



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0048841

(51)^{2021.01} C10L 1/00; G01N 33/28; C10L 1/18

(13) B

(21) 1-2022-04043

(22) 26/11/2020

(86) PCT/EP2020/083471 26/11/2020

(87) WO 2021/110526 A1 10/06/2021

(30) 19213176.1 03/12/2019 EP

(45) 25/07/2025 448

(43) 26/09/2022 414A

(73) SICPA HOLDING SA (CH)

Avenue de Florissant 41, 1008 Prilly, Switzerland

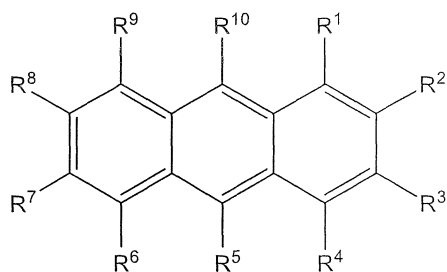
(72) ZÜHLKE, Martin (DE); RIEBE, Daniel (DE); BEITZ, Toralf (DE); TILLER, Thomas (DE); LOPEZ GEJO, Juan (ES); LASKAY, Ünige (HU).

(74) Công ty TNHH Dịch vụ Sở hữu trí tuệ KENFOX (KENFOX IP SERVICE CO.,LTD.)

(54) CHẾ PHẨM HYDROCACBON DẦU MỎ VÀ PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH DẤU
HYDROCACBON DẦU MỎ

(21) 1-2022-04043

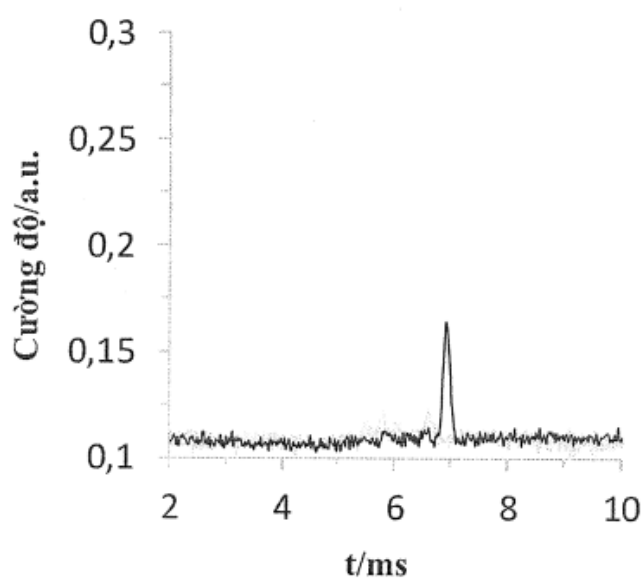
(57) Sáng chế đề cập đến chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ và phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ. Phương pháp theo sáng chế bao gồm việc bổ sung vào và trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ là chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I):



(I)

trong đó hai trong số các gốc R¹ – R¹⁰ độc lập với nhau được chọn từ C₁-C₄-alkoxy, và tám trong số các gốc R¹ – R¹⁰ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C₁-C₄-alkyl, cũng như là chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ bao gồm hydrocacbon dầu mỏ và ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I). Sự có mặt và nồng độ của chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể được xác định một cách thuận lợi bằng cách ion hóa laze kết hợp với phép đo khối phổ hoặc bằng cách ion hóa laze kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig. 2b



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực kỹ thuật về các phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ với chất đánh dấu hóa học và các chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu hóa học.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc đánh dấu các hydrocacbon dầu mỏ với phạm vi kiểm nghiệm việc giao nhận các sản phẩm đó, để ngăn chặn và/hoặc chứng minh vi hành vi trộm cắp và/hoặc việc làm giả là rất quan trọng đối với công nghiệp dầu mỏ. Ngoài ra, giải pháp này cũng có thể được sử dụng để kiểm soát xem liệu nhà phân phối có bán hydrocacbon dầu mỏ rẻ tiền như hydrocacbon dầu mỏ đắt tiền hay đã sử dụng hydrocacbon dầu mỏ rẻ tiền để pha loãng hydrocacbon dầu mỏ đắt tiền.

Ngoài ra, chính phủ quốc gia quan tâm đến các giải pháp kỹ thuật cho phép xác định xem liệu các loại thuế hiện hành đã được nộp đối với các hydrocacbon dầu mỏ hay chưa, xem liệu các hydrocacbon dầu mỏ được miễn thuế có đang được bán dưới dạng các hydrocacbon dầu mỏ đã nộp thuế hay không hay chúng đang được sử dụng để pha loãng các hydrocacbon dầu mỏ đã nộp thuế, và xem liệu hydrocacbon dầu mỏ, đáp ứng các thông số kỹ thuật bắt buộc về môi trường có bị pha loãng với sản phẩm không đáp ứng các thông số kỹ thuật đó hay không.

Số lượng giới hạn của các chất đánh dấu hóa học để dán nhãn các hydrocacbon dầu mỏ và các phương pháp để phát hiện các chất đánh dấu đã nêu trong các sản phẩm được dán nhãn được mô tả.

Việc sử dụng các hợp chất halogen hóa, chẳng hạn như các alkan halogen hóa, các olefin halogen hóa và các hợp chất thơm halogen hóa (WO02098199A2), các hydrocacbon đa vòng C₉-C₁₈ perflorinat (EP0120641A2), các hydrocacbon và clocarbon được clo hóa (US4141692), và các dẫn xuất benzen và naphtalen được brom hóa hoặc flo hóa (WO2012153132A1), làm các chất chỉ thị để đánh dấu chất lỏng hydrocacbon, cũng như sự phát hiện chúng bằng sắc ký khí - khối phổ (WO2012153132A1), sự phát hiện sắc ký khí - bắt giữ điện tử (EP0120641A2, US4141692) hoặc huỳnh quang tia X (WO02098199A2) đã được mô tả trước đó.

Aryl ete, bao gồm các dẫn xuất bis(alkyloxy)-1,1'-biphenyl (WO2013003573A1),

các dẫn xuất bis(phenoxyethyl)-1,1'-biphenyl (US20120090225A1), alkyl aryl ete và alkenyl aryl ete (WO2014081556A1), ortho-phenyl phenol ete (WO2012154646A1), alkyl aryl ete trityl hóa (WO2014008164A1), bisphenol A được thế benzyl ete (US20140179955A1), các dẫn xuất bis(4-(alkyloxy)phenyl)sulfan đotêri hóa (US9366661B1) và các dẫn xuất 4,4'-oxybis((alkyloxy)benzen đotêri hóa (US9366661B1) còn được biết đến là các chất đánh dấu hóa học cho các hydrocacbon dầu mỏ. Sự phát hiện của các loại chất đánh dấu hóa học như vậy bao gồm sự phát hiện sắc ký khí - ion hóa ngọn lửa (WO2013003573A1), sắc ký khí - khối phổ (US20120090225A1, WO2012154646A1, WO2014008164A1, US20140179955A1, US9366661B1) và sắc ký khí hai chiều kết hợp với phép đo khối phổ (WO2014081556A1).

Ngoài ra, công bố đơn đăng ký sáng chế Hoa Kỳ số US2014008164A1 mô tả việc sử dụng các dẫn xuất 4,4'-bis(benzyl)-1,1'-biphenyl làm các chất đánh dấu hóa học cho các hydrocacbon lỏng và sắc ký khí là kỹ thuật phát hiện các chất đánh dấu hóa học đó.

Công bố đơn đăng ký sáng chế Hoa Kỳ số US2011290997A1 bộc lộ việc sử dụng các dẫn xuất 1,3-diphenyl-2-buten-1-on để đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ và sắc ký khí - khối phổ để phát hiện các chất đánh dấu hóa học đó.

Công bố đơn đăng ký sáng chế quốc tế số WO2004068113A2 mô tả phương pháp đánh dấu nhiên liệu với chất đánh dấu hóa học có công thức chung RCAR', trong đó R là hợp chất được chọn từ nhóm gồm có alkyl, olefin, aryl, hợp chất dị vòng và hydro; R' là hợp chất được chọn từ nhóm gồm có alkyl, olefin, aryl, hợp chất dị vòng và hydro; và trong đó A là hợp chất được chọn từ nhóm gồm có các xeton, rượu, các amin, xyano, sulfat, nitril, nitrat, halogen, axit hữu cơ, mecaptan, aldehyt, formyl, thioxyano, và isothioxyano, và việc sử dụng phép đo phổ độ linh động ion để phát hiện chất đánh dấu hóa học đã nêu. Phương pháp phát hiện phép đo phổ độ linh động ion được mô tả bởi WO2004068113A2 sử dụng niken 63 (^{63}Ni) làm nguồn ion hóa, dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu dẫn đến khó xác định đỉnh ion chất đánh dấu trong số các đỉnh ion nền nhiên liệu.

Nhược điểm chính kết hợp với việc sử dụng các chất đánh dấu hóa học mà việc phát hiện và định lượng cuối cùng phụ thuộc vào việc sử dụng sắc ký khí (Gas Chromatography - GC) là cột GC được sử dụng để tách các thành phần hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu thường xuyên được thay thế do lượng thành phần hydrocacbon dầu mỏ cao so với chất đánh dấu hóa học cần được phân tích thông qua phương pháp đã nêu.

Đối với các chất đánh dấu hóa học có các kỹ thuật phát hiện và định lượng phụ thuộc vào việc sử dụng sắc ký khí - khối phổ (Gas Chromatography - Mass Spectrometry - GC-MS), việc làm sạch thường xuyên và/hoặc sự thay thế nguồn ion hóa của máy đo khối phổ cũng được yêu cầu thêm.

