



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

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0049214

(51)^{2021.01} C10L 1/00; C10B 57/06; C10M 171/00; (13) B
C10L 5/34; C10B 45/00

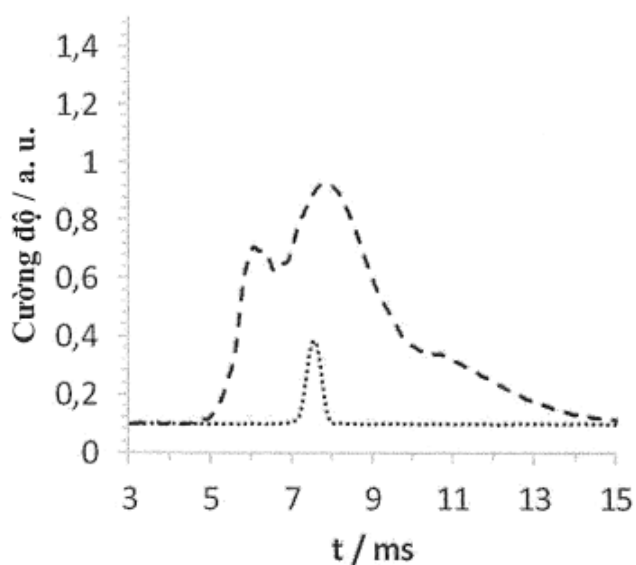
(21) 1-2022-04042 (22) 26/11/2020
(86) PCT/EP2020/083470 26/11/2020 (87) WO 2021/110525 A1 10/06/2021
(30) 19213124.1 03/12/2019 EP
(45) 25/07/2025 448 (43) 25/10/2022 415A
(73) SICPA HOLDING SA (CH)
Avenue de Florissant 41, 1008 Prilly, Switzerland
(72) ZÜHLKE, Martin (DE); RIEBE, Daniel (DE); BEITZ, 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) PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TÍNH XÁC THỰC VÀ SỰ PHA TRỘN CỦA CÁC
HYDROCACBON DẦU MỎ ĐƯỢC ĐÁNH DẤU

(21) 1-2022-04042

(57) Sáng chế đề xuất phương pháp xác định tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học đặc hiệu, cũng như phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu với ít nhất một chất đánh dấu hóa học đặc hiệu. Phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây dựa trên việc sử dụng chất đánh dấu hóa học đặc hiệu kết hợp với sự ion hóa laze ở bước sóng là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion hoặc với phép đo khối phổ.

Fig. 1b



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lĩnh vực kỹ thuật về các phương pháp xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu và các phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu.

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 hành vi trộm cắp và/hoặc việc làm giả là rất quan trọng đối với công nghiệp dầu mỏ. Ngoài ra, việc đánh dấu các hydrocacbon dầu mỏ có thể cũng được sử dụng để kiểm soát xem việc liệu nhà phân phối có bán hydrocacbon dầu mỏ giá thấp như hydrocacbon dầu mỏ giá cao hơn hoặc được sử dụng hydrocacbon dầu mỏ giá thấp để pha loãng hydrocacbon dầu mỏ giá cao hơn.

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

Số lượng giới hạn của các phương pháp xác định tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu hóa học đã được mô tả.

Ví dụ như, sử dụng sắc ký khí để phát hiện sự có mặt của các chất đánh dấu hóa học gốc 4,4'-bis(benzyl)-1,1'-biphenyl trong các hydrocacbon lỏng đã được mô tả (US2014008164A1). Ngoài ra, sử dụng sắc ký khí kết hợp với phép đo khối phổ để phát hiện chất đánh dấu hóa học gốc 1,3-diphenyl-2-buten-1-on (US2011290997A1), chất đánh dấu hóa học gốc benzen và naphthalen brom hóa hoặc flo hóa (WO2012153132A1), các chất đánh dấu hóa học gốc bis(phenoxyethyl)-1,1'-biphenyl (US20120090225A1), các chất đánh dấu hóa học gốc *ortho*-phenyl phenol ete (WO2012154646A1), các chất đánh dấu hóa học gốc alkyl aryl ete trityl hóa (WO2014008164A1), các chất đánh dấu

hóa học gốc bisphenol A được thể benzyl ete (US20140179955A1), các chất đánh dấu hóa học gốc đơteri hóa bis(4-(alkyloxy)phenyl)sulfan (US9366661B1), cũng như chất đánh dấu hóa học gốc đơteri 4,4'-oxybis((alkyloxy)benzen (US9366661B1) trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu là đã được biết đến. Việc phát hiện các hydrocacbon C₉-C₁₈ polyxyclic perflorin hóa (EP0120641A2) và các hydrocacbon clorin hóa và các clocarbon (US4141692) trong hydrocacbon dầu mỏ bởi sắc ký khí kết hợp với bắt giữ electron cũng đã được bộc lộ. Ngoài ra, công bố đơn đăng ký sáng chế quốc tế số WO2013003573A1 bộc lộ cách sử dụng sắc ký khí kết hợp với ion hóa ngọn lửa để phát hiện các chất đánh dấu hóa học gốc bis(alkyloxy)-1,1'-biphenyl trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu và công bố đơn đăng ký sáng chế quốc tế số WO2014081556A1 bộc lộ cách sử dụng sắc ký khí hai chiều kết hợp với phép đo khối phổ để phát hiện các alkyl aryl ete và các alkenyl aryl ete trong hydrocacbon dầu mỏ.

Nhược điểm chính liên quan đến việc sử dụng sắc ký khí (Gas Chromatography - GC) để phát hiện hoặc định lượng chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu là các cột GC được sử dụng để phân tách các thành phần hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu phải thường xuyên được thay thế do kết quả của sự nhiễm bẩn gây ra bởi lượng lớn các thành phần hydrocacbon dầu mỏ được phun vào cột. Các phương pháp phát hiện và định lượng dựa trên sắc ký khí kết hợp với phép đo khối phổ (GC-MS) đòi hỏi thêm việc thường xuyên làm sạch và/hoặc được thay thế của nguồn ion hóa của máy đo khối phổ.

Các phương pháp đa chiều, chẳng hạn như sắc ký khí hai chiều kết hợp với phép đo khối phổ, thể hiện sự cải thiện so với sắc ký khí một chiều kết hợp với phép đo khối phổ, do chỉ một mảnh của mẫu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được phân tích được đi qua sắc ký khí – máy đo khối phổ, phần lớn nhiên liệu được chuyển hướng thành chất thải, sau khi phân tách trên cột GC thứ nhất của hệ thống. Tuy nhiên, việc súc rửa cột GC thứ hai giữa hai mẫu vẫn tốn rất nhiều thời gian. Ngoài ra, phép đo sắc ký khí - khối phổ hai chiều đòi hỏi việc sử dụng bộ chuyển mạch để hướng mẫu vào cột GC thứ nhất hoặc thứ hai, điều này lần lượt làm giảm sự phun đối với khả năng tái lập của sự phun.

Công bố đơn đăng ký sáng chế quốc tế số WO2004068113A2 mô tả việc sử dụng phép đo phổ độ linh động ion để phát hiện 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

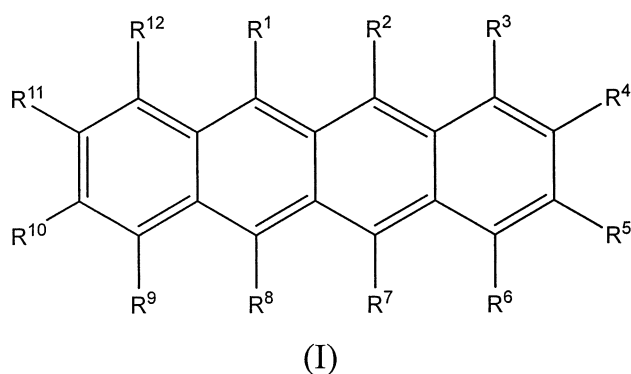
vòng và hydro; và trong đó A là hợp chất được chọn từ nhóm gồm có các xeton, rượu, amin, xyano, sulfat, nitril, nitrat, halogen, axit hữu cơ, mecaptan, aldehyt, formyl, thioxyano và isothioxyano. Phương pháp dò tìm phép đo phổ độ linh động ion được mô tả bởi WO2004068113A2 sử dụng niken 63 (^{63}Ni) làm nguồn ion hóa, điều này dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu dẫn đến khó xác định đỉnh ion chất đánh dấu giữa các đỉnh ion nền nhiên liệu.

Do các giới hạn khác nhau của các phương pháp phân tích khả dụng hiện có được sử dụng để xác định tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu, nên cần liên tục bổ sung các chất đánh dấu hóa học và bổ sung các phương pháp phát hiện và định lượng các chất đánh dấu hóa học đã nêu để thỏa mãn nhu cầu cao từ các cơ quan chính phủ và công nghiệp dầu mỏ. Vấn đề được giải quyết bởi sáng chế là đề xuất thêm các phương pháp xác định tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

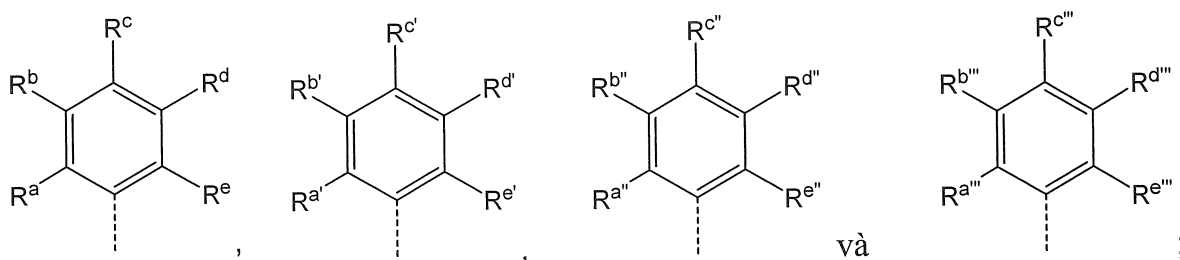
Theo đó, mục đích của sáng chế là đề xuất phương pháp xác định tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ, trong đó hydrocarbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

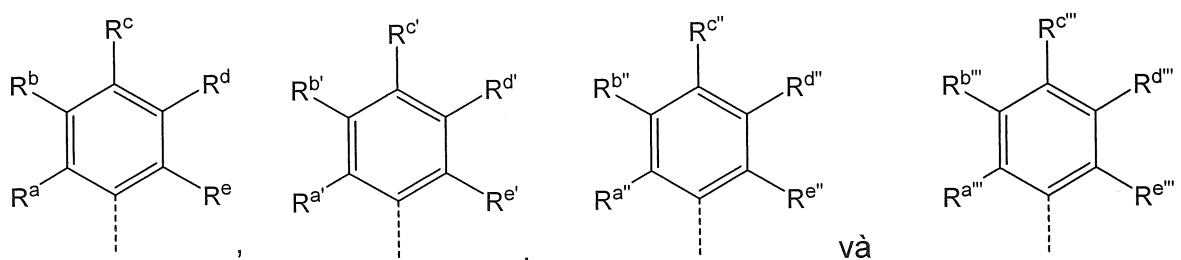


trong đó

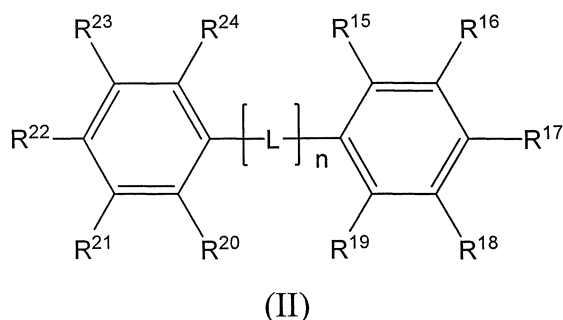
các gốc R¹ – R¹² độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydrog, C₁-C₄-alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và methyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

iii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều *nhóm amino* được thế N,N, trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

iv) hợp chất thơm được thể bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyloxy;

trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-1) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ;

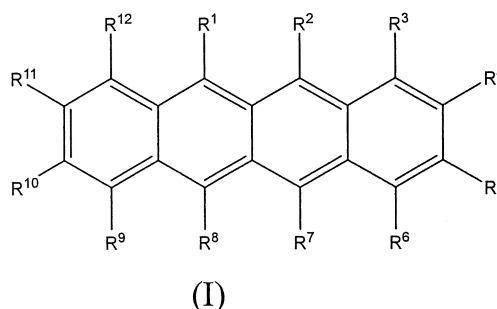
b-1) hóa hơi mẫu đã nêu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-1) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí; và

d-1) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-1) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để phát hiện sự có mặt hoặc sự vắng mặt của bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ, và nhờ đó xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu.

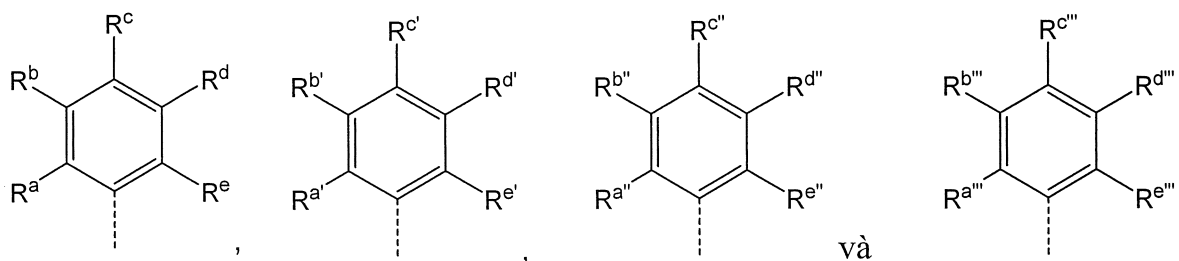
Một khía cạnh khác của sáng chế được hướng đến là phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bao gồm hydrocacbon dầu mỏ và ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

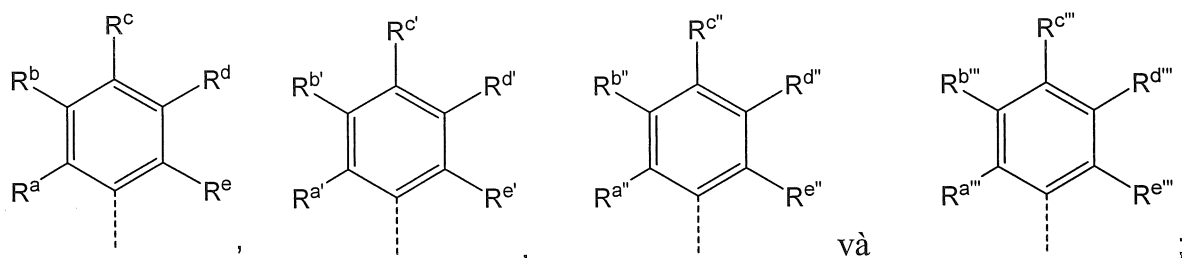


trong đó

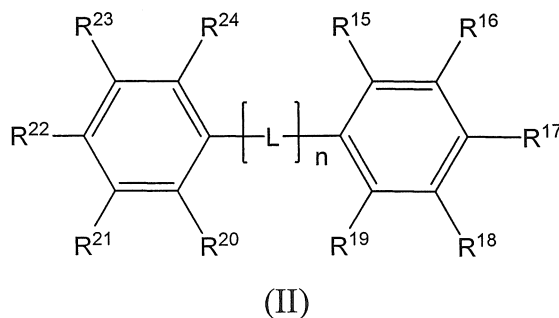
các gốc $R^1 - R^{12}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

iii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N , trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

iv) hợp chất thơm được thế bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyloxy;

trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-2) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu;

b-2) hóa hơi mẫu đã nêu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-2) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí;

d-2) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-2) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để xác định nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa

học đã nêu trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu; và

e-2) xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng cách so sánh nồng độ được xác định tại mục d-2) với nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu không pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu.

Trong các phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, bước làm hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí tốt hơn đạt được bằng một trong các phương pháp sau: giải hấp nhiệt, giải hấp lazer hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí, và tốt hơn nữa là bằng giải hấp nhiệt hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí.

Phương án được ưu tiên theo sáng chế là hướng đến phương pháp xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, cũng như phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó bước sóng được xác định trước của ánh sáng lazer xung là khoảng 308 nm, khoảng 337 nm hoặc khoảng 355 nm, và tốt hơn nữa là khoảng 355 nm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), của điezen được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường gạch ngang màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,3 ms.

Fig.1b minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa lazer ở 266 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms.

Fig.1c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét đứt) và của chế

phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms.

Fig.1d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét liền màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét liền màu xám) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,6 ms.

Fig.1e minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms.

Fig.1f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms.

Fig.1g minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong diezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm có chứa chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Mỗi phép đo được lặp lại 3 lần.

Fig.1h minh họa phổ xếp chồng lên nhau của dầu khoáng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ

độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms.

Fig.1i minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (Fig.1i i) - đường nét liền), điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (Fig.1i ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (Fig.1i iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 406 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.2a minh họa cho mục đích so sánh phổ khối của điezen được đánh dấu có chứa chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.2b minh họa phổ khối của điezen được đánh dấu có chứa chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (m/z là 164) được biểu thị bởi “*”.

Fig.2c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin với nồng độ của chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong điezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và chế phẩm hexan. Các chế phẩm khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.3a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), điezen tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường gạch ngang màu đen) và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.3b minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học

N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3e minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3f minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,4 ms.

Fig.3g minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3h minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms.

Fig.3i minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,4 ms.

Fig.3j minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (Fig.3j i) – đường nét liền), điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (Fig.3j ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (Fig.3j iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.3k minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong điezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.4a minh họa phổ khối của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin thu được bởi 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 (m/z là 270) được biểu thị bởi “*”.

Fig.4b minh họa phổ khối của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin thu được bởi 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 (m/z là 270) được biểu thị bởi “*”.

Fig.4c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin với nồng độ của chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diezen được đánh dấu và chế phẩm hexan.

Fig.5a minh họa phổ khối của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin thu được bởi ion hóa lazer ở 308 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 171) được biểu thị bởi “*”.

Fig.5b minh họa phổ khối của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin thu được bởi ion hóa lazer ở 308 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 171) được biểu thị bởi “*”.

Fig.6a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), xăng tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường gạch ngang màu đen) và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.6b minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng không được đánh dấu (phổ màu xám) và xăng được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa lazer 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 trôi là khoảng 7,0 ms.

Fig.6c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa lazer ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms.

Fig.6d minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa lazer ở 266

nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms.

Fig.6e minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen không được đánh dấu (phổ màu xám) và của diezen được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (phổ màu đen) thu được bởi 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 trôi là khoảng 7,0 ms.

Fig.6f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (đường chấm chấm) thu được bởi 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-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms.

Fig.6g minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (Fig.6g i) – đường nét liền), diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (Fig.6g ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (Fig.6g iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.6h minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi tương ứng với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong diezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm có chứa chất đánh dấu 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.7a minh họa phổ khối của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bởi 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-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”.

Fig.7b minh họa phổ khối của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bởi ion hóa laze 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-dimethoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”.

Fig.7c minh họa phổ khối của diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen thu được bởi ion hóa laser 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-dimethoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”.

Fig.7d minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen trong diezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và chế phẩm hexan. Các chế phẩm khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laser ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.8a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), của xăng tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường gạch ngang màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa laser tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.8b minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laser ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms.

Fig.8c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laser ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms.

Fig.8d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laser ở 337 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms.

Fig.8e minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms.

Fig.8f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms.

Fig.8g minh họa phổ xếp chồng lên nhau của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms.

Fig.8h minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms.

Fig.8i minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (Fig.8i i) – đường nét liền), điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (Fig.8i ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (Fig.6i iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Fig.9a minh họa phổ khối của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien thu được bởi 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 (m/z là 232) được biểu thị bởi “*”.

Fig.9b minh họa phổ khối của xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 232) được biểu thị bởi “*”.

Fig.10a minh họa phổ khối của điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen thu được bởi 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 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen (m/z là 532) được biểu thị bởi “*”.

Fig.10b minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen trong điezen được đánh dấu và xăng được đánh dấu. Các chế phẩm khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ.

Fig.11 minh họa cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin cho một loạt các thương hiệu khác nhau của điezen được đánh dấu (Diesel Socar, AGIP Diesel Tech, SHELL V-power Diesel, BP Diesel và Diesel AVIA) và xăng được đánh dấu (SP98 AVIA, SP95 BP technology active, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL và AGIP Ethanol 85). Mỗi điezen và xăng được đánh dấu được liệt kê trên đây chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 1 μ M.

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 phần mô tả và được nêu trong các yêu cầu bảo hộ.

Như được sử dụng ở đây, mạo từ “một” chỉ 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” có nghĩa là lượng hoặc trị số được đề cập có thể là trị số cụ thể được chỉ định hoặc một số trị số khác trong vùng lân cận của nó. Thông thường, thuật ngữ “khoảng” biểu thị một trị số nhất định nhằm biểu thị phạm vi trong giới hạn $\pm 5\%$ của trị số. Như một ví dụ, cụm từ “khoảng 100” biểu thị phạm vi

100 ± 5 , tức là phạm vi từ 95 đến 105. Tốt hơn là phạm vi được biểu thị bằng thuật ngữ “khoảng” biểu thị phạm vi trong giới hạn $\pm 3\%$ của trị số, tốt hơn là $\pm 1\%$. Nói chung, khi thuật ngữ “khoảng” được sử dụng, có thể kỳ vọng rằng các kết quả hoặc các tác dụng tương tự theo sáng chế có thể thu được trong phạm vi $\pm 5\%$ trị số biểu thị.

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

Thuật ngữ “bao gồm” như được sử dụng ở đây nhằm mục đích không loại trừ và không giới hạn. Do đó, ví dụ dung dịch chứa hợp chất A có thể bao gồm các hợp chất khác ngoài A. Tuy nhiên, thuật ngữ “bao gồm” cũng bao hàm, như một phương án cụ thể của chúng, các ý nghĩa hạn chế hơn là “về cơ bản bao gồm” và “bao gồm”, vì vậy ví dụ: “một dung dịch bao gồm A, B và C tùy ý” cũng có thể (về cơ bản) bao gồm A và B, hoặc (về cơ bản) bao gồm A, B và C.

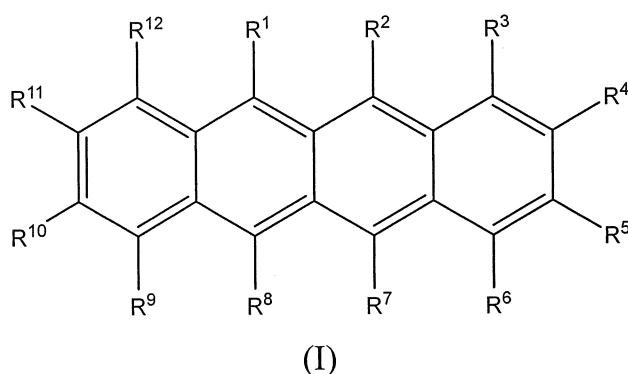
Trong trường hợp phần mô tả đề cập đến các phương án/các dấu hiệu kỹ thuật “tốt hơn là”, thì sự kết hợp của các phương án/các dấu hiệu kỹ thuật “tốt hơn là” này cũng được coi là được bộc lộ miễn là sự kết hợp cụ thể của các phương án/các dấu hiệu kỹ thuật “tốt hơn là” có ý nghĩa về mặt kỹ thuật.

Điều đáng ngạc nhiên là, các tác giả đã phát hiện ra rằng chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đặc hiệu như được mô tả tại các mục i), ii), iii) và iv) ở đây bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, chẳng hạn như 308 nm, 337 nm hoặc 355 nm, dẫn đến chọn lọc (tức là, các hydrocacbon của hydrocacbon dầu mỏ trải qua quá trình ion hóa kém, trong khi chất đánh dấu hóa học đặc hiệu được ion hóa hiệu quả) hoặc thậm chí loại trừ (tức là, chỉ chất đánh dấu hóa học đặc hiệu trải qua quá trình ion hóa) ion hóa của chất đánh dấu hóa học. Việc kết hợp ion hóa chọn lọc hoặc loại trừ được đề cập ở trên với phép đo khối phổ hoặc phép đo phổ độ linh động ion cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt và định lượng chất đánh dấu hóa học đặc hiệu được mô tả tại các mục i), ii), iii) và iv) ở đây một cách thích hợp và nhờ đó, xác định tính xác thực và sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu. Đưa mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây để ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển, ion hóa bằng bộ phát beta phóng xạ, hoặc ion hóa bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước thấp hơn khoảng 300 nm (ví dụ như, 266 nm) dẫn đến

ion hóa không chọn lọc của mẫu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu và không cho phép khi kết hợp với phép đo khối phổ, hoặc phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học và/hoặc định lượng của nó do đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học bị che bởi các đỉnh bắt nguồn từ hydrocacbon dầu mỏ như được minh họa để ví dụ bởi hình vẽ Fig.1a, Fig.1b, Fig.1e, Fig.2a, Fig.3a, Fig.3b, Fig.3g, Fig.6a, Fig.6d, Fig.8a, và Fig 8e. Chiều sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước cao hơn 370 nm (ví dụ như, 406 nm) không chứa đủ năng lượng để ion hóa chất đánh dấu hóa học như được thể hiện để ví dụ bởi hình vẽ Fig.1i, Fig.3j, Fig.6g và Fig 8i.

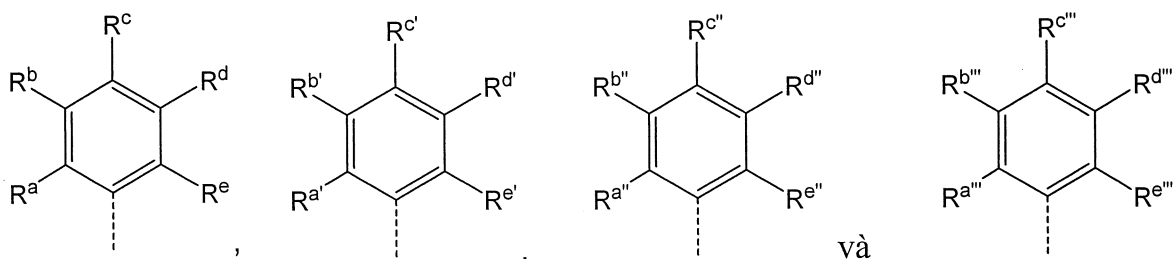
Do vậy, sáng chế đề xuất phương pháp xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

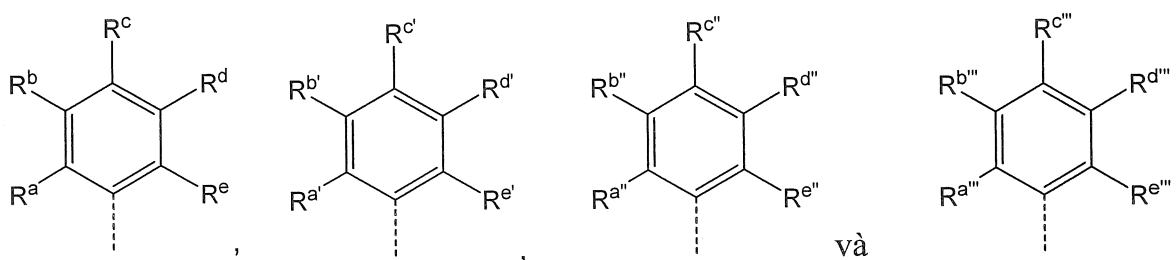


trong đó

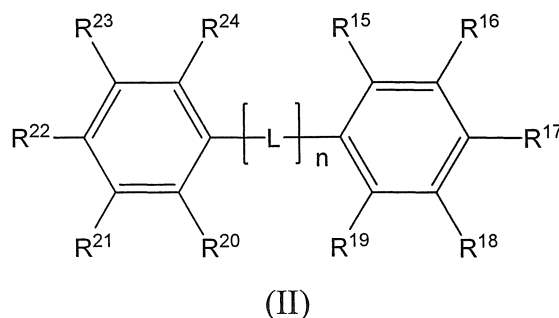
các gốc $R^1 - R^{12}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

iii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N , trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

iv) hợp chất thơm được thế bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyloxy;

trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-1) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ;

b-1) hóa hơi mẫu đã nêu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-1) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, tốt hơn là bước sóng được xác định trước được chọn từ khoảng 308 nm, 337 nm và 355 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí; và

d-1) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-1) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để phát hiện sự có mặt hoặc sự vắng mặt của ít nhất một chất đánh dấu hóa học đã nêu trong hydrocacbon dầu mỏ, và nhờ đó xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu.

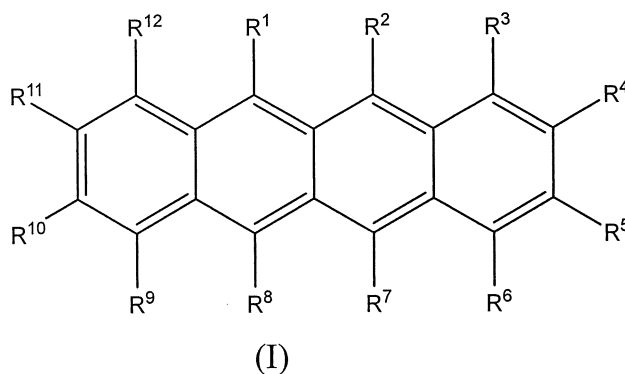
Phát hiện đỉnh tương ứng với ion (M^+) của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong phổ khối hoặc phổ độ linh động ion ở bước d-1) của phương pháp theo sáng chế là chỉ ra tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu. Đối với một số ứng dụng, chẳng hạn như việc đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp, việc phát hiện sự có mặt của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ được biết là xác thực thường được coi là điều kiện đủ để xác nhận tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu. Theo phương thức tương đương, việc phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học được sử dụng để đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp bị cáo buộc hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế cao (tức là, hydrocacbon dầu mỏ không được cho là chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu) là đủ điều kiện để xác nhận rằng hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế cao là không xác thực.

Như được chứng thực, ví dụ như Fig.1c, Fig.1d, Fig.1f, Fig.1h, Fig.2b, Fig.3c - Fig.3f, Fig.3h, Fig.3i, Fig.4a, Fig.4b, Fig.5a, Fig.5b, Fig.6b, Fig.6c, Fig.6e, Fig.6f, Fig.7a - Fig.7c, Fig.8b, Fig.8c, Fig.8d, Fig.8f, Fig.8g, Fig.8h, Fig.9a, Fig.9b và Fig.10a, sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đặc hiệu như được mô tả tại các mục i), ii), iii) và iv) ở đây trong hydrocacbon dầu mỏ có thể được phát hiện bởi chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, chẳng hạn như 308 nm, 337 nm, và 355 nm, và phân tích kết quả các ion ở thể khí bằng cách phép đo phổ độ linh động ion, hoặc phép đo khối phổ. Các kết quả đáng ngạc nhiên này đạt được ngay cả với nồng độ thấp của ít nhất một chất đánh dấu hóa học do sự ion hóa có chọn lọc của ít nhất một chất đánh dấu hóa học khi chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ đã nêu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, chẳng hạn như 308 nm, 337 nm, và 355 nm. Bằng chứng là trong Fig.11, nền hydrocacbon dầu mỏ có ảnh hưởng không đáng kể trên độ chọn lọc ion hóa. Như được chứng minh bởi Fig.1a, Fig.2a, Fig.3a, Fig.6a và Fig.8a, độ chọn lọc ion hóa đạt được bằng cách chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm không thể đạt được bằng phương pháp ion hóa hóa học tại áp suất khí

quyển, phương pháp ion hóa được sử dụng thay thế cho sự ion hóa bằng bộ phát beta phóng xạ. Ngoài ra, như được thể hiện bởi Fig.1b, Fig.1e, Fig.3b, Fig.3g, Fig.6d, và Fig.8e, chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu như được mô tả ở đây bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước thấp hơn 300 nm, chẳng hạn như 266 nm, dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu đã nêu và không thể sử dụng để xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây. Các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (xem ví dụ: Fig.1a, Fig.1b, Fig.1e, Fig.3a, Fig.3b, Fig.3g, Fig.6a, Fig.6d, Fig.8a và Fig.8e) hoặc phép đo khối phổ (xem ví dụ: Fig.2a) không cho phép phát hiện sự có mặt của ít nhất một chất đánh dấu hóa học như được mô tả ở đây trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây do đỉnh của chất đánh dấu hóa học bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ hydrocacbon dầu mỏ. Ngoài ra, ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước cao hơn 370 nm (ví dụ như, 406 nm) không chứa đủ năng lượng để ion hóa mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây và do đó, không thể sử dụng để xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được mô tả ở đây.

