10 мкМ (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 10 мкМ (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (APCI - IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в стандартной пролетной трубке). Как маркированный, так и немаркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом для минимизации загрязнения спектрометра. Как показано на фиг. 6a, спектр подвижности ионов бензина, маркированного химиче-

ским маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, по существу идентичен спектру подвижности ионов немаркированного бензина. Сравнение спектра подвижности ионов бензина, маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен маскируется пиками, исходящими от бензина. Эти результаты демонстрируют, что методы не селективной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов не позволяют обнаруживать химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в матрице бензина и, следовательно, не являются подходящими для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен.

На фиг. 6b проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина SP98 AVIA (спектр серого цвета) и соответствующего маркированного бензина, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Как маркированный, так и немаркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом для минимизации загрязнения спектрометра. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 10 мкМ. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как проиллюстрировано фиг. 6b, освещение маркированного бензина, содержащего маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в маркированном бензине и определять подлинность бензина, содержащего указанный маркер.

На фиг. 6c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс. Как продемонстрировано фиг. 6c, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера N¹,N¹,N⁵,N⁵-тетраэтилнафталин-1,5-диамин в маркированном бензине и определять подлинность бензина, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 6d проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) приводит к не селективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в матрице дизеля. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен.

На фиг. 6e проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля SOCAR (спектр серого цвета) и соответствующего маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Как маркированный, так и немаркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом для

минимизации загрязнения спектрометра. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 10 мкМ. Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как проиллюстрировано фиг. 6e, освещение маркированного дизеля, содержащего маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в матрице дизеля и определять подлинность указанного дизеля.

На фиг. 6f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен характеризуется временем пролета приблизительно 9,6 мс. Как продемонстрировано фиг. 6f, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 6g проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (фиг. 6g i) - сплошная линия), маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (фиг. 6g ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при концентрации 100 мкМ (фиг. 6g iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Как показано фиг. 6g, освещение маркированных проб импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) не приводит к ионизации проб.

На фиг. 6h проиллюстрировано изменение интенсивности пика времени пролета, соответствующего химическому маркеру 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией указанного маркера в маркированном дизеле SOCAR, маркированном бензине SP98 AVIA и композиции гексана, содержащей указанный химический маркер. Композиции, содержащие маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Отличная линейность и перекрытие трех калибровочных кривых доказывают, что способ, описанный в данном документе, основанный на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, позволяет обнаруживать и количественно определять химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, в широком диапазоне концентраций от 20 мкМ до 1 мМ, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного 2-этил-9,10-диметоксиантраценом. Следует отметить низкий эффект матрицы на сигнал, полученный посредством спектрометрии подвижности ионов, и что аналогичные уровни обнаружения получают при использовании композиции гексана лабораторной чистоты и сложных нефтяных углеводородов, таких как дизель и бензин.

На фиг. 7a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии 0,10 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 7a, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер, импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать присутствие химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен.

На фиг. 7b проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 7b, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер, импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность указанного маркированного дизеля. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен.

На фиг. 7c проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 250 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен (масса/заряд 266), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 7c, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен.

На фиг. 7d проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен, с концентрацией химического маркера 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в маркированном дизеле SOCAR, маркированном бензине SP98 AVIA и композиции гексана. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Во избежание загрязнения масс-спектрометра композиции разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Линейность трех калибровочных кривых доказывает, что способ согласно настоящему изобретению, основанный на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией, позволяет обнаруживать присутствие и количественно определять маркер 2-этил-9,10-диметоксиантрацен в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного 2-этил-9,10-диметоксиантраценом.

Пример 5. Обнаружение химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в нефтяном углеводороде.

Нефтяной углеводород, маркированный химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен (CAS № 1720-32-7; Sigma Aldrich, 99%), тестировали на подлинность.

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена в тетрагидрофуране получали в концентрации 10 ммоль/л и добавляли в бензин SP98 AVIA или гексан с получением на выходе пробы маркированного бензина (концентрация 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена: 50 мкМ) и пробы маркированного гексана (концентрация 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриена: 10 мкМ).

Пробу маркированного бензина анализировали посредством лазерной ионизации при различных длинах волн (308 нм - плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²; 337 нм - плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 9a и 9b). Маркированный гексан анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 8b и 8h). Пробу маркированного бензина анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) или 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 8d и 8c). Пробу маркированного дизеля анализировали посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсного лазера: 0,10 мДж/мм²) или 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спек-

тронетрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 8f и 8g).

В сравнительных целях пробу маркированного дизеля и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсного лазера: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 8e), пробу маркированного дизеля, пробу маркированного бензина и пробу маркированного гексана анализировали посредством лазерной ионизации при 406 нм (плотность импульсного лазера: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b (см. фиг. 8I), и пробу маркированного бензина и пробу маркированного гексана анализировали посредством APCI - IMS (см. фиг. 8a) с помощью прибора и протокола, описанного в пункте II.b выше.

На фиг. 8a проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина SP98 AVIA (черная сплошная линия), соответствующего бензина, маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 10 мкМ (штриховая черная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 10 мкМ (пунктирная черная линия), полученные посредством химической ионизации при атмосферном давлении в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (APCI - IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в стандартной пролетной трубке). Для минимизации загрязнения спектрометра немаркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Как показано на фиг. 8a, спектр подвижности ионов бензина, маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, по существу идентичен спектру подвижности ионов немаркированного бензина. Сравнение спектра подвижности ионов бензина, маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен маскируется пиками, исходящими от бензина. Эти результаты демонстрируют, что методы неселективной ионизации в сочетании со спектрометрией подвижности ионов не позволяют обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в матрице бензина и, следовательно, не являются подходящими для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен.

На фиг. 8b проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного бензина SP98 AVIA (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 10 мкМ (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Для минимизации загрязнения спектрометра немаркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как свидетельствует фиг. 8b, поскольку бензин создает незначительный шум при подвергании воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, что не маскирует пик, соответствующий химическому маркеру N1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, присутствие указанного химического маркера можно легко обнаруживать в маркированном бензине. Таким образом, освещение бензина, содержащего маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов является подходящим для определения подлинности указанного бензина.

На фиг. 8c проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс. Как продемонстрировано на фиг. 8c, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в маркированном бензине и определять подлинность бензина, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 8d проиллюстрированы наложенные спектры маркированного бензина SP98 AVIA, содер-

жащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (сплошная линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс. Как продемонстрировано фиг. 8d, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в маркированном бензине и определять подлинность бензина, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 8e проиллюстрированы в сравнительных целях наложенные спектры подвижности ионов маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс. Сравнение спектра подвижности ионов дизеля, маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, и спектра подвижности ионов композиции гексана, содержащей такой же химический маркер, демонстрирует, что пик химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен маскируется пиками, исходящими от дизеля. Эти результаты демонстрируют, что освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 266 нм (плотность импульсной энергии: 0,13 мДж/мм²) приводит к не-селективной ионизации пробы и не позволяет в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в матрице дизеля. Таким образом, такой метод не является подходящим для определения подлинности нефтяного углеводорода, предположительно маркированного химическим маркером 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, и/или для определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен.

На фиг. 8f проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс. Как продемонстрировано фиг. 8f, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 8g проиллюстрированы наложенные спектры маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (пунктирная линия), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 9,5 мс. Как продемонстрировано фиг. 8g, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя в сочетании со спектрометрией подвижности ионов обнаруживать присутствие химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, маркированного указанным химическим маркером.

На фиг. 8h проиллюстрированы наложенные спектры подвижности ионов немаркированного дизеля SOCAR (спектр серого цвета) и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 10 мкМ (спектр черного цвета), полученные посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ). Для

минимизации загрязнения спектрометра немаркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. Химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен характеризуется временем пролета приблизительно 7,0 мс. Как свидетельствует фиг. 8h, поскольку дизель создает незначительный шум при подвергании воздействию лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов, что не маскирует пик, соответствующий химическому маркеру N1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, присутствие указанного химического маркера можно легко обнаруживать в маркированном дизеле. Таким образом, освещение дизеля, содержащего маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов является подходящим для определения подлинности указанного дизеля.

На фиг. 8i проиллюстрированы в сравнительных целях спектры подвижности ионов маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (фиг. 8i i) - сплошная линия), маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (фиг. 8i ii) - штриховая линия), и композиции гексана, содержащей химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен при концентрации 100 мкМ (фиг. 8i iii) - пунктирная линия), полученные путем освещения пробы импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (LI-IMS; пролетный газ: азот; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 6,5 кВ). Как показано фиг. 8i, освещение маркированных проб импульсным лазерным светом с длиной волны 406 нм (плотность импульсной энергии: 0,04 мДж/мм²) не приводит к ионизации проб.

На фиг. 9a проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, полученный посредством лазерной ионизации при 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 500 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 232), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 9a, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном бензине и определять подлинность бензина, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы бензина при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 308 нм (плотность импульсной энергии: 0,10 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен.