Công bố đơn đăng ký sáng chế Châu Âu số EP0201368A1 mô tả việc sử dụng các dẫn xuất anthraquinon để đánh dấu dầu diesel và các sản phẩm dầu tương tự. Việc phát hiện sự có mặt của dẫn xuất anthraquinon trong dầu diesel dựa vào việc quan sát bằng thị giác có màu đỏ có thể thu được bằng cách xử lý dầu diesel được đánh dấu bằng dung dịch kiềm natri dithionit, sau đó khuấy và gạn 10 phút. Việc định lượng dẫn xuất anthraquinon trong dầu diesel được đánh dấu còn yêu cầu bước chiết xuất, sau đó là phép đo cường độ màu bằng phép đo quang phổ. Các phương pháp phát hiện và định lượng được bộc lộ bởi tài liệu EP0201368A1 tốn nhiều thời gian và không cho phép xác định dẫn xuất anthraquinon được sử dụng để đánh dấu dầu diesel.

Do số lượng giới hạn chất đánh dấu hóa học sẵn có hiện tại để dán nhãn các sản phẩm hydrocarbon dầu mỏ và một số trong số các chất đó có các nhược điểm khác, chẳng hạn như sự không ổn định đối với ánh sáng hoặc nhiệt trong hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu, không hòa tan trong hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu, độc tính, khả năng chống giả mạo không đạt yêu cầu, khả năng chống rửa không đạt yêu cầu, các phương pháp phát hiện và định lượng kéo dài, nhu cầu liên tục phát triển các chất đánh dấu hóa học bổ sung để đáp ứng nhu cầu cao của các cơ quan chính phủ và công nghiệp dầu mỏ.

Để chọn chất đánh dấu hóa học thích hợp, một số yếu tố phải được xem xét. Trong số những yếu tố chính là: chi phí, khả năng dễ phát hiện, sự xác định và định lượng, độ ổn định, độ hòa tan và sự tương thích với hydrocarbon dầu mỏ, độ trơ với khí, nước và, các thành phần đất thông thường, hoạt tính ăn mòn, độ hóa hơi và độc tính. Ngoài ra, các chất đánh dấu hóa học dùng cho các hydrocarbon dầu mỏ có thuế thấp, không nên bị rửa bởi quy trình có hiệu quả về mặt kinh tế.

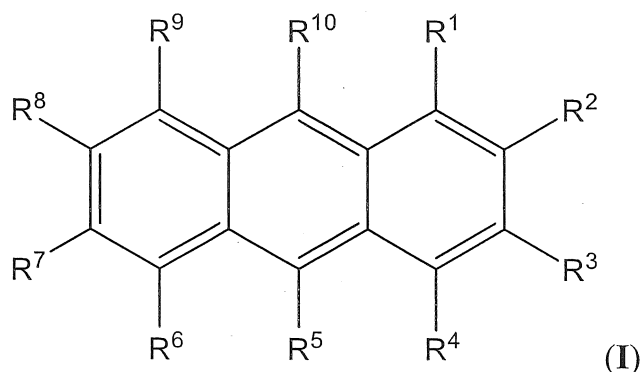
Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế là đề xuất các hợp chất hóa học bổ sung để đánh dấu các hydrocarbon dầu mỏ nhằm ngăn chặn việc làm giả các hydrocarbon dầu mỏ đã nêu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do đó, mục đích của sáng chế là đề xuất chế phẩm hydrocarbon dầu mỏ mà bao gồm:

hydrocacbon dầu mỏ; và

ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) được trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ



trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

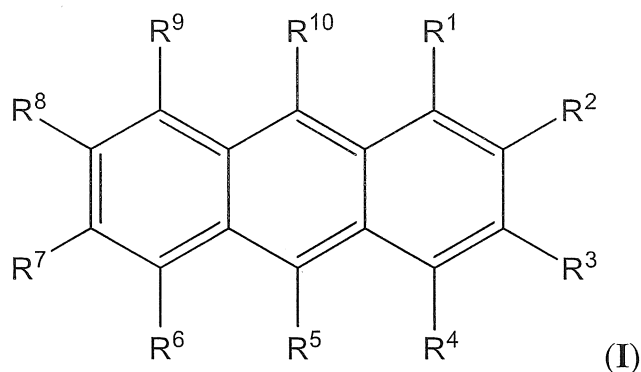
Khối lượng không đáng kể của các chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong hydrocacbon dầu mỏ có thể dễ dàng phát hiện, xác định và định lượng được bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ, hoặc bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Hóa hơi mẫu sau đó là ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ, hoặc bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion, cho phép xác định và định lượng dialkoxy-antraxen có công thức chung (I) trong hydrocacbon dầu mỏ, và nhờ đó xác nhận tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu và/hoặc phát hiện sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu. Việc phát hiện đỉnh tương ứng với ion (M^+) của dialkoxy-antraxen có công thức chung (I) trong khối phổ hoặc phổ độ linh động ion (ví dụ, sự xác định của dialkoxy-antraxen có công thức chung (I)) là biểu thị của tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu. Đối với một số ứng dụng, chẳng hạn như việc đánh dấu hóa học đối với hydrocacbon dầu mỏ có thuế thấp, việc phát hiện sự có mặt của dialkoxy-antraxen có công thức chung (I) trong hydrocacbon dầu mỏ thường được coi là điều kiện đủ để xác nhận tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu. Theo cách tương đương, việc phát hiện sự có mặt của dialkoxy-antraxen có công thức chung (I) được sử dụng để đánh dấu hóa học hydrocacbon dầu mỏ có thuế thấp trong hydrocacbon dầu mỏ bị cho là có thuế cao (tức là, hydrocacbon dầu mỏ không được cho là chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu)

là điều kiện đủ để xác nhận rằng hydrocacbon dầu mỏ có thuế cao là không xác thực. Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật biết rằng, sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ đề cập đến việc biến đổi, trộn, pha loãng, rửa, v.v., của hydrocacbon dầu mỏ. Trong một số trường hợp, hydrocacbon dầu mỏ (ví dụ, hydrocacbon dầu mỏ bị đánh thuế ở mức cao hơn) có thể được kết hợp (ví dụ, bất hợp pháp) với hydrocacbon dầu mỏ khác (ví dụ, hydrocacbon dầu mỏ chưa được đánh thuế hoặc hydrocacbon dầu mỏ được đánh thuế ở mức thấp hơn) hoặc dung môi để tạo ra hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn (ví dụ, được biến đổi, trộn, pha loãng, rửa, v.v.). Ví dụ như, hydrocacbon dầu mỏ có thể được pha trộn với một hoặc nhiều hydrocacbon dầu mỏ khác, các dung môi, và chất tương tự, hoặc các dạng kết hợp của chúng. Nếu không được phát hiện, hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn có thể được bán, đôi khi là bất hợp pháp, với giá hydrocacbon dầu mỏ bị đánh thuế ở mức cao hơn để thu lợi nhuận. Trong một số trường hợp, hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn có thể tiềm ẩn nguy cơ nguy hiểm cho người sử dụng, chẳng hạn như khi dung môi nguy hiểm được sử dụng để pha trộn hydrocacbon dầu mỏ. Trong các trường hợp khác, hydrocacbon dầu mỏ có thể được xử lý hoặc rửa trong sự nỗ lực để loại bỏ các dấu hiệu nhận dạng, chẳng hạn như các chất đánh dấu hóa học từ hydrocacbon dầu mỏ (ví dụ, để che giấu nguồn gốc của hydrocacbon dầu mỏ với số thuế đã trả cho hydrocacbon dầu mỏ, v.v.) trước khi hydrocacbon dầu mỏ được trộn với hydrocacbon dầu mỏ khác để tạo ra hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn. Việc đánh dấu hóa học hydrocacbon dầu mỏ với hợp chất có công thức chung (I) làm cho các hoạt tính của sự pha trộn được mô tả trên đây trở nên khó và tạo thành công cụ cực kỳ hữu ích để chứng minh và/hoặc ngăn chặn việc làm giả hydrocacbon dầu mỏ đã nêu.

Dialkoxy-antraxen có công thức chung (I) tương với các thành phần khí, nước và đất, cũng như các thành phần hydrocacbon dầu mỏ thông thường, và chúng không ăn mòn. Ngoài ra, chúng có bán sẵn trên thị trường với chi phí thấp hoặc có thể được tổng hợp bằng các phương pháp hóa học hữu cơ tốt, và các phương pháp phát hiện và định lượng của chúng không gặp phải các hạn chế bị va chạm đối với các phương pháp phát hiện và định lượng trên cơ sở GC-MS. Ngoài ra, các chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) tương đối không độc hại, không đem lại các sản phẩm có hại khi cháy và thể hiện khả năng chống rửa trôi vượt trội đối với các thuốc thử hóa học, chẳng hạn như các axit và kiềm.

Khía cạnh khác của sáng chế là hướng đến phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ để ngăn chặn việc làm giả hydrocacbon dầu mỏ đã nêu, trong đó phương pháp

nêu trên bao gồm việc bổ sung vào và trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ đã nêu ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I)



trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1-C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1-C_4 -alkyl.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1a minh họa khối phổ của chế phẩm điezen chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa laze ở 308 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bằng dấu “*”.

Fig.1b minh họa khối phổ của chế phẩm điezen chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa ở 337 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”.

Fig.1c minh họa khối phổ của chế phẩm điezen chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”.

Fig.1d minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion phân tử (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học tương ứng trong chế phẩm xăng, chế phẩm điezen và chế phẩm hexan. Các chế phẩm điezen chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen ở các nồng độ khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.2a minh họa phổ độ linh động ion được xếp chồng của chế phẩm điezen chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen (phổ màu đen) và của điezen không được đánh dấu tương ứng (phổ màu xám) thu được bằng cách ion hóa laze ở 355

nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian thả trôi khoảng 7,0 ms.

Fig.2b minh họa phổ độ linh động ion được xếp chồng của chế phẩm xăng chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (phổ màu đen) và của xăng không được đánh dấu tương ứng (phổ màu xám) thu được bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian thả trôi khoảng 7,0 ms.