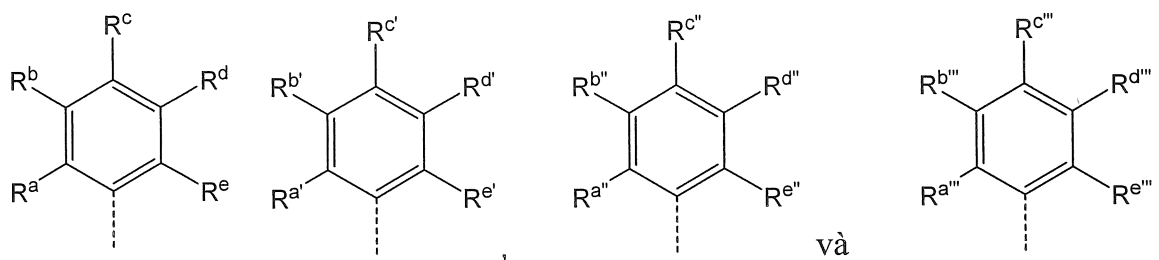
Một khía cạnh khác của sáng chế hướng đến phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bao gồm hydrocacbon dầu mỏ và ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

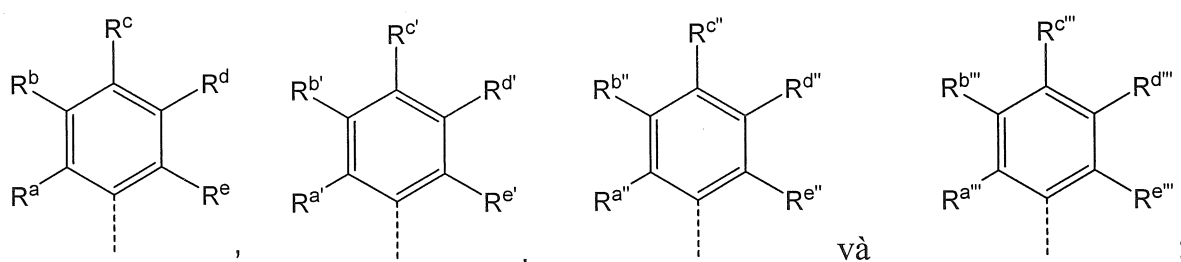


trong đó

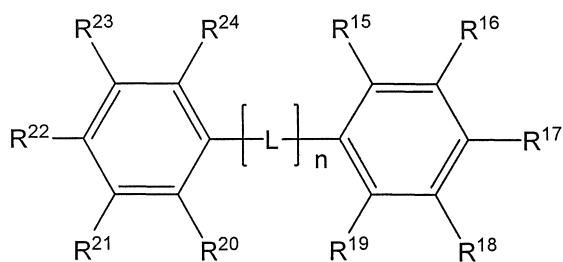
các gốc $R^1 - R^{12}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



(II)

trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

v) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N, trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

vi) hợp chất thơm được thể bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyloxy;

trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-2) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu;

b-2) hóa hơi mẫu đã nêu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-2) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, tốt hơn là bước sóng được xác định trước được chọn từ khoảng 308 nm, 337 nm và 355 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí;

d-2) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-2) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để xác định nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học đã nêu trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu; và

e-2) xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng cách so sánh nồng độ được xác định tại mục d-2) với nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu không pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu.

Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “sự pha trộn” của hydrocacbon dầu mỏ đề cập đến việc thay đổi, trộn, pha loãng, rửa, v.v., của hydrocacbon dầu mỏ. Trong một số trường hợp, hydrocacbon dầu mỏ (ví dụ hydrocacbon dầu mỏ chịu thuế ở mức cao hơn) có thể được kết hợp (ví dụ như, bất hợp pháp) với một hydrocacbon dầu mỏ khác (ví dụ như, hydrocacbon dầu mỏ không chịu thuế hoặc hydrocacbon dầu mỏ chịu thuế ở mức cao hơn) hoặc dung môi để tạo ra hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn (ví dụ như, được thay đổi, được trộn, được pha loãng, được rửa, v.v.). Ví dụ như, hydrocacbon dầu mỏ có thể được trộn với một hoặc nhiều hydrocacbon dầu mỏ, các dung môi, và chất tương tự khác, hoặc các dạng kết hợp của chúng. Nếu không bị phát hiện, hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn có thể được bán, đôi khi bất hợp pháp, ở mức giá của hydrocacbon dầu mỏ chịu 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 một số trường hợp khác, hydrocacbon dầu mỏ có thể được xử lý hoặc được rửa để loại bỏ các dấu hiệu nhận dạng, chẳng hạn như chất đánh dấu hóa học từ hydrocacbon dầu mỏ (ví dụ như, để che giấu nguồn gốc của hydrocacbon dầu mỏ, số thuế đã trả cho hydrocacbon dầu mỏ, v.v.) trước khi hydrocacbon dầu mỏ được trộn với một hydrocacbon dầu mỏ khác để tạo ra hydrocacbon dầu mỏ bị pha trộn.

Như được chứng minh ví dụ như bởi Fig.1g, Fig.2c, Fig.3k, Fig.4c, Fig.6h, Fig.7d và Fig.10b, chiếu sáng mẫu ở thể khí của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với ít nhất một chất đánh dấu hóa học như được mô tả ở đây bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, tốt hơn là 308 nm, khoảng 337 nm hoặc khoảng 355 nm, và tốt hơn nữa là khoảng 355 nm, kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ cho phép định lượng của ít nhất một chất đánh dấu hóa học được mô tả ở đây trong hydrocacbon dầu mỏ trên một phạm vi nồng độ rộng.

Thuật ngữ “hydrocacbon dầu mỏ” đề cập đến các sản phẩm có chế phẩm chủ yếu là hydrocacbon, mặc dù chúng có thể chứa lượng nhỏ là oxy, nitơ, lưu huỳnh hoặc photpho. Như được sử dụng ở đây, thuật ngữ “hydrocacbon dầu mỏ” bao gồm dầu thô, cũng như các sản phẩm dẫn xuất từ quá trình tinh luyện dầu mỏ. Tốt hơn là, “hydrocacbon dầu mỏ” bao gồm nhưng không giới hạn ở dầu thô, dầu bôi trơn, dầu khoáng, 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 dầu khoáng, xăng và nhiên liệu diesel, và đặc biệt tốt hơn là hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ xăng và nhiên liệu diesel. Thuật ngữ “hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu” đề cập đến hydrocacbon dầu mỏ mà đã được trộn đều với một lượng nhất định của ít nhất một chất đánh dấu hóa học được mô tả ở đây sao cho nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu về cơ bản là không đổi. Như được sử dụng ở đây thuật ngữ “hydrocacbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học” đề cập đến hydrocacbon dầu mỏ, mà dựa trên thông tin liên quan đến sản phẩm, chuỗi phân phối và/hoặc điểm bán hàng của nó được biết là có chứa ít nhất một chất đánh dấu hóa học như được định nghĩa ở đây được trộn đều trong đó.

Thuật ngữ “nhóm C₁-C₆-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 sáu nguyên tử cacbon (C₁-C₆). Các ví dụ của các nhóm C₁-C₆-alkyl bao gồm metyl (Me, -CH₃), etyl (Et, -CH₂CH₃), 1-propyl (*n*-Pr, *n*-propyl, -CH₂CH₂CH₃), 2-propyl (*i*-Pr, *iso*-propyl, -CH(CH₃)₂), 1-butyl (*n*-Bu, *n*-butyl, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-metyl-1-propyl (*i*-Bu, *i*-butyl, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-butyl (*s*-Bu, *s*-butyl, -CH(CH₃)CH₂CH₃), 2-metyl-2-propyl (*t*-Bu, *t*-butyl, -C(CH₃)₃), 1-pentyl (*n*-pentyl, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-pentyl (-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃), 3-pentyl (-CH(CH₂CH₃)₂), 2-metyl-2-butyl (-C(CH₃)₂CH₂CH₃), 3-metyl-2-butyl (-

CH(CH₃)CH(CH₃)₂), 3-metyl-1-butyl (-CH₂CH₂CH(CH₃)₂), 2-metyl-1-butyl (-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1-hexyl (-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-hexyl (-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃), 3-hexyl (-CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₃)), 2-metyl-2-pentyl (-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃), 3-metyl-2-pentyl (-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃), 4-metyl-2-pentyl (-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂), 3-metyl-3-pentyl (-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂), 2-metyl-3-pentyl (-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂), 2,3-dimetyl-2-butyl (-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂) và 3,3-dimetyl-2-butyl (-CH(CH₃)C(CH₃)₃).

Thuật ngữ “C₁-C₄-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 (C₁-C₄). Các ví dụ của nhóm C₁-C₄-alkyl bao gồm metyl (Me, -CH₃), etyl (Et, -CH₂CH₃), 1-propyl (*n*-Pr, *n*-propyl, -CH₂CH₂CH₃), 2-propyl (*i*-Pr, *iso*-propyl, -CH(CH₃)₂), 1-butyl (*n*-Bu, *n*-butyl, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-metyl-1-propyl (*i*-Bu, *i*-butyl, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-butyl (*s*-Bu, *s*-butyl, -CH(CH₃)CH₂CH₃) và 2-metyl-2-propyl (*t*-Bu, *t*-butyl, -C(CH₃)₃).

Thuật ngữ “C₁-C₄-alkyloxy” nghĩa là nhóm C₁-C₄-alkyl, trong đó C₁-C₄-alkyl được định nghĩa ở đây, được liên kết với phần còn lại của phân tử hoặc với nhóm khác thông qua nguyên tử oxy. Minh họa các ví dụ của C₁-C₄-alkyloxy bao gồm metoxy, etoxy, *n*-propoxy, *iso*-propoxy, *n*-butoxy, *iso*-butoxy, *sec*-butoxy và *tert*-butoxy.

Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ hoặc máy đo phổ độ linh động ion, các mẫu hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu thu được ở bước a-1) của phương pháp xác định tính xác thực được yêu cầu bảo hộ ở đây hoặc mẫu của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu thu được ở bước a-2) của phương pháp xác định sự pha trộn được yêu cầu bảo hộ ở đây, có thể còn được pha loãng. Do đó, phương án theo sáng chế đề xuất phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ ở đây hoặc phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ ở đây, còn bao gồm bước f) thực hiện giữa bước a-1) và bước b-1) hoặc giữa bước a-2) và bước b-2):

f) pha loãng mẫu với dung môi hữu cơ.

Vì các lý do thực tế, dung môi hữu cơ được sử dụng ở bước f) của các phương pháp được yêu cầu bảo hộ ở đây phải trộn lẫn với mẫu hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu hoặc của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu tức là, dung môi hữu cơ và mẫu phải tạo thành hỗn hợp đồng nhất khi trộn với nhau. Dung môi hữu cơ được sử dụng ở bước f) cũng có thể dùng làm chất dẫn để bổ sung chất nội chuẩn bằng cách chứa một lượng được chỉ định của ít nhất một chất đánh dấu hóa học dự kiến có mặt trong

hydrocacbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học hoặc trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu. Tốt hơn là, dung môi hữu cơ được sử dụng ở bước f) không có bản chất là có thể ion hóa dưới sự chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm. Các ví dụ của dung môi hữu cơ mà có thể được sử dụng ở bước f) trong số các phương pháp sáng chế bao gồm, nhưng không bị giới hạn ở: pentan, hexan, heptan, octan, toluen, etanol, metanol, isopropanol, axeton, dimetylformamit, và hỗn hợp của chúng. Theo phương án được ưu tiên dung môi hữu cơ là hexan. Tốt hơn là, tỷ lệ giữa thể tích mẫu thu được ở bước a-1) hoặc a-2) và thể tích của dung môi hữu cơ là giữa khoảng 1 : 10 và khoảng 1 : 1000, tốt hơn là 1 : 100. Tỷ lệ pha loãng tối ưu có thể xác định bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật về hóa học phân tích bằng công việc thông thường.

Ở bước b-1) của phương pháp xác định tính xác thực được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và ở bước b-2) của phương pháp xác định sự pha trộn được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, mẫu hydrocacbon dầu mỏ và mẫu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu, tương ứng trải qua hóa hơi để tạo ra mẫu ở thể khí. Như đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, thuật ngữ “làm hóa hơi mẫu đã nêu” đề cập đến quá trình chuyển đổi mẫu đã nêu từ trạng thái thể lỏng sang trạng thái thể khí. Trong các phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, bước làm hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí tốt hơn đạt được bằng một trong các phương pháp sau: giải hấp nhiệt, giải hấp bằng laze hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí, và tốt hơn nữa là bằng giải hấp nhiệt hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí.

Như được sử dụng ở đây, giải hấp nhiệt đề cập đến phương pháp hóa hơi trong đó mẫu chất lỏng được làm nóng dần dần hoặc ở nhiệt độ không đổi với lưu lượng khí trơ. Trước khi thực hiện bước làm nóng, mẫu thể lỏng có thể được hấp thụ vào vật liệu rắn. Như đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, giải hấp laze là phương pháp hóa hơi dựa trên sự tương tác giữa các phân tử của mẫu được hóa hơi và ánh sáng laze xung. Nhờ sự hấp thụ bức xạ laze chiếu tới, các phân tử của mẫu bị hóa hơi. Như đã được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật, sự hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí là phương pháp hóa hơi dựa trên việc phun một lượng nhỏ (vài μL) mẫu thể lỏng trong cổng vòi phun được làm nóng của sắc ký khí.

Các phương pháp được yêu cầu bảo hộ ở đây bao gồm chiếu sáng mẫu ở thể khí thu được ở bước b-1) hoặc b-2) bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, tốt hơn là 308 nm, 337 nm hoặc 355

nm, dẫn đến sự ion hóa của mẫu ở thể khí, và đáng ngạc nhiên là sự ion hóa chọn lọc hoặc loại trừ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học. Chỉ số về sự ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học đặc hiệu như được mô tả ở đây khi có mặt của hydrocarbon dầu mỏ cụ thể là tỷ lệ giữa cường độ của đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học và đỉnh có nguồn gốc từ hydrocarbon dầu mỏ thể hiện cường độ cao nhất trong phổ khối hoặc phổ độ linh động ion. Tỷ lệ này có thể được tối ưu hóa cho chất đánh dấu hóa học đặc hiệu và hydrocarbon dầu mỏ cụ thể thông qua công việc thông thường bằng cách thay đổi bước sóng laze xung từ khoảng 300 nm đến khoảng 370 nm và/hoặc thay đổi mật độ năng lượng xung cho bước sóng cụ thể. Tốt hơn là, bước sóng được xác định trước của ánh sáng laze xung là khoảng 308 nm, khoảng 337 nm hoặc khoảng 355 nm, và tốt hơn nữa là khoảng 355 nm.

Ở bước d-1) của phương pháp xác định tính xác thực được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và ở bước d-2) của phương pháp xác định sự pha trộn được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, các ion ở thể khí thu được ở bước c-1) hoặc c-2) được phân tích bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ. Như được biết đến bởi người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật hóa học phân tích, phép đo phổ độ linh động ion là kỹ thuật phân tích, trong đó phân tách các ion thể khí trong điện trường với sự có mặt của khí trơ trên cơ sở độ linh động của chúng. Độ linh động của ion là phép đo tỷ lệ kích thước trên điện tích của ion. Khối phổ là kỹ thuật phân tích mà phân tách các ion ở thể khí theo tỷ lệ khối lượng trên điện tích cụ thể của chúng (m/z), và sau đó ghi lại độ giàu tương đối của từng loại ion.

Việc phát hiện đỉnh tương ứng với ion (M^+) của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong phổ khối hoặc phổ độ linh động ion ở bước d-1) của phương pháp theo sáng chế chỉ ra tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ đã nêu.

Nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu có thể được xác định bằng cách sử dụng đường cong hiệu chỉnh bên ngoài, trong đó các dung dịch đối chiếu tiêu chuẩn của chất đánh dấu hóa học đã nêu được điều chế ở các nồng độ khác nhau và sau đó được phân tích bằng cách sử dụng các thông số thiết bị giống nhau như đối với mẫu hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu. Phản ứng của bộ phát hiện được vẽ biểu đồ dựa trên các nồng độ đối chiếu tiêu chuẩn và độ dốc và giao điểm của đường cong hiệu chỉnh được ghi lại.

Nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu mà sự pha trộn của nó được thử nghiệm được xác định dựa trên tín hiệu của bộ phát hiện đã

ghi lại thu được đối với mẫu đã nêu và độ dốc cũng như giao điểm đã nói trên của đường cong hiệu chỉnh. Ngoài ra, nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu có thể được xác định bằng kỹ thuật thêm chất nội chuẩn bằng cách bổ sung vào dung môi hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu có chứa thành phần hóa học có các đặc tính vật lý tương tự như chất đánh dấu hóa học (tức là, chất nội chuẩn), chẳng hạn như dạng đơteri hóa của chất đánh dấu hóa học được định lượng, trong sản phẩm dầu mỏ được đánh dấu đã nêu. Phản ứng của bộ phát hiện của chất nội chuẩn và của chất đánh dấu hóa học được ghi lại và nồng độ của chất đánh dấu hóa học được tính toán từ tỷ số giữa phản ứng của bộ phát hiện của chất nội chuẩn và của chất đánh dấu. Kỹ thuật này đặc biệt hữu dụng để hiệu chỉnh các hiệu ứng nền trong trường hợp có sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với một sản phẩm không xác định. Phương pháp còn xác định nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu dựa trên sự so sánh của phản ứng của bộ phát hiện của chất đánh dấu hóa học trong mẫu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với phản ứng của bộ phát hiện được ghi lại cho hydrocacbon dầu mỏ tham chiếu được đánh dấu với nồng độ đã biết của chất đánh dấu hóa học đã nêu. Tỷ lệ của phản ứng của bộ phát hiện từ hydrocacbon dầu mỏ tham chiếu và mẫu của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu biểu thị về nồng độ chất đánh dấu hóa học tương đối của hai hydrocacbon dầu mỏ đã nêu.

Ở bước e-2) của phương pháp xác định sự pha trộn được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học được xác định ở bước d-2) được so sánh với nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu không pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu và điều này quyết định liệu hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu có bị pha trộn hoặc không. Nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu không bị pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu được xác định bằng cách đưa mẫu không bị pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ đến các bước a-2), b-2), c-2) và d-2) được mô tả ở đây. Chênh lệch nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học là ít nhất 10% theo trọng lượng, tốt hơn là ít nhất 7,5% theo trọng lượng, và tốt hơn nữa là ít nhất 5% theo trọng lượng giữa các mẫu của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu thu được ở bước a-2) và mẫu không bị pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu biểu thị rằng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu đã nêu đã bị pha trộn.

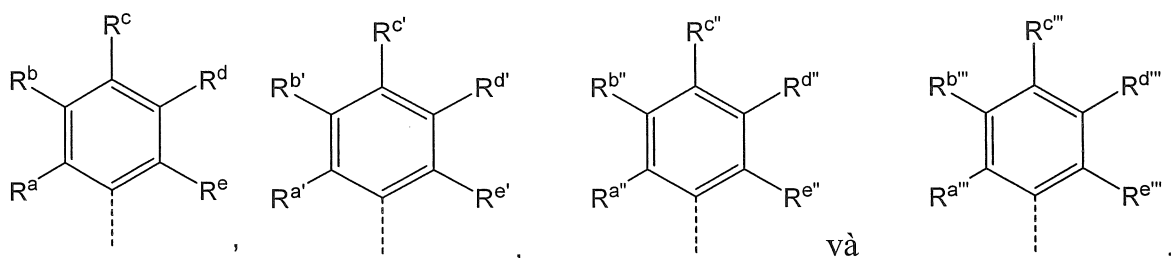
Để đảm bảo rằng ion của ít nhất một chất đánh dấu hóa học dễ dàng bị hóa hơi và duy trì ở trạng thái thể khí trong quá trình phân tích bằng phép đo phổ độ linh động ion

hoặc phép đo khối phổ, ít nhất một chất đánh dấu hóa học được mô tả ở đây phải có điểm sôi thấp hơn thấp hơn khoảng 650°C ở 760 mm Hg, tốt hơn là thấp hơn khoảng 600°C ở 760 mm Hg, tốt hơn nữa là thấp hơn khoảng 500°C at 760 mm Hg, và thậm chí tốt hơn nữa là thấp hơn khoảng 450°C ở 760 mmHg. 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. Trong khi đó, chất đánh dấu hóa học như vậy cũng hữu ích để đánh dấu các hydrocacbon dầu mỏ chịu thuế cao, chẳng hạn như dầu hỏa chịu thuế cao và diesel chịu thuế cao, bởi vì điểm sôi của nó nằm trong hoặc gần với phạm vi sôi của hydrocacbon dầu mỏ, điều này gây khó khăn cho việc tách ra khỏi nền hydrocacbon dầu mỏ và xác định nó bởi hành vi tội phạm bao gồm pha loãng hoặc thay thế hydrocacbon dầu mỏ chịu thuế cao bằng hydrocacbon dầu mỏ loại thấp hơn, và do đó hỗ trợ giảm thiểu doanh thu bị thất thoát gây ra bởi các hoạt động bất hợp pháp gây ra, nguy cơ suy giảm thương hiệu, cũng như sự tàn phá môi trường.

Phương pháp xác định tính xác thực được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp xác định sự pha trộn được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây có thể được thực hiện tại chỗ để thử nghiệm nhanh, hoặc trong phòng thí nghiệm.

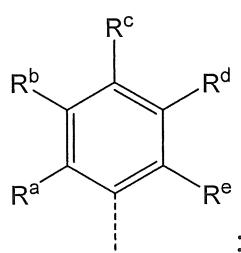
Theo các phương pháp được yêu cầu bảo hộ ở đây, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có thể là hợp chất có công thức chung (I). Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong mẫu thu được ở bước a-1) hoặc ở bước a-2) là ít nhất khoảng $1\ \mu\text{M}$ (micrômol). Tùy thuộc vào phương pháp được sử dụng để phân tích các ion ở bước d-1) hoặc d-2), cụ thể là phép đo khối phổ hoặc phép đo phổ độ linh động ion, nồng độ cao hơn của ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể được yêu cầu. Do độ tan cao của chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, thậm chí nồng độ đánh dấu cao khoảng $0,2\ \text{mM}$ (millimol) có thể được xem xét.

Ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) được sử dụng trong các phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây tốt hơn là nhiều nhất bốn trong số các gốc $\text{R}^1 - \text{R}^{12}$ được chọn từ nhóm gồm có:



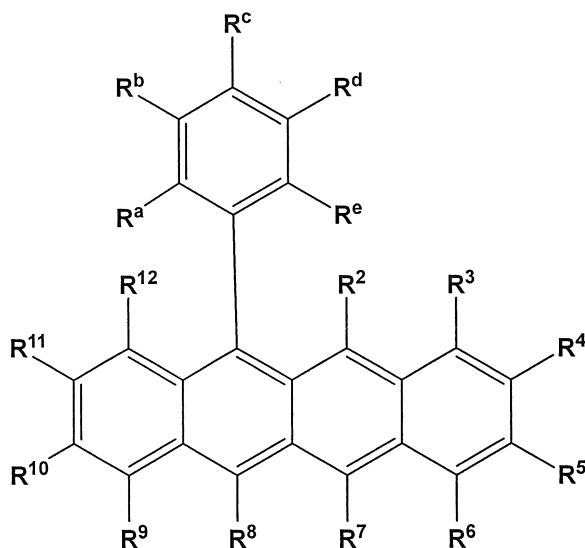
Phương án được ưu tiên theo sáng chế hướng đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (I), trong đó

gốc R^1 là



và các gốc $R^2 - R^{12}$

và $R^a - R^e$ có nghĩa như được định nghĩa ở đây. Do đó, phương án được ưu tiên theo sáng chế đề cập đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp xác định sự pha trộn 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 (I-a),



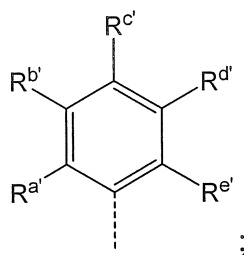
(I-a)

trong đó các gốc $R^2 - R^{12}$, $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ có nghĩa được định nghĩa ở đây.

Phương án được ưu tiên hơn theo sáng chế hướng đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp xác định sự pha

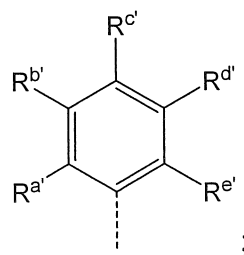
trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (I), trong đó

gốc R^7 là



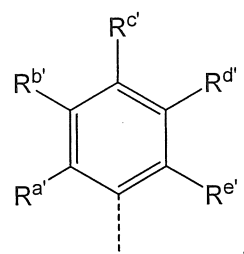
hoặc

gốc R^8 là

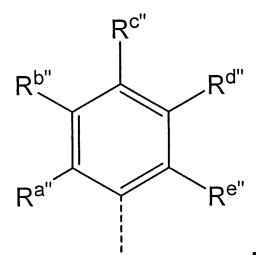


hoặc

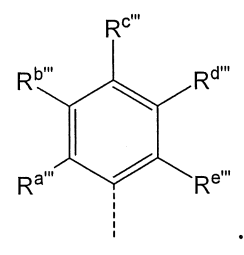
gốc R^2 là



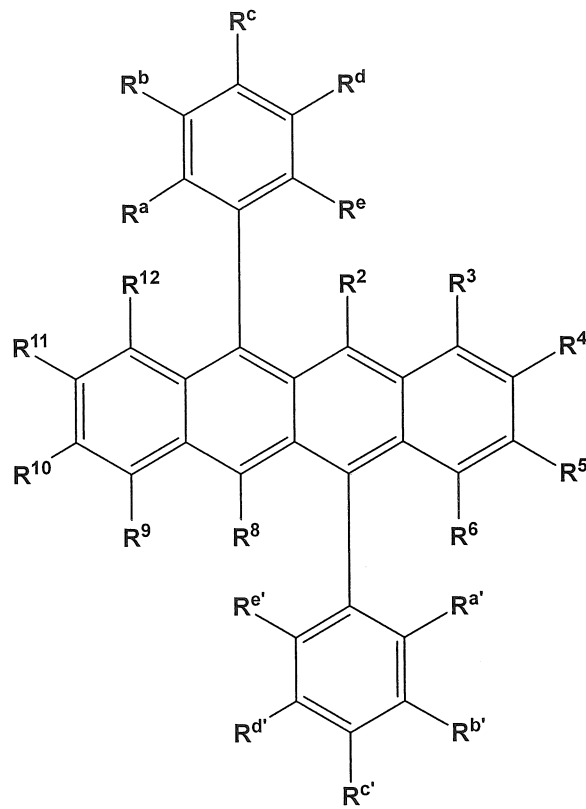
gốc R^7 là



và gốc R^8 là



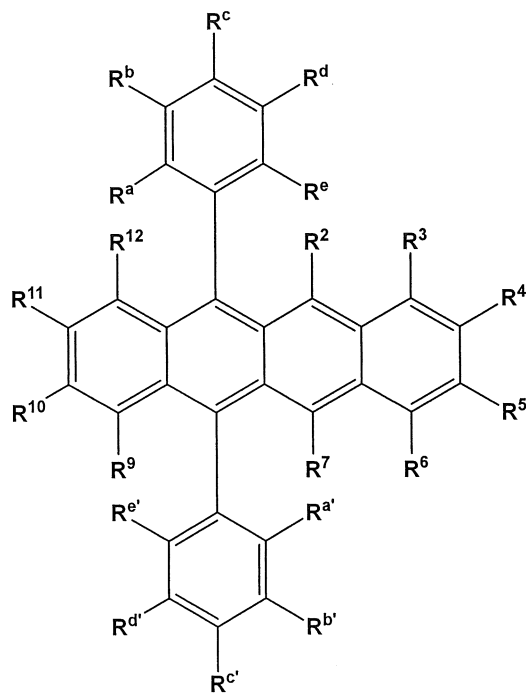
Do vậy, các phương pháp như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (I-b),



(I-b)

với các gốc $R^2 - R^6$, $R^8 - R^{12}$, $R^a - R^e$ và $R^{a'} - R^{e'}$ có các nghĩa được định nghĩa ở đây;

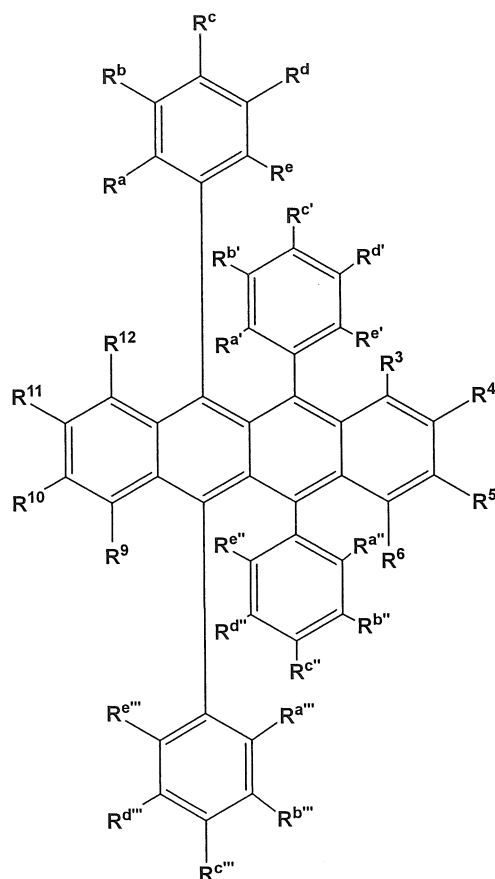
hợp chất có công thức chung (I-c)



(I-c)

với các gốc $R^2 - R^7$, $R^9 - R^{12}$, $R^a - R^e$ và $R^{a'} - R^{e'}$ có các nghĩa được định nghĩa ở đây, hoặc

hợp chất có công thức chung (I-d)

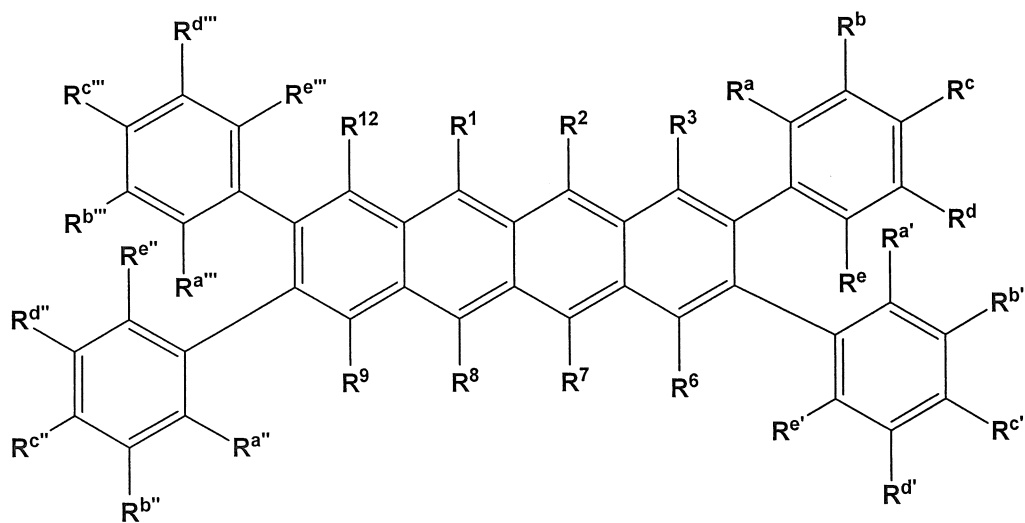


(I-d)

với các gốc $R^3 - R^6$, $R^9 - R^{12}$, $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ có các nghĩa được định nghĩa ở đây, được đặc biệt ưu tiên.