На фиг. 9b проиллюстрирован масс-спектр маркированного бензина SP98 AVIA, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, полученный посредством лазерной ионизации при 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации загрязнения масс-спектрометра маркированный бензин разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера составляла 500 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера (масса/заряд 232), указан как "*". Как свидетельствует фиг. 9b, освещение маркированного бензина, содержащего химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации химического маркера 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном бензине и определять подлинность бензина, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы бензина при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 337 нм (плотность импульсной энергии: 0,05 мДж/мм²) приводит к незначительному шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен.

Пример 6. Обнаружение и количественное определение химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен в нефтяном углеводороде.

Нефтяные углеводороды, маркированные химическим маркером 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (рубрен) (CAS № 517-51-1; Sigma Aldrich, 98%), тестировали на их подлинность и фальсификацию.

Для маркировки нефтяного углеводорода концентрат 5,6,11,12-тетрафенилнафтацена (рубрен) в толуоле получали в концентрации 1 ммоль/л и добавляли в дизель с получением на выходе пробы маркированного дизеля и в бензин с получением на выходе пробы маркированного бензина.

Пробы маркированного дизеля и маркированного бензина анализировали посредством лазерной ионизации с длиной волны 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией с помощью протокола, описанного в пункте I.a, проводимого на приборе, описанном в пункте I.a (см. фиг. 10a и 10b).

На фиг. 10a проиллюстрирован масс-спектр маркированного дизеля SOCAR, содержащего химический маркер 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен, полученный посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Для минимизации

загрязнения масс-спектрометра маркированный дизель разбавляли в гексане (1:100, об./об.) перед анализом. После разбавления концентрация химического маркера в пробе составляла 50 нМ. Пик, соответствующий иону химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен (масса/заряд 532), указан как "*" . Как свидетельствует фиг. 10а, освещение маркированного дизеля, содержащего химический маркер 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен, импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к селективной ионизации указанного химического маркера, тем самым позволяя легко обнаруживать присутствие указанного химического маркера при низкой концентрации в маркированном дизеле и определять подлинность дизеля, содержащего указанный химический маркер. Плохая ионизация матрицы дизеля при освещении импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм (плотность импульсной энергии: 0,63 мДж/мм²) приводит к шуму в масс-спектре, что не мешает обнаруживать химический маркер 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен.

На фиг. 10b проиллюстрировано изменение интенсивности пика, соответствующего иону химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен, с концентрацией химического маркера 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен в маркированном дизеле SOCAR и маркированном бензине SP98 AVIA. Разные композиции анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсной энергии: 0.63 мДж/мм²) в сочетании с масс-спектрометрией. Во избежание загрязнения масс-спектрометра композиции разбавляли в гексане (1:100, объем / объем) перед анализом. Линейность двух калибровочных кривых доказывает, что способы согласно настоящему изобретению, основанные на освещении маркированного нефтяного углеводорода импульсным лазерным светом с длиной волны 355 нм в сочетании с масс-спектрометрией, позволяют обнаруживать присутствие и количественно определять 5,6,11,12-тетрафенилнафтацен в различных нефтяных углеводородах, включая дизель и бензин, и, следовательно, определять фальсификацию нефтяного углеводорода, маркированного 5,6,11,12-тетрафенилнафтаценом.

Пример 7. Исследование влияния матрицы нефтяного углеводорода на селективность ионизации.

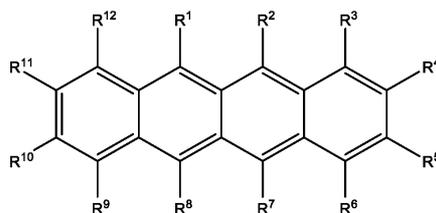
Концентрат N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамина в гексане получали в концентрации 10 ммоль/л и добавляли в различные торговые марки дизеля (Diesel Socar, AGIP Diesel Tech, SHELL V-power Diesel, BP Diesel и Diesel AVIA) и различные торговые марки бензина (SP98 AVIA, SP95 BP technology active, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL и AGIP Ethanol 85) с получением на выходе проб маркированного дизеля и проб маркированного бензина, содержащих химический маркер при концентрации 1 мкМ.

Шестнадцать различных проб анализировали посредством лазерной ионизации при 355 нм (плотность импульсного лазера: 0,63 мДж/мм²) в сочетании со спектрометрией подвижности ионов (пролетный газ: гелий; поток: 200 мл/мин; напряжение в пролетной трубке: 2,5 кВ) с помощью протокола, описанного в пункте I.b, проводимого на приборе, описанном в пункте I.b. Каждое измерение проводили трижды. На фиг. 11 проиллюстрирована интенсивность пика времени пролета химического маркера N¹,N¹,N⁴,N⁴-тетраметилбензол-1,4-диамин для различных торговых марок маркированного дизеля и маркированного бензина. Незначительная разница между интенсивностью химического маркера в различных торговых марках маркированных нефтяных углеводородов, которая отражает также ошибку при получении проб и ошибку ручного введения пробы, доказывает, что способ согласно настоящему изобретению, описанный в данном документе, является чрезвычайно надежным и не зависит от матрицы и позволяет обнаруживать химический маркер, описанный в данном документе, во множестве различных нефтяных углеводородов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

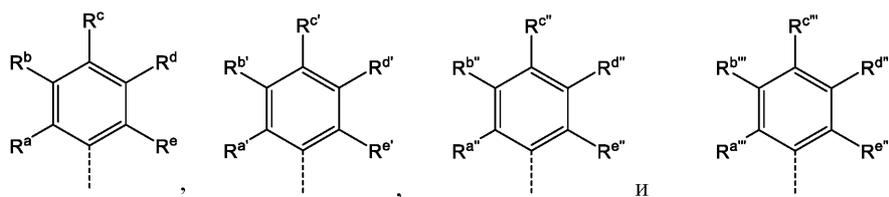
1. Способ определения подлинности нефтяного углеводорода, при этом нефтяной углеводород предположительно содержит по меньшей мере один химический маркер, при этом указанный по меньшей мере один химический маркер выбран из:

i) соединения общей формулы (I)

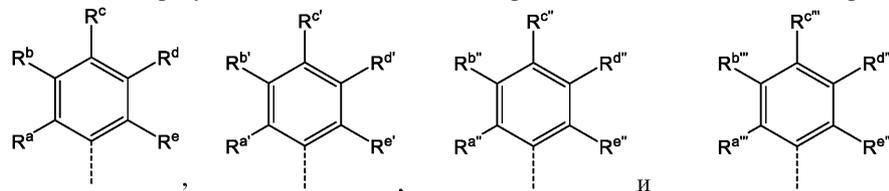


(I)

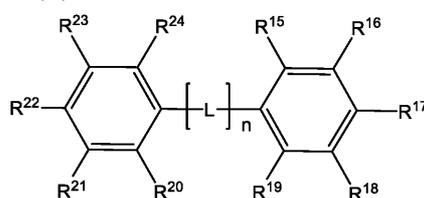
где остатки R¹-R¹² независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила,



остатки R^a - R^c , $R^{a'}$ - $R^{c'}$, $R^{a''}$ - $R^{c''}$ и $R^{a'''}$ - $R^{c'''}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток -L- представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$;

остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила;

остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

iii) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N-двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N-двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или два заместителя N,N-двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

iv) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси; при этом способ включает следующие этапы:

a-1) взятие пробы нефтяного углеводорода;

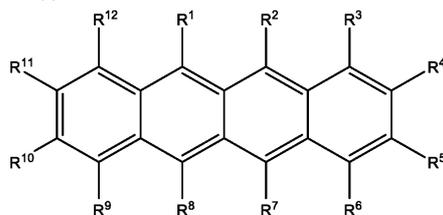
b-1) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

c-1) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны в диапазоне от 300 до 370 нм, с получением тем самым газообразных ионов; и

d-1) анализ газообразных ионов, полученных на этапе c-1), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для обнаружения присутствия или отсутствия указанного по меньшей мере одного химического маркера в нефтяном углеводороде, и с определением тем самым подлинности указанного нефтяного углеводорода.