Fig.2c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian thả trôi tương ứng với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen với nồng độ chất đánh dấu hóa học tương ứng trong chế phẩm xăng, chế phẩm điezen và chế phẩm hexan. Các chế phẩm chứa chất đánh dấu hóa học được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Mô tả chi tiết sáng chế

Các định nghĩa

Các định nghĩa sau đây được sử dụng để giải thích ý nghĩa của các thuật ngữ được bàn luận trong nội dung phần mô tả và được nêu trong yêu cầu bảo hộ.

Như được sử dụng ở đây, mạo từ “một” biểu thị một cũng như nhiều hơn một và không nhất thiết hạn chế danh từ được đề cập đến ở dạng số ít.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “khoảng” nghĩa là số lượng hoặc trị số được đề cập đến có thể là trị số cụ thể được chỉ định hoặc một số trị số khác ở miền lân cận của trị số đó. Thông thường, thuật ngữ “khoảng” biểu thị một số trị số nhằm biểu thị trị số nằm trong khoảng $\pm 5\%$. Ví dụ như, cụm từ “khoảng 100” biểu thị khoảng trị số là 100 ± 5 , tức là, khoảng trị số từ 95 đến 105. Tốt hơn là, khoảng trị số được biểu thị bởi thuật ngữ “khoảng” biểu thị khoảng trị số là $\pm 3\%$, tốt hơn nữa là $\pm 1\%$. Thông thường, khi thuật ngữ “khoảng” được sử dụng, có thể được kỳ vọng rằng các kết quả hoặc tác dụng tương tự theo sáng chế có thể thu được trong khoảng trị số $\pm 5\%$ được biểu thị.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “và/hoặc” nghĩa là tất cả hoặc chỉ một trong số các phần tử của nhóm đã nêu có thể hiện diện. Ví dụ như, “A và/hoặc B” nghĩa là “chỉ A, hoặc chỉ B, hoặc cả A và B”. Trong trường hợp “chỉ A”, thuật ngữ cũng bao hàm khả năng là B không hiện diện, tức là “chỉ A, nhưng không B”.

Thuật ngữ “bao gồm” như được sử dụng ở đây nhằm chỉ sự không loại trừ và không giới hạn. Do đó, ví dụ như dung dịch bao gồm hợp chất A có thể bao gồm các hợp chất khác ngoài hợp chất A. Tuy nhiên, thuật ngữ “bao gồm” cũng bao hàm, theo

phương án cụ thể của các thuật ngữ này, các ý nghĩa hạn chế hơn là “về cơ bản gồm có” và “gồm có”, sao cho ví dụ như “dung dịch bao gồm A, B và tùy chọn C” cũng có thể (về cơ bản) gồm có A và B, hoặc (về cơ bản) gồm có A, B và C.

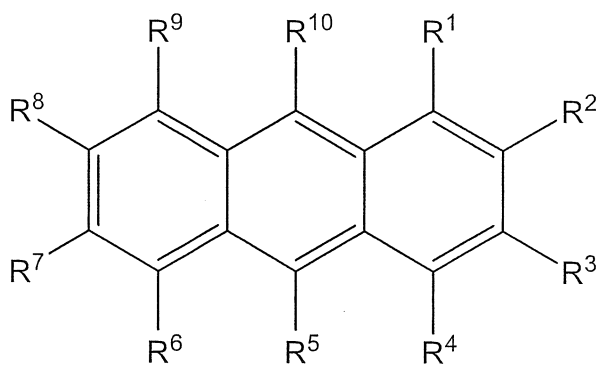
Trong trường hợp nội dung mô tả này đề cập đến các phương án/dấu hiệu “ưu tiên”, sự kết hợp của các phương án/dấu hiệu “ưu tiên” cũng được coi là bộc lộ miễn là sự kết hợp cụ thể các phương án/dấu hiệu “ưu tiên” có ý nghĩa về mặt kỹ thuật.

Ngạc nhiên là, phát hiện ra rằng khối lượng không đáng kể dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) trong hydrocacbon dầu mỏ có thể được phát hiện, xác định và định lượng bằng cách ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ, hoặc bằng cách ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Ngoài ra, phát hiện được là các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) có thể hòa tan trong nhiều hydrocacbon dầu mỏ ở các nồng độ đánh dấu mang lại lợi ích trong thương mại, thể hiện khả năng chống rửa trôi của các thuốc thử hóa học, chẳng hạn như các axit và kiềm, và do đó, các chất này hữu ích để đánh dấu hóa học các hydrocacbon dầu mỏ.

Sáng chế đề xuất chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ bao gồm:

hydrocacbon dầu mỏ; và

ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) được trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ

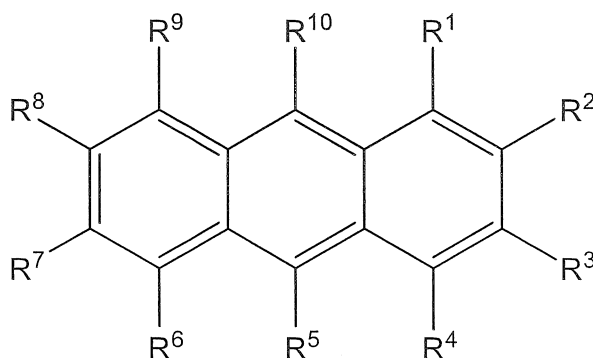


(I)

trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

Khía cạnh khác của sáng chế đề xuất phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ để ngăn chặn việc làm giả hydrocacbon dầu mỏ đã nêu, trong đó phương pháp đã nêu

bao gồm việc bổ sung vào và trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ đã nêu ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I)



(I)

trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

Thuật ngữ "hydrocacbon dầu mỏ" đề cập đến các sản phẩm có chế phẩm hydrocacbon làm chủ yếu, mặc dù các sản phẩm này có thể chứa lượng nhỏ oxy, nitơ, lưu huỳnh hoặc photpho. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ "hydrocacbon dầu mỏ" bao gồm các dầu thô, cũng như các sản phẩm có nguồn gốc từ các quá trình tinh lọc dầu mỏ. Tốt hơn là, "hydrocacbon dầu mỏ" bao gồm nhưng không bị giới hạn ở dầu thô, dầu bôi trơn, chất lỏng thủy lực, dầu phanh, xăng, nhiên liệu diesel, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, dầu đốt lò và dầu nhiên liệu nặng. Tốt hơn nữa là, hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ nhóm gồm có xăng, nhiên liệu diesel, dầu hỏa, và nhiên liệu phản lực, và thậm chí tốt hơn nữa là từ nhóm gồm có xăng và nhiên liệu diesel.

Thuật ngữ " C_1 - C_4 -alkyl" như được sử dụng ở đây đề cập đến gốc hydrocacbon hóa trị một chuỗi mạch thẳng hoặc phân nhánh bão hòa có từ một đến bốn nguyên tử cacbon (C_1 - C_4). Các ví dụ về các nhóm C_1 - C_4 -alkyl bao gồm metyl (Me, $-CH_3$), etyl (Et, $-CH_2CH_3$), 1-propyl (n-Pr, n-propyl, $-CH_2CH_2CH_3$), 2-propyl (i-Pr, iso-propyl, $-CH(CH_3)_2$), 1-butyl (n-Bu, n-butyl, $-CH_2CH_2CH_2CH_3$), 2-metyl-1-propyl (i-Bu, i-butyl, $-CH_2CH(CH_3)_2$), 2-butyl (s-Bu, s-butyl, $-CH(CH_3)CH_2CH_3$) và 2-metyl-2-propyl (t-Bu, t-butyl, $-C(CH_3)_3$). Thuật ngữ " C_1 - C_4 -alkyloxy" nghĩa là nhóm C_1 - C_4 -alkyl, trong đó C_1 - C_4 -alkyl được xác định ở đây, nghĩa là được liên kết với phần còn lại của phân tử hoặc nhóm khác thông qua nguyên tử oxy. Các ví dụ minh họa về C_1 - C_4 -alkyloxy bao gồm metoxy, etoxy, n-propoxy, iso-propoxy, n-butoxy, iso-butoxy, sec-butoxy và tert-butoxy.

Tốt hơn là, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) khác biệt ở

chỗ điểm sôi thấp hơn khoảng 600°C ở 760 mm Hg, tốt hơn nữa là thấp hơn 500°C ở 760 mm Hg, và thậm chí tốt hơn là thấp hơn 450°C ở 760 mm Hg. Chất đánh dấu hóa học như vậy đặc biệt hữu ích để đánh dấu các hydrocacbon dầu mỏ được trợ cấp, chẳng hạn như dầu hỏa được trợ cấp và dầu diesel được trợ cấp, bởi vì điều này dẫn đến không khả thi về mặt kinh tế việc loại bỏ chất đánh dấu hóa học khỏi dầu mỏ được trợ cấp thông qua chưng cất được coi là một trong các kỹ thuật được sử dụng nhiều nhất để loại bỏ các chất đánh dấu hóa học từ các hydrocacbon dầu mỏ được trợ cấp.

Như được chứng thực, ví dụ như bởi các hình vẽ Fig.1a - Fig.1d, các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) có thể dễ dàng phát hiện, xác định và định lượng được với khối lượng không đáng kể bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Ngoài ra, như được minh họa, ví dụ như trên các hình vẽ Fig.2a – Fig.2c, các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) có thể dễ dàng phát hiện, xác định và định lượng được với khối lượng không đáng kể bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Như được thể hiện trên các hình vẽ Fig.1a - Fig.1c, Fig.2a và Fig.2b, các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) có thể được ion hóa có chọn lọc trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ, tiếp theo sự hóa hơi mẫu, bằng cách chiếu sáng bằng ánh sáng laser có xung có bước sóng tương ứng 308 nm, 337 nm và 355 nm. Sự ion hóa có chọn lọc của các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể đạt được bằng cách chiếu sáng mẫu hóa hơi của chế phẩm này với ánh sáng laser có xung có bước sóng bất kỳ từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm, chẳng hạn như, ví dụ như, 308 nm, 337 nm và 355 nm. Như được minh họa trên Fig.2c, việc phát hiện, xác định và định lượng chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) độc lập với hydrocacbon dầu mỏ mà chất đánh dấu hóa học đã nêu được bổ sung vào. Do đó, dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) có thể dùng làm chất đánh dấu hóa học cho nhiều hydrocacbon dầu mỏ.