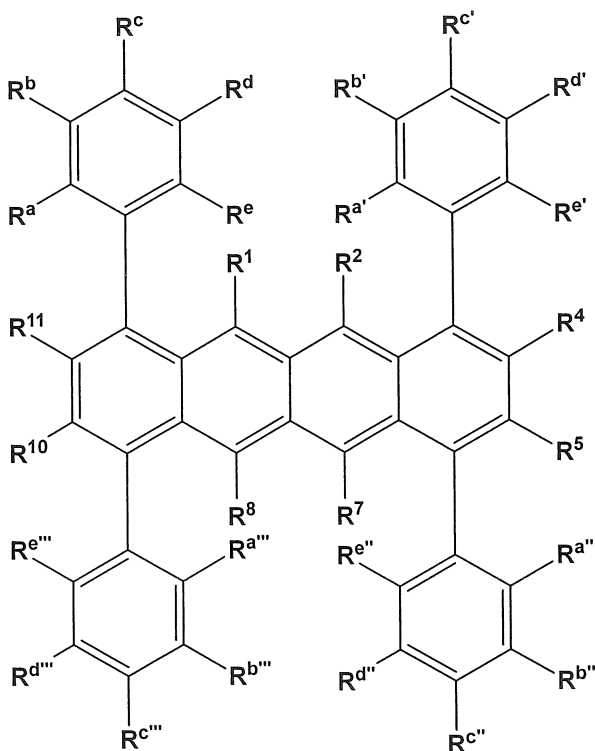
Các ví dụ khác của các hợp chất có công thức chung (I) có thể được phát hiện và được định lượng như được mô tả ở đây bao gồm:

hợp chất có công thức chung (I-e)



(I-e)

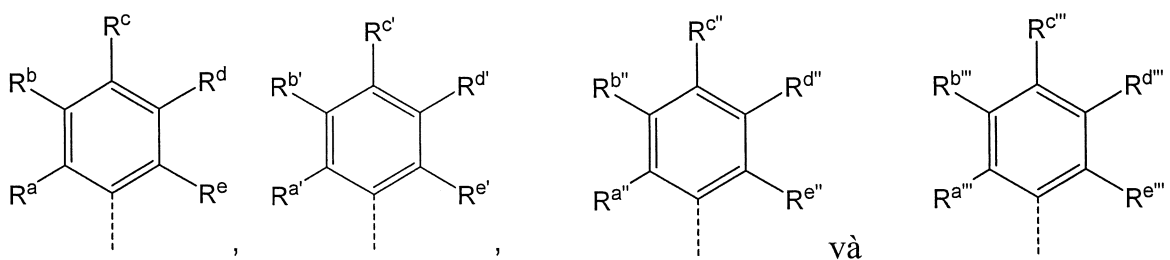
trong đó các gốc $R^1 - R^3$, $R^6 - R^9$, R^{12} , $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ có nghĩa được định nghĩa ở đây; cũng như hợp chất có công thức chung (I-f)



(I-f)

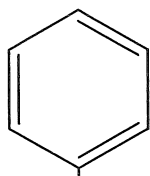
trong đó các gốc R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^7 , R^8 , R^{10} , R^{11} , $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ có nghĩa được định nghĩa ở đây.

Tốt hơn là, trong công thức chung (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) và (I-f) được mô tả ở đây, các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ là hydro và/hoặc các gốc $R^1 - R^{12}$ khác với



là hydro.

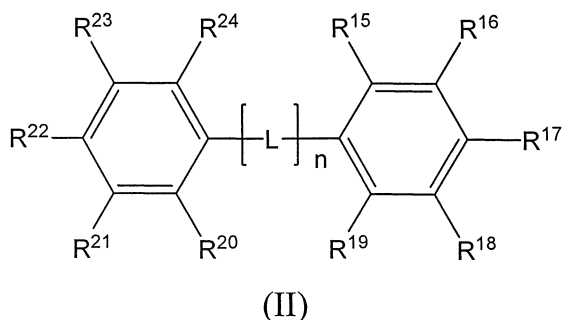
Tốt hơn nữa là, trong công thức chung (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) và (I-f) được mô tả ở đây, các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ là hydro và các gốc



$R^1 - R^{12}$ khác với là hydro.

Các ví dụ của các hợp chất có công thức chung (I) có bán sẵn trên thị trường, bao gồm, nhưng không giới hạn ở: 1,11-diphenyl-naphtacen (CAS số: 927669-50-9; nhà cung cấp: Advanced Organic Synthesis); 5,12-diphenyl-naphtacen (CAS số: 27130-32-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co); 5,6,11,12-tetraphenyl-naphtacen (CAS số: 517-51-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co); và 5,12-bis[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-naphtacen (CAS số: 478799-46-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co). Các hợp chất còn lại có công thức chung (I) được mô tả ở đây có thể được điều chế bằng các phản ứng hóa học hữu cơ đã được biết phổ biến, bắt đầu từ naphtacenquin hoặc naphtalen có bán sẵn trên thị trường.

Theo các phương pháp được yêu cầu bảo hộ ở đây, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có thể là hợp chất có công thức chung (II). Hợp chất có công thức chung (II) đặc biệt hữu hiệu để đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp. Do đó, phương pháp xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp, trong đó hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-1) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp;

b-1) hóa hơi mẫu đã nêu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-1) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laser có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, tốt hơn là 308 nm, khoảng 337 nm, hoặc khoảng 355 nm, tốt hơn là khoảng 355 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí; và

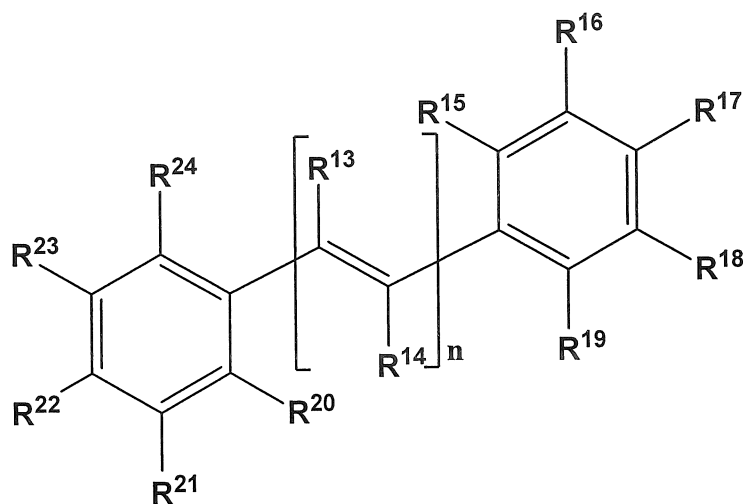
d-1) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-1) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để phát hiện sự có mặt hoặc sự vắng mặt của ít nhất một chất đánh dấu hóa học đã nêu có công thức chung (II) trong hydrocarbon dầu mỏ, và nhờ đó xác định tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ đã nêu, là đặc biệt được ưu tiên.

Một phương án được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế hướng đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, tốt hơn nữa là để xác định tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp, và phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó m trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể Z và $n-m$ trong số n liên kết đôi $-CR^a=CR^b-$ thể hiện hóa học lập thể E , trong đó m là số nguyên bao gồm giữa 0 và 6 (tức là, được chọn từ 0, 1, 2, 3, 4, 5 và 6) và $m \leq n$. Trong chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II), các vị trí của m liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể Z và các vị trí của $n-m$ liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể E là ngẫu nhiên.

Số nguyên m có thể bằng với số nguyên n . Do vậy, chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) có thể chứa chỉ các liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ có hóa học lập thể Z . Ngoài ra, số nguyên m có thể thấp hơn số nguyên n sao cho chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) chứa cả liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ với hóa học lập thể Z và liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ với hóa học lập thể E .

Tốt hơn là, số nguyên m là 0 sao cho chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) chứa chỉ các liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ có hóa học lập thể E . Chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) chứa liên kết đôi riêng biệt $-CR^{13}=CR^{14}-$ với hóa học lập thể E ($m = 0$) có ưu điểm là thể hiện cường độ tín hiệu phép đo khối phổ và/hoặc phép đo phổ độ linh động ion cao hơn so với dẫn xuất tương ứng chứa m trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ có hóa học lập thể Z , trong đó m là số nguyên bao gồm giữa 1 và 6.

Do đó, phương án được ưu tiên theo sáng chế đề cập đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, tốt hơn là để xác định tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ chịu mức thuế thấp, và phương pháp xác định sự pha trộn 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-a)



(II-a)

với các gốc $R^{13} - R^{24}$ và số nguyên n có các nghĩa như được định nghĩa ở đây.

Các phương pháp như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (II) hoặc (II-a), với n là số nguyên được chọn từ 5 và 6 và các gốc $R^{15} - R^{24}$ được chọn từ nhóm gồm có hydro, methyl và etyl, cũng được ưu tiên.

Ưu tiên là trong công thức chung (II) và (II-a), số nguyên n là bao gồm giữa 2 và 4 và tốt hơn nữa là, số nguyên n là 3. Ưu tiên hơn nữa là trong công thức chung (II) và (II-a) các gốc R^{13} và R^{14} là hydro và/hoặc các gốc $R^{15} - R^{24}$ là hydro.

Các ví dụ của chất đánh dấu hóa học có bán sẵn trên thị trường có công thức chung (II) bao gồm, nhưng không giới hạn ở: 6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (CAS số: 1720-32-7; nhà cung cấp: Sigma Aldrich); (1*E*,3*E*)-1,4-diphenylbuta-1,3-dien (CAS số: 538-81-8; nhà cung cấp: ASW MedChem); ((1*E*,3*E*)-penta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 23637-42-5; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((1*E*,3*E*)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 37985-11-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*)-2-metylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 23637-43-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dien-2,5-diyl)dibenzen (CAS số: 16914-12-8; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-2-((1*E*,3*E*)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 93333-38-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-3-((1*E*,3*E*)-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 82102-26-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*o*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 848354-92-7; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*m*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 1261146-08-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*p*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 72033-82-0; nhà cung cấp: Chemileva

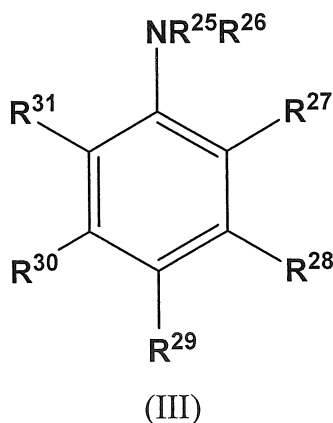
Pharmaceutical); ((*1E,3E*)-2-methylpenta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 117847-11-7; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3E*)-2,3-dimethylbuta-1,3-dien-1,4-diyl)dibenzen (CAS số: 54631-95-7; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 1-metyl-4-((*1E,3E*)-3-metyl-4-phenylbuta-1,3-dien-1-yl)benzen (CAS số: 916764-21-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (*1E,3E*)-1,4-di-*m*-tolylbuta-1,3-dien (CAS số: 12611146-10-4; 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)benzen (CAS số: 57668-27-6; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((*2Z,4E*)-hexa-2,4-dien-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-dimethylhexa-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-dimethylhexa-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*-tolyl-octa-1,3,5,7-tetraen (CAS số: 82720-17-0; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); 1-metyl-4-((*1E,3E,5E,7E*)-8-phenyl-octa-1,3,5,7-tetraen-1-yl)benzen (CAS số: 94871-35-9; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); ((*1E,3Z,5E,7E*)-2,7-dimethyl-octa-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-diphenyl-deca-1,3,5,7,9-pentaen (CAS số: 20576-64-1; nhà cung cấp: Chemileva Pharmaceutical); (3,8-dimethyl-deca-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-diphenyl-dodeca-1,3,5,7,9,11-hexaen (CAS số: 20576-65-2; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.).

Theo các phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có thể là hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N, trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C₁-C₆-alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc -(CH₂)_p- với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6 tức là, được chọn từ 2, 3, 4, 5 và 6. Tốt hơn là, nồng độ của hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N trong mẫu thu được ở bước a-1) hoặc ở bước a-2) là ít nhất khoảng 0,2 μM (micrômol). Tùy thuộc vào phương pháp được sử dụng phân tích các ion ở bước d-1) hoặc d-2), cụ thể là phép đo khối phổ hoặc phép đo phổ độ linh động ion, nồng độ cao hơn của hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N trong chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể được yêu cầu. Do độ tan cao của hợp chất thơm được thế bởi

một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, thậm chí nồng độ đánh dấu cao là khoảng 1 mM (millimol) có thể được xem xét.

Phương án được ưu tiên theo sáng chế hướng đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, cũng như phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N là hợp chất có công thức chung (III)



trong đó

các phần tử thế R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{32}R^{33}$ và $-NR^{34}R^{35}$, trong đó

các phần tử thế R^{32} và R^{33} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{32} và R^{33} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p1}-$, với $p1$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thế R^{34} và R^{35} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{34} và R^{35} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p2}-$, với $p2$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

trong đó

A. các gốc R^{29} , R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{36}R^{37}$, $-NR^{38}R^{39}$ và $-NR^{40}R^{41}$; hoặc

B. gốc R^{29} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thế tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$; hoặc

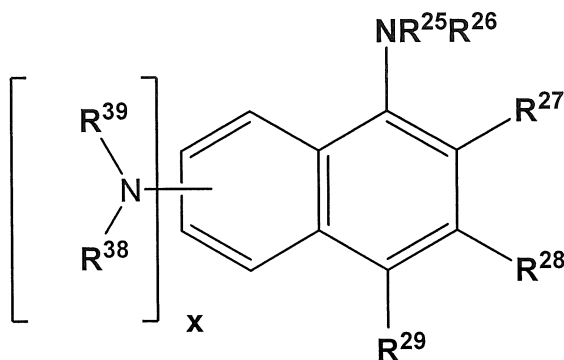
C. gốc R^{31} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{29} và R^{30} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

trong đó

các phần tử thể R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với $p3$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6,

các phần tử thể R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thể R^{40} và R^{41} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{40} và R^{41} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p5}-$, với $p5$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6. Do đó, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có thể là hợp chất có công thức (III-b)



(III-b)

trong đó

các phần tử thể R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

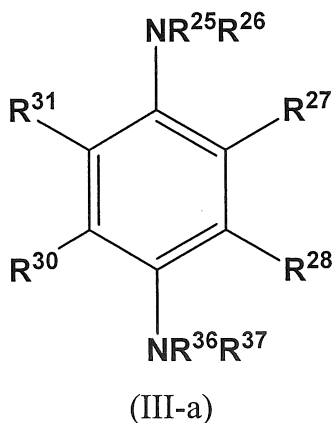
các gốc $R^{27} - R^{29}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl;

x là số nguyên được chọn từ 0 và 1; và

các phần tử thể R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6. Trong công thức chung

(III-b), tốt hơn là các gốc $R^{27} - R^{29}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, và tốt hơn nữa là là hydro.

Một phương án được ưu tiên hơn nữa liên quan đến phương pháp xác định tính xác thực như được mô tả và được yêu cầu bảo hộ ở đây, cũng như phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (III-a)



trong đó

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl;

các gốc R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl, hoặc các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

các phần tử thế R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các phần tử thế R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với p3 là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

các phần tử thế R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với p4 là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6.

Trong công thức chung (III-a), các gốc R^{27} , R^{28} , R^{30} và R^{31} tốt hơn là được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl.

Các ví dụ của hợp chất thơm có bán sẵn trên thị trường được thể bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N như được mô tả ở đây, bao gồm, nhưng không giới hạn

ở: *N,N*-dimetylbenzenamin (CAS số: 121-69-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-tetrametyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 100-22-1; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N¹,N¹*-dietyl-*N⁴,N⁴*-dimetyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 5775-53-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-tetraetyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 18996-77-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*,2,5-hexametyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 858341-35-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*-tetrakis(1-metyletyl)-1,4-benzendiamin (CAS số: 6864-03-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁴,N⁴*,2,3,5,6-octametyl-1,4-benzendiamin (CAS số: 66907-63-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,3,5-tetrametylbenzenamine (CAS số: 4913-13-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); 3,5-dietyl-*N,N*-dimetylbenzenamine (CAS số: 99052-31-0; nhà cung cấp: Milestone Pharmtech); 3,5-bis(1,1-dimetyletyl)-*N,N*-dietylbenzenamine (CAS số: 94042-96-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*-tetrametyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 22440-93-3; nhà cung cấp: ABClabtory Scientific Co.); *N¹,N¹,N³,N³*-tetraetyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 64287-26-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*,4-pentametylbenzen-1,3-diamin (CAS số: 65198-15-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N³,N³*-tetrametyl-5-propyl-1,3-benzendiamin (CAS số: 1586869-62-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 86-56-6; nhà cung cấp: Alchem Pharmtech); *N*-etyl-*N*-metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 83777-94-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-trimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 4523-52-8; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N,N*,5-trimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 847449-78-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,2-trimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 57585-25-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietylnaphtalen-1-amin (CAS số: 84-95-7; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N*-isopropyl-*N*-metylnaphtalen-1-amin (CAS số: 110014-41-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-tetrametylnaphtalen-1-amin (CAS số: 4619-41-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etyl-*N*-isopropylnaphtalen-1-amin (CAS số: 114326-20-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etyl-*N*,2-dimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 130523-07-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 4960-24-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(1,1-dimetyletyl)-*N*-metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 110014-43-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N¹,N¹,N⁵,N⁵*-tetrametyl-naphtalen-1,5-diamin (CAS số: 10075-69-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical);

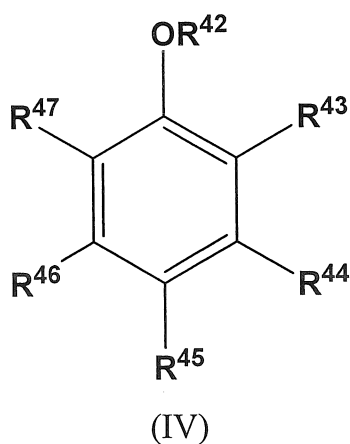
N^1,N^1,N^4,N^4 -tetrametyl-naphtalen-1,4-diamin (CAS số: 13764-14-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(1-etylpropyl)- N -metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 110014-42-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N ,2-dimetyl- N -(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-08-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^8,N^8 -tetrametyl-naphtalen-1,4-diamin (CAS số: 20734-58-1; nhà cung cấp: ASW MedChem); N,N -dietyl-2-metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 21614-05-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N,N -dietyl-8-metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-22-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-dimetylpropyl)- N -metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 110014-40-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -(2,2-dimetylpropyl)- N -etyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 114326-22-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N ,2-dietyl- N -metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-10-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N,N -dibutyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 204126-63-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl-2-metyl- N -(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-09-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-etyl- N -metyl- N -(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-12-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1 -etyl- N^1,N^8,N^8 -trimetyl-naphtahalen-1,8-diamin (CAS số: 79687-92-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N -(1-etylpropyl)-naphtahalen-1-amin (CAS số: 114326-21-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N -metyl-2-(1-metyletyl)-naphtahalen-1-amin (CAS số: 130523-14-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 8-butyl- N,N -dimetyl-naphtahalen-1-amin (CAS số: 1469538-06-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N,N -bis(2-metylpropyl)-naphtahalen-1-amin (CAS số: 109556-56-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N,N ,2-trietyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-11-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N ,2-dietyl- N -(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-13-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -metyl- N ,2-bis(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-16-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N,N -dietyl-2-(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-15-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)- N -etyl- N -metyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-18-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^8,N^8 -tetraetyl-naphtalen-1,8-diamin (CAS số: 53463-80-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (CAS số: 861347-34-4); N^1,N^5 -dimetyl- N^1,N^5 -bis(1-metyletyl)-naphtalen-1,5-diamin (CAS số: 110971-36-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); N -etyl- N ,2-bis(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin

(CAS số: 130523-17-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)-*N*-metyl-*N*-(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-20-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)-*N,N*-dietyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-19-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 3-butyl-*N,N*-dietyl-naphtalen-1-amin (CAS số: 398458-74-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetyletyl)-*N*-etyl-*N*-(1-metyletyl)-naphtalen-1-amin (CAS số: 130523-21-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹-butyl-*N*¹,*N*⁸,*N*⁸-trimetyl-naphtalen-1,8-diamin (CAS số: 852630-17-2, nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*¹,*N*⁸-dibutyl-*N*¹,*N*⁸-dimetyl-naphtalen-1,8-diamin (CAS số: 852630-27-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dimetyl-naphtalen-2-amin (CAS số: 2436-85-3; nhà cung cấp: ASW MedChem); *N*-etyl-*N*-metyl-naphtahalen-1-amin (CAS số: 68172-51-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-trimetyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 4523-53-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,1-trimetyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 5672-92-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 13672-17-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-metyl-*N*-(1-metyletyl)-naphtahalen-2-amin (CAS số: 110014-44-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-tetrametyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 4536-94-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical), *N*-butyl-*N*-metyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 872801-93-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(1-metyletyl)-naphtahalen-2-amin (CAS số: 92596-72-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dibutyl-naphtahalen-2-amin (CAS số: 97943-52-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(2-metylpropyl)-naphtalen-2-amin (CAS số: 109554-95-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1-(naphtalen-1-yl)piperidine (CAS số: 62062-39-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); và *N,N*-dibutyl-1-metyl-naphtalen-2-amin (CAS số: 92834-61-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical).

Theo các phương pháp được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, ít nhất một chất đánh dấu hóa học có thể là hợp chất thơm được thể bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C₁-C₄-alkoxy. Tốt hơn là, nồng độ của hợp chất thơm được thể bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C₁-C₄-alkoxy trong mẫu thu được ở bước a-1) hoặc ở bước a-2) is ít nhất khoảng 1 μM (micrômol). Tùy thuộc vào phương pháp được sử dụng để phân tích các ion ở bước d-1) hoặc d-2), cụ thể là phép đo khối phổ hoặc phép đo phổ độ linh động ion, nồng độ cao hơn của ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong

chế phẩm hydrocacbon dầu mỏ có thể được yêu cầu. Do độ tan cao của của chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, thậm chí nồng độ đánh dấu cao hơn là khoảng 1 mM (millimol) có thể được xem xét.

Phương án được ưu tiên theo sáng chế hướng đến phương pháp xác định tính xác thực như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây và phương pháp xác định sự pha trộn như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV)



trong đó

D. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} , R^{44} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy, phenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy và biphenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

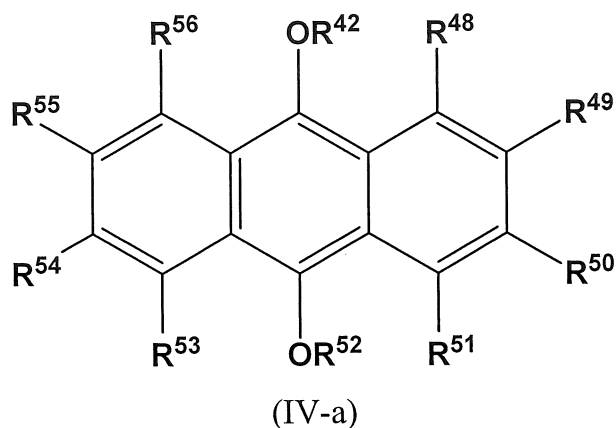
E. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{45} - R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

F. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{44} và R^{45} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{43} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

G. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; các gốc R^{46} và R^{47} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

H. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; các gốc R^{45} và R^{46} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{47} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy.

Phương án được ưu tiên hơn nữa theo sáng chế đề cập đến các phương pháp như được yêu cầu bảo hộ và được mô tả ở đây, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV-a)



trong đó

các gốc R^{42} và R^{52} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl;

các gốc R^{48} - R^{51} và R^{53} - R^{56} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

Trong công thức chung (IV-a), các gốc R^{53} - R^{56} có thể là hydro, hoặc các gốc R^{48} - R^{51} và R^{53} - R^{56} có thể độc lập với nhau là C_1 - C_4 -alkyl, hoặc các gốc R^{48} - R^{51} và R^{53} - R^{56} có thể là hydro. Tốt hơn là, trong công thức chung (IV-a), các gốc R^{42} và R^{52} là giống nhau.

Các ví dụ của hợp chất thơm có bán sẵn trên thị trường được thể bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkoxy, bao gồm, nhưng không giới hạn ở: metoxybenzen

(CAS số:100-66-3; nhà cung cấp: abcr GmbH); 1,4-dimethoxybenzen (CAS số: 150-78-7; nhà cung cấp: abcr GmbH); 1,4-dietoxybenzen (CAS số: 122-95-2; nhà cung cấp: abcr GmbH); 1,4-bis(1-methyletoxy)benzen (CAS số: 7495-78-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,4-dimethoxy-2-methylbenzen (CAS số: 24599-58-4; nhà cung cấp: Alchem Pharmtech); 1,4-dimethoxy-2,5-dimethyl-benzen (CAS số: 2674-32-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dimethoxy-2,3-dimethylbenzen (CAS số: 39021-83-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dietoxy-2-methylbenzen (CAS số: 41901-72-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dibutoxy-benzen (CAS số: 104-36-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-dimethoxybenzen (CAS số: 151-10-0; nhà cung cấp: Alchem Pharmtech); 1,3-dietoxybenzen (CAS số: 2049-73-2; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-dimethoxy-5-methylbenzen (CAS số: 4179-19-5; nhà cung cấp: ASW MedChem); 1,3,5-trimethoxybenzen (CAS số: 621-23-8; nhà cung cấp: AK Scientific); 1,3,5-trietoxybenzen (CAS số: 2437-88-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dimethoxy-5-(1-methyletoxy)benzen (CAS số: 86635-94-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-etoxy-1,3,5-trimethoxybenzen (CAS số: 69832-53-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3,5-trimethoxy-2,4,6-trimethylbenzen (CAS số: 1521-62-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dimethoxy-2-methyl-5-(1-methyletoxy)-benzen (CAS số: 93680-97-8; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dibutoxy-5-methoxy-benzen (CAS số: 869740-90-9; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 1,2,3,4,5,6-hexamethoxybenzen (CAS số: 22015-34-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 4-methoxy-1,1'-biphenyl (CAS số: 613-37-6; nhà cung cấp: ASW MedChem); 4-methoxy-4'-methyl-1,1'-biphenyl (CAS số: 53040-92-9; nhà cung cấp: ASW MedChem); 4-etoxy-biphenyl (CAS số: 613-40-1; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical); 2-methyl-9,10-dimethoxyanthracen (CAS số: 26708-05-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-ethyl-9,10-dimethoxyanthracen (CAS số: 26708-04-3; nhà cung cấp: Aldrich); 2-(1,1-dimethyl-ethyl)-9,10-dimethoxyanthracen (CAS số: 62770-63-2; nhà cung cấp: Alchem Pharmtech); 2-ethyl-9,10-dietoxyanthracen (CAS số: 205515-07-7; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimethoxyanthracen (CAS số: 2395-97-3; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dietoxyanthracen (CAS số: 68818-86-0; nhà cung cấp: ASW MedChem); 9,10-bis(1-methyletoxy)-anthracen (CAS số: 134767-44-5; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-bis(1,1-dimethyletoxy)-anthracen (CAS số: 873914-42-2; nhà cung cấp: Shanghai Chemhere Co.); 9,10-dibutoxy-anthracen

(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.); 1,8-dimetoxy-2,7-dimetyl-antraxen (CAS số: 1202400-23-4; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-dimetoxy-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-dimetoxy-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-dimetoxy-9-metyl-antraxen (CAS số: 110038-59-0; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetoxy-9,10-dimetyl-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-dimetoxy-antraxen (CAS số: 55360-36-6; nhà cung cấp: Chemieliva Pharmaceutical Co.).

Các ví dụ

Sáng chế được mô tả chi tiết hơn với các ví dụ không giới hạn.

I. Thiết bị và quy trình được sử dụng trong các phương pháp theo sáng chế

Hai thiết bị và quy trình khác nhau, nhưng các cấu trúc 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 ion hóa laser xung kết hợp với các phép đo khối phổ và cấu trúc thứ hai được mô tả tại mục I.b dưới đây được sử dụng để thực hiện ion hóa laser xung kết hợp với các phép đo phổ độ linh động ion. Trong cả hai cấu trúc, Bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laser Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) đã được sử dụng để ion hóa mẫu.

I.a Mô tả thiết bị và quy trình được sử dụng trong các phương pháp dựa trên sự ion hóa laser kết hợp với phép đo khối phổ.

Cấu trúc chứa bộ giải hấp nhiệt (Thermo desorber TC-13.006 từ PAS Technology), Bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laser 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 để chùm laser. Bộ giải hấp nhiệt được nối qua mao dẫn bằng kim loại (ống thép không gỉ đường kính ngoài 1/8" (3,175 mm) x đường kính trong 2,0 mm, dài khoảng 60 mm tính từ Ziemer Chromatographie) với nguồn ion của máy đo khối phổ.

Các chế phẩm hydrocarbon dầu mỏ được phân tích bằng phương pháp sau:

2 μ L mẫu ở thể lỏng được đưa vào bằng bơm tiêm (Hamilton, 10 μ L) vào trong bộ giải hấp nhiệt làm nóng đến 250°C. Sau khi hóa hơi, mẫu ở thể 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 làm nóng đến 120°C (dài khoảng 18 mm, đường kính trong là 20 mm) của nguồn ion, nơi mẫu ở thể khí trải qua ion hóa laser. Sau đó, mẫu ion hóa được chuyển vào trong máy đo phổ MS (lưu lượng N₂: 1000 mL/phút; V: 50 Vôn) và phổ MS được đo ở cường độ tương đối dưới dạng hàm của tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z).

I.b Mô tả thiết bị và quy trình được sử dụng trong các phương pháp dựa trên ion hóa laser kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion.

Cấu trúc được sử dụng bao gồm vòi phun của máy sắc ký khí thương mại (HP 5890 SII, Hewlett Packard, hiện nay là: Agilent) chỉ được sử dụng để hóa hơi mẫu, máy đo phổ độ linh động ion tự tạo (*Anal. Bional. Chem.* 405, 7019) có cửa sổ thạch anh trong suốt để chùm laser và bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laser Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla). Vòi phun của sắc ký khí được nối

thông qua mao dẫn (mao dẫn silic đioxit được nung chảy đã khử hoạt tính, đường kính trong 0,18 mm, dài 400 mm từ Perkin Elmer) đến nguồn ion máy đo phổ độ linh động ion. Ống thả trôi máy đo phổ độ linh động ion là 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 được 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:

2 μ L mẫu ở thể lỏng được đưa vào bằng ống tiêm (Hamilton, 10 μ L) vào trong vòi phun (khí đầu vào: N_2 ; lưu lượng khí đầu vào: 200 mL/phút) làm nóng đến 250°C của sắc ký khí thương mại. Sau khi hóa hơi, mẫu ở thể khí được chuyển bằng lưu lượng N_2 là 15 mL/phút thông qua mao dẫn kim loại không tráng được làm nóng đến 200°C (dài 400 mm) vào trong 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, nơi mẫu ở thể khí trải qua ion hóa laser. Mẫu đã được ion hóa đi vào ống thả trôi được nung nóng (150°C) máy đo phổ độ linh động ion. Nitơ (lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 4,5 kV hoặc 6,5 kV) hoặc heli (lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 2,5 kV) được sử dụng như khí thả trôi. Các dòng ion trên tấm Faraday được khuếch đại (bộ khuếch đại 1 GV/A, ISAS Dortmund) và được ghi lại trên máy hiện sóng USB (Handyscope HS3, 5 MHz, Tiepie Engineering).

II. Thiết bị và quy trình được sử dụng cho các mục đích so sánh

Ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển (Atmospheric Pressure Chemical Ionization - APCI) bằng bức xạ X mềm là phương pháp ion hóa không chọn lọc vì các lý do ổn định (chẳng hạn như liên quan đến an toàn và việc tiêu hủy) hiện nay được sử dụng thay thế cho sự ion hóa bằng bộ phát beta phóng xạ, chẳng hạn như ^{63}Ni . Các thử nghiệm được thực hiện với ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (Atmospheric Pressure Chemical Ionization coupled with Ion Mobility Spectrometry - APCI-IMS) hoặc ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo khối phổ (Atmospheric Pressure Chemical Ionization coupled with Mass Spectrometry - APCI-MS) được biểu thị cho các mục đích so sánh.