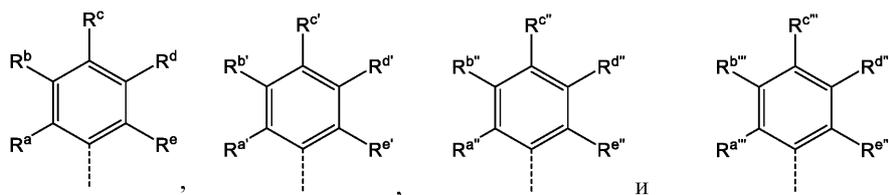
2. Способ определения фальсификации маркированного нефтяного углеводорода, содержащего нефтяной углеводород и по меньшей мере один химический маркер, при этом указанный по меньшей мере один химический маркер выбран из:

i) соединения общей формулы (I)

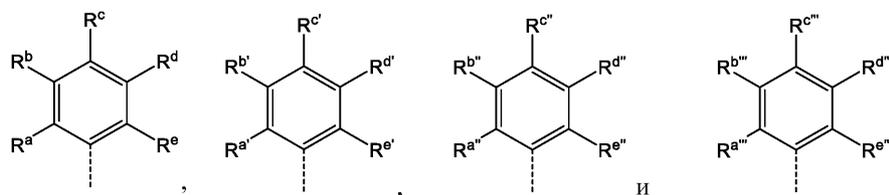


(I)

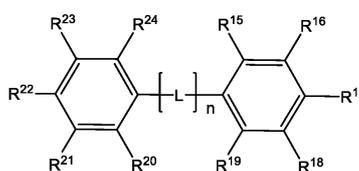
где остатки R^1 - R^{12} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_4 -алкила,



остатки R^a - R^c , R^a - R^e , $R^{a''}$ - $R^{e''}$ и $R^{a''''}$ - $R^{e''''}$ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила, при условии что по меньшей мере два из остатков R^1 - R^{12} выбраны из



ii) соединения общей формулы (II)



(II)

где остаток $-L-$ представляет собой $-CR^{13}=CR^{14}-$;

остатки R^{13} и R^{14} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и метила;

остатки R^{15} - R^{24} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1 - C_4 -алкила;

и n представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

iii) ароматического соединения, замещенного одной или более N,N -двузамещенными аминогруппами, где заместители одной или более N,N -двузамещенных аминогрупп независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила или два заместителя N,N -двузамещенной аминогруппы, взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

iv) ароматического соединения, замещенного по меньшей мере одной группой, выбранной из C_1 - C_4 -алкилокси, и при этом способ включает следующие этапы:

a-2) взятие пробы маркированного нефтяного углеводорода;

b-2) испарение указанной пробы с получением газообразной пробы;

c-2) освещение газообразной пробы импульсным лазерным светом с предварительно определенной длиной волны в диапазоне от 300 до 370 нм с получением тем самым газообразных ионов;

d-2) анализ газообразных ионов, полученных на этапе c-2), посредством спектрометрии подвижности ионов или масс-спектрометрии для определения концентрации указанного по меньшей мере одного химического маркера в маркированном нефтяном углеводороде; и

e-2) определение фальсификации маркированного нефтяного углеводорода путем сравнения концентрации, определенной в пункте d-2), с концентрацией по меньшей мере одного химического маркера в нефальсифицированной пробе маркированного нефтяного углеводорода.

3. Способ по п.1 или 2, дополнительно включающий этап f), выполняемый между этапом a-1) и этапом b-1) или между этапом a-2) и этапом b-2):

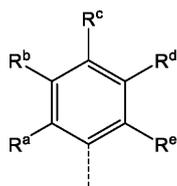
f) разбавление пробы органическим растворителем.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что органический растворитель выбран из группы, состоящей из пентана, гексана, гептана, октана, толуола, этанола, метанола, изопропанола, ацетона, диметилформамида и их смесей.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что испарения пробы для получения газообразной пробы достигают путем термической десорбции, лазерной десорбции или испарения в инжекторе газового хроматографа.

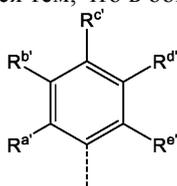
6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что предварительно определенная длина волны импульсного лазерного света составляет 308, 337 или 355 нм.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (I) и в указанной общей формуле

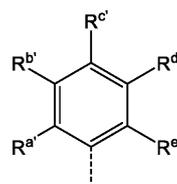


остаток R^1 представляет собой ;
и остатки R^2 - R^{12} и R^a - R^e имеют значения, как определено в п. 1.

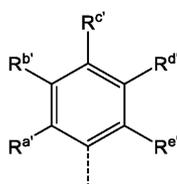
8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что в общей формуле (I)



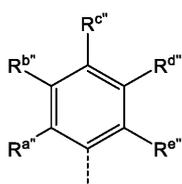
остаток R^7 представляет собой ; или



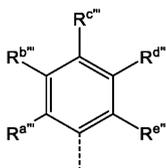
остаток R^8 представляет собой ; или



остаток R^2 представляет собой ,



остаток R^7 представляет собой ,

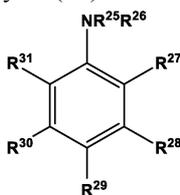


и остаток R^8 представляет собой .

9. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер имеет общую формулу (II), и в указанной общей формуле (II) m из n двойных связей $-CR^{13}=CR^{14}$ - представляют собой *Z*-стереохимию, и $n-m$ из n двойных связей $-CR^{13}=CR^{14}$ - представляют собой *E*-стереохимию, где m представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 6 и $m \leq n$.

10. Способ по п. 9, отличающийся тем, что m равно 0.

11. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (III)



(III)

где заместители R^{25} и R^{26} независимо друг от друга выбраны из C_1 - C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{25} и R^{26} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p-$, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

остатки R^{27} и R^{28} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1 - C_6 -алкила, $-NR^{32}R^{33}$ и $-NR^{34}R^{35}$, где

заместители R^{32} и R^{33} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{32} и R^{33} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p1}$ -, где $p1$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6, и

заместители R^{34} и R^{35} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{34} и R^{35} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p2}$ -, где $p2$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

где остатки R^{29} , R^{30} и R^{31} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1-C_6 -алкила, $-NR^{36}R^{37}$, $-NR^{38}R^{39}$ и $-NR^{40}R^{41}$; или

остаток R^{29} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1-C_6 -алкила и $-NR^{36}R^{37}$, и остатки R^{30} и R^{31} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$; или

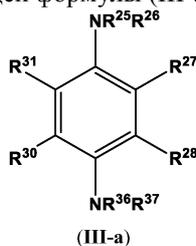
остаток R^{31} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1-C_6 -алкила и $-NR^{36}R^{37}$, и остатки R^{29} и R^{30} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$;

где заместители R^{36} и R^{37} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{36} и R^{37} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p3}$ -, где $p3$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6,

заместители R^{38} и R^{39} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{38} и R^{39} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p4}$ -, где $p4$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6, и

заместители R^{40} и R^{41} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{40} и R^{41} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p5}$ -, где $p5$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6.

12. Способ по любому из пп.1-6 и 11, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (III-a)



где остатки R^{27} и R^{28} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1-C_6 -алкила;

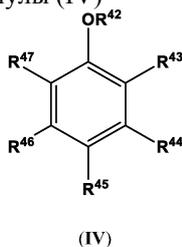
остатки R^{30} и R^{31} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C_1-C_6 -алкила, или остатки R^{30} и R^{31} , взятые вместе, образуют со смежным ароматическим кольцом 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное группой $-NR^{38}R^{39}$;

заместители R^{25} и R^{26} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{25} и R^{26} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_p$ -, где p представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6;

заместители R^{36} и R^{37} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{36} и R^{37} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p3}$ -, где $p3$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6; и

заместители R^{38} и R^{39} независимо друг от друга выбраны из C_1-C_6 -алкила, или, в качестве альтернативы, заместители R^{38} и R^{39} , взятые вместе, образуют остаток $-(CH_2)_{p4}$ -, где $p4$ представляет собой целое число в диапазоне от 2 до 6.

13. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (IV)



где остаток R^{42} выбран из C_1-C_4 -алкила; остатки R^{43} , R^{44} , R^{46} и R^{47} независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C_1-C_4 -алкила, C_1-C_4 -алкилокси; и остаток R^{45} выбран из группы, состоящей из водорода, C_1-C_4 -алкила, C_1-C_4 -алкилокси, фенила, необязательно замещенного одной или более группами, выбранными из C_1-C_4 -алкила и C_1-C_4 -алкилокси, и бифенила, необязательно замещенно-

го одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

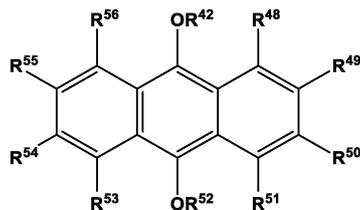
остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо или 10-членное бициклическое ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и заместители R⁴⁵-R⁴⁷ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴⁴ и R⁴⁵ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо или 10-членное бициклическое ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и заместители R⁴³, R⁴⁶ и R⁴⁷ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; остатки R⁴⁶ и R⁴⁷ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и остаток R⁴⁵ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; или

остаток R⁴² выбран из C₁-C₄-алкила; остатки R⁴³ и R⁴⁴ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; остатки R⁴⁵ и R⁴⁶ образуют со смежными атомами углерода ароматического кольца 6-членное ароматическое кольцо, необязательно замещенное одной или более группами, выбранными из C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси; и остаток R⁴⁷ выбран из группы, состоящей из водорода, C₁-C₄-алкила и C₁-C₄-алкилокси.