Ngoài ra, các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) trơ với các thành phần khí, nước và đất, cũng như các thành phần hydrocacbon dầu mỏ thông thường, chúng không ăn mòn. Ngoài ra, các dẫn xuất này có bán sẵn trên thị trường với chi phí tương đối thấp hoặc có thể thu được bằng các phương pháp hóa học hữu cơ tốt, và các phương pháp phát hiện và định lượng của chúng không chịu các hạn chế bị gặp phải đối với các phương pháp phát hiện và định lượng trên cơ sở GC-MS. Ngoài ra, các dẫn xuất dialkoxyantraxen có công thức chung (I) tương đối không độc hại, không đem lại các sản

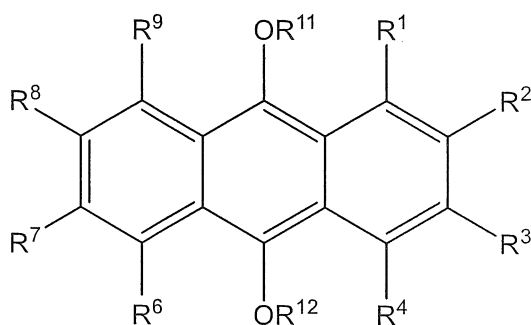
phẩm có hại khi cháy, có thể hòa tan trong nhiều hydrocacbon dầu mỏ ở các nồng độ đánh dấu mang lại lợi ích trong thương mại, thể hiện sự khả năng chống rửa trôi với các thuốc thử hóa học, chẳng hạn như các axit và kiềm và do đó, chúng là các chất đánh dấu hóa học hữu ích cho hydrocacbon dầu mỏ.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong chế phẩm được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp đánh dấu được yêu cầu bảo hộ và mô tả ở đây là ít nhất 1 μ M (micrômol). Tùy thuộc vào hydrocacbon dầu mỏ cần đánh dấu và phương pháp được sử dụng để phát hiện, xác định và định lượng chất đánh dấu hóa học, cụ thể là sự ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ hoặc ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion, nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) cao hơn trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể được yêu cầu. Do độ hòa tan cao của chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong nhiều hydrocacbon dầu mỏ, thậm chí có thể được coi là nồng độ đánh dấu cao khoảng 1 mM (milimol). Người có hiểu biết trung bình về lĩnh vực kỹ thuật hydrocacbon dầu mỏ đánh dấu để xác định thông qua hoạt động thông thường nồng độ đánh dấu thích hợp cho chất đánh dấu hóa học cụ thể có công thức chung (I), có tính đến loại hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu, phương pháp được sử dụng để phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học cụ thể đã nêu, cụ thể là sự ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo khối phổ hoặc sự ion hóa laze ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion, cũng như giá thành của chất đánh dấu hóa học.

Theo công thức chung (I), hai phần tử thế C_1 - C_4 -alkoxy có thể được bố trí ở vị trí bất kỳ trên lõi anthracen. Nói cách khác, dẫn xuất dialkoxyanthracen có công thức chung (I), trong đó các gốc R^1 và R^2 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^3 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^4 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^5 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^6 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^7 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^8 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^9 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^1 và R^{10} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^2 và R^3 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc

R^2 và R^5 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^2 và R^7 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^2 và R^8 độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^2 và R^{10} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, hoặc trong đó các gốc R^5 và R^{10} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy là các chất đánh dấu hóa học hữu ích cho các hydrocacbon dầu mỏ.

Phương án ưu tiên theo sáng chế đề cập đến chế phẩm và phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó các gốc R^5 và R^{10} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy. Do đó, phương án ưu tiên theo sáng chế đề cập đến chế phẩm và phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II)

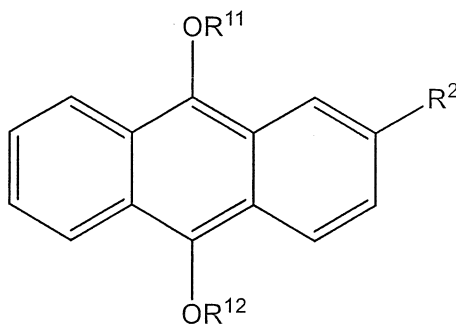


(II)

trong đó các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

Trong công thức chung (II), các gốc $R^6 - R^9$ có thể là hydro, hoặc các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ có thể độc lập với nhau là C_1 - C_4 -alkyl, hoặc các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ có thể là hydro.

Phương án ưu tiên khác theo sáng chế đề cập đến chế phẩm và phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (III)



(III),

trong đó gốc R^2 được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

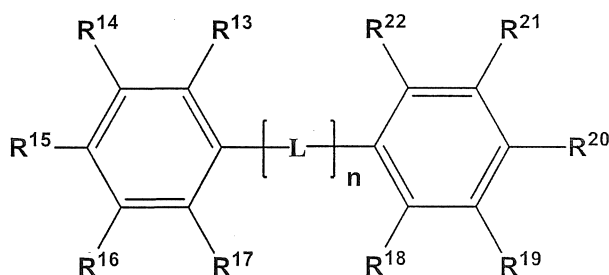
Tốt hơn là, trong công thức chung (II), cũng như trong công thức chung (III), các gốc R^{11} và R^{12} là giống nhau.

Các ví dụ về ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) có thể được sử dụng trong chế phẩm và phương pháp đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, bao gồm, nhưng không giới hạn ở: 2-metyl-9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 26708-05-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 26708-04-3; nhà cung cấp: Aldrich); 2-(1,1-dimetyl-etyl)-9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 62770-63-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-etyl-9,10-dietoxyantraxen (CAS số: 205515-07-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 2395-97-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dietoxyantraxen (CAS số: 68818-86-0; nhà cung cấp: ASW MedChem); 9,10-bis(1-metyloxy)-antraxen (CAS số: 134767-44-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-bis(1,1-dimetyloxy)-antraxen (CAS số: 873914-42-2; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 9,10-dibutoxy-antraxen (CAS số: 76275-14-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9-etoxy-10-metoxy-antraxen (CAS số: 106500-38-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxy-1,4,5,8-tetrametyl-antraxen (CAS số: 76466-58-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxy-1,2,3,4,5,6,7,8-octametyl-antraxen (CAS số: 75670-41-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxy-1,2,3,4-tetrametyl-antraxen (CAS số: 72049-50-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetyl-9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 1221786-94-2; nhà cung cấp: Rare Chemicals GmbH); 1,2-dimetoxy-antraxen (CAS số: 132814-35-8; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 1,3-dimetoxyantraxen (CAS số: 144493-74-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dimetoxy-9-etyl-antraxen (CAS số: 107328-77-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dietoxy-antraxen (CAS số: 75830-00-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-dimetoxy-antraxen (CAS số: 16294-32-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-dietoxy-antraxen (CAS số: 75829-95-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimetoxy-antraxen (CAS số: 16294-34-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dietoxy-antraxen (CAS số: 75829-96-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimetoxy-3-metyl-antraxen (CAS số: 144493-77-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.);

cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimethoxy-2,7-dimethyl-antraxen (CAS số: 1202400-23-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-dimethoxy-antraxen (CAS số: 51790-19-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-dietoxy-antraxen (CAS số: 863889-35-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimethoxy-antraxen (CAS số: 36319-03-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dietoxy-antraxen (CAS số: 75830-05-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimethoxy-9-methyl-antraxen (CAS số: 110038-59-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimethoxy-9,10-dimethyl-antraxen (CAS số: 105858-59-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dipropoxy-antraxen (CAS số: 1395499-89-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dibutoxy-antraxen (CAS số: 134277-70-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); và 2,7-dimethoxy-antraxen (CAS số: 55360-36-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.).

Chế phẩm được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây có thể chứa chất đánh dấu hóa học khác, có cấu trúc khác với dẫn xuất dialkoxo-antraxen được mô tả ở đây có công thức chung (I). Việc sử dụng nhiều chất đánh dấu hóa học tạo điều kiện thuận lợi cho việc kết hợp vào hydrocarbon dầu mỏ của thông tin được mã hóa có thể được sử dụng để xác định nguồn gốc và các đặc điểm khác của hydrocarbon dầu mỏ. Mã bao gồm sự xác định và lượng tương đối, ví dụ, các tỉ lệ nguyên tố định, của các chất đánh dấu hóa học. Một, hai, ba hoặc nhiều hơn ba hợp chất đánh dấu hóa học cũng có thể phát hiện, xác định và định lượng bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm (ví dụ, 308 nm, 337 nm, 355 nm) kết hợp với phép đo khối phổ hoặc bằng cách ion hóa laser ở bước sóng từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm (ví dụ, 308 nm, 337 nm, 355 nm) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion có thể được sử dụng để tạo ra mã. Ít nhất một dẫn xuất dialkoxo-antraxen có công thức chung (I) có thể được kết hợp với các chất đánh dấu hóa học, chẳng hạn như:

i) dẫn xuất diphenyl-polyen có công thức chung (IV)