Hai thiết bị và quy trình, nhưng các cấu trúc có thể so sánh được đã được xây dựng: cấu trúc thứ nhất được mô tả ở mục II.a dưới đây được sử dụng để thực hiện APCI kết hợp với các phép đo khối phổ và cấu trúc thứ hai được mô tả ở mục II.b dưới đây được sử dụng cho APCI kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion. Trong cả hai cấu trúc,

nguồn bức xạ X mềm (tối thiểu hóa ống tia X, độ dài 40 mm, mục tiêu rhodium trên cửa sổ beryllium), với năng lượng là 2,7/2,8 keV ($L\alpha/L\beta$ -transitions of Rh) bởi Bruker Daltonik (Bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ 6,740,874 B2, 25/05/2004, Bruker Saxonia Analytik GmbH) được sử dụng để ion hóa mẫu.

II.a Mô tả thiết bị và quy trình được sử dụng trong phương pháp dựa trên APCI kết hợp với phép đo khối phổ (APCI - MS).

Cấu trúc khác với cấu trúc được mô tả ở mục I.a ở chỗ bộ dao động tham số quang (Optical Parametric Oscillator - OPO) được bơm bởi laze Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) được thay thế bằng nguồn bức xạ X mềm (ống tia X tối thiểu hóa, độ dài 40 mm, mục tiêu rhodium trên cửa sổ beryllium), với năng lượng là 2,7/2,8 keV ($L\alpha/L\beta$ -transitions of Rh) bởi Bruker Daltonik (Bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ 6,740,874 B2, 25/05/2004, Bruker Saxonia Analytik GmbH). Ngoài ra, lá kim loại polyimide độ dày 100 μm trong suốt cho bức xạ tia X được lắp giữa buồng ion hóa và nguồn tia X để làm kín buồng.

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

2 μL mẫu ở thể lỏng được đưa vào bằng ống tiêm (Hamilton, 10 μL) đưa vào bộ giải hấp nhiệt làm nóng đến 250°C. Sau khi hóa hơi, mẫu ở thể khí được chuyển thông qua ống mao dẫn kim loại được làm nóng đến 200°C (dài khoảng 60 mm) sử dụng lưu lượng N_2 (600 mL/phút) trong buồng ion hóa làm nóng đến 120°C (dài khoảng 18 mm, đường kính trong 20 mm) của nguồn ion, nơi mẫu ở thể khí trải qua ion hóa. Sau đó, mẫu ion hóa được chuyển vào trong máy đo phổ MS (lưu lượng N_2 : 1000 mL/phút; V: 50 Vôn) và máy đo phổ MS được đo ở cường độ tương đối dưới dạng hàm của tỷ lệ khối lượng trên điện tích (m/z).

II.b Mô tả thiết bị và quy trình được sử dụng trong phương pháp dựa trên APCI kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (APCI – IMS).

Cấu trúc được sử dụng chứa vòi phun sắc ký khí thương mại (HP 5890 SII, Hewlett Packard, hiện tại là: Agilent) chỉ được sử dụng để hóa hơi mẫu, và máy đo phổ độ linh động ion cầm tay có bán sẵn trên thị trường (RoadRunner, Bruker Daltonik). Máy đo phổ độ linh động ion chứa nguồn bức xạ X mềm (ống tia X tối thiểu hóa, độ dài 40 mm, mục tiêu rhodium trên cửa sổ beryllium), với năng lượng là 2,7/2,8 keV ($L\alpha/L\beta$ -transitions of Rh) bởi Bruker Daltonik (Bằng độc quyền sáng chế Hoa Kỳ 6,740,874 B2, ngày 25/05/2004, Bruker Saxonia Analytik GmbH). Vòi phun của sắc ký khí được nối thông qua mao dẫn (mao dẫn silica được nung chảy đã khử hoạt tính, 0,18 mm đường

kính trong, dài 400 mm từ Perkin Elmer) đến nguồn ion máy đo phổ độ linh động ion. Hệ thống đầu vào và hệ thống lưu lượng bên trong của máy đo phổ độ linh động ion đã được biến đổi để cho phép kết nối nó qua mao dẫn với vòi phun của sắc ký khí.

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

2 μL mẫu ở thể lỏng được đưa vào bằng ống tiêm (Hamilton, 10 μL) vào trong vòi phun (khí đầu vào: N_2 ; lưu lượng khí đầu vào: 200 mL/phút; tỷ lệ chia tách 1 :12) được làm nóng đến 250°C của sắc ký khí thương mại. Sau khi hóa hơi, mẫu ở thể khí được chuyển bằng cách sử dụng lưu lượng N_2 là 400 mL/phút thông qua mao dẫn kim loại không tráng được làm nóng đến 200°C (dài 400 mm) trong buồng ion hóa làm nóng đến 180°C máy đo phổ độ linh động ion, nơi mẫu ở thể khí trải qua ion hóa APCI. Mẫu được ion hóa đi vào ống thả trôi được nung nóng (150°C) của máy đo phổ độ linh động ion. Nitơ (lưu lượng: 118 mL/phút hoặc 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi tiêu chuẩn) được sử dụng như khí thả trôi.

Ví dụ 1: Phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong hydrocacbon dầu mỏ.

Tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin (CAS số: 100-22-1; nhà cung cấp: Sigma Aldrich) đã được thử nghiệm.

Đối với hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu, nồng độ của N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong hexan được điều chế đến nồng độ là 10 mmol/L và được thêm vào diesel (Diesel SOCAR), xăng (xăng SP98 AVIA), dầu khoáng hoặc hexan để cho ra mẫu diesel được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu.

Mẫu diesel được đánh dấu, xăng được đánh dấu và hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laze ở bước sóng là 355 nm (mật độ laze xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.2b và Fig.2c). mẫu diesel được đánh dấu, xăng được đánh dấu, hexan được đánh dấu, và dầu khoáng được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laze ở bước sóng là 337 nm (mật độ laze xung: 0,05 mJ/mm²), hoặc 355 nm (mật độ laze xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 4,5 kV hoặc 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được tiến hành trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.1c, Fig.1d, Fig.1f - Fig.1h).

Đối với các mục đích so sánh,

- mẫu điezen được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laze ở bước sóng là 266 nm (mật độ laze xung: 0,13 mJ/mm²) và bước sóng là 406 nm (mật độ laze xung: 0,04 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.1b, Fig.1e và Fig.1i);

- mẫu điezen được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng APCI – IMS (xem Fig.1a) sử dụng thiết bị và quy trình được mô tả tại mục II.b trên đây; và

- mẫu điezen được đánh dấu được phân tích bằng APCI – MS (xem Fig.2a) sử dụng thiết bị và quy trình được mô tả tại mục II.a nêu trên.

Fig.1a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen SOCAR không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), điezen được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 1 μ M (đường gạch ngang màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 1 μ M (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 118 mL/phút; điện áp ống thả trôi tiêu chuẩn) được viết tắt ở đây là APCI – IMS. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,3 ms. Như được thể hiện bởi Fig.1a, phổ độ linh động ion của điezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin về cơ bản là tương đồng với phổ độ linh động ion của điezen không được đánh dấu. So sánh phổ độ linh động ion của điezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện đỉnh của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ điezen. Các kết quả này chứng minh rằng các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion không cho phép phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong nền điezen và do đó, không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của

hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin.

Fig.1b minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms. So sánh phổ độ linh động ion của điezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ điezen. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm^2) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong nền điezen. Do đó, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực của hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin.

Fig.1c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms. Như được chứng minh bởi Fig.1c, chiếu sáng điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 337 nm (mật độ

năng lượng xung: $0,05 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.1d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là $1 \mu\text{M}$ (đường nét liền màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là $1 \mu\text{M}$ (đường nét liền màu xám) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thả trôi: $4,5 \text{ kV}$). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng $10,6 \text{ ms}$. Như được chứng minh bởi Fig.1d, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.1e minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là $2 \mu\text{M}$ (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là $2 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thả trôi: $6,5 \text{ kV}$). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng $7,6 \text{ ms}$. So sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ xăng. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa

học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm²) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong nền xăng. Do đó, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin.

Fig.1f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 5 μ M (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 5 μ M (đường chấm chấm) thu được bởi 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 (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms. Như được chứng minh bởi Fig.1f, chiều sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và tính xác thực của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.1g minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong diezen SOCAR được đánh dấu, xăng SP98 AVIA được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm có chứa chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin 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: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 4,5 kV). Mỗi phép đo được lặp lại 3 lần. Các thanh lỗi nhỏ, bao gồm lỗi vôi phun thủ công trong 5 lần lặp lại, chứng minh độ chính xác cao của phương pháp và khả năng phát hiện các biến đổi nhỏ của nồng độ chất đánh dấu hóa học. Độ tuyến tính hoàn hảo và sự chồng phủ nhau của đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp được mô tả ở đây dựa

trên sự chiếu sáng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion cho phép phát hiện và định lượng chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, bao gồm điezen và xăng, trong phạm vi nồng độ rộng từ 200 nM đến 10 μ M, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin.

Fig.1h minh họa phổ xếp chồng lên nhau của dầu khoáng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 100 μ M (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 100 μ M (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, điezen được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 10, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,6 ms. Như được chứng minh bởi Fig.1h, chiếu sáng dầu khoáng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin và tính xác thực của dầu khoáng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.1i minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.1i i) - đường nét liền), điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.1i ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.1i iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm (mật độ năng lượng xung: 0,04 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Như được thể hiện bởi Fig.1i, chiếu sáng các mẫu được đánh dấu bằng ánh sáng

laze xung có bước sóng là 406 nm (mật độ năng lượng xung: 0,04 mJ/mm²) không dẫn đến ion hóa mẫu.

Fig.2a minh họa cho mục đích so sánh phổ khối của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo khối phổ (Atmospheric Pressure Chemical Ionization coupled with Mass Spectrometry - APCI – MS). Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, diesel được đánh dấu 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 là 100 nM. Phổ khối được thể hiện trên Fig.2a chứng minh rằng các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo khối phổ dẫn đến phổ khối phức tạp mà không cho phép dễ dàng xác định đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin. Do vậy, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực hydrocarbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin.

Fig.2b minh họa phổ khối của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, diesel được đánh dấu 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 là 100 nM. Đỉnh tương ứng với ion (*M*⁺) của chất đánh dấu *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin (*m/z* là 164) được biểu thị bởi “*”. So sánh phổ khối được thể hiện trên Fig.2a dựa trên việc sử dụng các phương pháp ion hóa không chọn lọc với phổ khối được thể hiện trên Fig.2b chứng minh khó khăn trong việc phát hiện chất đánh dấu *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin trong diesel được đánh dấu bởi ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với khối phổ như so với sự ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Như được chứng minh bởi phổ khối được thể hiện trên Fig.2b, chiếu sáng diesel được đánh dấu chứa chất đánh dấu *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến loại trừ ion hóa của chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất

đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ thấp trong điezen được đánh dấu và xác thực điezen đã nêu.

Fig.2c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin với nồng độ của chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong điezen SOCAR được đánh dấu, xăng SP98 AVIA được đánh dấu và chế phẩm hexan. Các chế phẩm khác nhau 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 khối phổ. Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, các chế phẩm được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Độ tuyến tính ưu việt và sự phủ chồng của ba đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng các phương pháp theo sáng chế dựa trên chiếu sáng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ cho phép phát hiện và định lượng chất đánh dấu N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, bao gồm điezen và xăng, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin. Cần lưu ý rằng hiệu ứng nền thấp đối với tín hiệu thu được bằng phép đo phổ độ linh động ion và các mức độ phát hiện tương tự là thu được với chế phẩm hexan cấp phòng thí nghiệm và với các hydrocacbon dầu mỏ phức hợp, chẳng hạn như điezen và xăng.

Ví dụ 2: Phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin in a hydrocacbon dầu mỏ.

Tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (CAS số: 861347-34-4) đã được thử nghiệm.

Tất cả các chất hóa học được mua từ Sigma Aldrich và được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Chất đánh dấu N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin được điều chế theo phần mô tả bên dưới đây. Các tấm silic đioxit dạng gel cắt sẵn 60 F254 TLC của hãng Merck KGaA được sử dụng cho sắc ký lớp mỏng (Thin-Layer Chromatography - TLC). Silic đioxit dạng gel 60 (0,04-0,063 mm) được mua từ Carl Roth GmbH & CO.KG được sử dụng cho sắc ký nhanh. Tất cả các phổ NMR được đo trên Máy đo phổ Bruker Avance 300 MHz. Các dịch chuyển hóa học được báo cáo kết quả (δ ; tính bằng miligam trên lít (ppm)) được gọi là cloform ($\delta = 7,26$ ppm) cho 1H NMR và ($\delta = 77,23$ ppm) cho ^{13}C NMR.

Tổng hợp chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin:

Trong bình ba cổ 1,5-diaminonaphtalen (1 đương lượng, 10 mmol, 1,59 g) (CAS số: 2243-62-1, Sigma Aldrich, 97%) và etyl bromua (8 đương lượng, 80 mmol, 8,72 g, 5,92 mL) (CAS số 74-96-4, Sigma Aldrich, 98%) được hòa tan trong (75 mL) trong môi trường argon. *N,N*-diisopropyletylamine (8 đương lượng, 80 mmol, 10,32 g, 13,57 mL) (CAS số: 7087-68-5, Sigma Aldrich, $\geq 99\%$) được thêm nhỏ giọt ở nhiệt độ phòng. Dung dịch thu được được khuấy mạnh trong điều kiện hồi lưu trong 12 giờ. Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh đến nhiệt độ phòng và được chiết bằng toluen và nước. Sau khi làm bay hơi dung môi, hỗn hợp được tinh chế bằng sắc ký lỏng thu được *N^l,N^l,N⁵,N⁵*-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin (0,73 g, 27%) ($R_f = 0,95$ trong hexan/etyl axetat = 10 : 1) ở dạng chất rắn không màu.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 8,05 (d, $J = 7,33$ Hz, 2 H), 7,39 (dd, $J = 7,33$, 8,1 Hz, 2 H), 7,10 (d, $J = 8,10$ Hz, 2 H), 3,20 (q, $J = 7,10$ Hz, 8 H), 1,07 (t, $J = 7,1$ Hz, 12 H);

^{13}C NMR (300 MHz, CDCl_3) δ = 148,33, 132,84, 124,67, 119,69, 117,84, 47,87, 12. 54; MS (ESI) m/z = 271,2174 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$ (được tính toán cho $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_2$: 271,2174);

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

Đối với việc đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ, nồng độ *N^l,N^l,N⁵,N⁵*-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong hexan được điều chế đến nồng độ là 5 mmol/L và được thêm vào điezen, xăng hoặc hexan để cho ra mẫu điezen được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu.

Mẫu điezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa lazer ở bước sóng là 355 nm (mật độ lazer xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.4a - Fig.4c), cũng như bằng ion hóa lazer ở 308 nm (mật độ lazer xung: 0,10 mJ/mm²), 337 nm (mật độ lazer xung: 0,05 mJ/mm²), hoặc 355 nm (mật độ lazer xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: heli; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 2,5 kV; hoặc khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.3c – 3f, 3h và 3i).

Đối với các mục đích so sánh,,

- mẫu điezen được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng APCI – IMS (xem Fig.3a) sử dụng thiết bị và quy trình được mô tả tại mục II.b trên đây, và

- mẫu diesel được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laser ở bước sóng là 266 nm (mật độ laser xung: 0,13 mJ/mm²) và ở bước sóng là 406 nm (mật độ laser xung: 0,04 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.3b, Fig.3g và Fig.3j).

Fig.3a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diesel SOCAR không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), diesel tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường gạch ngang màu đen) và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi tiêu chuẩn) được viết tắt ở đây là APCI - IMS. Để giảm thiểu sự nhiễu bẩn của máy đo phổ, diesel không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Như được thể hiện bởi Fig.3a, phổ độ linh động ion của diesel được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin về cơ bản là tương đồng với phổ độ linh động ion của diesel không được đánh dấu. So sánh phổ độ linh động ion của diesel được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ diesel. Các kết quả này chứng minh rằng các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion không cho phép phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong nền diesel và do đó, không phù hợp để xác thực hydrocarbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.3b minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹,*N*¹,*N*⁴,*N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng

độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 $\text{mL}/\text{phút}$; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. So sánh phổ độ linh động ion của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ diezen. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm^2) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong nền diezen. Do đó, phương pháp này không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.3c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 $\text{mL}/\text{phút}$; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. Như được chứng minh bởi Fig.3c, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm^2) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.3d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. Như được chứng minh bởi Fig.3d, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm^2) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.3e minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 5 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 5 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. Như được chứng minh bởi Fig.3e, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.3f minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (phổ màu đen) thu

được bởi 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 thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ, diezen không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,4 ms. Như đã được chứng minh bởi Fig.3f, do diezen tạo ra nhiễu không đáng kể khi trải qua 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 mà không che đi đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu có thể dễ dàng phát hiện trong diezen được đánh dấu của chúng. Do đó, chiếu sáng diezen chứa chất đánh dấu *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 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) phù hợp để xác định tính xác thực của diezen được đánh dấu đã nêu.

Fig.3g minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁴, *N*⁴-tetrametyl benzen-1,4-diamin ở nồng độ là 2 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. So sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ xăng. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: 0,13 mJ/mm²) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong nền xăng. Do đó, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học *N*¹, *N*¹, *N*⁵, *N*⁵-tetraetyl-naphtalen-

1,5-diamin và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.3h minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 5 μM (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 5 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 10,2 ms. Như được chứng minh bởi Fig.3h, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.3i minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μM (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) 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 thiểu sự nhiễu bẩn của máy đo phổ, xăng không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,4 ms. Như đã được chứng minh bởi Fig.3i, do xăng tạo ra nhiễu không đáng kể khi trải qua ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion mà không che đậy tương ứng với chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu có thể dễ dàng được phát hiện trong xăng được đánh dấu của chúng. Do đó, chiếu sáng xăng chứa chất đánh dấu N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) 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) phù hợp để xác định tính xác thực của xăng đã nêu.

Fig.3j minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.3j i) – đường nét liền), điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.3j ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ là 2 μ M (Fig.3j iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm (mật độ năng lượng xung: 0,04 mJ/mm²) phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Như được thể hiện bởi Fig.3j, chiếu sáng các mẫu được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 406 nm (mật độ năng lượng xung: 0,04 mJ/mm²) không dẫn đến ion hóa mẫu.

Fig.3k minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong điezen SOCAR được đánh dấu, xăng SP98 AVIA được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin 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). Trước khi phân tích, các chế phẩm được pha loãng trong hexan đến tỷ lệ 1 : 100. Độ tuyến tính ưu việt và sự phủ chồng của ba đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp được mô tả ở đây dựa trên sự chiếu sáng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion cho phép phát hiện và định lượng chất đánh dấu N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, bao gồm điezen và xăng, ở phạm vi nồng độ rộng từ 20 μ M đến 1 mM, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.4a minh họa phổ khối của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ laze xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, điezen được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh

dầu hóa học trong mẫu là 50 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 270) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.4a, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ thấp trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền diezen khi chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến nhiễu không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.4b minh họa phổ khối của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ laze xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễu bẩn của máy đo khối phổ, xăng được đánh dấu 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 50 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 270) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.4b, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin ở nồng độ thấp trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền xăng nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến nhiễu không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin.

Fig.4c minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin với nồng độ của chất đánh dấu N^1,N^1,N^5,N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diezen SOCAR được đánh dấu và chế phẩm hexan. Các chế phẩm khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ. Để tránh làm nhiễu bẩn máy đo khối phổ, các chế phẩm

được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Độ tuyến tính ưu việt của mỗi đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp theo sáng chế dựa trên sự chiếu sáng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ có thể phát hiện sự có mặt và định lượng chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong diesel được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu, và do đó, xác định sự pha trộn của diesel được đánh dấu với N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin. Cần lưu ý rằng các mức độ phát hiện tương tự cũng thu được với các chế phẩm hexan cấp phòng thí nghiệm và hydrocacbon dầu mỏ phức hợp, chẳng hạn như diesel.

Ví dụ 3: Phát hiện chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin trong hydrocacbon dầu mỏ.

Tính xác thực của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin (CAS số: 86-56-6, >98%; Sigma Aldrich) đã được thử nghiệm.

Đối với việc đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ, nồng độ của N,N -dimetylnaphtalen-1-amin trong hexan được điều chế đến nồng độ là 10 mmol/L và được thêm vào xăng SP98 AVIA hoặc diesel SOCAR để cho ra mẫu xăng được đánh dấu (nồng độ chất đánh dấu hóa học: 10 μ M) và mẫu diesel được đánh dấu (nồng độ chất đánh dấu hóa học: 10 μ M).

Hai mẫu được phân tích bằng cách ion hóa laze ở bước sóng là 308 nm (mật độ laze xung: 0,10 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.5a và Fig.5b).

Fig.5a minh họa phổ khối của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễu bẩn của máy đo khối phổ, diesel được đánh dấu 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 là 10 μ M. Đỉnh tương ứng với ion (M^+) của chất đánh dấu hóa học (m/z là 171) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.5a, chiếu sáng diesel được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học N,N -dimetylnaphtalen-1-amin, nhờ đó

cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu đã nêu. Sự ion hóa kém của nền diezen nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến nhiều không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin.

Fig.5b minh họa phổ khối của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, xăng được đánh dấu 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 là 10 µM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học (*m/z* là 171) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.5b, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin ở nồng độ thấp trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền xăng nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến nhiều không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học *N,N*-dimetylnaphtalen-1-amin.

Ví dụ 4: Phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen trong hydrocacbon dầu mỏ.

Tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (CAS số: 26708-04-3; Sigma Aldrich, 97%) đã được thử nghiệm.

Đối với việc đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ, nồng độ của 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen trong hexan được điều chế đến nồng độ là 5 mmol/L và được thêm vào diezen (Diezen SOCAR), xăng (xăng SP98 AVIA) hoặc hexan để cho ra mẫu diezen được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu.

Mẫu diezen được đánh dấu, xăng được đánh dấu và hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laze ở bước sóng là 355 nm (mật độ laze xung: 0,63

mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.7d), cũng như bằng cách ion hóa laser ở 337 nm (mật độ laser xung: 0,05 mJ/mm²) hoặc 355 nm (mật độ laser xung: 0,63 mJ/mm²) 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, hoặc khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.6b, Fig.6c, Fig.6e, Fig.6f, và Fig.6h). Ngoài ra, mẫu diesel được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laser ở các bước sóng khác nhau (308 nm - mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²; 337 nm - mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²; 355 nm - mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.7a – Fig.7c).

Đối với các mục đích so sánh,

- mẫu diesel được đánh dấu, và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laser ở 266 nm (mật độ laser xung: 0,13 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.6d);

- mẫu xăng được đánh dấu, mẫu diesel được đánh dấu, và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laser ở 406 nm (mật độ laser xung: 0,04 mJ/mm²) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.6g), và

- mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng APCI – IMS (xem Fig.6a) sử dụng thiết bị và quy trình được mô tả tại mục II.b nêu trên.

Fig.6a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), xăng tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 10 µM (đường gạch ngang màu đen) và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 10 µM (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (APCI – IMS; khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi

tiêu chuẩn). Cả xăng được đánh dấu và không được đánh dấu đều được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ. Như được thể hiện bởi Fig.6a, phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen về cơ bản là tương đồng với phổ độ linh động ion của xăng không được đánh dấu. So sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ xăng. Các kết quả này chứng minh rằng các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion không cho phép phát hiện chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen trong nền xăng và do đó, không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen.

Fig.6b minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA không được đánh dấu (phổ màu xám) và xăng được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) 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 xăng được đánh dấu và không được đánh dấu đều được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích để giảm thiểu sự nhiễm bẩn 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-dimetoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms. Như được minh họa bởi Fig.6b, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimetoxy-antraxen trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng chứa chất đánh dấu đã nêu.

Fig.6c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 100 μM (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 100 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở

355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms. Như được chứng minh bởi Fig.6c, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^5, N^5 -tetraetyl-naphtalen-1,5-diamin trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.6d minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 100 μM (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là 100 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms. So sánh phổ độ linh động ion của điezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ điezen. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen trong nền điezen. Do đó, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen.

Fig.6e minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của điezen SOCAR không được đánh dấu (phổ màu xám) và điezen được đánh dấu tương ứng chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa

laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) 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 diezen được đánh dấu và không được đánh dấu đều được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ. Sau khi pha loãng, nồng độ của chất đánh dấu hóa học trong mẫu là $10 \text{ }\mu\text{M}$. Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms. Như được minh họa bởi Fig.6e, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen trong nền diezen và tính xác thực của diezen đã nêu.

Fig.6f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,6 ms. Như được chứng minh bởi Fig.6f, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.6g minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.6g i) – đường nét liền), diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.6g ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxyantraxen ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.6g iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm (mật độ năng lượng

xung: $0,04 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Như được thể hiện bởi Fig.6g, chiếu sáng các mẫu được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 406 nm (mật độ năng lượng xung: $0,04 \text{ mJ/mm}^2$) không dẫn đến ion hóa mẫu.

Fig.6h minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh thời gian trôi tương ứng với chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu đã nêu trong diesel SOCAR được đánh dấu, xăng SP98 AVIA được đánh dấu và chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Các chế phẩm có chứa chất đánh dấu 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) 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). Độ tuyến tính ưu việt và sự phủ chồng của ba đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp được mô tả ở đây dựa trên sự chiếu sáng hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion cho phép phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, bao gồm diesel và xăng, trong phạm vi nồng độ rộng từ $20 \mu\text{M}$ đến 1 mM, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen. Cần lưu ý rằng hiệu ứng nền thấp trên tín hiệu thu được bằng phép đo phổ độ linh động ion và các mức độ phát hiện tương tự là thu được với chế phẩm hexan cấp phòng thí nghiệm và với các hydrocacbon dầu mỏ phức hợp, chẳng hạn như diesel và xăng.

Fig.7a minh họa phổ khối của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung là $0,10 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, diesel được đánh dấu 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-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (m/z là 266) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.7a, chiếu sáng diesel được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: $0,10 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen ở nồng độ thấp trong diesel được đánh dấu và tính xác

thực của điezen chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền điezen nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến nhiều không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào việc phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen.

Fig.7b minh họa phổ khối của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, điezen được đánh dấu 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-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (*m/z* là 266) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.7b, chiếu sáng điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong điezen được đánh dấu và tính xác thực của điezen được đánh dấu đã nêu. Sự ion hóa kém của nền điezen nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) dẫn đến nhiều không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen.

Fig.7c minh họa phổ khối của điezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, điezen được đánh dấu 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-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen (*m/z* là 266) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.7c, chiếu sáng điezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 2-etyl-9,10-dimetoxy-antraxen, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong điezen được đánh dấu và tính xác thực của điezen chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền điezen nhờ chiếu sáng bằng ánh

sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến nhiều không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen.

Fig.7d minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen trong diesel SOCAR được đánh dấu, xăng SP98 AVIA được đánh dấu và chế phẩm hexan. Các chế phẩm khác nhau 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 khối phổ. Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, các chế phẩm được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Độ tuyến tính của ba đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp theo sáng chế dựa trên sự chiếu sáng của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ cho phép phát hiện sự có mặt và định lượng chất đánh dấu 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen trong nhiều loại hydrocarbon dầu mỏ, bao gồm diesel và xăng, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu với 2-ethyl-9,10-dimethoxy-antraxen.

Ví dụ 5: Phát hiện chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong hydrocarbon dầu mỏ.

Tính xác thực của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien (CAS số: 1720-32-7; Sigma Aldrich, 99%) đã được thử nghiệm.

Đối với việc đánh dấu hydrocarbon dầu mỏ, nồng độ của 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong tetrahydrofuran được điều chế đến nồng độ là 10 mmol/L và được thêm vào xăng SP98 AVIA hoặc hexan để cho ra mẫu xăng được đánh dấu (nồng độ 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien: 50 µM) và mẫu hexan được đánh dấu (nồng độ 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien: 10 µM).

Mẫu xăng được đánh dấu được phân tích bằng ion hóa laze ở các bước sóng khác nhau (308 nm - mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²; 337 nm - mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.9a và Fig.9b). Hexan được đánh dấu được phân tích bằng ion hóa laze ở 355 nm (mật độ laze xung: 0,63 mJ/mm²) 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) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại

mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.8b và 8h). Mẫu xăng được đánh dấu được phân tích bằng ion hóa lazer ở bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: $0,05 \text{ mJ/mm}^2$) hoặc 355 nm (mật độ lazer xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.8d và Fig.8c). Mẫu diesel được đánh dấu được phân tích bằng ion hóa lazer ở 308 nm (mật độ lazer xung: $0,10 \text{ mJ/mm}^2$), hoặc 355 nm (mật độ lazer xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig. 8f và Fig.8g).

Đối với các mục đích so sánh,

- mẫu diesel được đánh dấu, và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa lazer ở 266 nm (mật độ lazer xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.8e),

- mẫu diesel được đánh dấu, mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa lazer ở 406 nm (mật độ lazer xung: $0,04 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi: 6,5 kV) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b (xem Fig.8i), và

- mẫu xăng được đánh dấu và mẫu hexan được đánh dấu được phân tích bởi APCI – IMS (xem Fig.8a) sử dụng thiết bị và quy trình được mô tả tại mục II.b nêu trên.

Fig.8a minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA không được đánh dấu (đường nét liền màu đen), của xăng tương ứng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $10 \mu\text{M}$ (đường gạch ngang màu đen) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $10 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm màu đen) thu được bằng cách ion hóa hóa học tại áp suất khí quyển kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (APCI – IMS; khí thổi trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thổi trôi tiêu chuẩn). Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ, xăng không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Như được

thể hiện bởi Fig.8a, phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien về cơ bản là tương đồng với phổ độ linh động ion của xăng không được đánh dấu. So sánh phổ độ linh động ion của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien và phổ độ linh động ion của chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ xăng. Các kết quả này chứng minh rằng các phương pháp ion hóa không chọn lọc kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion không cho phép phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong nền xăng và do đó, không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien.

Fig.8b minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là 10 μM (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) 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 thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ, xăng không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms. Như đã được chứng minh bởi Fig.8b, do xăng tạo ra nhiều không đáng kể khi trải qua ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung là 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion mà không che đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu có thể dễ dàng được phát hiện trong xăng được đánh dấu của chúng. Do đó, chiếu sáng xăng chứa chất đánh dấu 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion là phù hợp để xác định tính xác thực của xăng đã nêu.

Fig.8c minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là 100 μM (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là 100 μM (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm^2) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-

IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms. Như được chứng minh bởi Fig.8c, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.8d minh họa phổ xếp chồng lên nhau của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường nét liền) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 337 nm (mật độ năng lượng xung: $0,05 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (Laser Ionization coupled with Ion Mobility Spectrometry - LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms. Như được chứng minh bởi Fig.8d, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: $0,05 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu

Fig.8e minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 266 nm (mật độ năng lượng xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút; điện áp ống thả trôi: 6,5 kV). Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms. So sánh phổ độ linh động ion của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien và phổ độ linh động ion của

chế phẩm hexan chứa chất đánh dấu hóa học giống nhau thể hiện rằng đỉnh của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bị che bởi các đỉnh có nguồn gốc từ diezen. Các kết quả này chứng minh rằng chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 266 nm (mật độ năng lượng xung: $0,13 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến sự ion hóa không chọn lọc của mẫu và không cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong nền diezen. Do đó, phương pháp như vậy không phù hợp để xác thực hydrocacbon dầu mỏ được biết là được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien và/hoặc để xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien.

Fig.8f minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 308 nm (mật độ năng lượng xung: $0,10 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thổi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thổi: $6,5 \text{ kV}$). Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms. Như được chứng minh bởi Fig.8f, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: $0,10 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.8g minh họa phổ xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \mu\text{M}$ (đường chấm chấm) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thổi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thổi: $6,5 \text{ kV}$). Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 9,5 ms. Như được chứng minh bởi Fig.8g, chiếu sáng diezen được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa

học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) dẫn đến chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép khi kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien trong diezen được đánh dấu và tính xác thực của diezen được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học đã nêu.