14. Способ по любому из пп.1-6 и 13, отличающийся тем, что по меньшей мере один химический маркер представляет собой соединение общей формулы (IV-a)

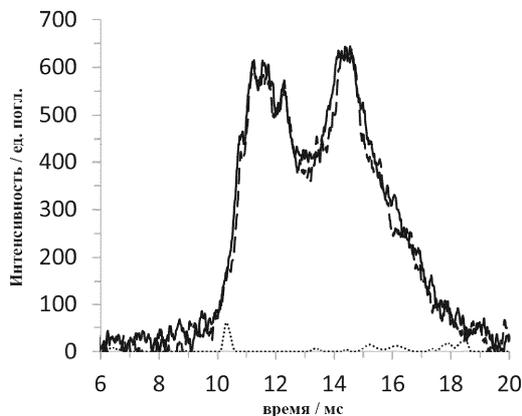


(IV-a)

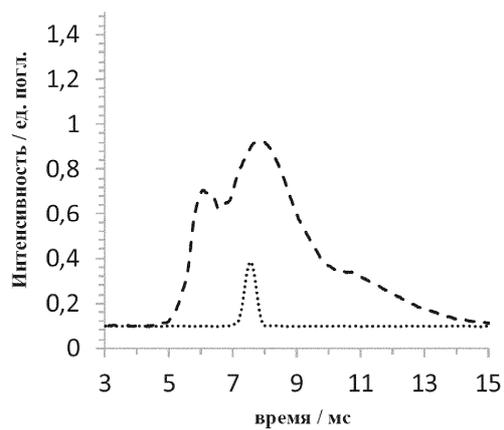
где остатки R⁴² и R⁵² независимо друг от друга выбраны из C₁-C₄-алкила;

остатки R⁴⁸-R⁵¹ и R⁵³-R⁵⁶ независимо друг от друга выбраны из группы, состоящей из водорода и C₁-C₄-алкила.

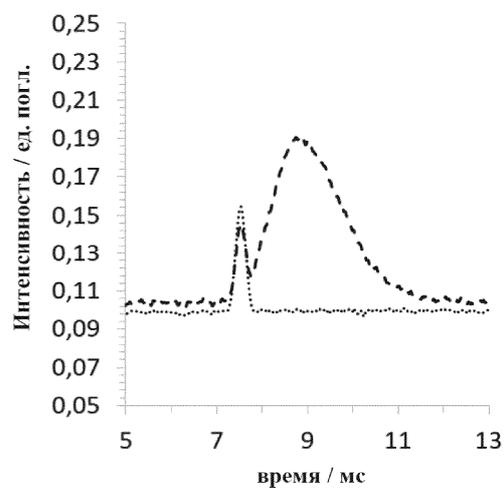
15. Способ по любому из пп.1-14, отличающийся тем, что нефтяной углеводород выбран из сырой нефти, смазочного масла, минерального масла, тормозной жидкости, бензина, дизельного топлива, керосина, топлива для реактивных двигателей, печного топлива и мазута.



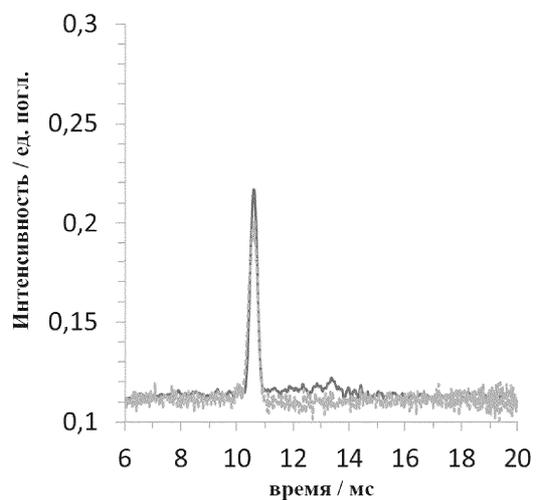
Фиг. 1а



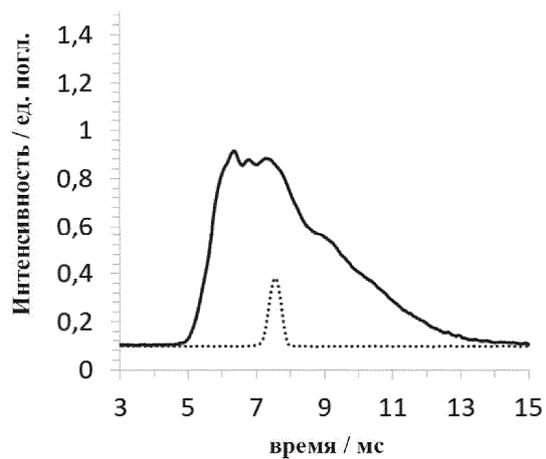
Фиг. 1b



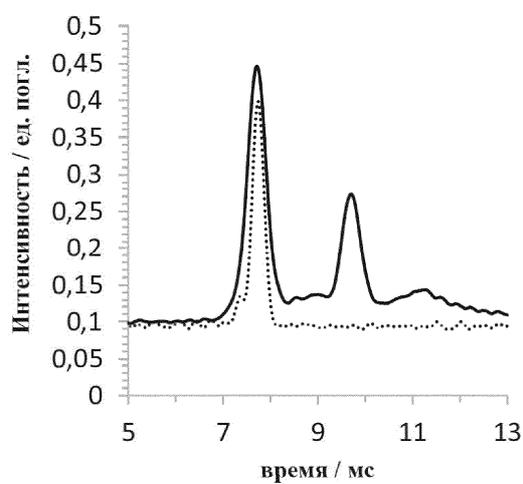
Фиг. 1c



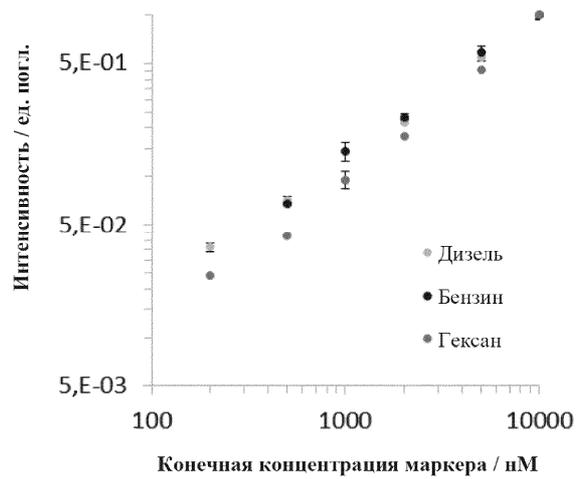
Фиг. 1d



Фиг. 1e

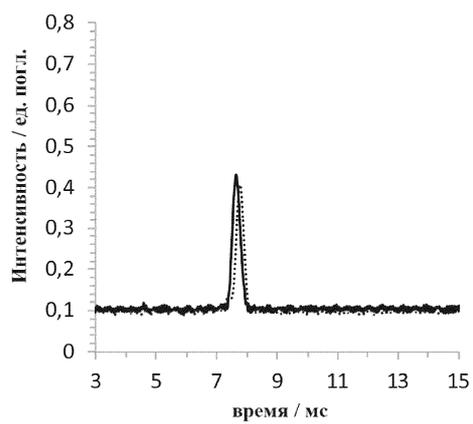


Фиг. 1f



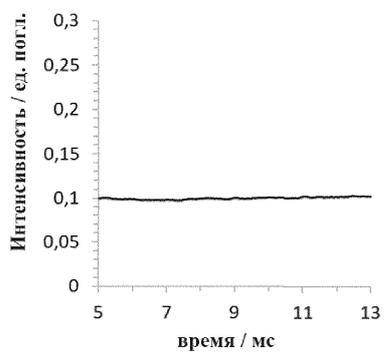
Фиг. 1g

046774

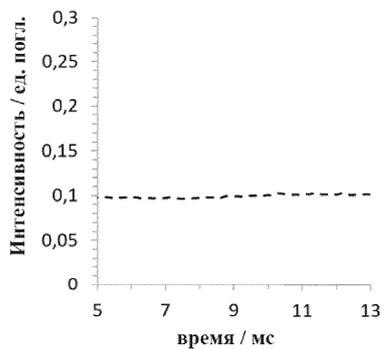


Фиг. 1h

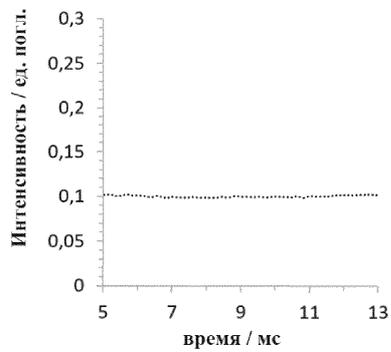
i)



ii)

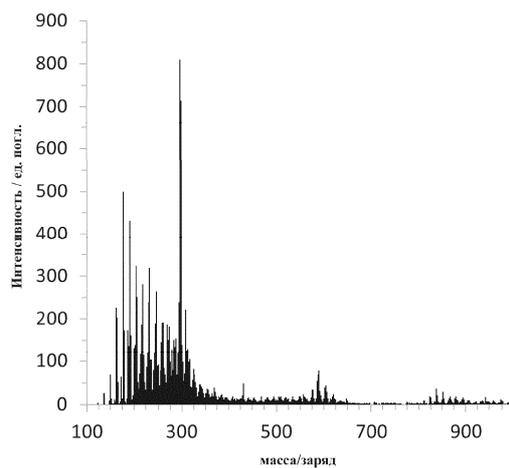


iii)