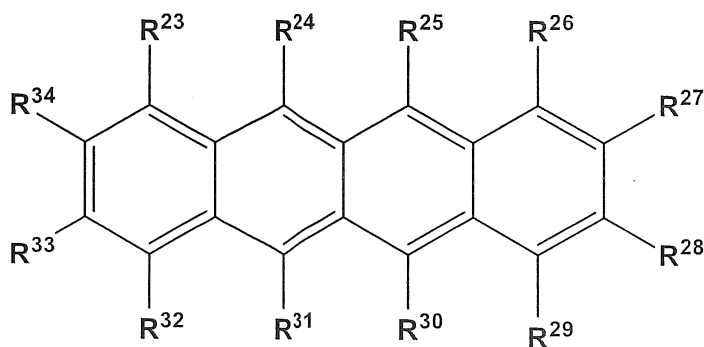


(IV)

trong đó các gốc $R^{13} - R^{22}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl; gốc $-L-$ là $-CR^a=CR^b-$, trong đó R^a và R^b độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl; và n là số nguyên bao gồm từ 2 đến 6;

ii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino có hai phân tử bị thế N,N trong đó các phân tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino có hai phân tử bị thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl; hoặc

iii) dẫn xuất naphthacen có công thức chung (V)



(V)

trong đó các gốc $R^{23} - R^{34}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và phenyl được thế tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện ít nhất hai trong số các gốc $R^{23} - R^{34}$ là phenyl được thế tùy ý bằng một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

Tốt hơn là, diphenyl-polyen có công thức chung (IV) khác biệt ở chỗ điểm sôi thấp hơn khoảng 600°C ở 760 mm Hg, tốt hơn nữa là thấp hơn khoảng 500°C ở 760 mm Hg, và thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn 450°C ở 760 mm Hg. Các ví dụ về diphenyl-polyen có công thức chung (IV) bao gồm nhưng không giới hạn ở: 6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (CAS số: 1720-32-7; nhà cung cấp: Sigma Aldrich); (1E,3E)-1,4-diphenylbuta-1,3-dien (CAS số: 538-81-8; nhà cung cấp: ASW MedChem); ((1E,3E)-penta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 23637-42-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((1E,3E)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 37985-11-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2-metylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 23637-43-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((2E,4E)-hexa-2,4-dien-2,5-diyl)dibenzen (CAS số: 16914-12-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-2-((1E,3E)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 93333-38-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-3-((1E,3E)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 82102-26-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-di-o-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 848354-92-7;

nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); (1E,3E)-1,4-di-*m*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 1261146-08-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-di-*p*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 72033-82-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2-methylpenta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 117847-11-7; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 54631-95-7; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 1-metyl-4-((1E,3E)-3-metyl-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 916764-21-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-di-*m*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 1261146-10-4; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((1E,3E)-2-methylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)bis(metylbenzen) (CAS số: 102080-29-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-dimesitylbuta-1,3-dien (CAS số: 1261146-09-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 4,4'-((2E,4E)-hexa-2,4-dien-2,5-diyl)bis(metylbenzen) (CAS số: 110746-28-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1,2,4,5-tetrametyl-3-((1E,3E)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 39117-47-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E)-1,4-bis(2,4,5-trimethylphenyl)buta-1,3-dien (CAS số: 96214-75-4; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z)-1,4-diphenylbuta-1,3-dien (CAS số: 5807-76-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3Z)-1,4-di-*o*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 1006055-80-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1Z,3E)-1,4-diphenylbuta-1,3-dien (CAS số: 5808-05-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3Z)-penta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 40391-41-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1Z,3E)-2-methylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 83897-70-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((1Z,3E)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzene (CAS số: 57668-27-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((2Z,4E)-hexa-2,4-diene-2,5-diyl)dibenzen (CAS số: 84174-09-4; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1E,3E)-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 38023-36-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E,7E)-1,8-diphenylocta-1,3,5,7-tetraen (CAS số: 22828-29-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1E,3E,5E)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-trien (CAS số: 17329-15-6; nhà cung cấp: ASW MedChem); ((1E,3E,5E)-3-methylhexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)dibenzen (CAS số: 155337-76-1; nhà cung cấp: Aurora Fine Chemicals LLC); ((1E,3E,5E)-hepta-1,3,5-trien-1,6-diyl)dibenzen (CAS số: 140654-06-4; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((1E,3E,5E)-6-phenylhexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 36288-10-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-3-

(6-phenylhexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 95278-12-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-2-(6-phenylhexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 95278-13-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1,6-di-*p*-tolylhexa-1,3,5-trien (CAS số: 31382-31-7; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 3,4-dimetylhexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)dibenzen (CAS số: 1295646-09-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1,3-dimetyl-5-(6-phenylhexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 63296-77-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-isopropyl-4-(6-(*p*-tolyl)hexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 558453-19-3; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 2,4-dimetyl-1-(6-phenylhexa-1,3,5-trien-1-yl)benzen (CAS số: 63296-78-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3E,5Z*)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-trien (CAS số: 170080-16-7; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3Z,5E*)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-trien (CAS số: 205808-71-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1Z,3Z,5Z*)-1,6-diphenylhexa-1,3,5-trien (CAS số: 170080-17-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3E,5E*)-2,3-dimetylhexa-1,3,5-trien-1,6-diyl)dibenzen (CAS số: 57833-31-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E,5E,7E*)-1,8-di-*p*-tolyllocta-1,3,5,7-tetraen (CAS số: 82720-17-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((*1E,3E,5E,7E*)-8-phenyllocta-1,3,5,7-tetraen-1-yl)benzen (CAS số: 94871-35-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3Z,5E,7E*)-2,7-dimetyllocta-1,3,5,7-tetraen-1,8-diyl)dibenzen (CAS số: 82720-21-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E,5E,7E,9E*)-1,10-diphenyldeca-1,3,5,7,9-pentaen (CAS số: 20576-64-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (3,8-dimetyldeca-1,3,5,7,9-pentaen-1,10-diyl)dibenzen (CAS số: 1884-48-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); và (*1E,3E,5E,7E,9E,11E*)-1,12-diphenyldodeca-1,3,5,7,9,11-hexaen (CAS số: 20576-65-2; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.).

Ngoài ra, ưu tiên là hợp chất thơm được thể bởi một hoặc nhiều nhóm amino có hai phân tử bị thế N,N cũng thể hiện điểm sôi thấp hơn khoảng 600°C ở 760 mm Hg, tốt hơn là thấp hơn 500°C ở 760 mm Hg, và tốt hơn nữa là thấp hơn 450°C ở 760 mm Hg. Các ví dụ về hợp chất thơm được thể bởi một hoặc nhiều nhóm amino có hai phân tử bị thế N,N bao gồm nhưng không bị giới hạn ở: *N,N*-dimetylbenzenamin (CAS số: 121-69-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-tetrametyl-1,4-benzenediamin (CAS số: 100-22-1; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N¹,N¹*-dietyl-*N⁴,N⁴*-dimetyl-1,4-benzenediamin (CAS số: 5775-53-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-tetraetyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 18996-77-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical).

Pharmaceutical); $N^1, N^1, N^4, N^4, 2, 5$ -hexametyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 858341-35-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrakis(1-metyletyl)-1,4-benzendiamin (CAS số: 6864-03-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N^1, N^1, N^4, N^4, 2, 3, 5, 6$ -octametyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 66907-63-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, N, 3, 5$ -tetrametylbenzenamin (CAS số: 4913-13-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); 3,5-dietyl- N, N -dimetylbenzenamin (CAS số: 99052-31-0; nhà cung cấp: Milestone Pharmtech); 3,5-bis(1,1-dimetyletyl)- N, N -dietylbenzenamin (CAS số: 94042-96-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^3, N^3 -tetrametyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 22440-93-3; nhà cung cấp: ABClactory Scientific Co.); N^1, N^1, N^3, N^3 -tetraetyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 64287-26-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N^1, N^1, N^3, N^3, 4$ -pentametylbenzen-1,3-diamin (CAS số: 65198-15-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^3, N^3 -tetrametyl-5-propyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 1586869-62-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -dimetylnaphthalen-1-amin (CAS số: 86-56-6; nhà cung cấp: Alchem Pharmtech); N -etyl- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 83777-94-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, N, 4$ -trimetylnaphthalen-1-amin (CAS số: 4523-52-8; nhà cung cấp: ASW MedChem); $N, N, 5$ -trimetylnaphthalen-1-amin (CAS số: 847449-78-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, N, 2$ -trimetylnaphthalen-1-amin (CAS số: 57585-25-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -dietylnaphthalen-1-amin (CAS số: 84-95-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); N -isopropyl- N -metylnaphthalen-1-amin (CAS số: 110014-41-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, N, 4, 5$ -tetrametylnaphthalen-1-amin (CAS số: 4619-41-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N -isopropylnaphthalen-1-amin (CAS số: 114326-20-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- $N, 2$ -dimetylnaphthalen-1-amin (CAS số: 130523-07-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -bis(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 4960-24-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(1,1-dimetyletyl)- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 110014-43-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^5, N^5 -tetrametyl-naphthalen-1,5-diamin (CAS số: 10075-69-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl-naphthalen-1,4-diamin (CAS số: 13764-14-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(1-etylpropyl)- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 110014-42-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, 2$ -dimetyl- N -(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-08-9; nhà cung cấp: Chemieliva

Pharmaceutical); N^1, N^1, N^8, N^8 -tetrametyl-naphthalen-1,4-diamin (CAS số: 20734-58-1; nhà cung cấp: ASW MedChem); N, N -dietyl-2-metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 21614-05-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -dietyl-8-metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-22-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-dimetylpropyl)- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 110014-40-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-dimetylpropyl)- N -etyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 114326-22-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, 2$ -dietyl- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-10-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -dibutyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 204126-63-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl-2-metyl- N -(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-09-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-etyl- N -metyl- N -(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-12-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1 -etyl- N^1, N^8, N^8 -trimetyl-naphthalen-1,8-diamin (CAS số: 79687-92-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N -(1-etylpropyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 114326-21-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N -metyl-2-(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-14-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 8-butyl- N, N -dimetyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 1469538-06-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -bis(2-metylpropyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 109556-56-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, N, 2$ -trietyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-11-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); $N, 2$ -dietyl- N -(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-13-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -metyl- $N, 2$ -bis(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-16-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N, N -dietyl-2-(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-15-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)- N -etyl- N -metyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-18-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^8, N^8 -tetraetyl-naphthalen-1,8-diamin (CAS số: 53463-80-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphthalen-1,5-diamin (CAS số: 861347-34-4); N^1, N^5 -dimetyl- N^1, N^5 -bis(1-metyletyl)-naphthalen-1,5-diamin (CAS số: 110971-36-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- $N, 2$ -bis(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-17-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)- N -metyl- N -(1-metyletyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-20-5, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)- N, N -dietyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-