Fig.8h minh họa phổ độ linh động ion xếp chồng lên nhau của diezen SOCAR không được đánh dấu (phổ màu xám) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $10 \text{ }\mu\text{M}$ (phổ màu đen) thu được bởi ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: heli; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thả trôi: $2,5 \text{ kV}$). Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo phổ, diezen không được đánh dấu được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien khác biệt ở chỗ thời gian trôi là khoảng 7,0 ms. Như đã được chứng minh bởi Fig.8h, do diezen tạo ra nhiễu không đáng kể khi trải qua ion hóa laze ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion mà không che đỉnh tương ứng với chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu có thể dễ dàng được phát hiện trong diezen được đánh dấu của chúng. Do đó, chiếu sáng diezen chứa chất đánh dấu 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion là phù hợp để xác định tính xác thực của diezen đã nêu.

Fig.8i minh họa cho các mục đích so sánh phổ độ linh động ion của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.8i i) – đường nét liền), diezen SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.8i ii) – đường nét đứt) và của chế phẩm hexan có chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien ở nồng độ là $100 \text{ }\mu\text{M}$ (Fig.6i iii) – đường chấm chấm) thu được bằng cách chiếu sáng mẫu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng 406 nm (mật độ năng lượng xung: $0,04 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (LI-IMS; khí thả trôi: nitơ; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thả trôi: $6,5 \text{ kV}$). Như được thể hiện bởi Fig.8i, chiếu sáng các mẫu được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 406 nm (mật độ năng lượng xung: $0,04 \text{ mJ/mm}^2$) không dẫn đến ion hóa mẫu.

Fig.9a minh họa phổ khối của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien thu được bởi ion hóa lazer ở 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, xăng được đánh dấu 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 là 500 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học (*m/z* là 232) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.9a, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng lazer xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền xăng nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng lazer xung có bước sóng là 308 nm (mật độ năng lượng xung: 0,10 mJ/mm²) dẫn đến nhiễu không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien.

Fig.9b minh họa phổ khối của xăng SP98 AVIA được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien thu được bởi ion hóa lazer ở 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, xăng được đánh dấu 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 là 500 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học (*m/z* là 232) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.9b, chiếu sáng xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien bằng ánh sáng lazer xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc ion hóa của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong xăng được đánh dấu và tính xác thực của xăng chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền xăng nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng lazer xung có bước sóng là 337 nm (mật độ năng lượng xung: 0,05 mJ/mm²) dẫn đến nhiễu không đáng kể trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatrien.

Ví dụ 6: Phát hiện và định lượng chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen trong hydrocacbon dầu mỏ.

Tính xác thực và sự pha trộn của các hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen (rubren) (CAS số: 517-51-1; Sigma Aldrich, 98%) đã được thử nghiệm.

Đối với việc đánh dấu hydrocacbon dầu mỏ, nồng độ của 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen (rubren) trong toluen được điều chế đến nồng độ là 1 mmol/L và được thêm vào diesel để cho ra mẫu diesel được đánh dấu và vào xăng để cho ra mẫu xăng được đánh dấu.

Mẫu diesel được đánh dấu và xăng được đánh dấu được phân tích bằng cách ion hóa laser ở bước sóng là 355 nm (mật độ laser xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.a được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.a (xem Fig.10a và 10b).

Fig.10a minh họa phổ khối của diesel SOCAR được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen thu được bởi ion hóa laser ở 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) kết hợp với phép đo khối phổ. Để giảm thiểu sự nhiễm bẩn của máy đo khối phổ, diesel được đánh dấu 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 50 nM. Đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen (*m/z* là 532) được biểu thị bởi “*”. Như đã được chứng minh bởi Fig.10a, chiếu sáng diesel được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen bằng ánh sáng laser xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến ion hóa chọn lọc của chất đánh dấu hóa học đã nêu, nhờ đó cho phép dễ dàng phát hiện sự có mặt của chất đánh dấu hóa học đã nêu ở nồng độ thấp trong diesel được đánh dấu và tính xác thực của diesel chứa chất đánh dấu hóa học đã nêu. Sự ion hóa kém của nền diesel nhờ chiếu sáng bằng ánh sáng laser xung có bước sóng là 355 nm (mật độ năng lượng xung: 0,63 mJ/mm²) dẫn đến nhiễu trong phổ khối mà không can thiệp vào sự phát hiện của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen.

Fig.10b minh họa sự biến đổi cường độ của đỉnh tương ứng với ion (M⁺) của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen với nồng độ của chất đánh dấu hóa học 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen trong diesel SOCAR được đánh dấu và xăng SP98 AVIA được đánh dấu. Các chế phẩm khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laser ở

355 nm (mật độ năng lượng xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo khối phổ. Để tránh làm nhiễm bẩn máy đo khối phổ, các chế phẩm được pha loãng trong hexan (1 : 100, thể tích/thể tích) trước khi phân tích. Độ tuyến tính của hai đường cong hiệu chỉnh chứng minh rằng phương pháp theo sáng chế dựa trên sự chiếu sáng của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bằng ánh sáng laze xung có bước sóng là 355 nm kết hợp với phép đo khối phổ cho phép phát hiện sự có mặt và định lượng 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen trong nhiều loại hydrocacbon dầu mỏ, bao gồm diesel và xăng, và do đó, xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu với 5,6,11,12-tetraphenylnaphtacen.

Ví dụ 7: Nghiên cứu ảnh hưởng của nền hydrocacbon dầu mỏ đến độ chọn lọc ion hóa.

Nồng độ của N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin trong hexan được điều chế đến nồng độ là 10 mmol/L và được thêm vào các thương hiệu diesel khác nhau (Diesel Socar, AGIP diesel Công nghệ, SHELL V-power diesel, BP diesel và diesel AVIA) và các thương hiệu xăng khác nhau (SP98 AVIA, SP95 BP công nghệ hoạt tính, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL và AGIP Etanol 85) để cho ra mẫu diesel được đánh dấu và mẫu xăng được đánh dấu chứa chất đánh dấu hóa học ở nồng độ là $1 \mu\text{M}$.

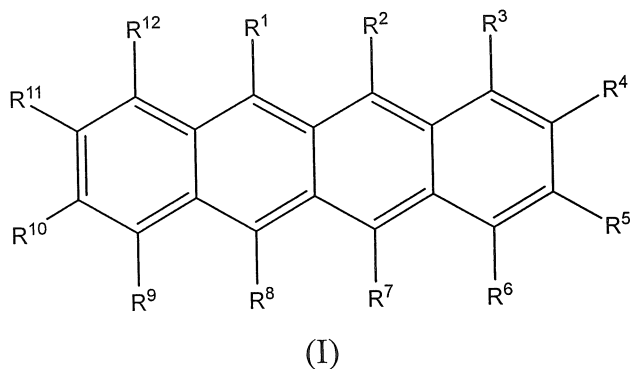
Mười sáu mẫu khác nhau được phân tích bằng cách ion hóa laze ở 355 nm (mật độ laze xung: $0,63 \text{ mJ/mm}^2$) kết hợp với phép đo phổ độ linh động ion (khí thả trôi: heli; lưu lượng: 200 mL/phút ; điện áp ống thả trôi: $2,5 \text{ kV}$) bằng cách sử dụng quy trình được mô tả tại mục I.b được thực hiện trên thiết bị được mô tả tại mục I.b. Mỗi phép đo được thực hiện ba lần.

Fig.11 minh họa cường độ của đỉnh thời gian trôi của chất đánh dấu hóa học N^1, N^1, N^4, N^4 -tetrametyl benzen-1,4-diamin cho các thương hiệu khác nhau của diesel được đánh dấu và xăng được đánh dấu. Độ lệch không đáng kể, điều này cũng phản ánh lỗi điều chế mẫu và lỗi phun thủ công mẫu, giữa cường độ chất đánh dấu hóa học trong các thương hiệu khác nhau của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu chứng tỏ rằng phương pháp theo sáng chế được mô tả ở đây là cực kỳ hiệu quả và bất kể nền nào và cho phép phát hiện chất đánh dấu hóa học được mô tả ở đây trong các loại hydrocacbon dầu mỏ khác nhau.

YÊU CẦU BẢO HỘ

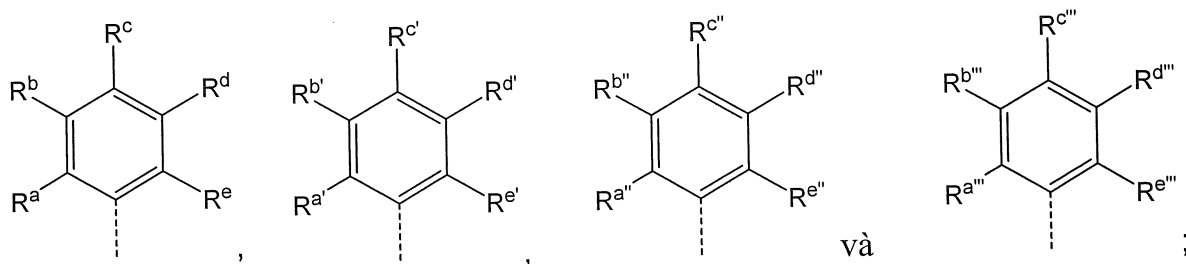
1. Phương pháp xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được biết là bao gồm ít nhất một chất đánh dấu hóa học, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

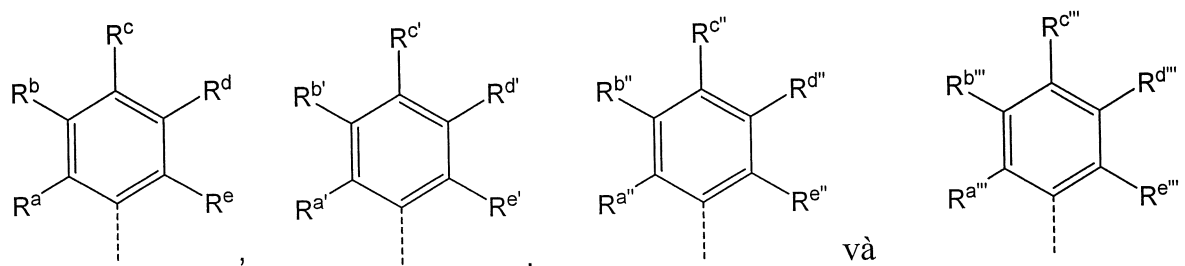


trong đó

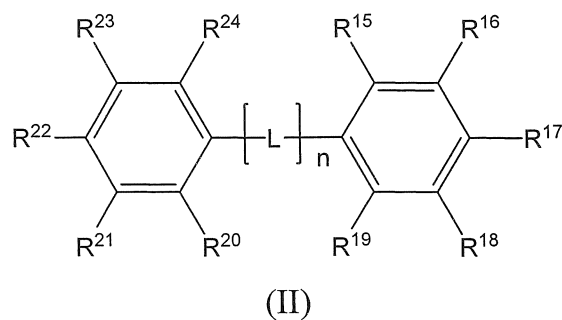
các gốc $R^1 - R^{12}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1-C_4 alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

iii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N , trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C_1-C_6 -alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

iv) hợp chất thơm được thế bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C_1-C_4 -alkyloxy; trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

- a-1) thu được mẫu của hydrocacbon dầu mỏ;
- b-1) hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí;
- c-1) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí; và
- d-1) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-1) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để phát hiện sự có mặt hoặc sự vắng mặt của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocacbon dầu mỏ, và nhờ đó xác định tính xác thực của hydrocacbon dầu mỏ.

2. Phương pháp theo điểm 1, còn bao gồm bước f) được thực hiện giữa bước a-1) và bước b-1) hoặc giữa bước a-2) và bước b-2):

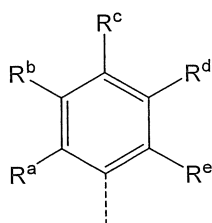
- f) pha loãng mẫu với dung môi hữu cơ.

3. Phương pháp theo điểm 2, trong đó dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm gồm có pentan, hexan, heptan, octan, toluen, etanol, metanol, isopropanol, axeton, dimetylformamit, và hỗn hợp của chúng.

4. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 3, trong đó việc hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí đạt được bằng cách: giải hấp nhiệt, giải hấp lazer hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí.

5. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 4, trong đó bước sóng được xác định trước của ánh sáng lazer xung là khoảng 308 nm, khoảng 337 nm, hoặc khoảng 355 nm, tốt hơn là khoảng 355 nm.

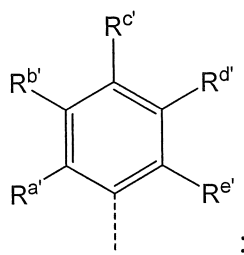
6. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) và trong công thức chung gốc R^1 là



và các gốc $R^2 - R^{12}$ và $R^a - R^e$ có

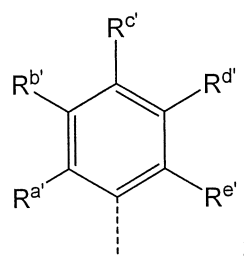
nghĩa như được xác định theo điểm 1.

7. Phương pháp theo điểm 6, trong đó trong công thức chung (I) gốc R^7 là



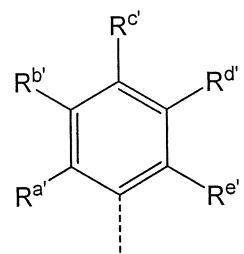
hoặc

gốc R^8 là

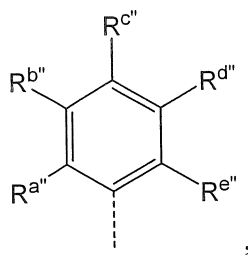


hoặc

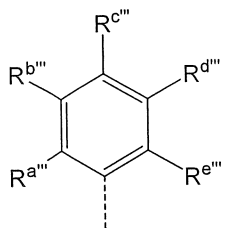
gốc R^2 là



gốc R^7 là



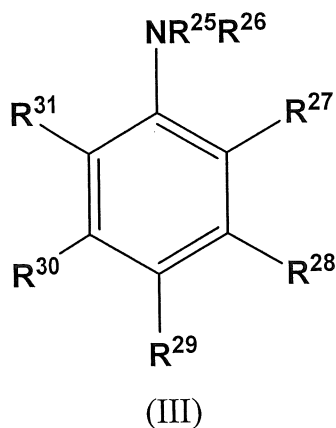
và gốc R^8 là



8. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) và trong công thức chung (II), m trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể Z và $n-m$ trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể E , trong đó m là số nguyên bao gồm giữa 0 và 6 và $m \leq n$.

9. Phương pháp theo điểm 8, trong đó m là 0.

10. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (III)



trong đó

các phần tử thế R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{32}R^{33}$ và $-NR^{34}R^{35}$, trong đó

các phần tử thể R^{32} và R^{33} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{32} và R^{33} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p1}-$, với $p1$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thể R^{34} và R^{35} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{34} và R^{35} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p2}-$, với $p2$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

trong đó

A. các gốc R^{29} , R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{36}R^{37}$, $-NR^{38}R^{39}$ và $-NR^{40}R^{41}$; hoặc

B. gốc R^{29} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$; hoặc

C. gốc R^{31} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{29} và R^{30} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

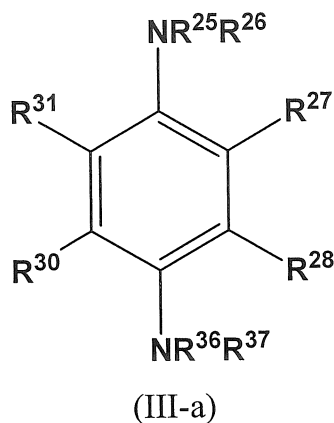
trong đó

các phần tử thể R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với $p3$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6,

các phần tử thể R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thể R^{40} và R^{41} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{40} và R^{41} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p5}-$, với $p5$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6.

11. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5 và điểm 10, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (III-a)



trong đó

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl;

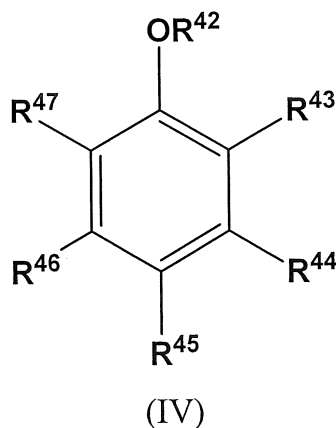
các gốc R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl, hoặc các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

các phần tử thế R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các phần tử thế R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với $p3$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

các phần tử thế R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6.

12. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV)



trong đó

D. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} , R^{44} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy, phenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy, và biphenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

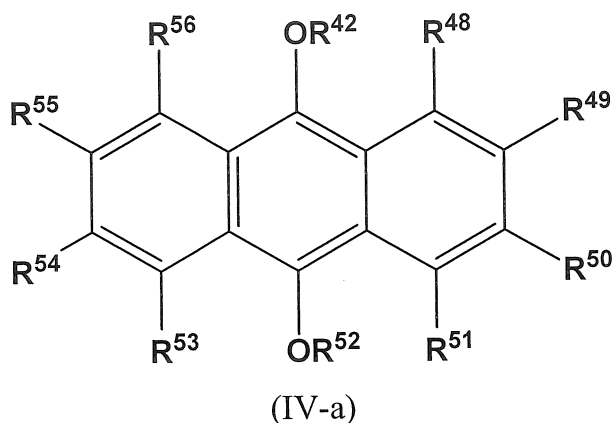
E. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{45} - R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

F. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{44} và R^{45} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{43} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

G. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; các gốc R^{46} và R^{47} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

H. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; các gốc R^{45} và R^{46} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{47} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy.

13. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 5 và điểm 12, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV-a)



trong đó

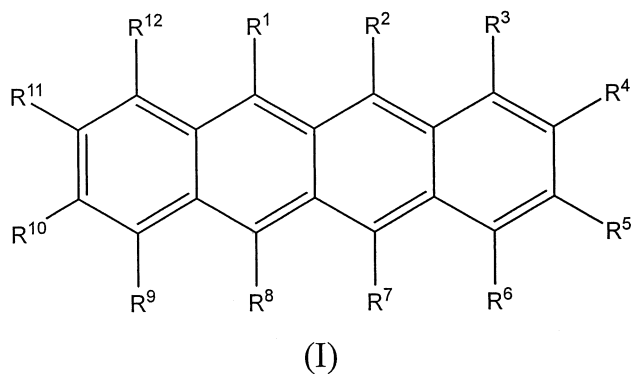
các gốc R^{42} và R^{52} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl;

các gốc R^{48} - R^{51} và R^{53} - R^{56} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_4 -alkyl.

14. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 1 đến điểm 13, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ: dầu thô, dầu bôi trơn, dầu khoáng, dầu phanh, xăng, nhiên liệu diesel, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, dầu đốt lò và dầu nhiên liệu nặng.

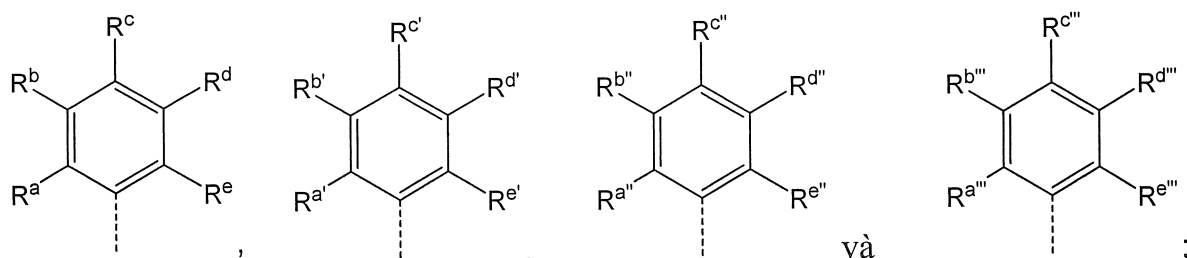
15. Phương pháp xác định sự pha trộn của hydrocacbon dầu mỏ được đánh dấu bao gồm hydrocacbon dầu mỏ và ít nhất một chất đánh dấu hóa học, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học được chọn từ:

i) hợp chất có công thức chung (I)

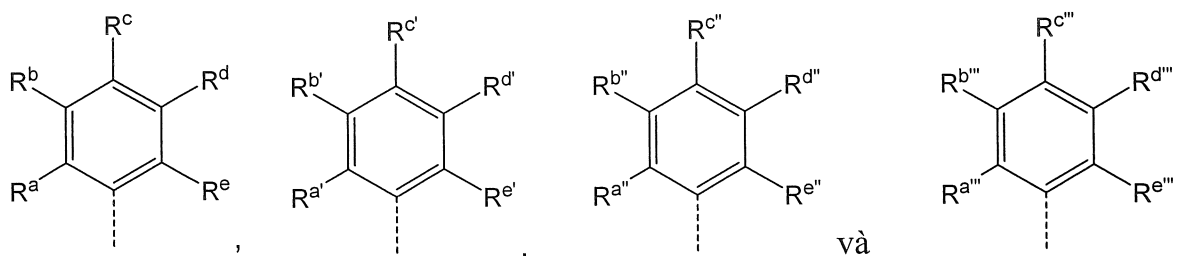


trong đó

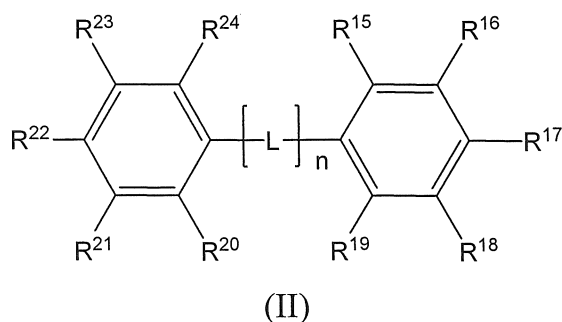
các gốc R^1 - R^{12} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl,



các gốc $R^a - R^e$, $R^{a'} - R^{e'}$, $R^{a''} - R^{e''}$ và $R^{a'''} - R^{e'''}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C₁-C₄-alkyl, với điều kiện là ít nhất hai trong số các gốc $R^1 - R^{12}$ được chọn từ:



ii) hợp chất có công thức chung (II)



trong đó

gốc $-L-$ là $-CR^{13}=CR^{14}-$;

các gốc R^{13} và R^{14} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và metyl;

các gốc $R^{15} - R^{24}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C₁-C₄ alkyl;

và n là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

iii) hợp chất thơm được thế bởi một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N, trong đó các phần tử thế của một hoặc nhiều nhóm amino được thế N,N độc lập với nhau được chọn từ C₁-C₆-alkyl hoặc hai phần tử thế của nhóm amino được thế N,N kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, trong đó p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

và

iv) hợp chất thơm được thế bởi ít nhất một nhóm được chọn từ C₁-C₄-alkyloxy, và trong đó phương pháp bao gồm các bước sau đây:

a-2) thu được mẫu của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu;

b-2) hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí;

c-2) chiếu sáng mẫu ở thể khí bằng ánh sáng laze xung có bước sóng được xác định trước là giữa khoảng 300 nm và khoảng 370 nm, nhờ đó tạo ra các ion ở thể khí;

d-2) phân tích các ion ở thể khí thu được ở bước c-2) bằng phép đo phổ độ linh động ion hoặc phép đo khối phổ để xác định nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu; và

e-2) xác định sự pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu bằng cách so sánh nồng độ được xác định tại mục d-2) với nồng độ của ít nhất một chất đánh dấu hóa học trong mẫu không pha trộn của hydrocarbon dầu mỏ được đánh dấu.

16. Phương pháp theo điểm 15, còn bao gồm bước f) được thực hiện giữa bước a-1) và bước b-1) hoặc giữa bước a-2) và bước b-2):

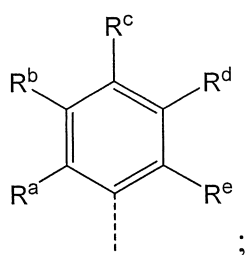
f) pha loãng mẫu với dung môi hữu cơ.

17. Phương pháp theo điểm 16, trong đó dung môi hữu cơ được chọn từ nhóm gồm có pentan, hexan, heptan, octan, toluen, etanol, metanol, isopropanol, axeton, dimethylformamit, và hỗn hợp của chúng.

18. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến 17, trong đó việc hóa hơi mẫu để tạo ra mẫu ở thể khí đạt được bằng cách: giải hấp nhiệt, giải hấp laser hoặc hóa hơi trong vòi phun của sắc ký khí.

19. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 18, trong đó bước sóng được xác định trước của ánh sáng laser xung là khoảng 308 nm, khoảng 337 nm, hoặc khoảng 355 nm, tốt hơn là khoảng 355 nm.

20. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (I) và trong công thức chung gốc R^1 là

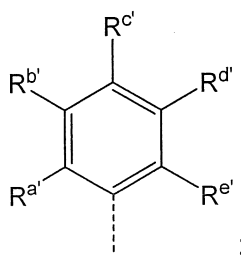


và các gốc $R^2 - R^{12}$ và $R^a - R^e$ có

nghĩa như được xác định theo điểm 1.

21. Phương pháp theo điểm 20, trong đó trong công thức chung (I)

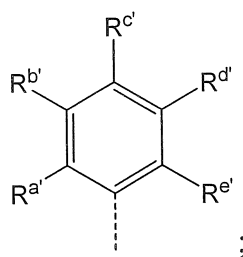
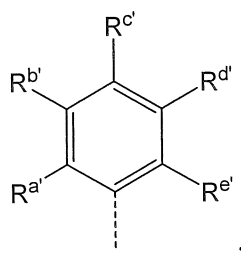
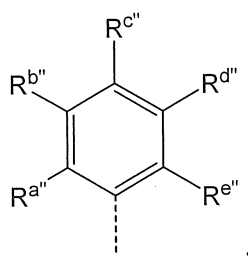
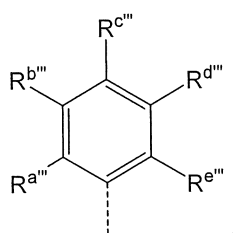
gốc R^7 là



hoặc

gốc R^8 là

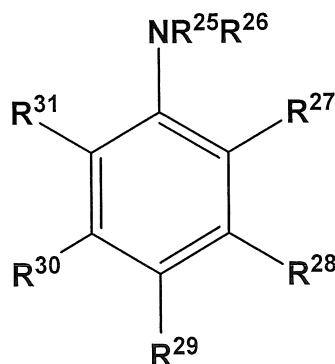
hoặc

gốc R^2 làgốc R^7 làvà gốc R^8 là

22. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học có công thức chung (II) và trong công thức chung (II), m trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể Z và $n-m$ trong số n liên kết đôi $-CR^{13}=CR^{14}-$ thể hiện hóa học lập thể E , trong đó m là số nguyên bao gồm giữa 0 và 6 và $m \leq n$.

23. Phương pháp theo điểm 22, trong đó m là 0.

24. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (III)



(III)

trong đó

các phần tử thể R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{32}R^{33}$ và $-NR^{34}R^{35}$, trong đó

các phần tử thể R^{32} và R^{33} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{32} và R^{33} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p1}-$, với $p1$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thể R^{34} và R^{35} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{34} và R^{35} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p2}-$, với $p2$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

trong đó

I. các gốc R^{29} , R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl, $-NR^{36}R^{37}$, $-NR^{38}R^{39}$ và $-NR^{40}R^{41}$; hoặc

J. gốc R^{29} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$; hoặc

K. gốc R^{31} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_6 -alkyl và $-NR^{36}R^{37}$, và các gốc R^{29} và R^{30} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thể tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

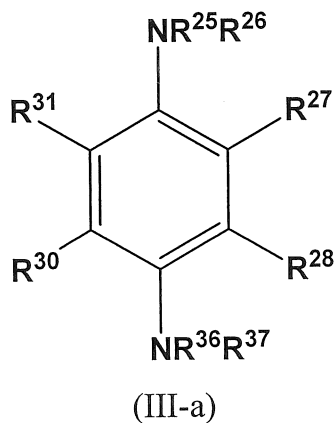
trong đó

các phần tử thể R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với $p3$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6,

các phần tử thể R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thể R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6, và

các phần tử thế R^{40} và R^{41} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{40} và R^{41} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p5}-$, với $p5$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6.

25. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19 và điểm 24, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (III-a)



trong đó

các gốc R^{27} và R^{28} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl;

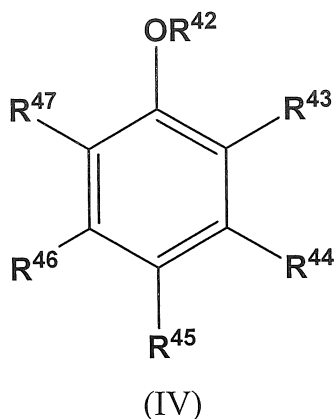
các gốc R^{30} và R^{31} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C_1 - C_6 -alkyl, hoặc các gốc R^{30} và R^{31} kết hợp với nhau tạo với vòng thơm gần kề thành vòng thơm 6 cạnh, được thế tùy ý bởi nhóm $-NR^{38}R^{39}$;

các phần tử thế R^{25} và R^{26} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{25} và R^{26} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_p-$, với p là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6;

các phần tử thế R^{36} và R^{37} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{36} và R^{37} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p3}-$, với $p3$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6; và

các phần tử thế R^{38} và R^{39} độc lập với nhau được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, hoặc theo cách khác các phần tử thế R^{38} và R^{39} kết hợp với nhau tạo thành gốc $-(CH_2)_{p4}-$, với $p4$ là số nguyên bao gồm giữa 2 và 6.

26. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV)



trong đó

L. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} , R^{44} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl, C_1 - C_4 -alkyloxy, phenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy, và biphenyl theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

M. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{45} - R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

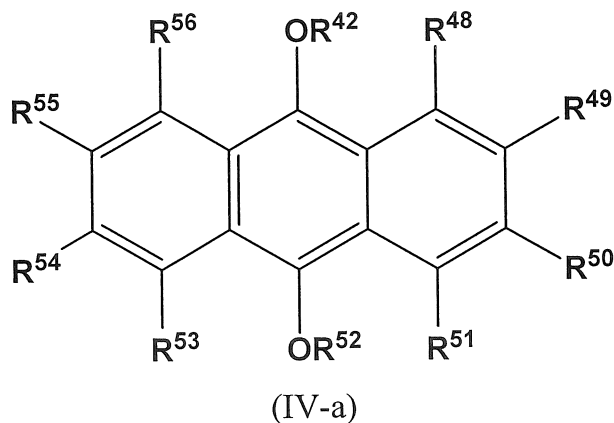
N. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{44} và R^{45} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh hoặc vòng thơm hai vòng 10 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và các phần tử thể R^{43} , R^{46} và R^{47} độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

O. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; các gốc R^{46} và R^{47} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; và gốc R^{45} được chọn từ nhóm gồm có hydro, C_1 - C_4 -alkyl và C_1 - C_4 -alkyloxy; hoặc

P. gốc R^{42} được chọn từ C_1 - C_4 -alkyl; các gốc R^{43} và R^{44} tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thể bởi một

hoặc nhiều nhóm được chọn từ C₁-C₄-alkyl và C₁-C₄-alkyloxy; các gốc R⁴⁵ và R⁴⁶ tạo với các nguyên tử cacbon gần kề của vòng thơm thành vòng thơm 6 cạnh, theo tùy chọn được thế bởi một hoặc nhiều nhóm được chọn từ C₁-C₄-alkyl và C₁-C₄-alkyloxy; và gốc R⁴⁷ được chọn từ nhóm gồm có hydro, C₁-C₄-alkyl và C₁-C₄-alkyloxy.

27. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 19 và điểm 26, trong đó ít nhất một chất đánh dấu hóa học là hợp chất có công thức chung (IV-a)



trong đó

các gốc R⁴² và R⁵² độc lập với nhau được chọn từ C₁-C₄-alkyl;

các gốc R⁴⁸ - R⁵¹ và R⁵³ - R⁵⁶ độc lập với nhau được chọn từ nhóm gồm có hydro và C₁-C₄-alkyl.

28. Phương pháp theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ điểm 15 đến điểm 27, trong đó hydrocacbon dầu mỏ được chọn từ: dầu thô, dầu bôi trơn, dầu khoáng, dầu phanh, xăng, nhiên liệu diesel, dầu hỏa, nhiên liệu phản lực, dầu đốt lò và dầu nhiên liệu nặng.