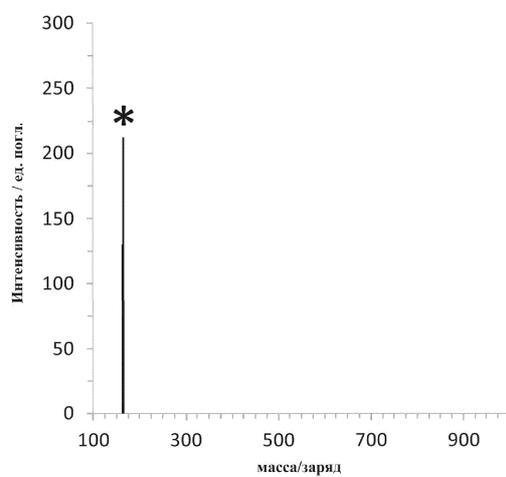


Фиг. 1i

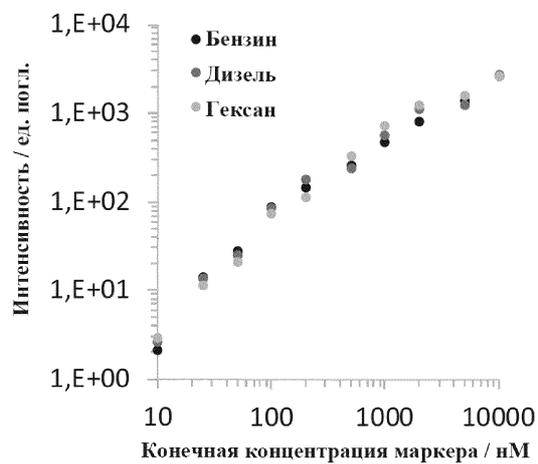
046774



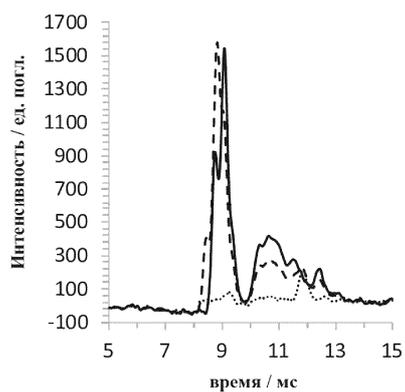
Фиг. 2а



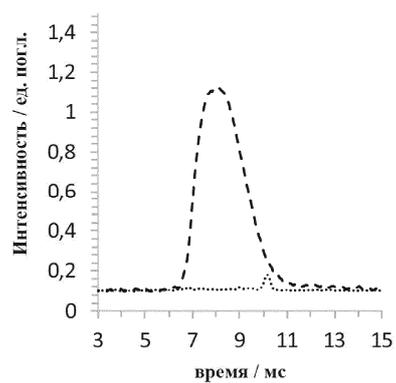
Фиг. 2б



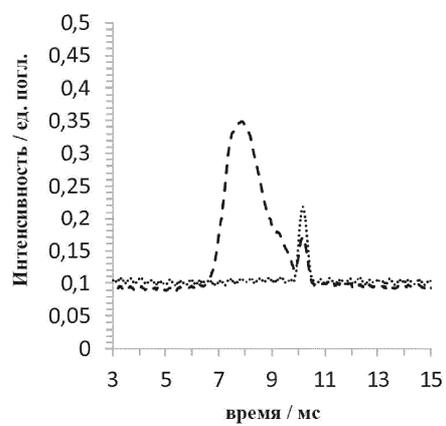
Фиг. 2с



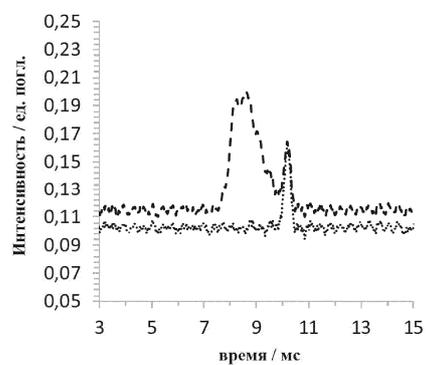
Фиг. 3а



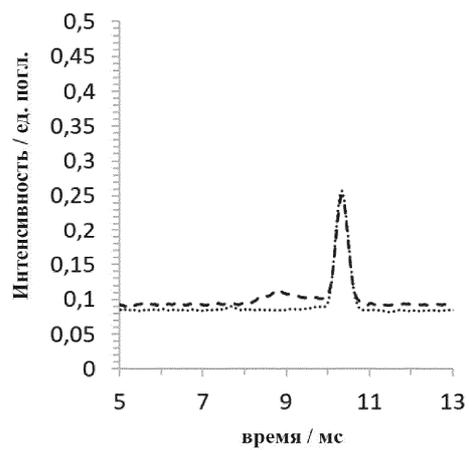
Фиг. 3б



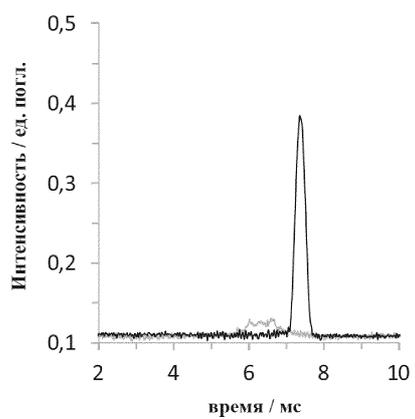
Фиг. 3с



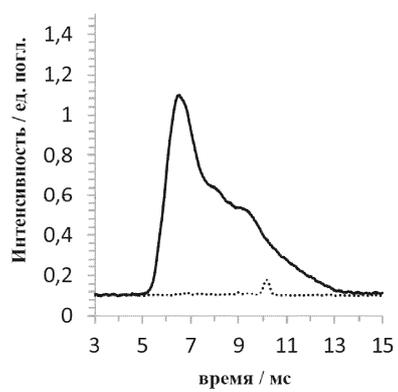
Фиг. 3д



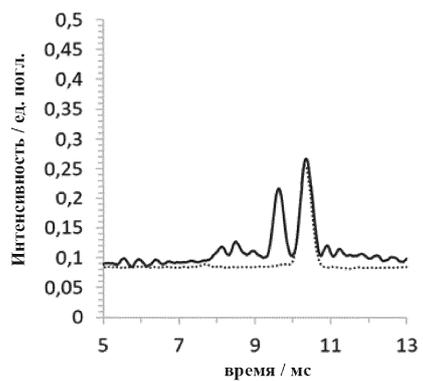
Фиг. 3e



Фиг. 3f

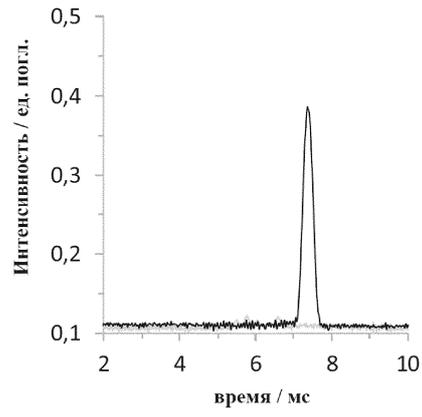


Фиг. 3g



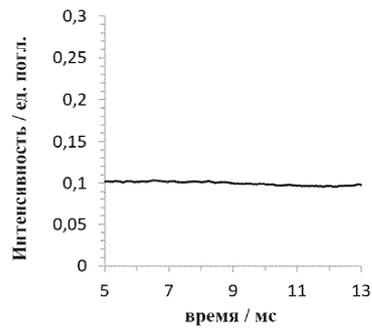
Фиг. 3h

046774

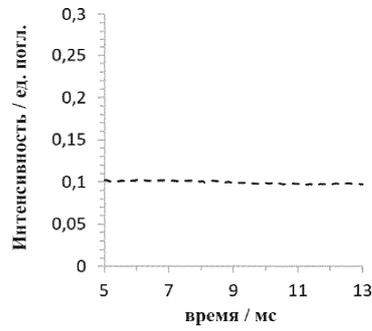


Фиг. 3i

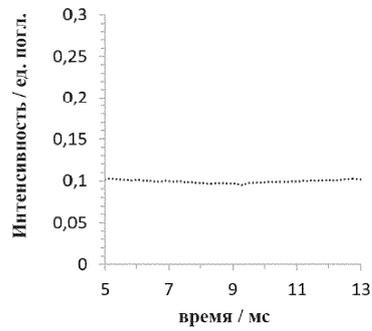
i)



ii)

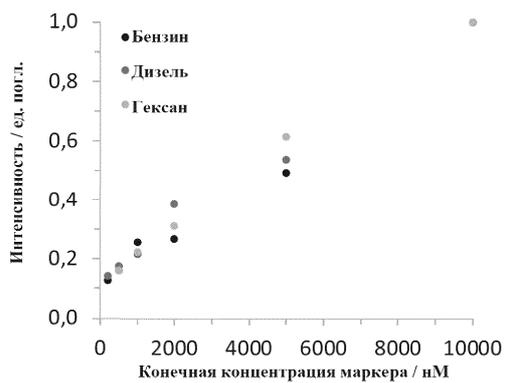


iii)