19-2, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 3-butyl-*N,N*-diethyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 398458-74-7, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimethylethyl)-*N*-ethyl-*N*-(1-methylethyl)-naphthalen-1-amin (CAS số: 130523-21-6, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹-butyl-*N*¹,*N*⁸,*N*⁸-trimethyl-naphthalen-1,8-diamin (CAS số: 852630-17-2, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹,*N*⁸-dibutyl-*N*¹,*N*⁸-dimethyl-naphthalen-1,8-diamin (CAS số: 852630-27-4, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dimethyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 2436-85-3, nhà cung cấp: ASW MedChem); *N*-ethyl-*N*-methyl-naphthalen-1-amin (CAS số: 68172-51-0, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-trimethyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 4523-53-9, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,1-trimethyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 5672-92-4, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-diethyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 13672-17-8, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-methyl-*N*-(1-methylethyl)-naphthalen-2-amin (CAS số: 110014-44-3, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-tetramethyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 4536-94-1, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-butyl-*N*-methyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 872801-93-9, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(1-methylethyl)-naphthalen-2-amin (CAS số: 92596-72-0, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dibutyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 97943-52-7, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(2-methylpropyl)-naphthalen-2-amin (CAS số: 109554-95-2, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1-(naphthalen-1-yl)piperidin (CAS số: 62062-39-9, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); và *N,N*-dibutyl-1-methyl-naphthalen-2-amin (CAS số: 92834-61-2, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical).

Tốt hơn là dẫn xuất naphthalen có công thức chung (V) khác biệt ở chỗ điểm sôi thấp hơn khoảng 650°C ở 760 mm Hg. Các ví dụ về dẫn xuất naphthalen có công thức chung (V), bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở: 1,11-diphenyl-naphthalen (CAS số: 927669-50-9; nhà cung cấp: Advanced Organic Synthesis); 5,12-diphenyl-naphthalen (CAS số: 27130-32-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co); 5,6,11,12-tetraphenyl-naphthalen (CAS số: 517-51-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co); và 5,12-bis[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-naphthalen (CAS số: 478799-46-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co).

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn bằng cách lấy các ví dụ không làm giới hạn.

Thông thường

Chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimetoxyanthracen (CAS số 26708-04-3) (97%) được mua từ Sigma Aldrich và được sử dụng mà không cần tinh sạch thêm.

I. Các thiết bị và phương pháp phân tích

Hai cấu trúc khác nhau, nhưng có thể so sánh đã được xây dựng: cấu trúc thứ nhất được mô tả ở mục I.a dưới đây được sử dụng để thực hiện sự ion hóa laze - các phép đo khối phổ và cấu trúc thứ hai được mô tả ở mục I.b dưới đây được sử dụng để thực hiện ion hóa laze - các phép đo phổ độ linh động ion. Theo cả hai cấu trúc, Bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laze Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) đã được sử dụng để ion hóa các mẫu.

I.a Mô tả thiết bị và phương pháp phân tích bằng cách ion hóa laze - phép đo khối phổ.

Cấu trúc được sử dụng để thực hiện phân tích sự ion hóa laze – phép đo khối phổ chứa bộ giải hấp nhiệt (Thermo desorber TC-13.006 của PAS Technology), Bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laze Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla), và máy đo khối phổ thương mại (LTQ XL™, Thermo Fisher Scientific) được trang bị nguồn ion tự tạo (J. Mass Spectrom. (2016), 51, 566–577) có hai cửa sổ thạch anh trong suốt đối với chùm laze. Bộ giải hấp nhiệt được nối thông qua mao dẫn kim loại (ống thép không gỉ có đường kính ngoài 1/8" (0,3175 cm) x đường kính trong 2,0 mm, dài khoảng 60 mm tính từ máy Ziemer Chromatographie) đến nguồn ion của máy đo khối phổ.

Các chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ được phân tích bởi phương pháp sau đây:

2 μ L mẫu chất lỏng được đưa vào sử dụng bơm tiêm (Hamilton, 10 μ L) vào bộ giải hấp nhiệt được làm nóng đến 250°C. Sau khi hóa hơi, mẫu khí được chuyển qua mao dẫn kim loại được làm nóng đến 200°C (dài khoảng 60 mm) sử dụng lưu lượng N₂ (600 mL/phút) trong buồng ion hóa được làm nóng đến 120°C (dài khoảng 18 mm, đường kính trong 20 mm) của nguồn ion, trong đó mẫu khí chịu sự ion hóa laze. Sau đó, mẫu ion hóa được chuyển vào máy đo phổ MS (lưu lượng N₂: 1000 mL/phút; V: 50 Vôn) và phổ MS được đo ở các cường độ tương đối dưới dạng hàm của tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z).

I.b Mô tả thiết bị và phương pháp phân tích bằng sự ion hóa laze - phép đo phổ độ linh động ion.

Cấu trúc được sử dụng để thực hiện phân tích sự ion hóa laze – phép đo phổ độ

linh động ion chứa vòi phun của sắc ký khí thương mại (HP 5890 SII, Hewlett Packard, hiện tại là: Agilent) chỉ được sử dụng để làm hóa hơi mẫu, máy đo phổ độ linh động ion tự tạo (Anal. Bional. Chem. 405, 7019) có các cửa sổ thạch anh trong suốt đối với chùm laze và Bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laze Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla). Vòi phun của hệ thống sắc ký khí được nối qua mao dẫn (mao dẫn silic đioxit nung chảy đã khử hoạt tính, đường kính trong 0,18 mm, dài 400 mm từ Perkin Elmer) với nguồn ion của máy đo phổ độ linh động ion. Ống thả trôi của máy đo phổ độ linh động ion dài 100 mm và có đường kính trong là 25 mm. Các dòng ion trên tấm Faraday được khuếch đại (bộ khuếch đại 1 GV/A, ISAS Dortmund) và ghi lại trên máy hiện sóng USB (Handyscope HS3, 5 MHz, TIEPIE Engineering).

Các chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ được phân tích bằng phương pháp sau đây: 2 μ L mẫu chất lỏng được đưa vào sử dụng bơm tiêm (Hamilton, 10 μ L) vào vòi phun (khí đầu vào: N_2 ; khí đầu vào lưu lượng: 200 mL/phút) được làm nóng đến 250°C của sắc ký khí thương mại. Sau khi hóa hơi, mẫu khí được chuyển sử dụng lưu lượng N_2 15 mL/phút thông qua mao dẫn kim loại không được tráng được làm nóng đến 200°C (dài 400 mm) vào buồng ion hóa được làm nóng đến 180°C (dài khoảng 18 mm, đường kính trong 20 mm) của máy đo phổ độ linh động ion, trong đó mẫu khí chịu sự ion hóa bằng laze. Mẫu được ion hóa đi vào ống thả trôi được làm nóng (150°C) của máy đo phổ độ linh động ion. Nitơ (lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 4,5 kV) hoặc heli (lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 2,5 kV) được sử dụng làm khí thả trôi. Các dòng ion trên tấm Faraday được khuếch đại (bộ khuếch đại 1 GV/A, ISAS Dortmund) và được ghi trên máy hiện sóng USB (Handyscope HS3, 5 MHz, TIEPIE Engineering).

II. Đánh dấu các hydrocacbon dầu mỏ

Đối với hydrocacbon dầu mỏ đánh dấu, nồng độ 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen trong hexan được điều chế đến nồng độ 5 mmol/L và được bổ sung vào điezen, xăng hoặc hexan để tạo ra các mẫu điezen được đánh dấu (nồng độ 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen: 1 μ M, 2,5 μ M, 5 μ M, 10 μ M, 20 μ M, 25 μ M, 50 μ M, 100 μ M, 200 μ M, 500 μ M, 1 mM), các mẫu xăng được đánh dấu (nồng độ 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen: 5 μ M, 10 μ M, 20 μ M, 50 μ M, 100 μ M, 200 μ M, 500 μ M, 1 mM) và các mẫu hexan được đánh dấu (nồng độ 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen: 50 μ M, 100 μ M, 200 μ M, 500 μ M, 1 mM).

III. Các kết quả

Các mẫu điezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và hexan được đánh dấu

được phân tích bằng cách ion hóa laze ở các bước sóng khác nhau – phép đo khối phổ sử dụng phương pháp được mô tả ở mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả ở mục I.a (xem ví dụ, các hình vẽ Fig.1a – 1d), cũng như bằng cách ion hóa laze ở 355 nm – phép đo phổ độ linh động ion sử dụng phương pháp được mô tả ở mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả ở mục I.b (xem ví dụ, các hình vẽ Fig.2a – 2c).

Fig.1a minh họa khối phổ của chế phẩm diesel chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung 0,30 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm tạp chất của máy đo khối phổ, chế phẩm diesel theo sáng chế đã được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là 250 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bằng dấu “*”. Như được xác nhận bằng phổ của phép đo khối phổ, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen có ưu điểm là được ion hóa có chọn lọc bằng cách ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung 0,30 mJ/mm²) thể hiện cường độ cao nhất trong phổ của phép đo khối phổ. Do đó, ngay cả khi được sử dụng ở nồng độ thấp để đánh dấu hydrocarbon dầu mỏ, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen dễ dàng phát hiện và xác định.