1/37

Fig. 1a

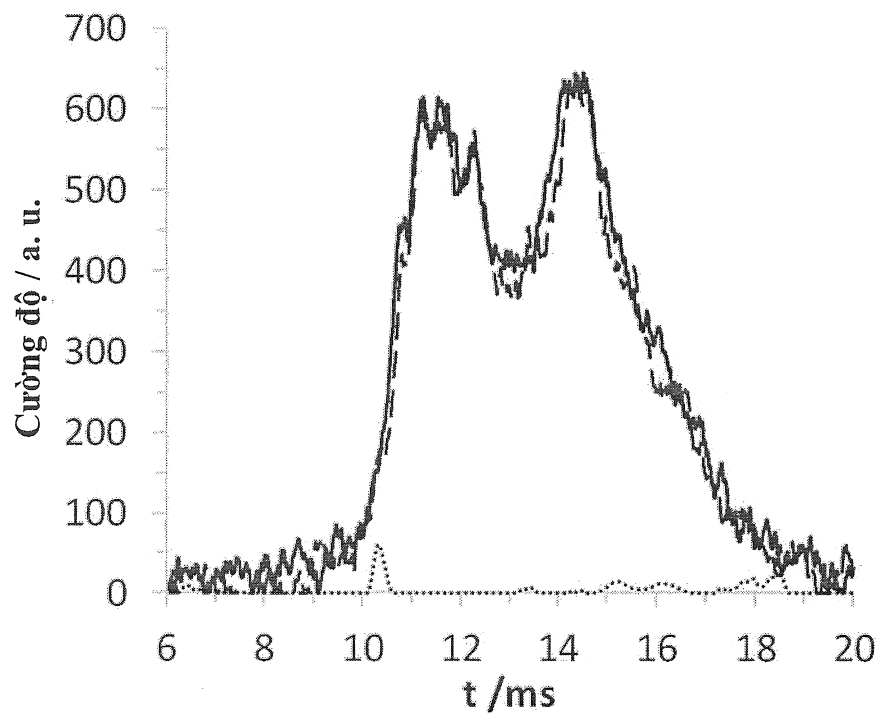
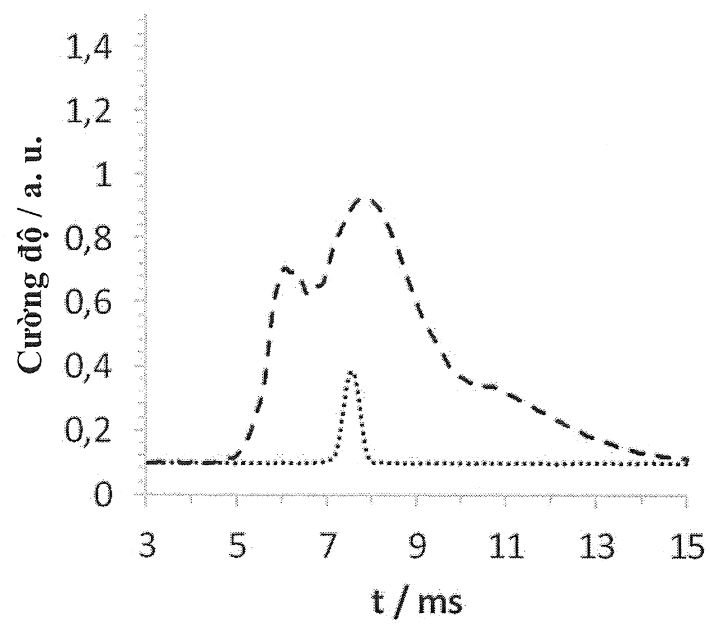


Fig. 1b



2/37

Fig. 1c

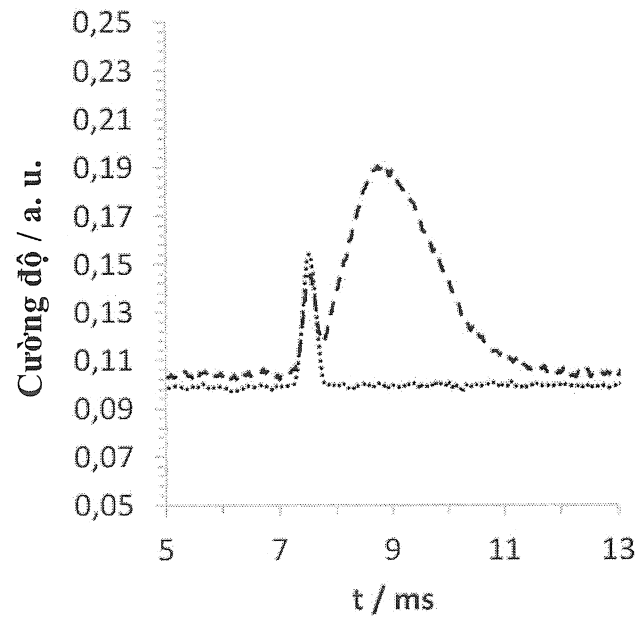
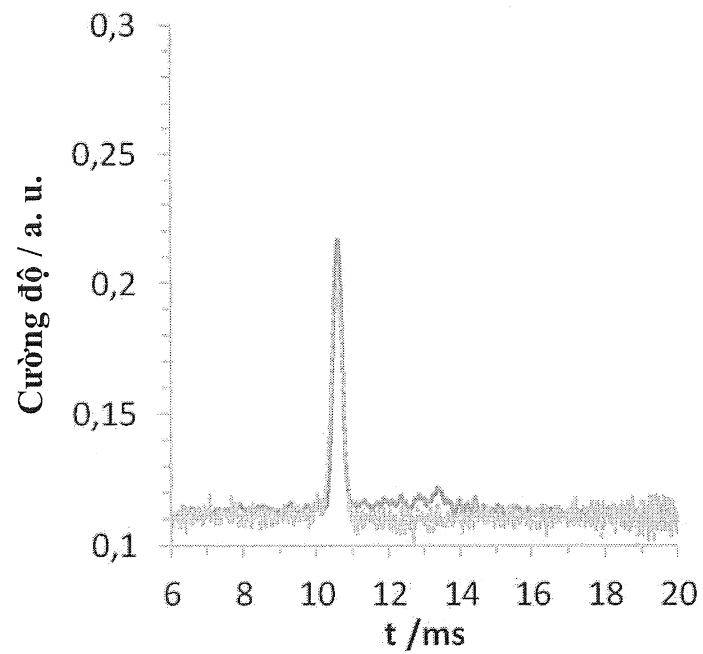


Fig. 1d



3/37

Fig. 1e

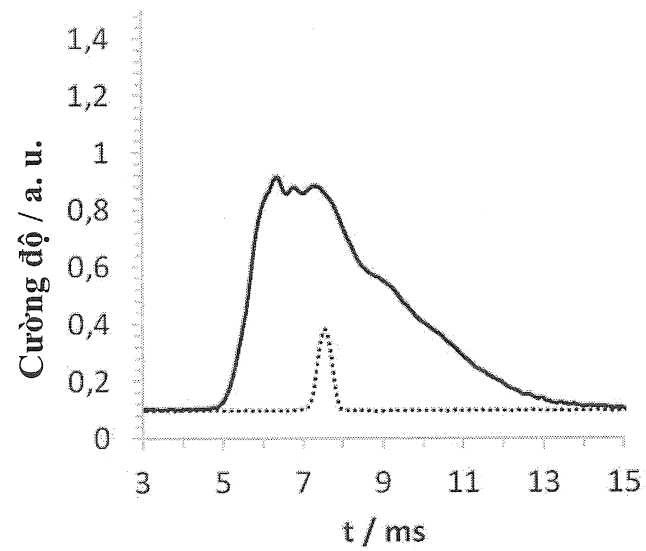
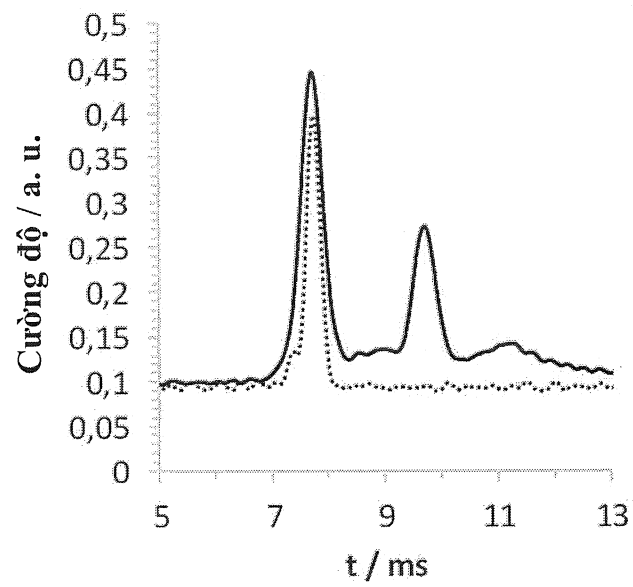


Fig. 1f



4/37

Fig. 1g

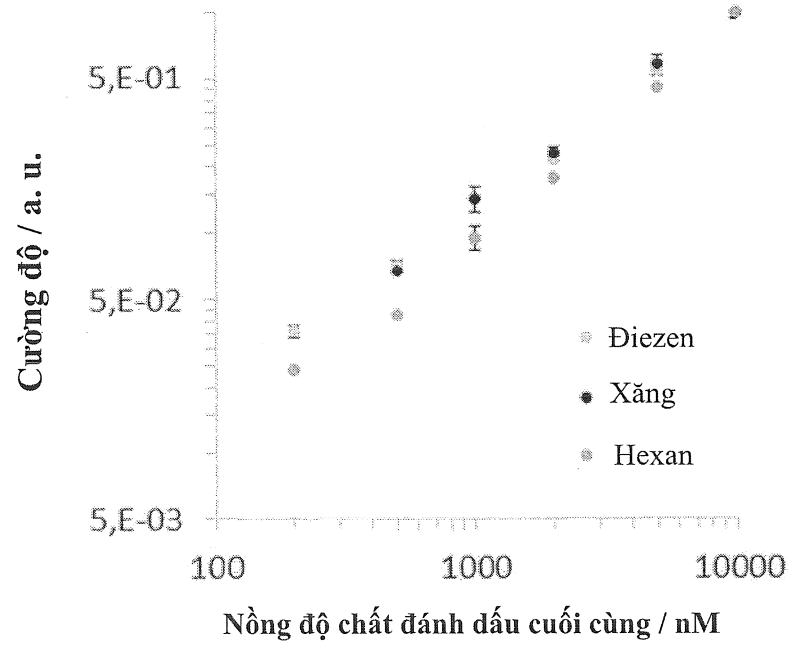
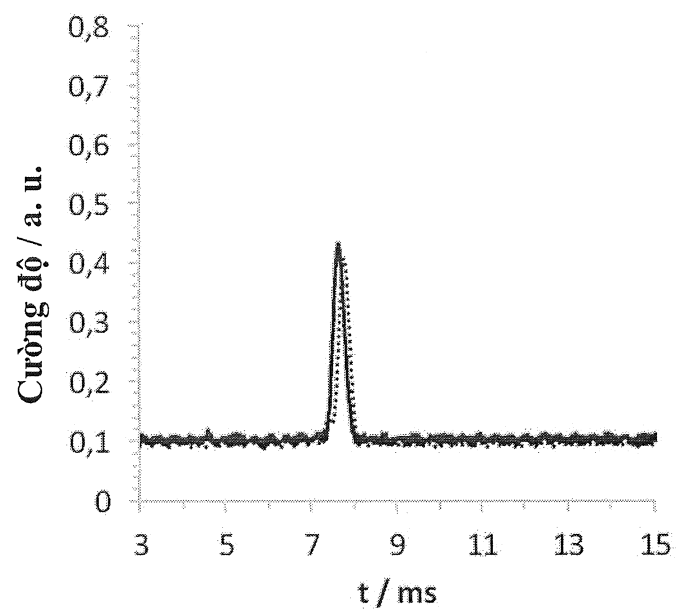


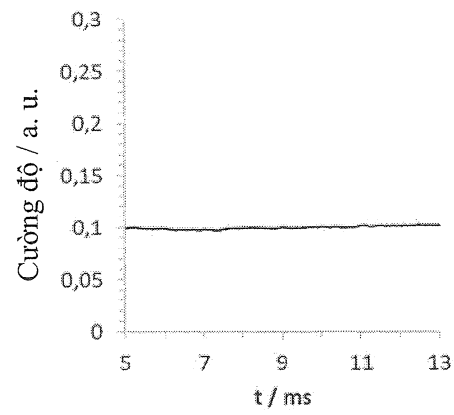
Fig. 1h



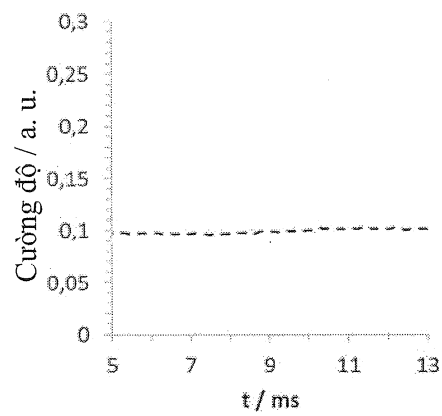
5/37

Fig. 1i

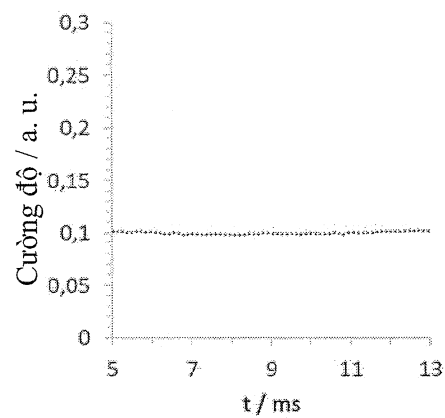
i)



ii)



iii)



6/37

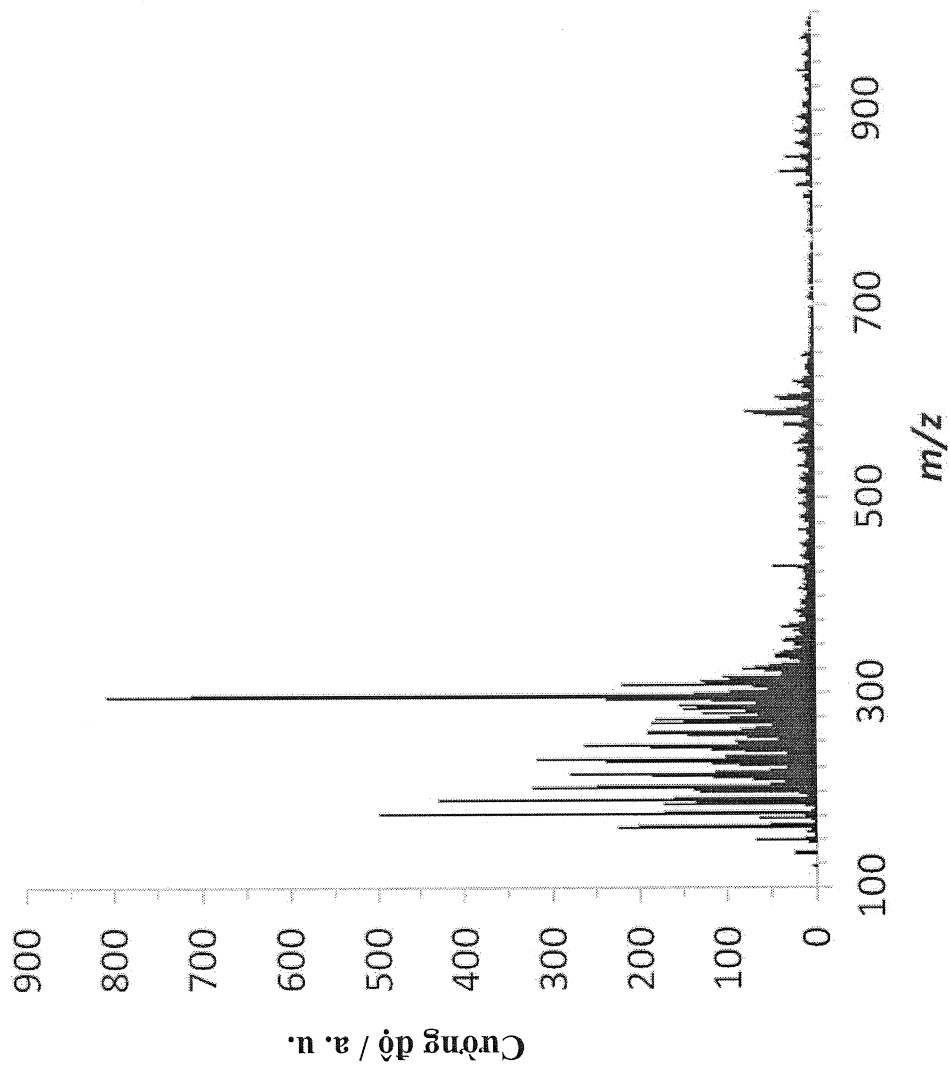


Fig. 2a

7/37

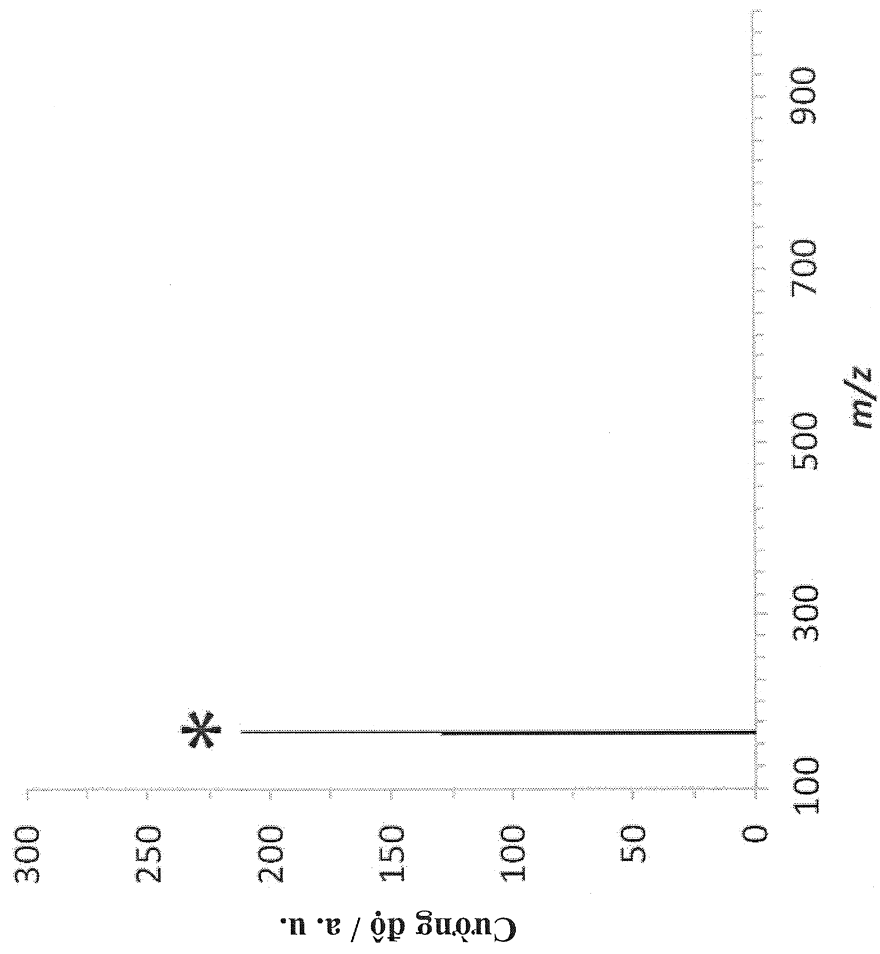


Fig. 2b

8/37

Fig. 2c

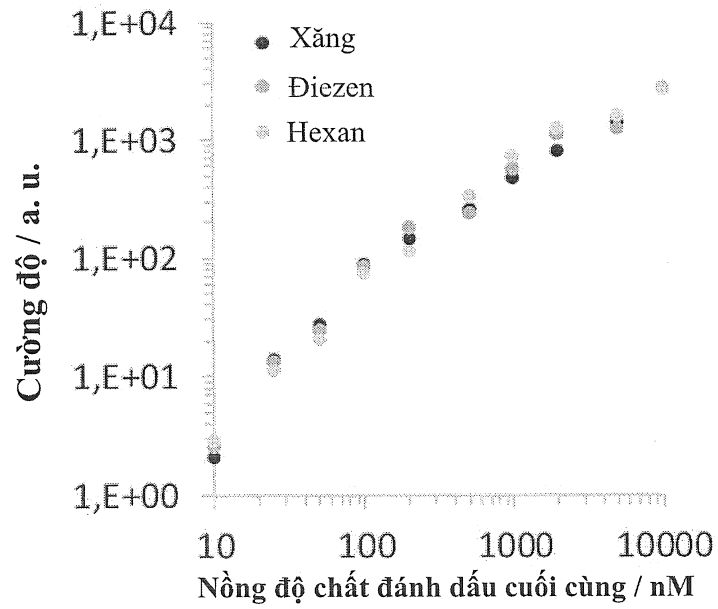
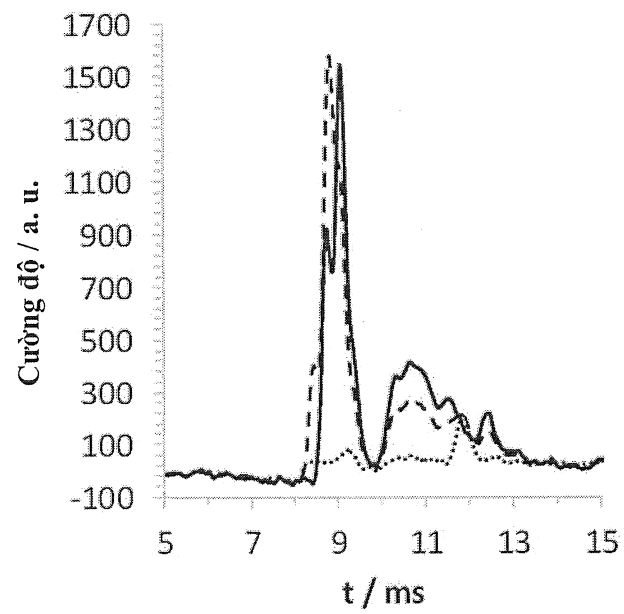


Fig. 3a



9/37

Fig. 3b

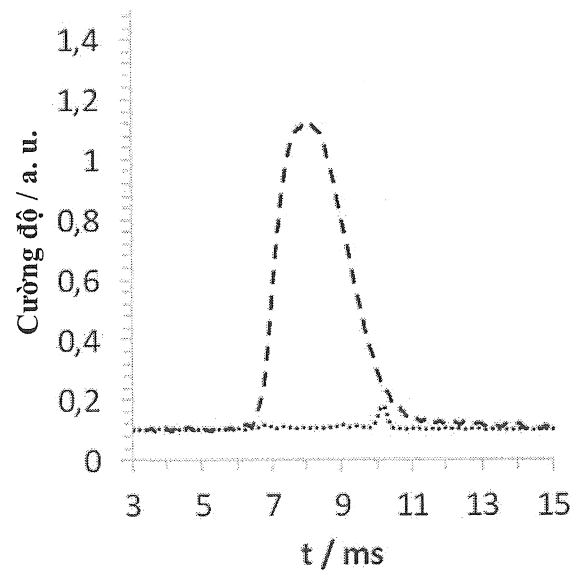
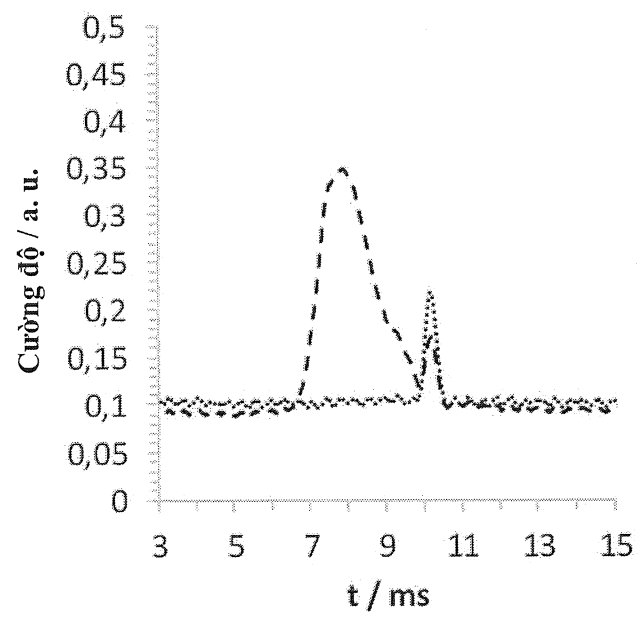


Fig. 3c



10/37

Fig. 3d

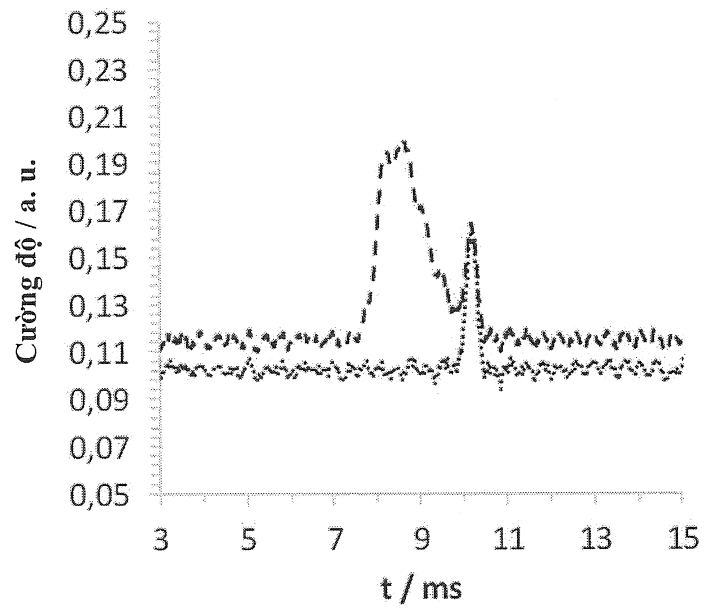
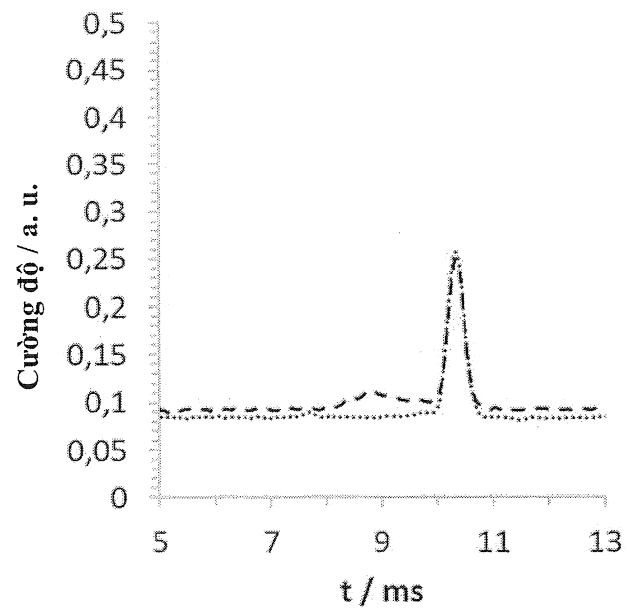


Fig. 3e



11/37

Fig. 3f

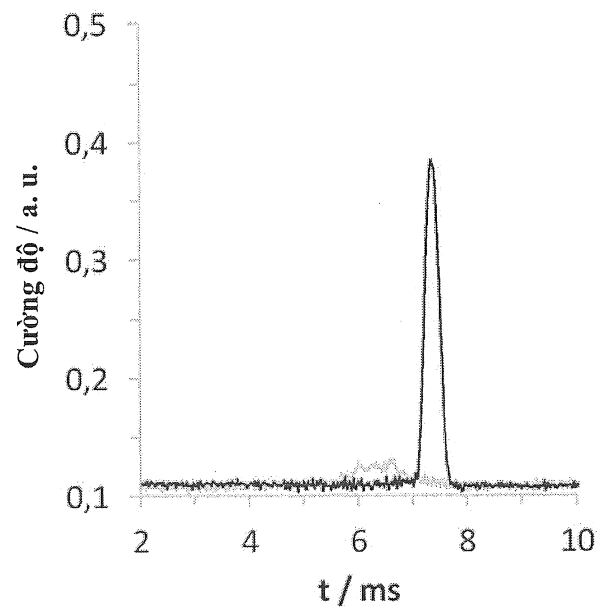
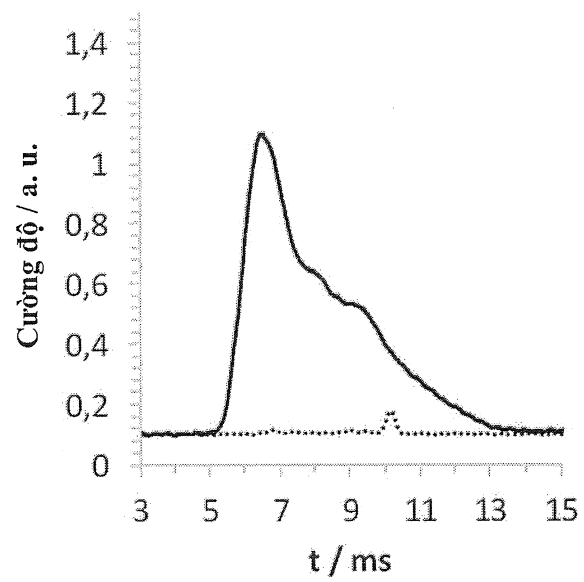


Fig. 3g



12/37

Fig. 3h

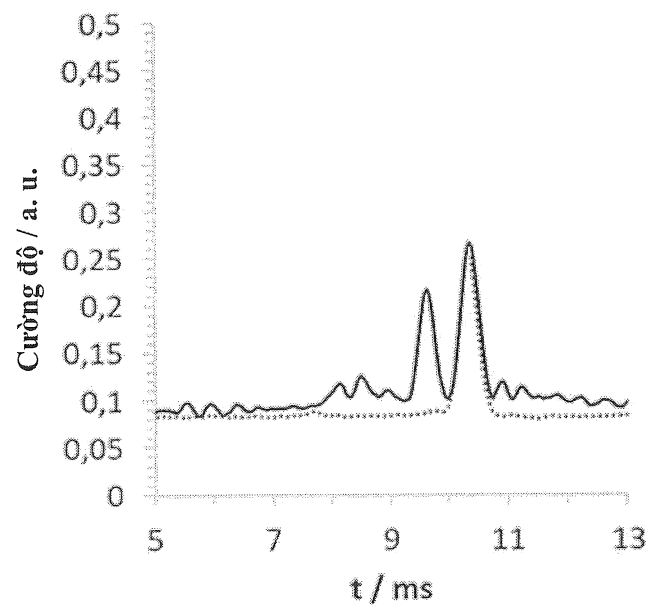
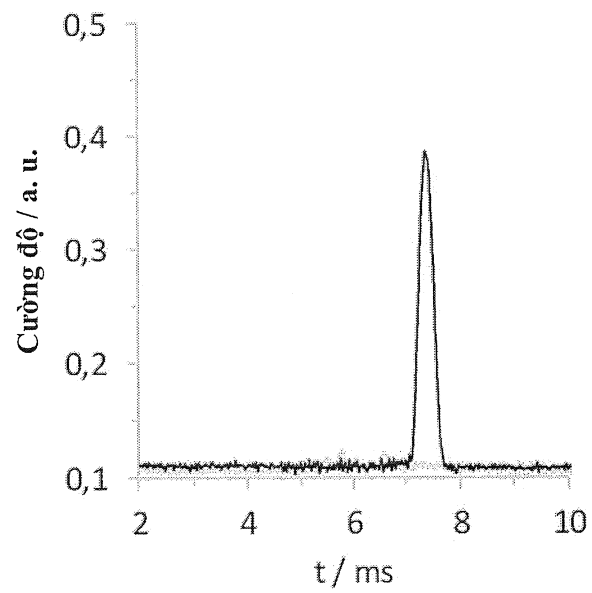