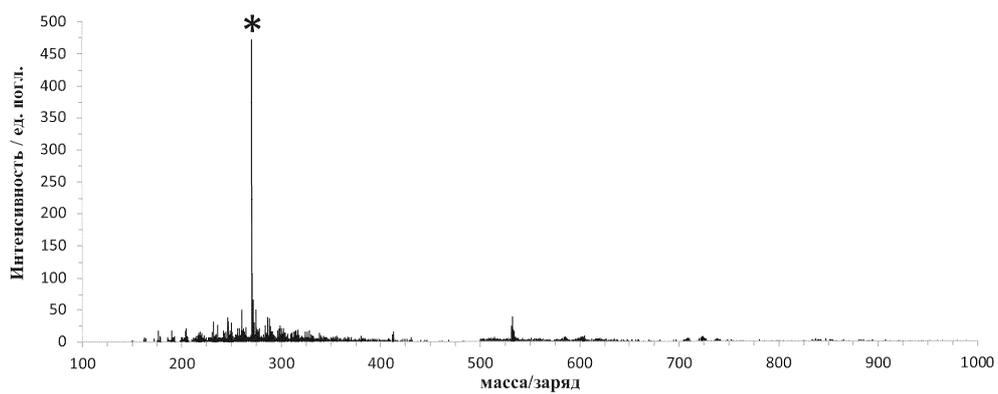


Фиг. 3j

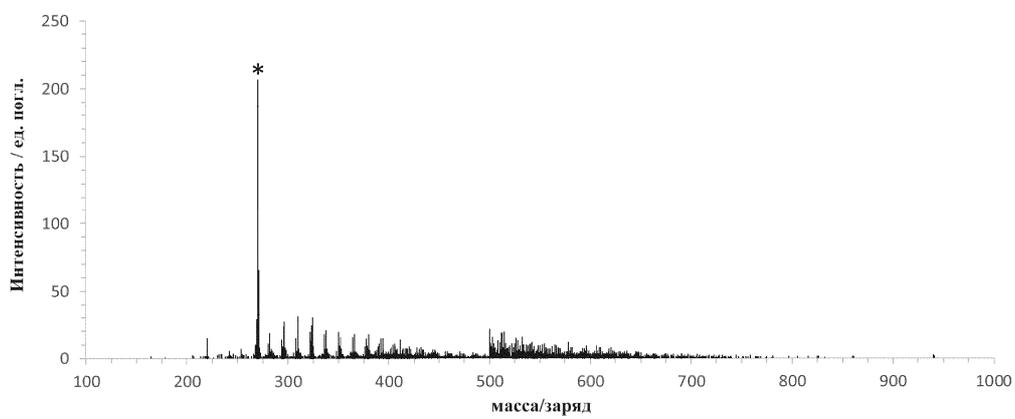
046774



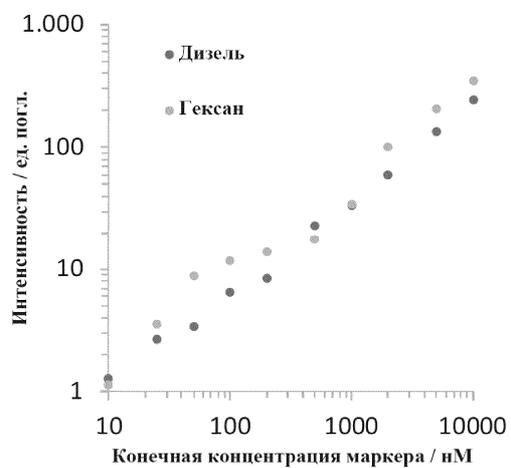
Фиг. 3к



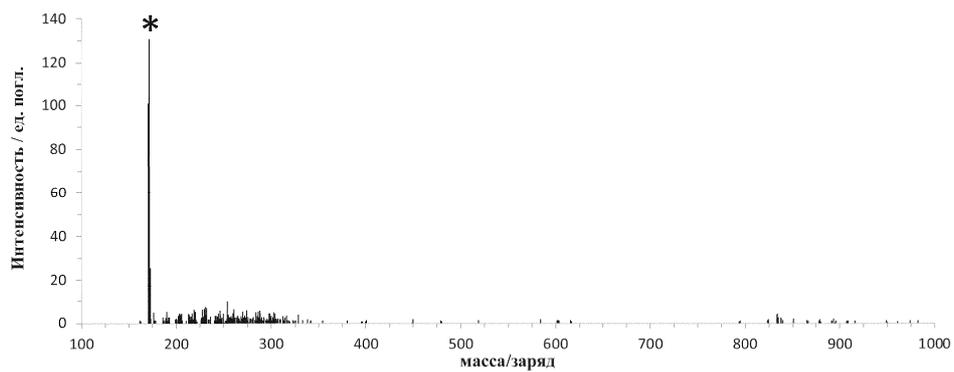
Фиг. 4а



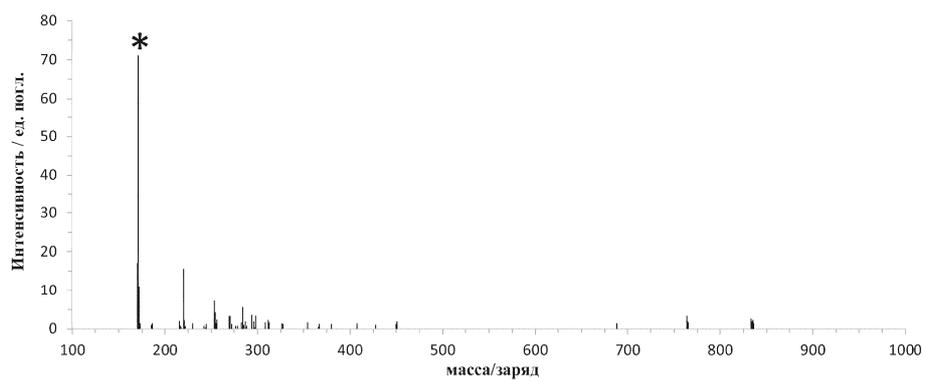
Фиг. 4б



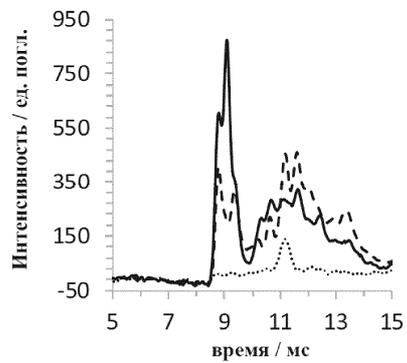
Фиг. 4с



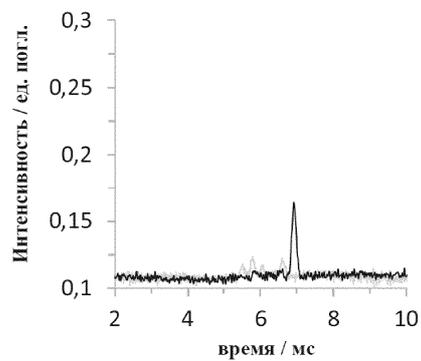
Фиг. 5а



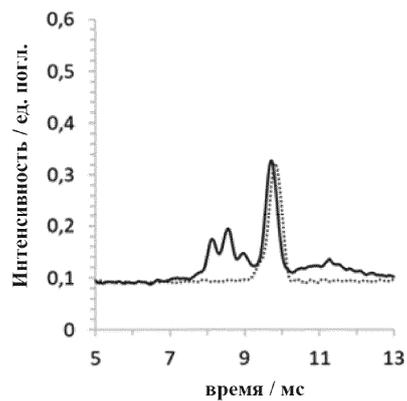
Фиг. 5б



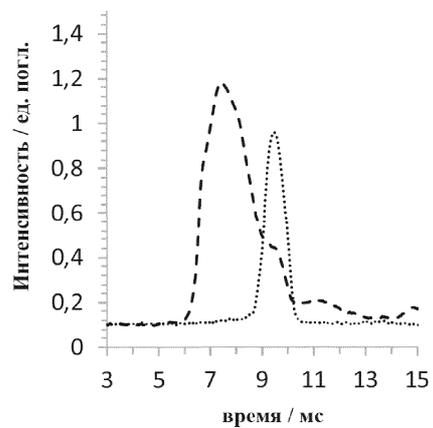
Фиг. 6а



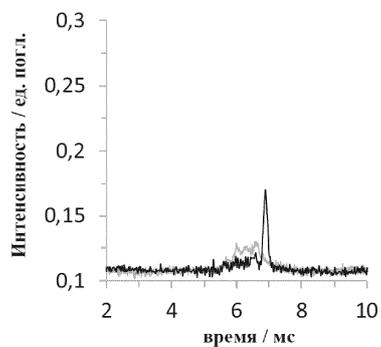
Фиг. 6б



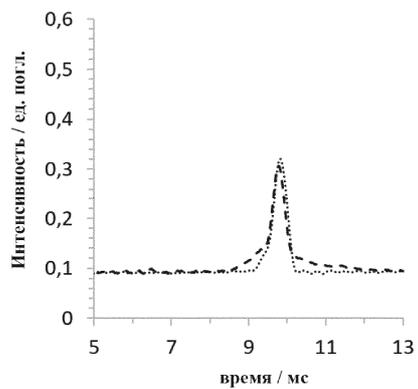
Фиг. 6с



Фиг. 6d

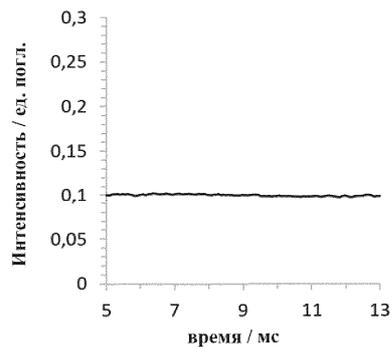


Фиг. 6е

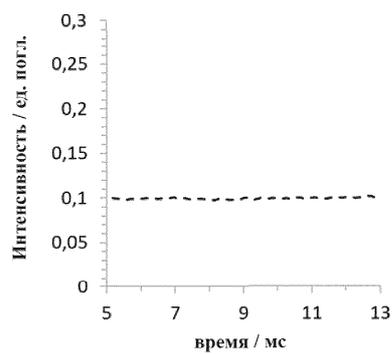


Фиг. 6f

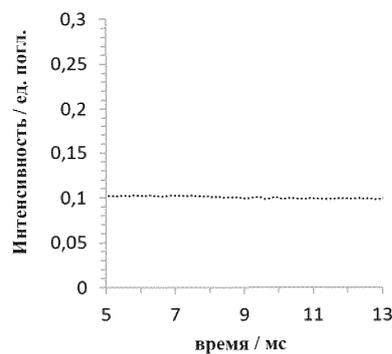
i)



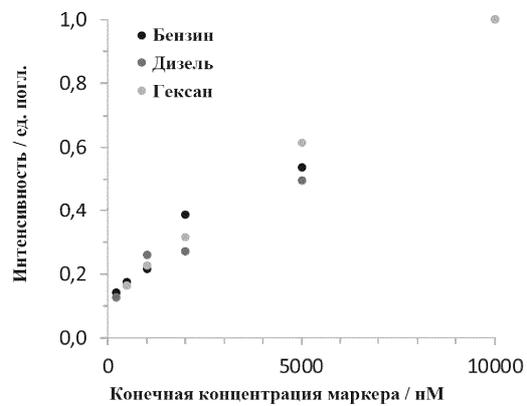
ii)



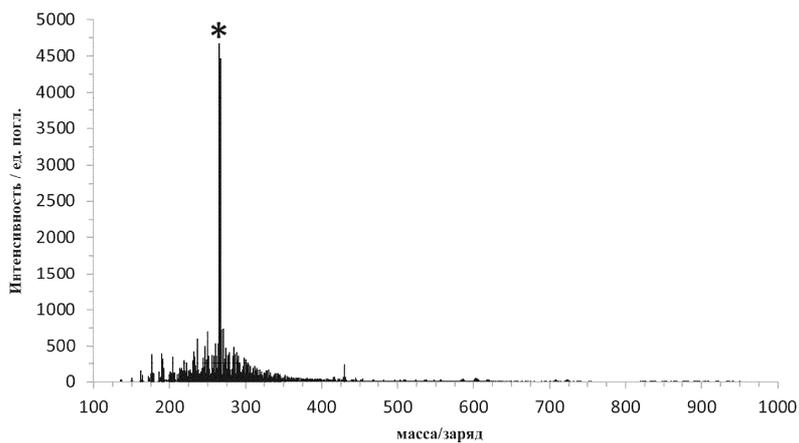
iii)