Fig.1b minh họa khối phổ của chế phẩm diesel chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung 0,05 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm tạp chất của máy đo khối phổ, chế phẩm diesel theo sáng chế được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là 250 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”. Như được xác nhận bằng phổ của phép đo khối phổ, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen có ưu điểm là được ion hóa có chọn lọc bằng cách ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung 0,05 mJ/mm²) thể hiện cường độ cao nhất trong phổ của phép đo khối phổ. Do đó, ngay cả khi được sử dụng ở nồng độ thấp để đánh dấu hydrocarbon dầu mỏ, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen dễ dàng phát hiện và xác định.

Fig.1c minh họa khối phổ của chế phẩm diesel chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen thu được bằng cách ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm tạp chất của máy đo khối phổ, chế phẩm diesel theo sáng chế được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể

tích/thể tích) trước khi phân tích. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là 250 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”. Như được xác nhận bằng phổ của phép đo khối phổ, chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen có ưu điểm là được ion hóa có chọn lọc bằng cách ion hóa laser ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm^2) thể hiện cường độ cao nhất trong phổ của phép đo khối phổ. Do đó, ngay cả khi được sử dụng ở nồng độ thấp để đánh dấu hydrocarbon dầu mỏ, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen dễ dàng phát hiện và xác định.

Fig.1d minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion phân tử (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen với nồng độ chất đánh dấu hóa học tương ứng trong chế phẩm xăng, chế phẩm diesel và chế phẩm hexan. Các chế phẩm chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen ở các nồng độ khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laser ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm tạp chất của máy đo khối phổ, các chế phẩm diesel theo sáng chế được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Như được xác nhận trên Fig.1d, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen dễ dàng phát hiện, xác định và định lượng được ngay cả ở nồng độ thấp 1 μM bằng cách ion hóa laser ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.2a minh họa phổ độ linh động ion được xếp chồng của chế phẩm diesel chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen (phổ màu đen) và của diesel không được đánh dấu tương ứng (phổ màu xám) thu được bằng cách ion hóa laser ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: heli; lưu lượng: 200 ml/phút; điện áp ống thổi trôi: 2,5 kV). Cả hai chế phẩm diesel chứa chất đánh dấu hóa học và diesel không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích để giảm tạp chất của máy đo phổ. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là 10 μM . Chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian thổi trôi khoảng 7,0 ms. Như được thể hiện trên Fig.2a, do diesel tạo ra tiếng ồn xung quanh không đáng kể khi chịu sự ion hóa laser ở 355 nm mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen dễ dàng phát hiện và xác định ngay cả ở nồng độ thấp 1 mM trong chế phẩm diesel.

Fig.2b minh họa phổ độ linh động ion được xếp chồng của chế phẩm xăng chứa

chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen (phổ màu đen) và của xăng không được đánh dấu tương ứng (phổ màu xám) thu được bằng cách ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: heli; lưu lượng: 200 ml/phút; điện áp ống thả trôi: 2,5 kV). Cả hai chế phẩm xăng chứa chất đánh dấu hóa học và xăng không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100; thể tích/thể tích) trước khi phân tích để giảm tạp chất của máy đo phổ. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là 10 μ M. Chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian thả trôi khoảng 7,0 ms. Như được xác nhận trên Fig.2b, xăng tạo ra tiếng ồn xung quanh không đáng kể khi chịu sự ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion, và do đó, chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen có thể dễ dàng được phát hiện và xác định ngay cả ở nồng độ thấp 1 mM trong chế phẩm xăng.

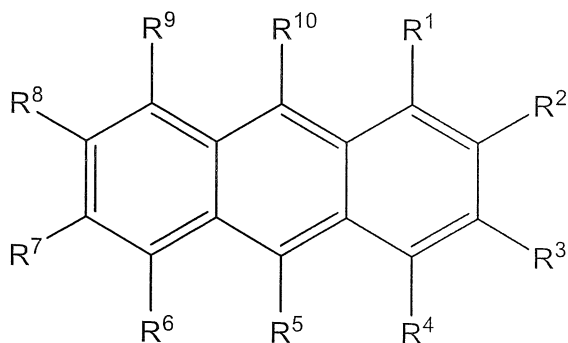
Fig.2c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian thả trôi tương ứng với chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học tương ứng trong chế phẩm xăng, chế phẩm diesel và chế phẩm hexan. Các chế phẩm chứa chất đánh dấu hóa học được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: heli; lưu lượng: 200 ml/phút; điện áp ống thả trôi: 2,5 kV). Để giảm tạp chất của máy đo phổ, các chế phẩm diesel và xăng theo sáng chế được pha loãng trong hexan đến 1 : 100 (thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Độ tuyến tính hoàn hảo và sự phù hợp của ba đường cong hiệu chỉnh chứng minh chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen là phù hợp để đánh dấu nhiều hydrocarbon dầu mỏ, bao gồm diesel và xăng. Chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen có ưu điểm là được ion hóa có chọn lọc khi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung 0,63 mJ/mm²). Do đó, ngay cả các nồng độ thấp của chất đánh dấu hóa học cũng có thể phát hiện, xác định và định lượng được trong các hydrocarbon dầu mỏ phức hệ bằng cách kết hợp sự ion hóa có chọn lọc laze ở 355 nm với phép đo phổ độ linh động ion.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ bao gồm:

hydrocacbon dầu mỏ; và

ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) được trộn đều với hydrocacbon dầu mỏ

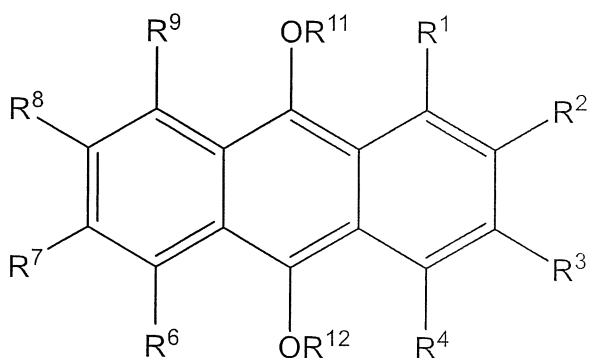


(I)

trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

2. Chế phẩm theo điểm 1, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) có nồng độ ít nhất $1\mu M$.

3. Chế phẩm theo điểm 1 hoặc điểm 2, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II):



(II)

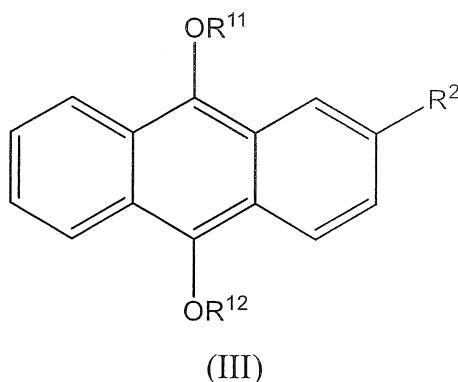
trong đó các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

4. Chế phẩm theo điểm 3, trong đó các gốc $R^6 - R^9$ là hydro.

5. Chế phẩm theo điểm 3, trong đó các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

6. Chế phẩm theo điểm 3, trong đó các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ là hydro.

7. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1, điểm 2 và điểm 3, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (III):

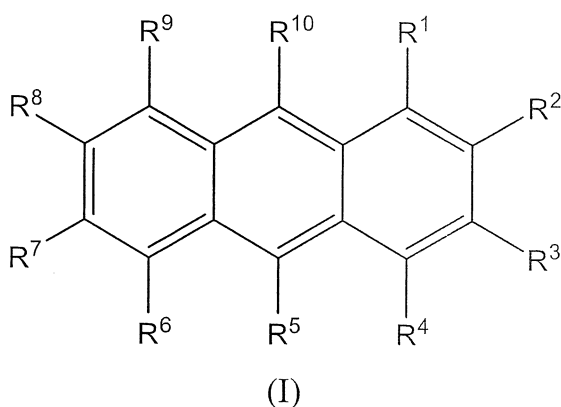


trong đó gốc R^2 được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

8. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 3 đến điểm 7, trong đó các gốc R^{11} và R^{12} là giống nhau.

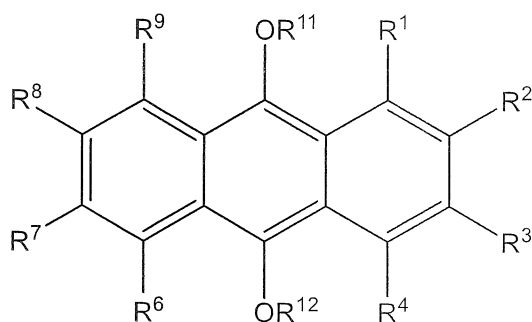
9. Chế phẩm theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 8, trong đó hydrocarbon dầu mỏ được chọn từ dầu thô, dầu bôi trơn, dầu phanh, xăng, nhiên liệu điezen, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, dầu đốt lò và dầu nhiên liệu nặng.

10. Phương pháp đánh dấu hydrocarbon dầu mỏ, trong đó phương pháp này bao gồm việc bổ sung vào và trộn đều với hydrocarbon dầu mỏ ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I)



trong đó hai trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, và tám trong số các gốc $R^1 - R^{10}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

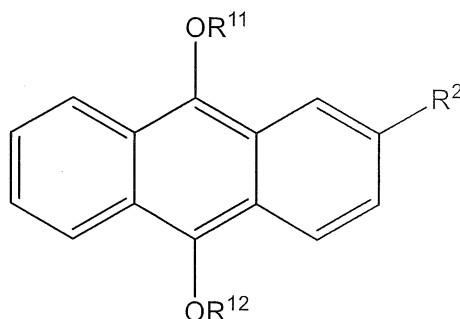
11. Phương pháp theo điểm 10, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II),



(II)

trong đó các gốc $R^1 - R^4$ và $R^6 - R^9$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

12. Phương pháp theo điểm 10 hoặc điểm 11, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (III)



(III)

trong đó gốc R^2 được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và các gốc R^{11} và R^{12} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 10 đến điểm 12, trong đó các gốc R^{11} và R^{12} là giống nhau.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 10 đến điểm 13, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ dầu thô, dầu bôi trơn, dầu phanh, xăng, nhiên liệu điezen, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, dầu đốt lò và dầu nhiên liệu nặng.