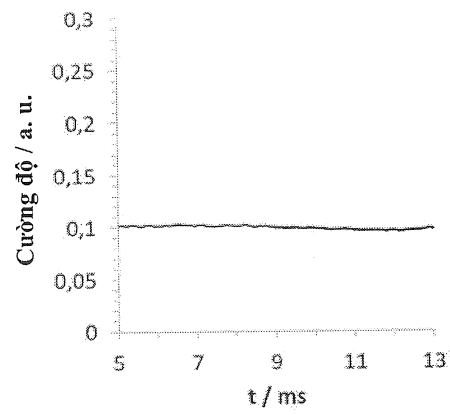
Fig. 3i



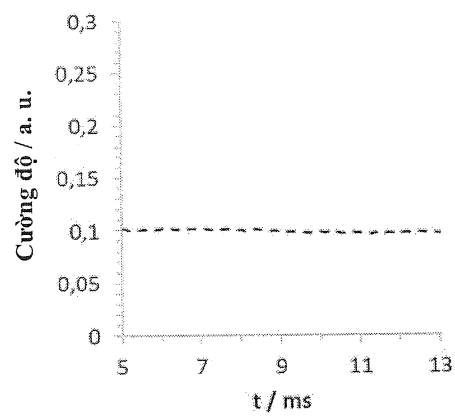
13/37

Fig. 3j

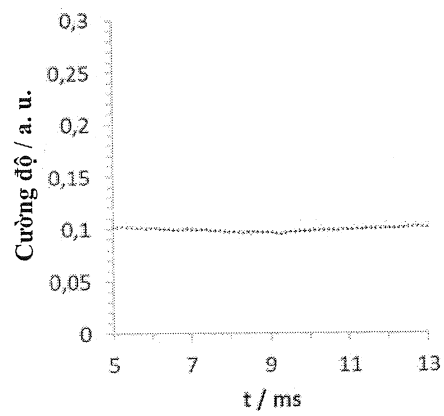
i)



ii)

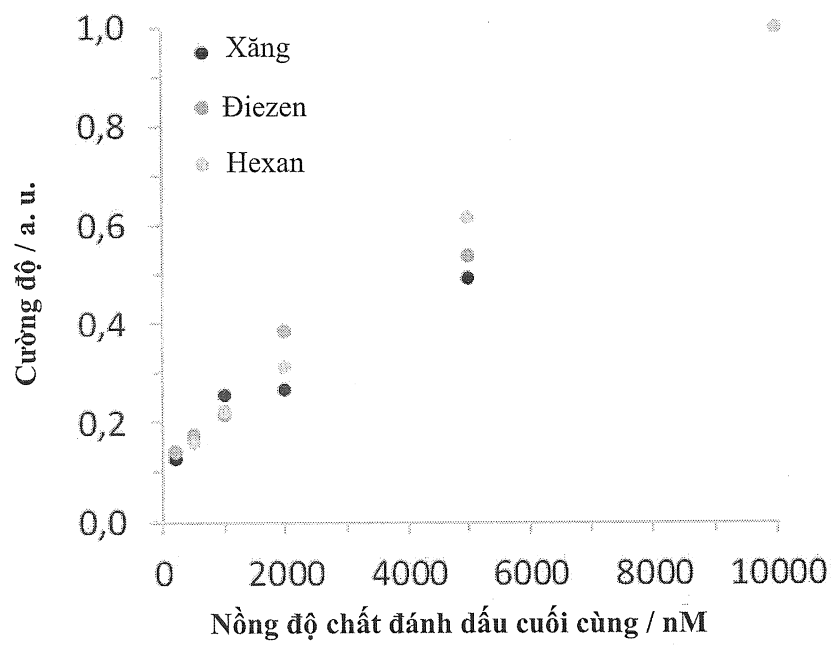


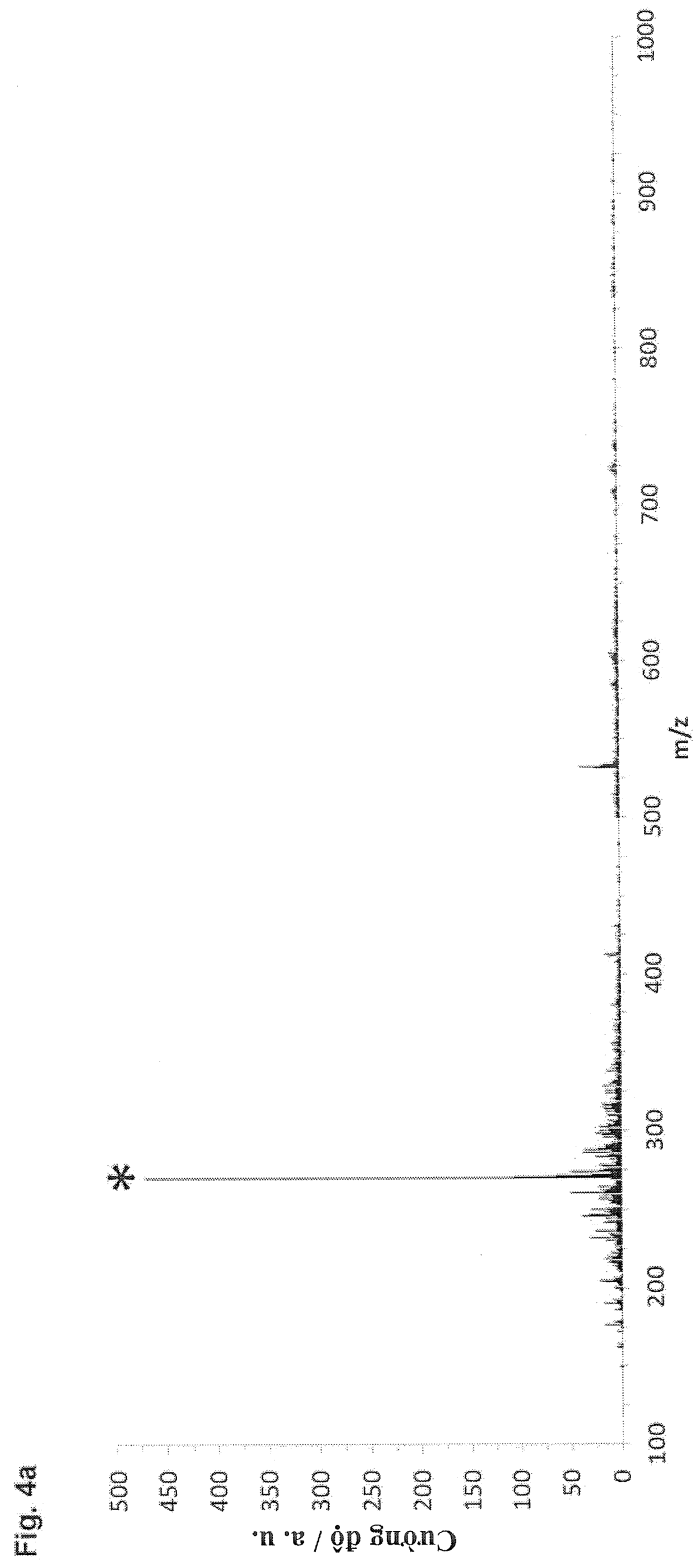
iii)



14/37

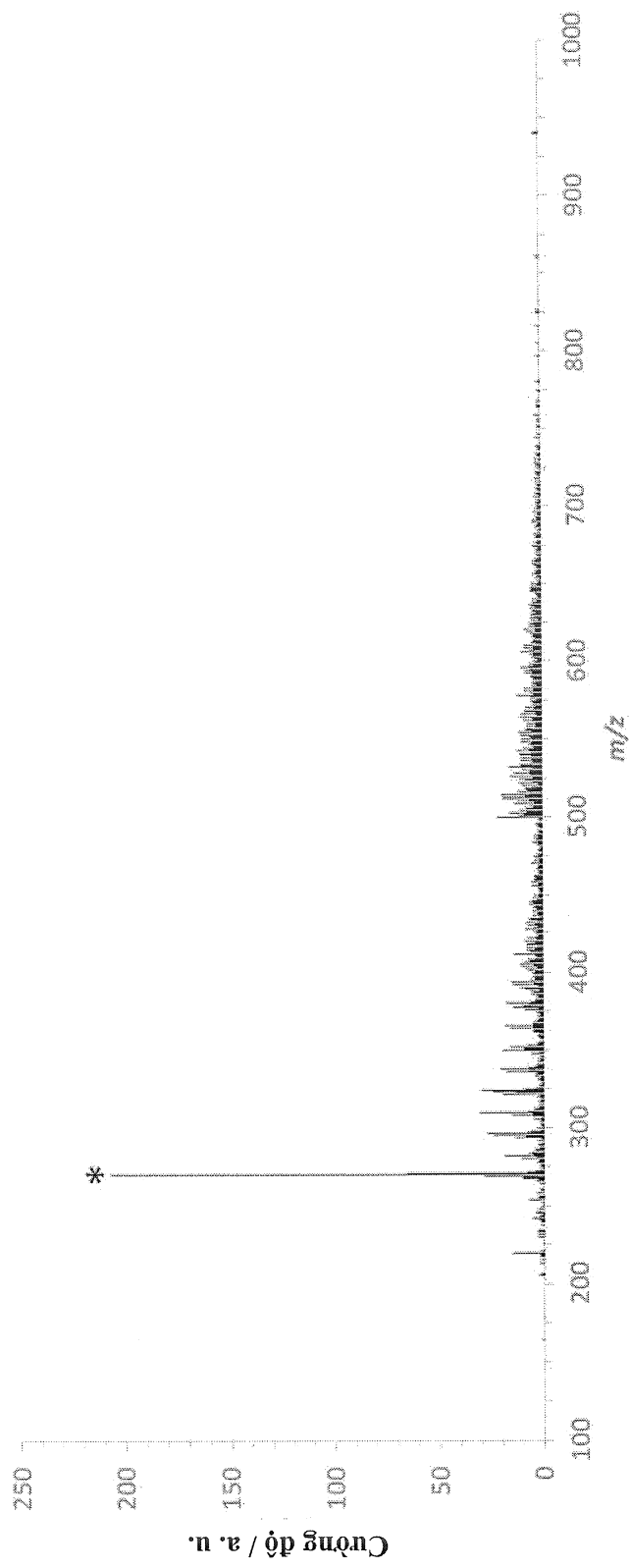
Fig. 3k





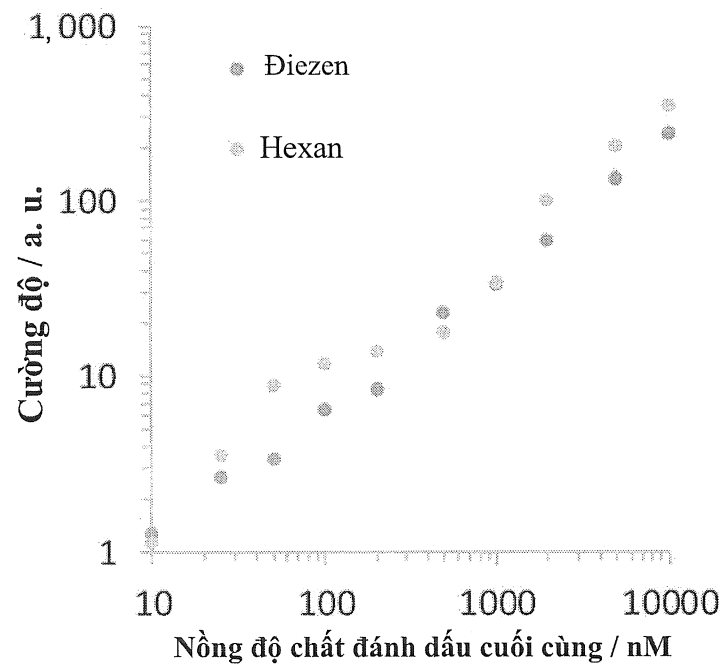
16/37

Fig. 4b



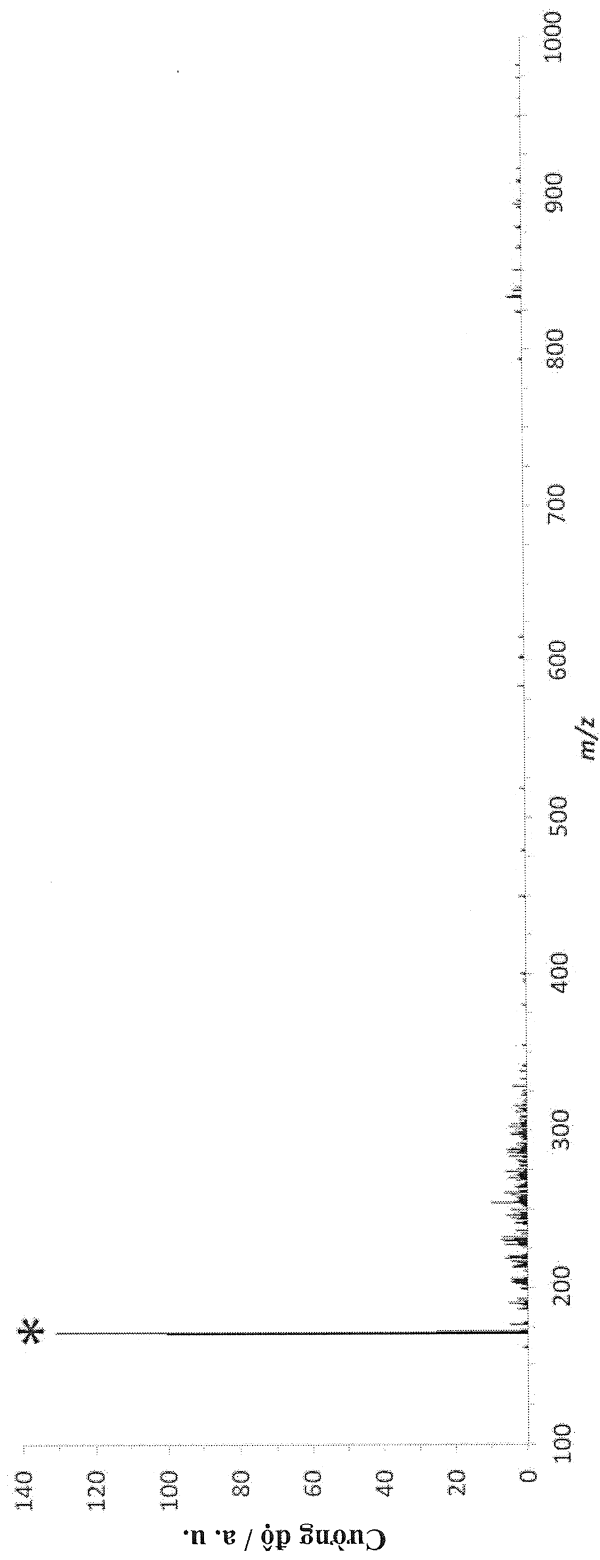
17/37

Fig. 4c



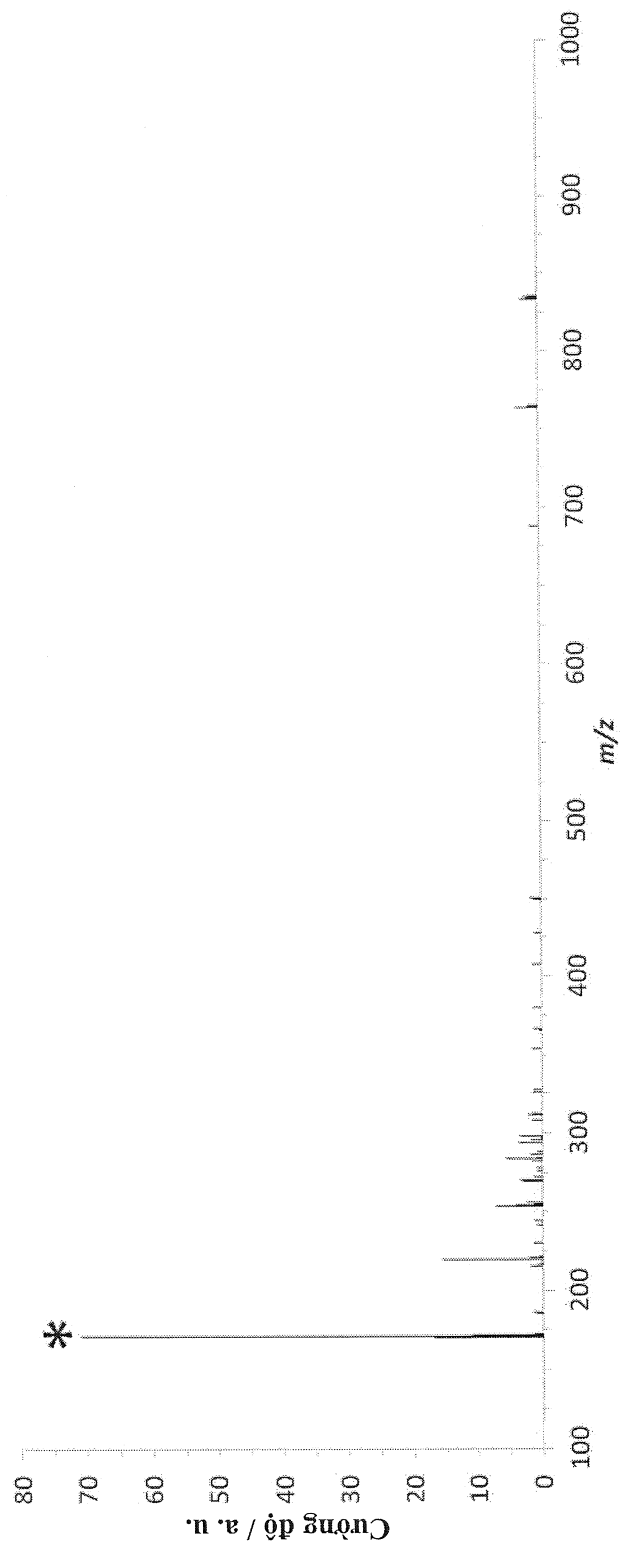
18/37

Fig. 5a



19/37

Fig. 5b



20/37

Fig. 6a

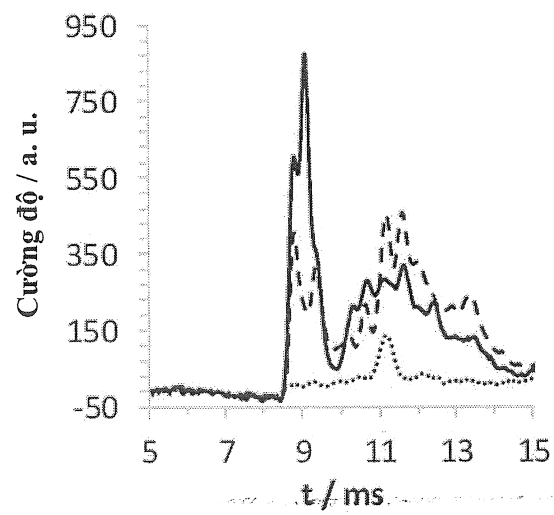
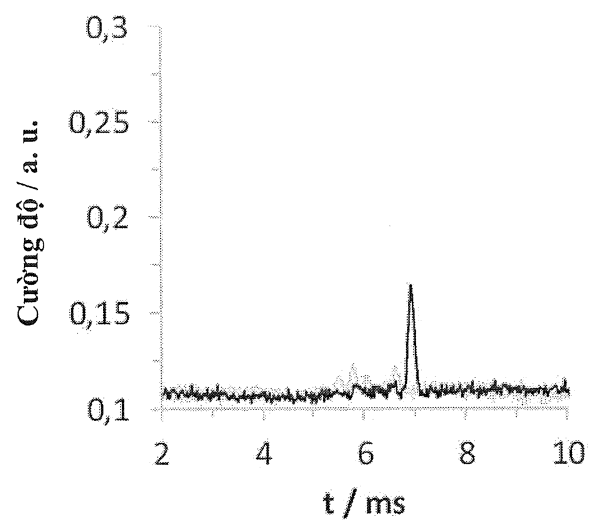


Fig. 6b



21/37

Fig. 6c

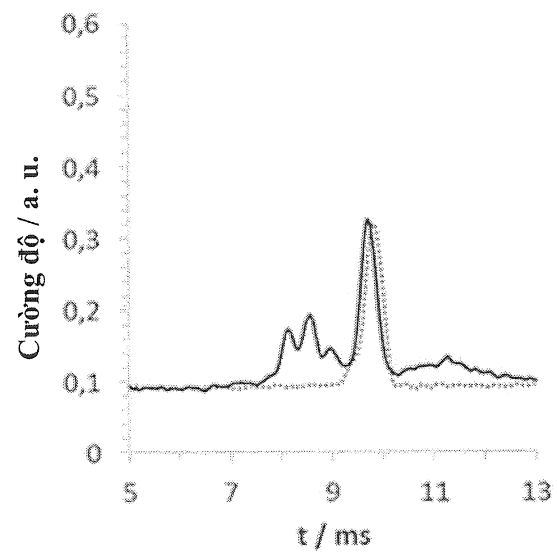
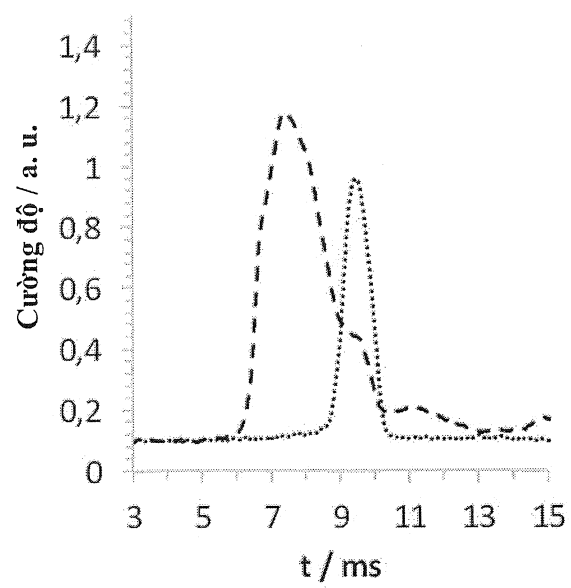


Fig. 6d



22/37

Fig. 6e

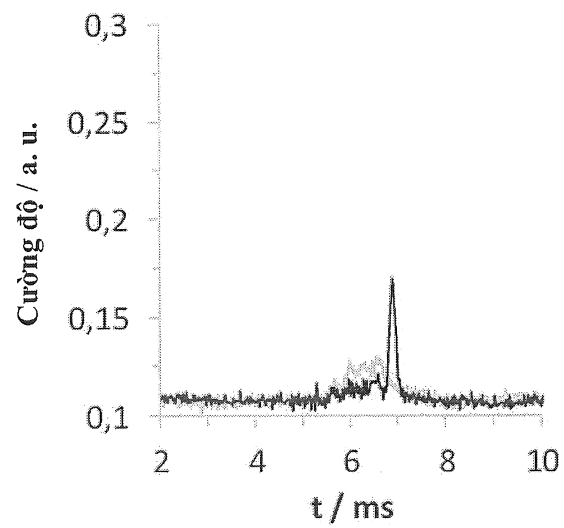
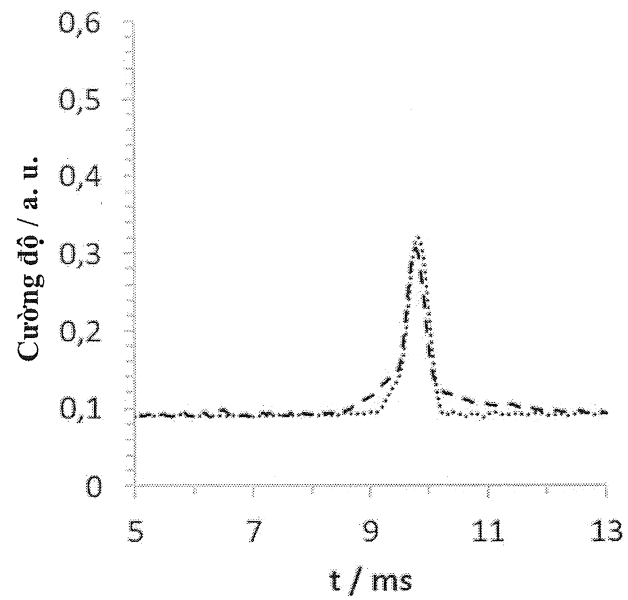


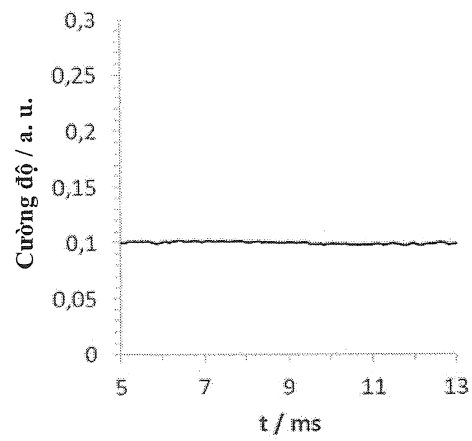
Fig. 6f



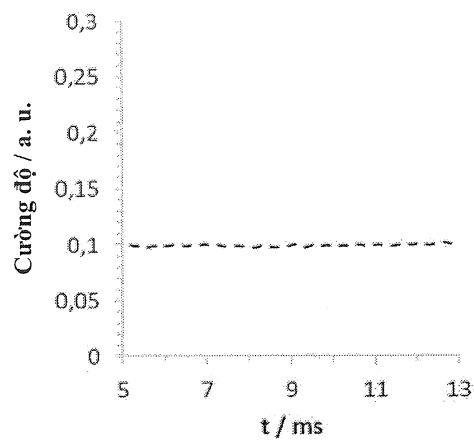
23/37

Fig. 6g

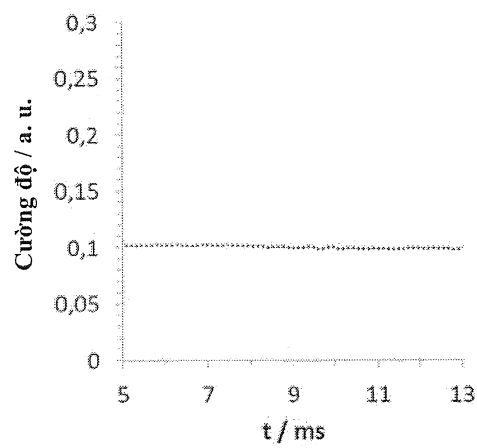
i)



ii)

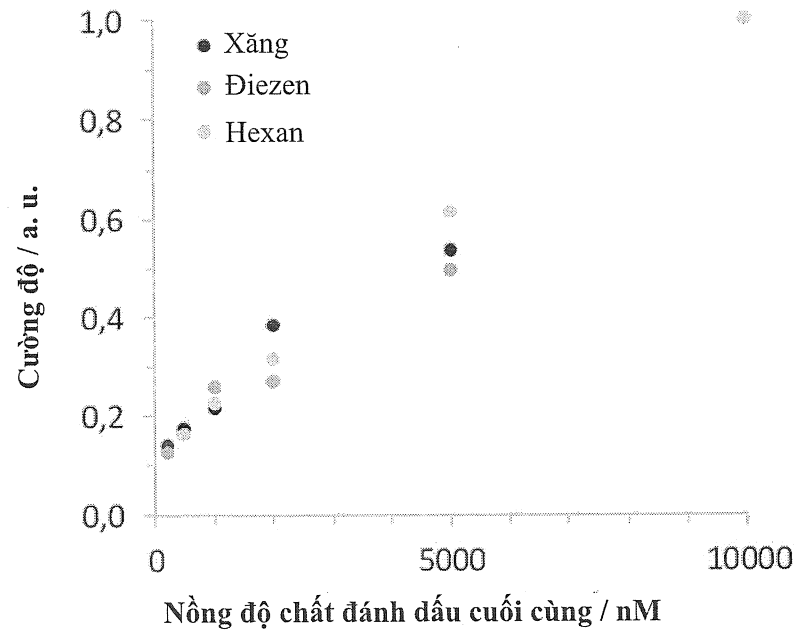


iii)