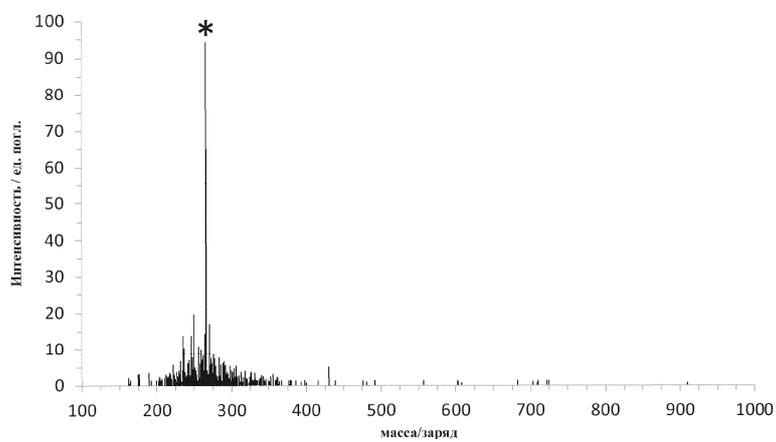
Фиг. 6g



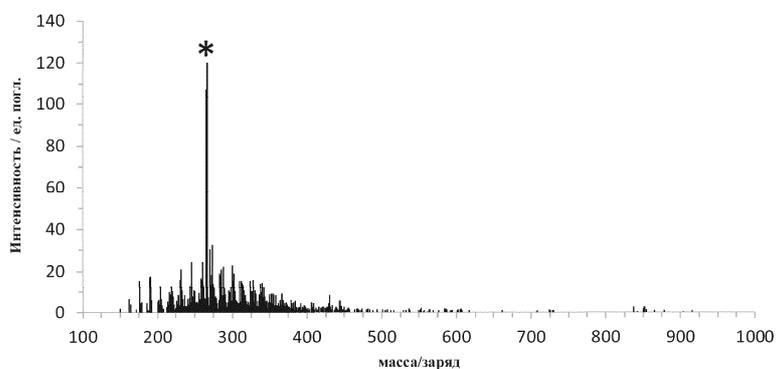
Фиг. 6h



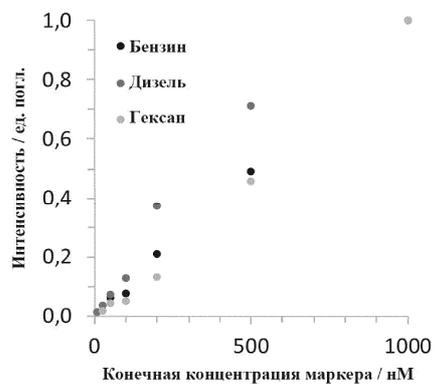
Фиг. 7а



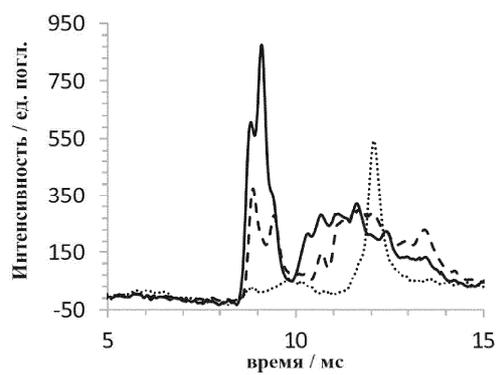
Фиг. 7б



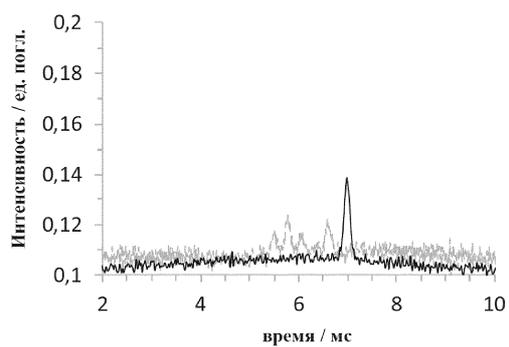
Фиг. 7с



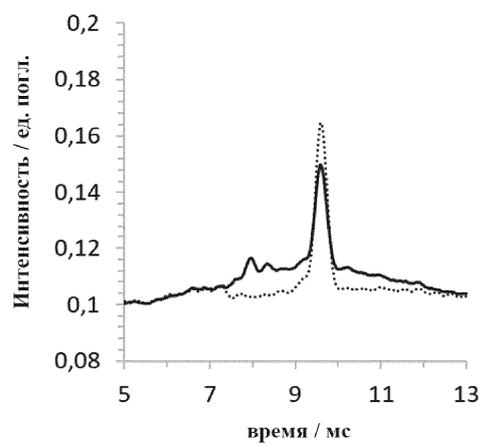
Фиг. 7d



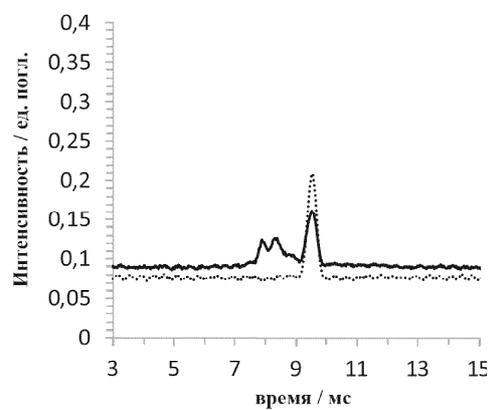
Фиг. 8а



Фиг. 8b

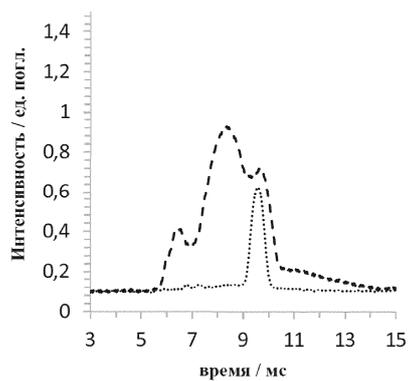


Фиг. 8с

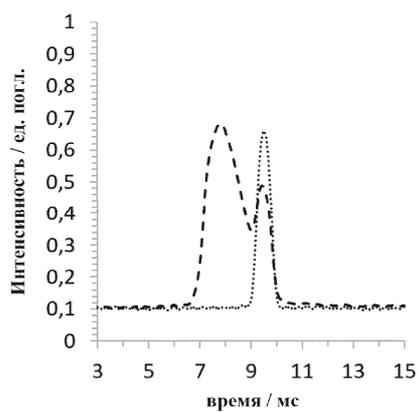


Фиг. 8d

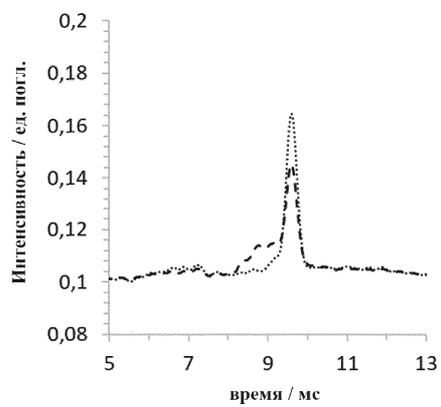