1/4

Fig. 1a

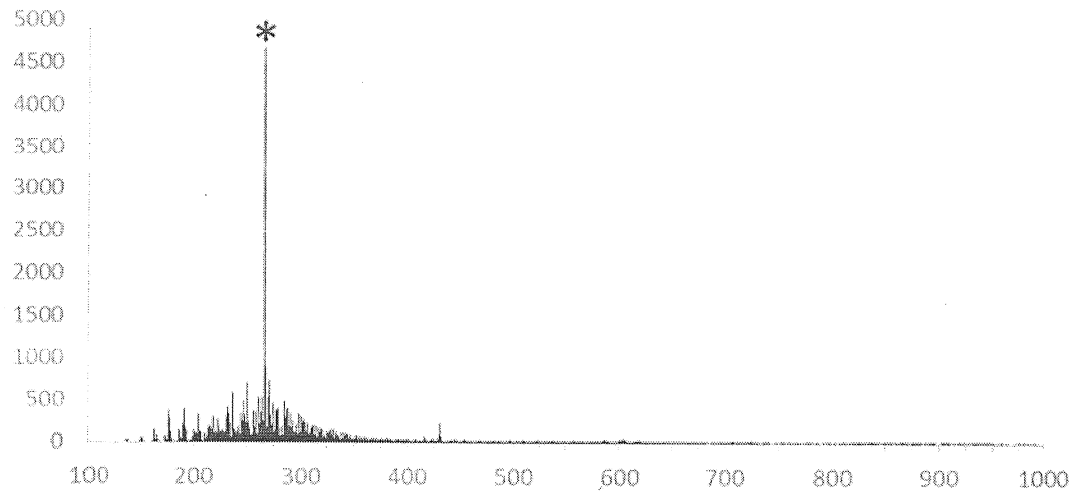
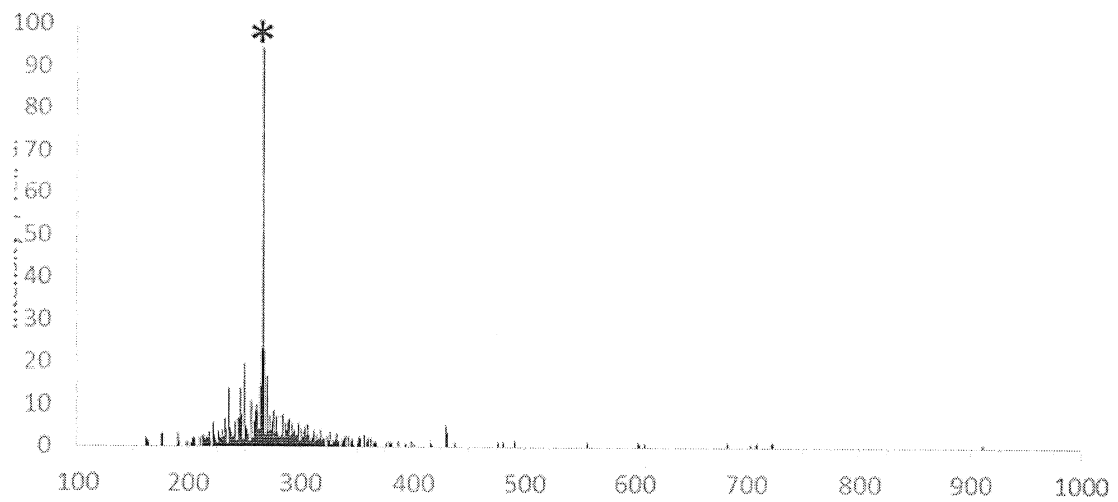


Fig. 1b



2/4

Fig. 1c

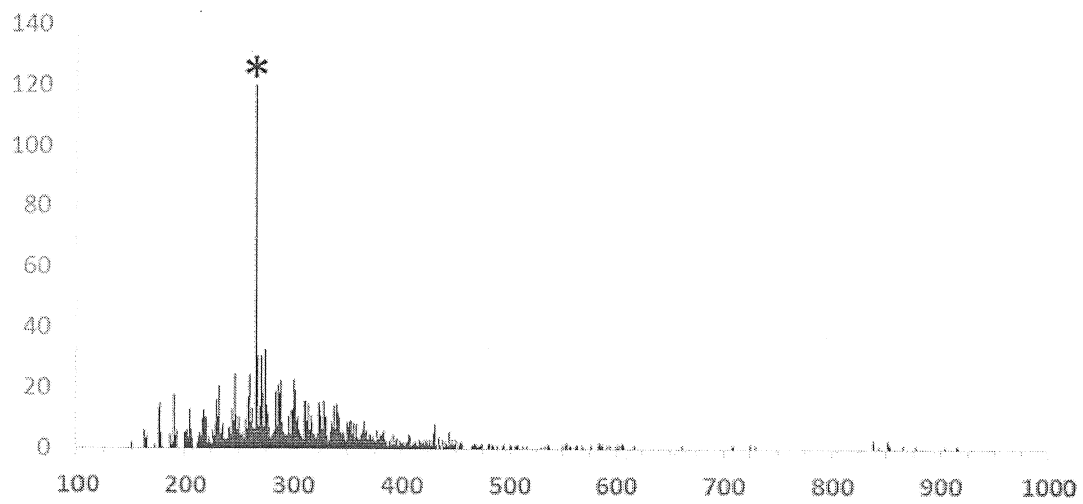
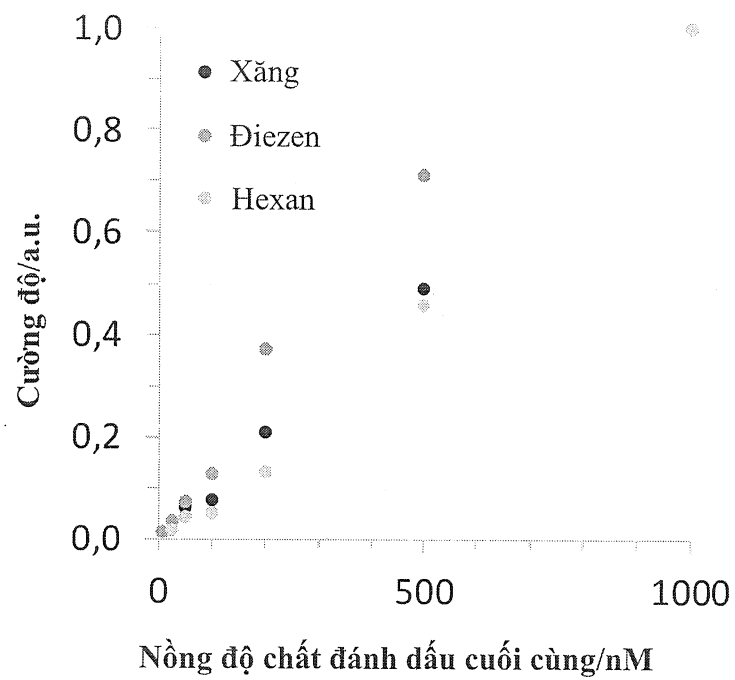


Fig. 1d



3/4

Fig. 2a

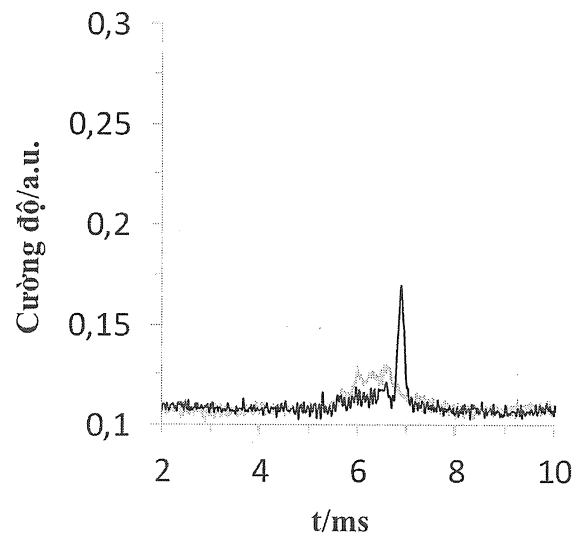
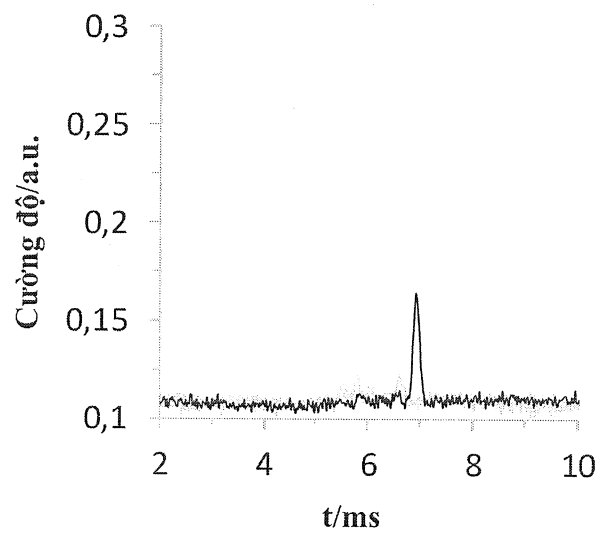


Fig. 2b



4/4

Fig. 2c