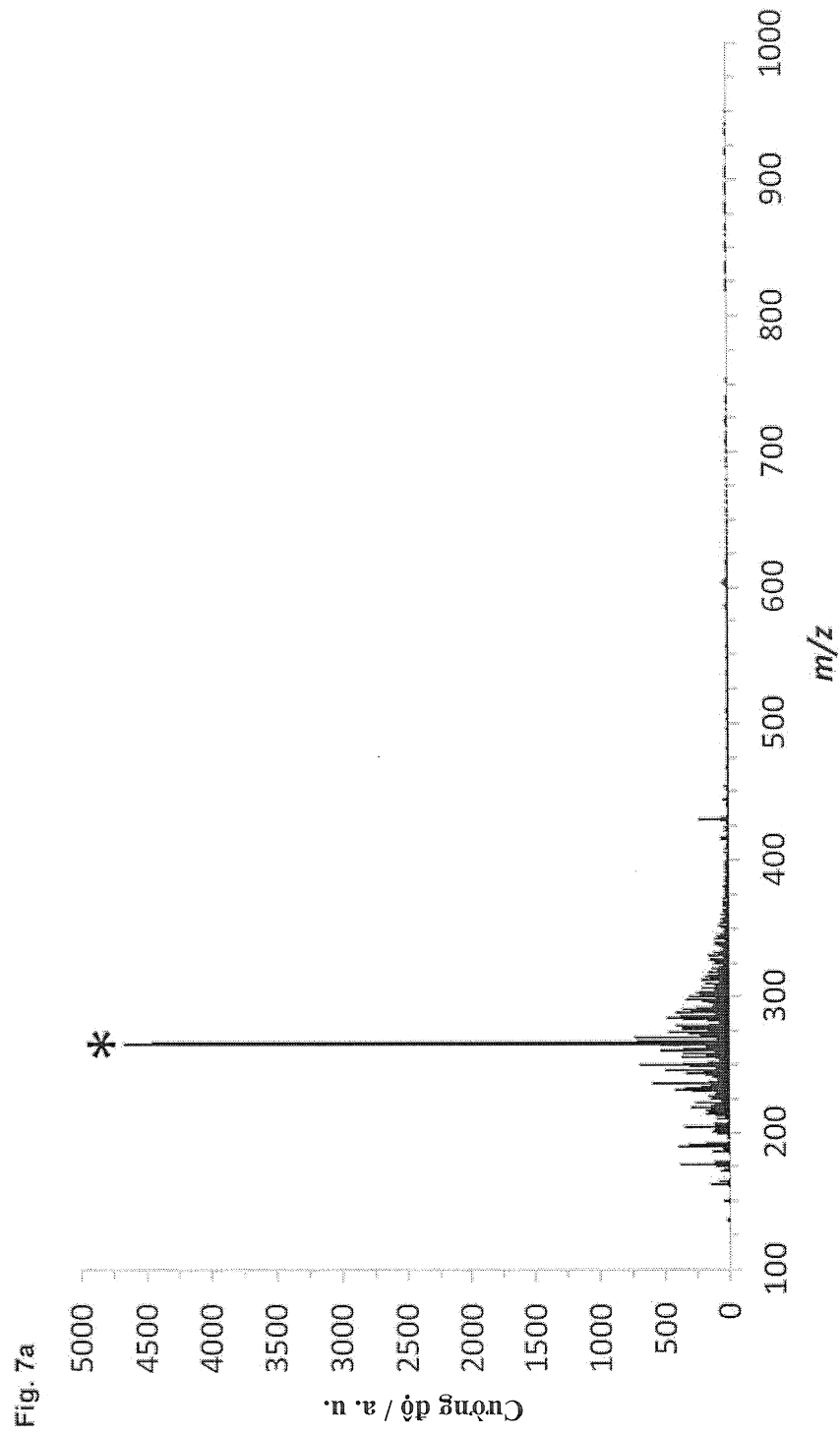


24/37

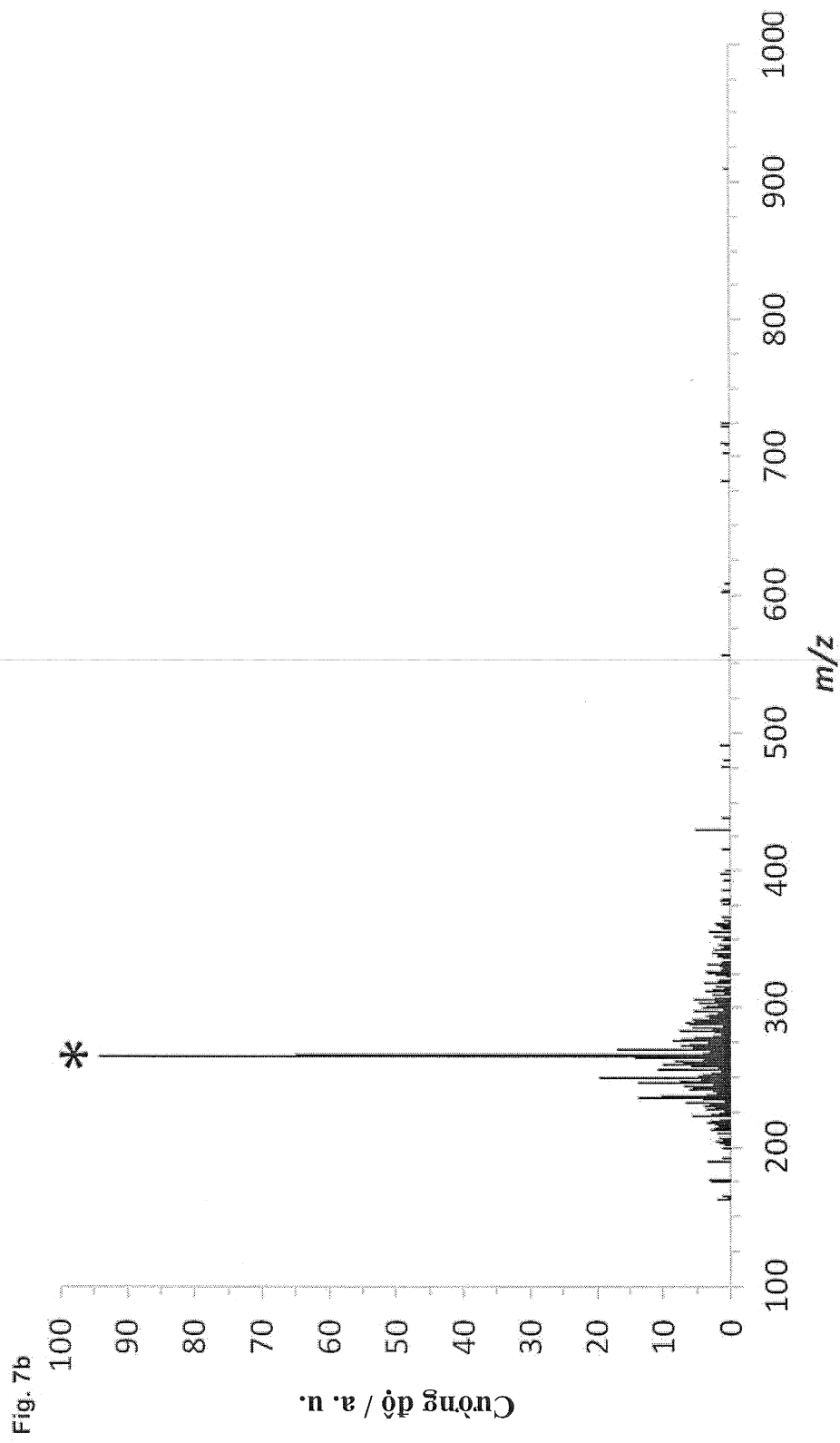
Fig. 6h



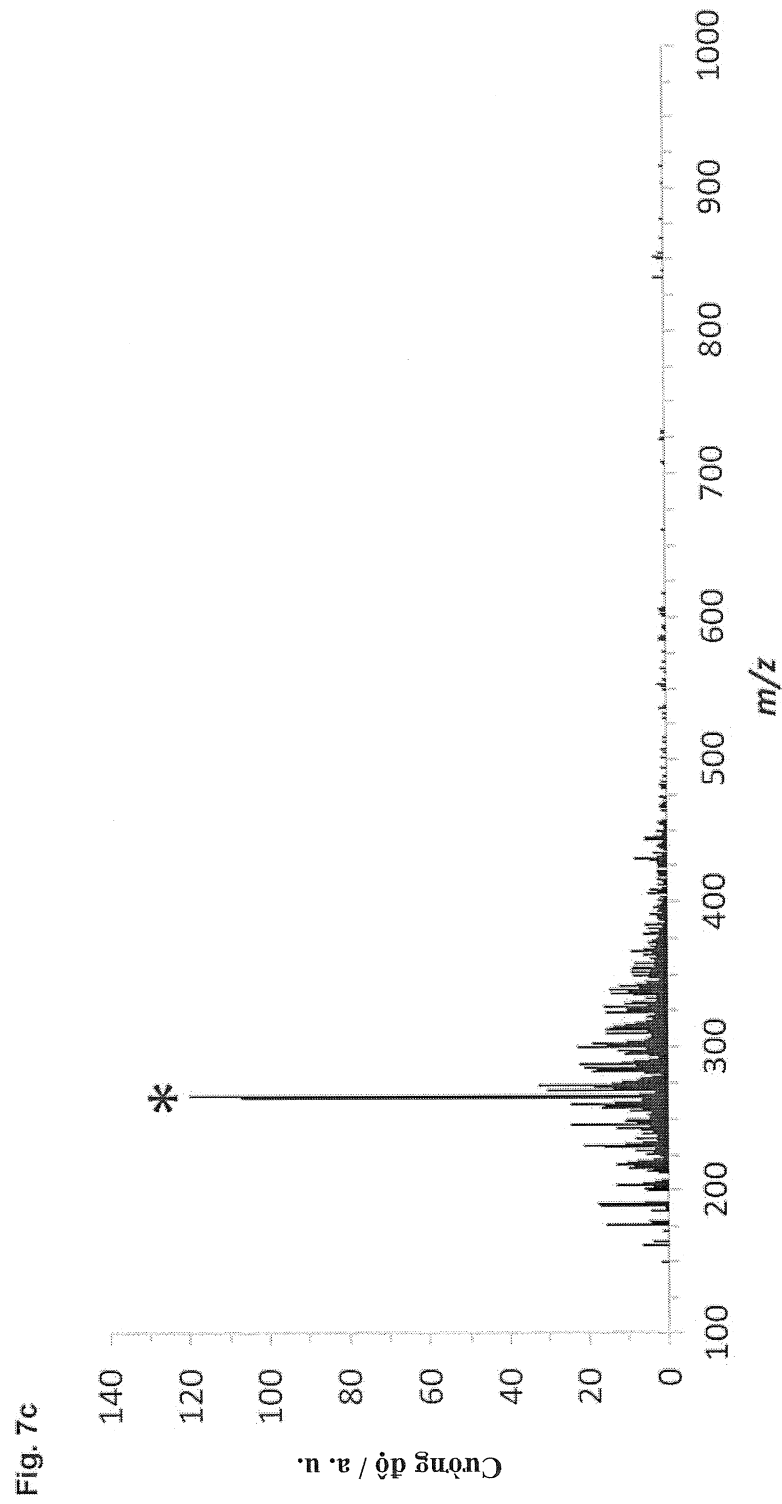
25/37



26/37



27/37



28/37

Fig. 7d

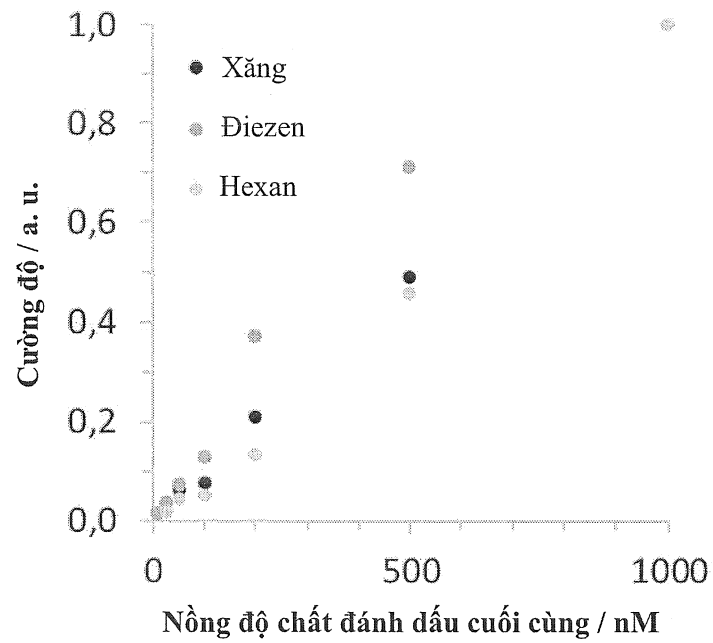
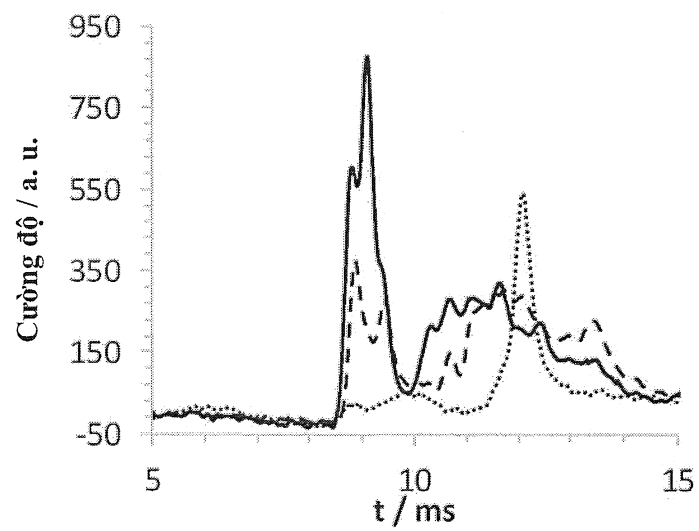


Fig. 8a



29/37

Fig. 8b

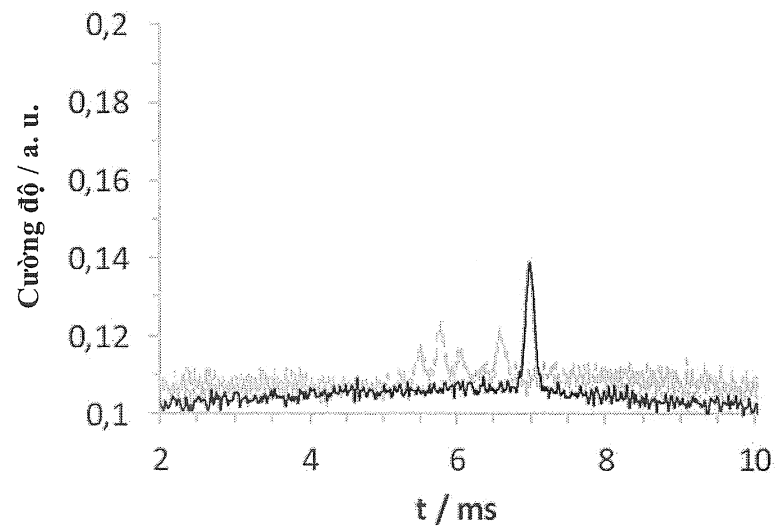
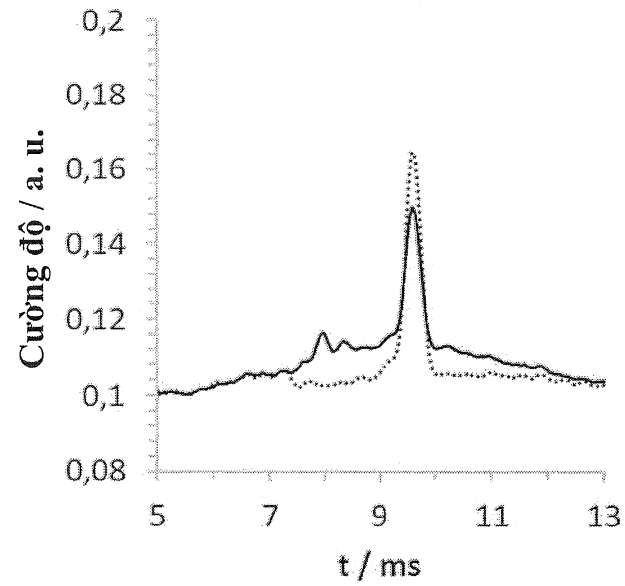


Fig. 8c



30/37

Fig. 8d

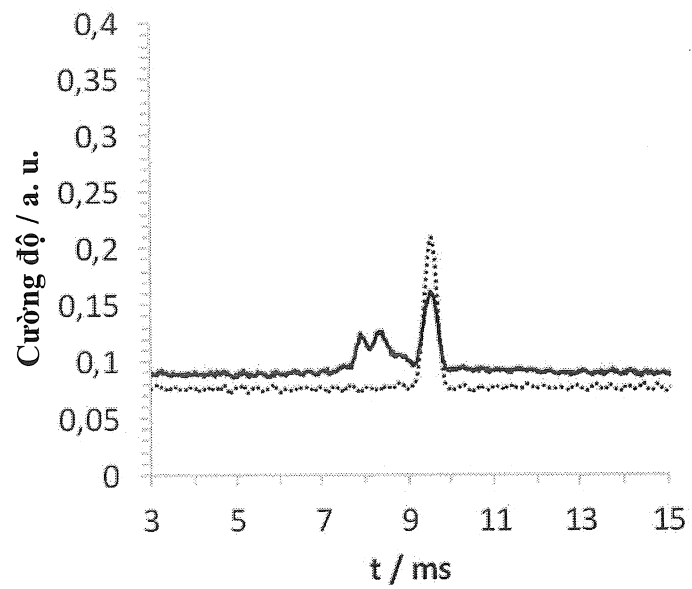
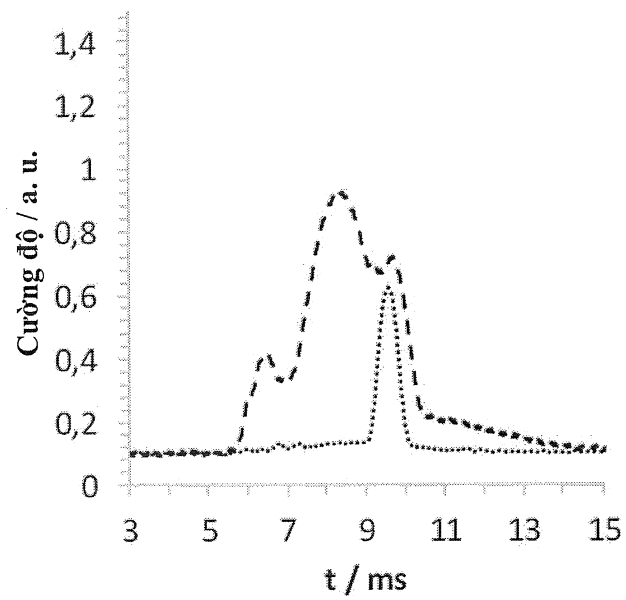


Fig. 8e



31/37

Fig. 8f

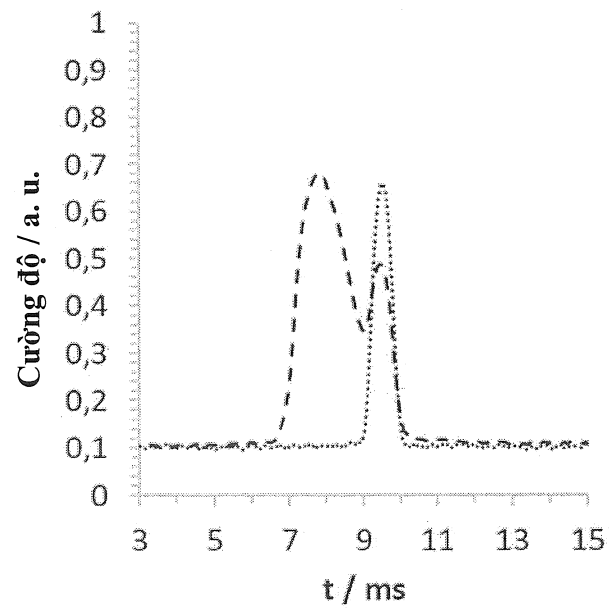
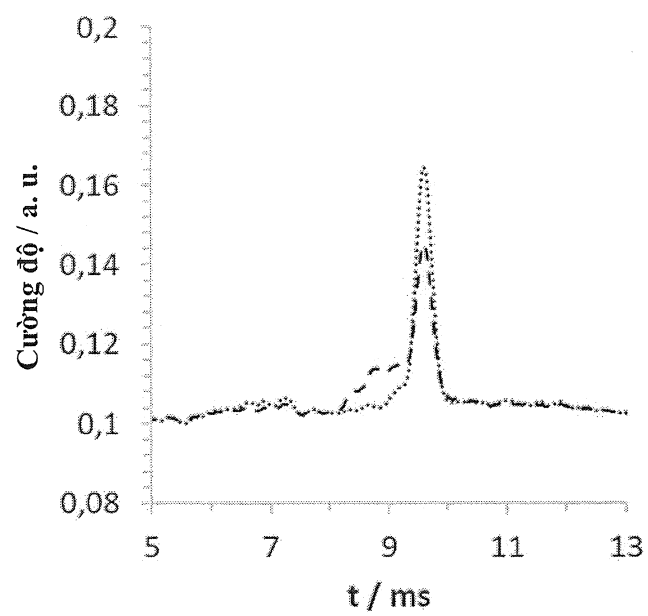


Fig. 8g



32/37

Fig. 8h

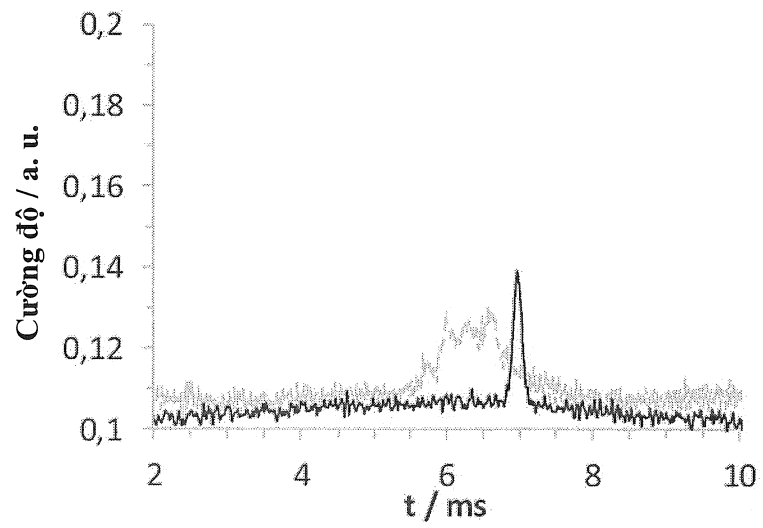
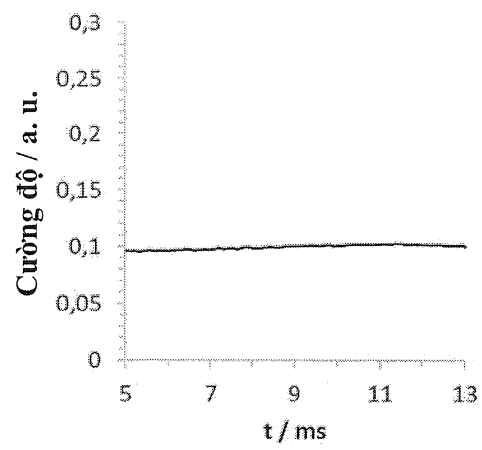


Fig. 8i

i)



33/37

Fig. 8i
ii)

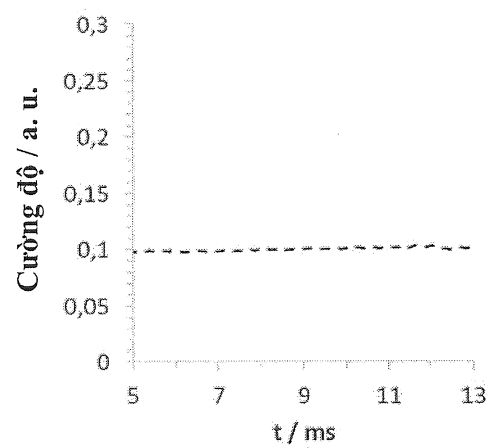
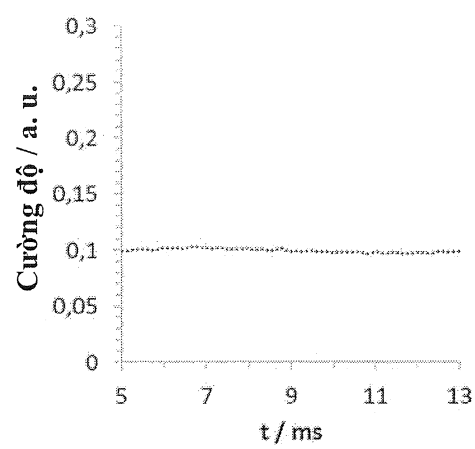
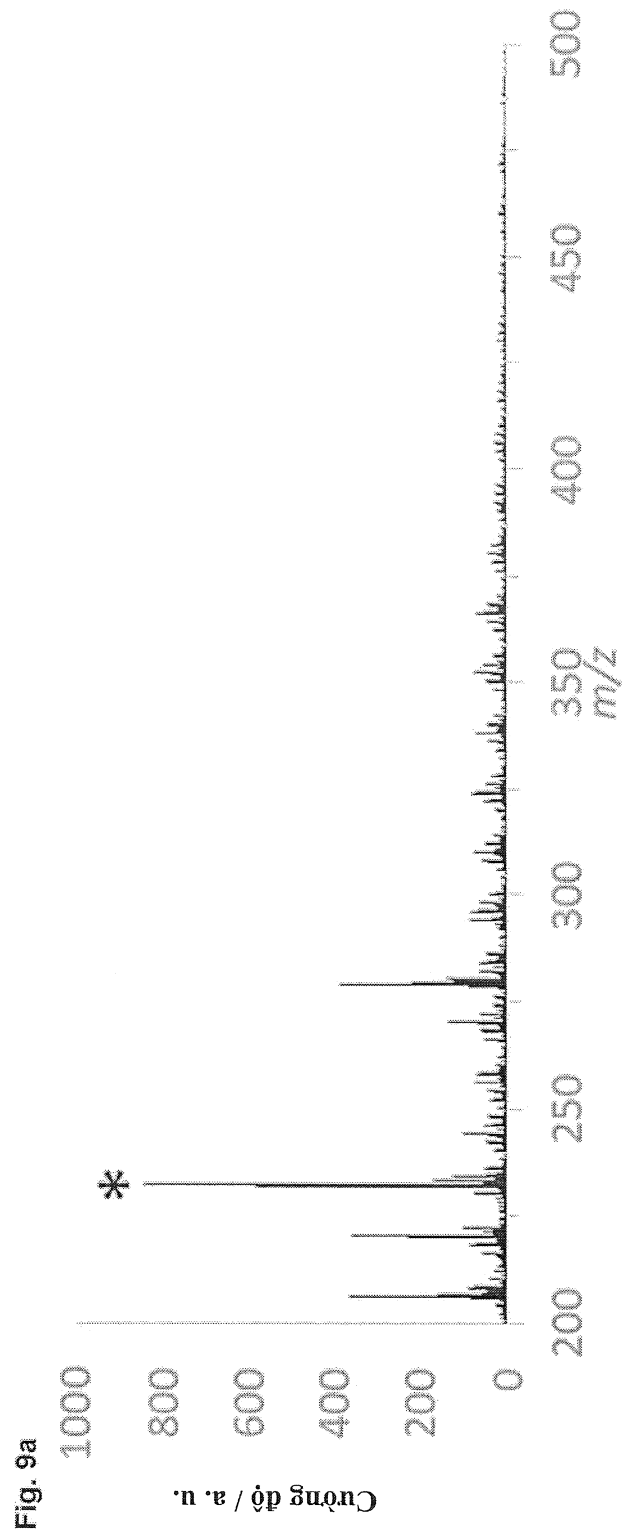


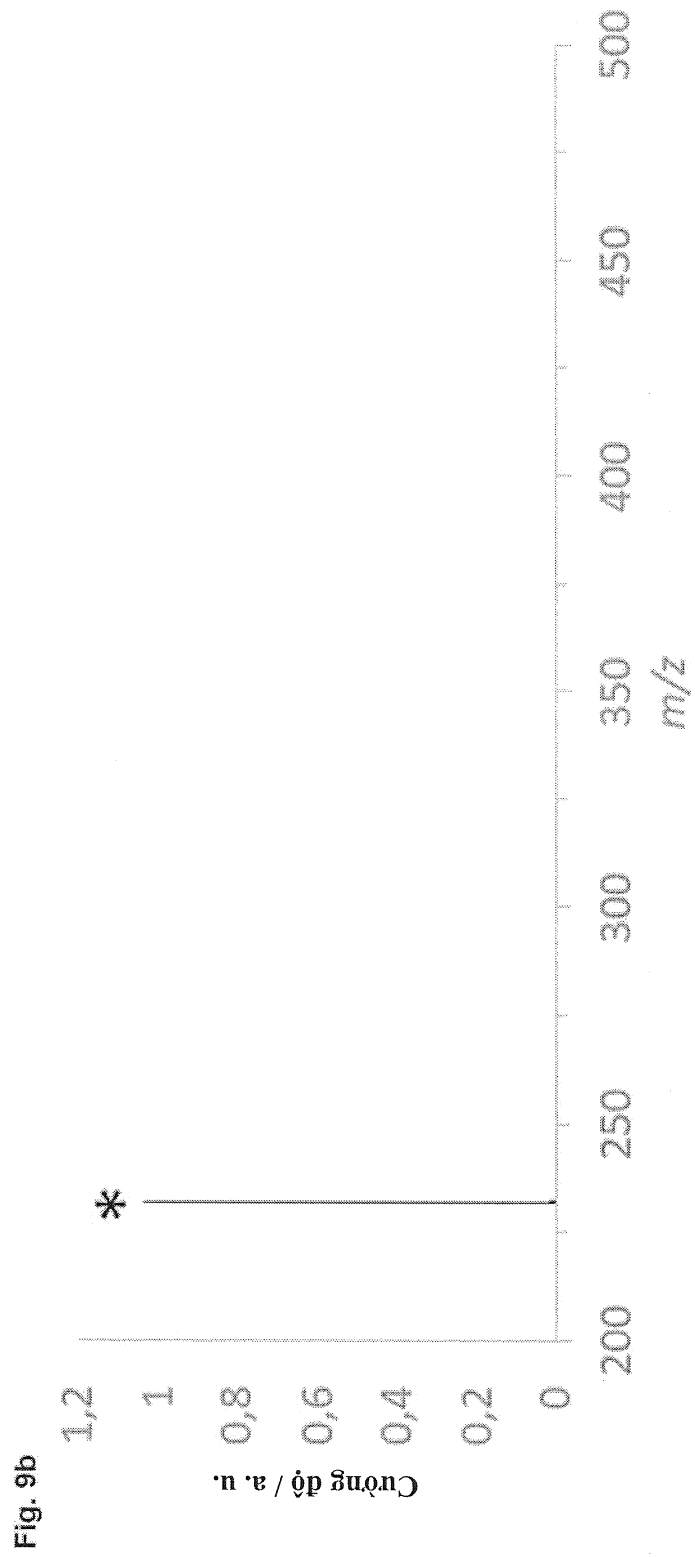
Fig. 8i
iii)



34/37

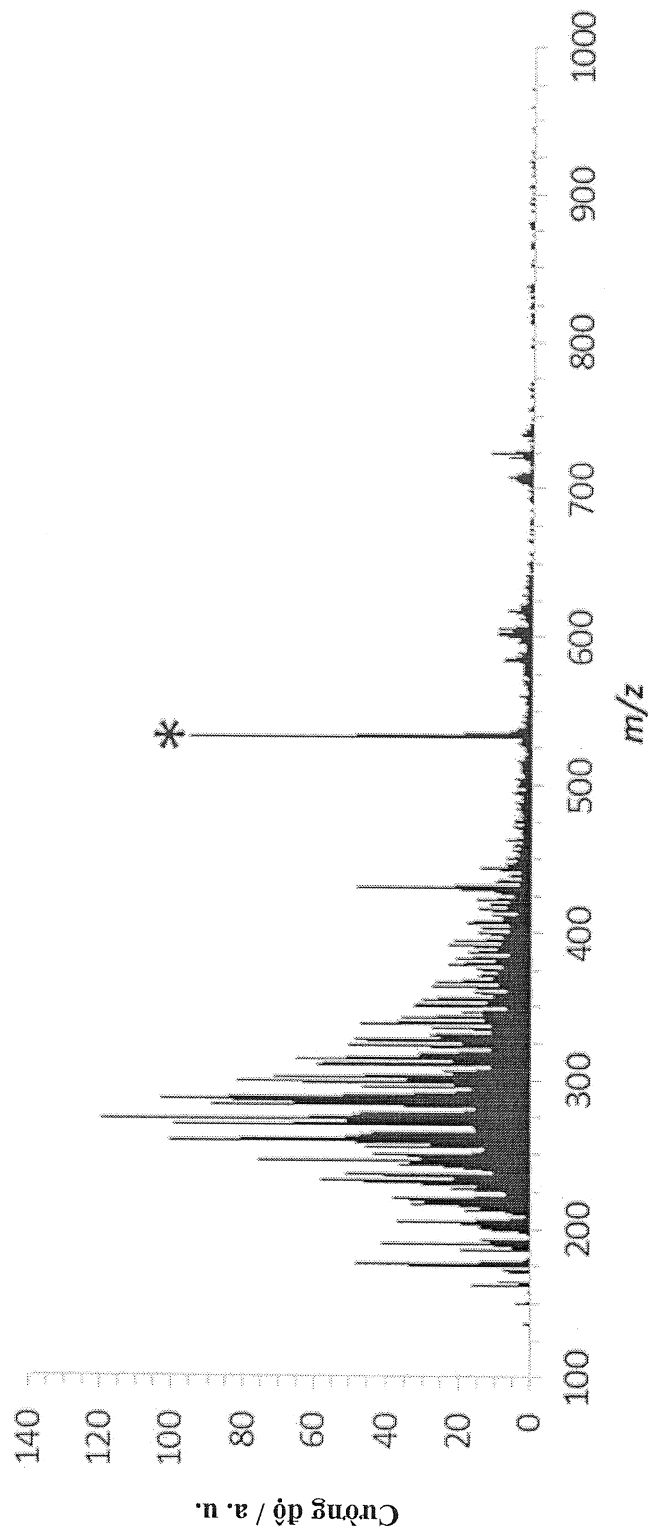


35/37



36/37

Fig. 10a



37/37

Fig. 10b

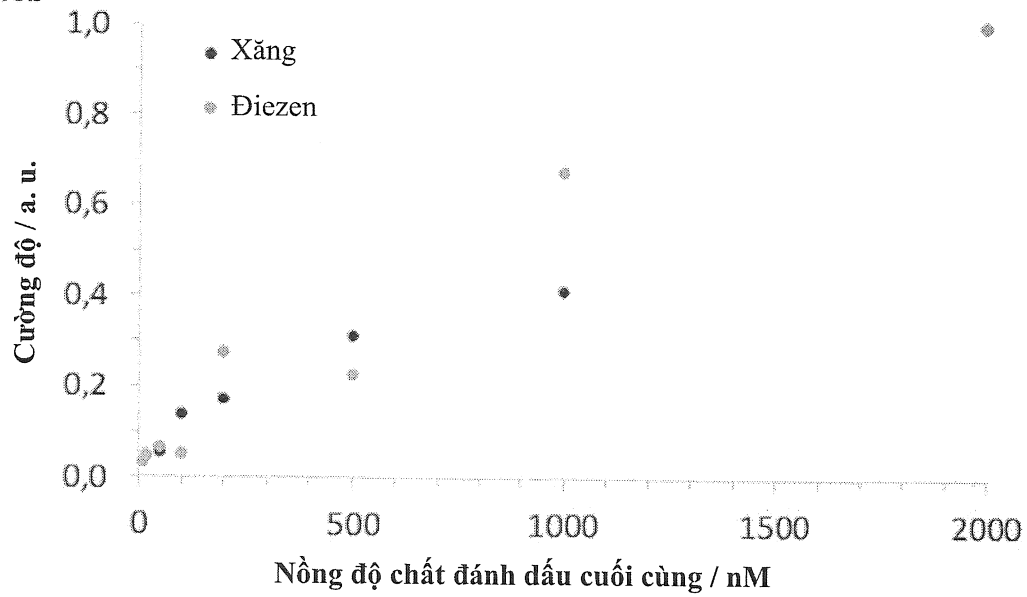


Fig. 11