046774



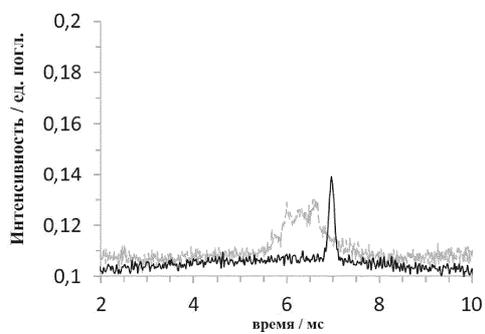
Фиг. 8e



Фиг. 8f

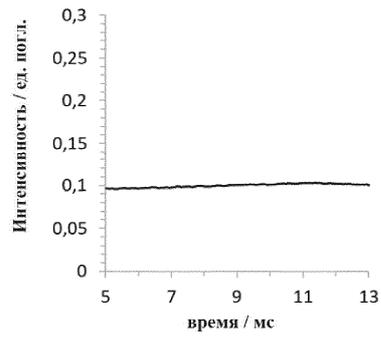


Фиг. 8g

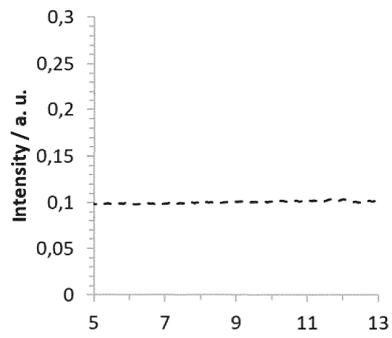


Фиг. 8h

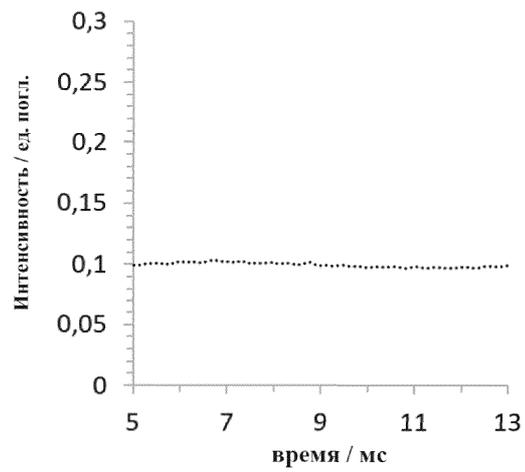
i)



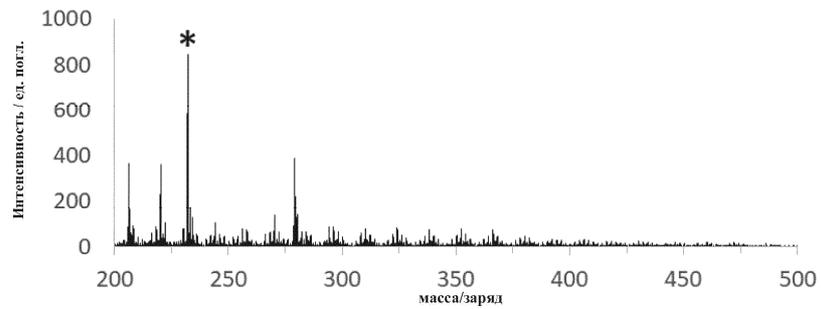
ii)



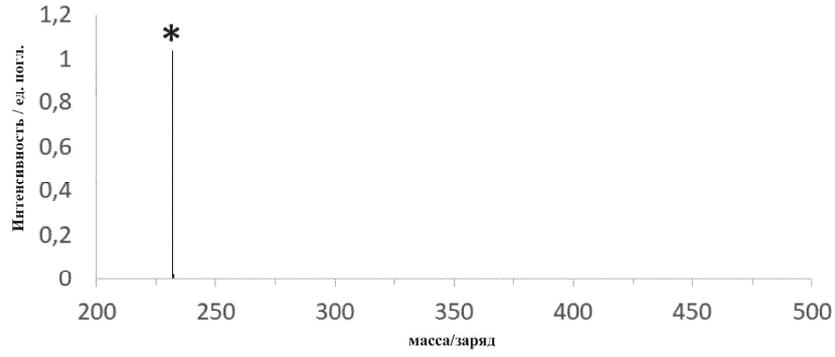
iii)



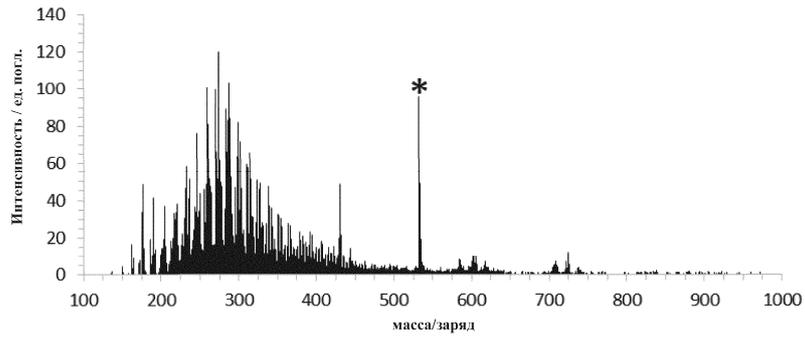
Фиг. 8i



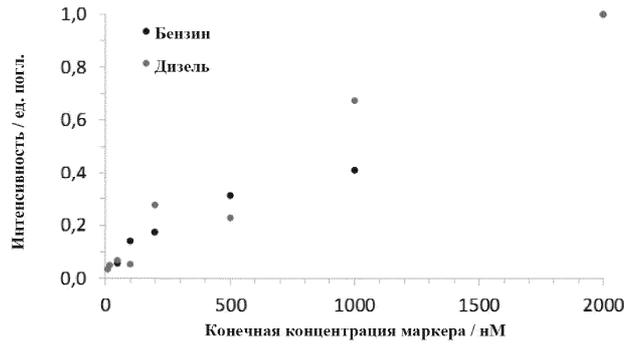
Фиг. 9a



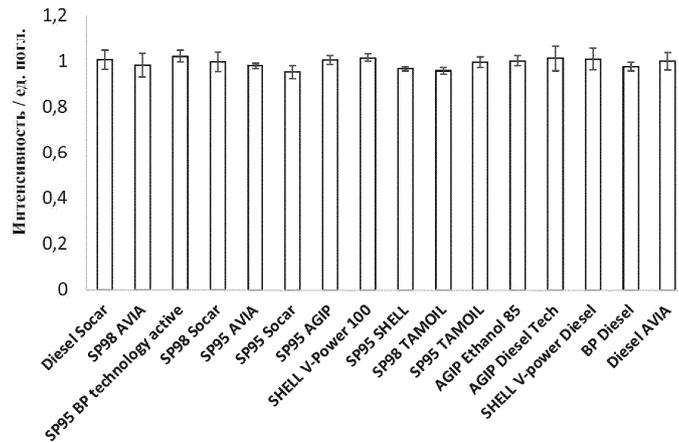
Фиг. 9b



Фиг. 10a



Фиг. 10b



Фиг. 11

