

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 166**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/00** (2006.01)

**C10M 171/00** (2006.01)

**C10L 5/34** (2006.01)

**C10B 45/00** (2006.01)

**C10B 57/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2020** **PCT/EP2020/083470**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2021** **WO21110525**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2020** **E 20811625 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.10.2023** **EP 4069807**

54 Título: **Método para la determinación de la autenticidad y adulteración de hidrocarburos de petróleo marcados**

30 Prioridad:

**03.12.2019 EP 19213124**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**08.05.2024**

73 Titular/es:

**SICPA HOLDING SA (100.0%)**  
**Avenue de Florissant 41**  
**1008 Prilly, CH**

72 Inventor/es:

**ZÜHLKE, MARTIN;**  
**RIEBE, DANIEL;**  
**BEITZ, TORALF;**  
**TILLER, THOMAS;**  
**LOPEZ GEJO, JUAN y**  
**LASKAY, ÜNIGE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 968 166 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la determinación de la autenticidad y adulteración de hidrocarburos de petróleo marcados

5 **CAMPO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere al campo técnico de los métodos para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado y los métodos para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado.

10

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

El marcado de los hidrocarburos de petróleo con el objetivo de auditar la transferencia de custodia de tales productos, a fin de impedir y/o probar el robo y/o la falsificación, es de gran importancia para la industria del petróleo. Además, el marcado de hidrocarburos de petróleo también se puede usar para controlar si un distribuidor ha comercializado un hidrocarburo de petróleo de precio bajo como un hidrocarburo de petróleo más caro o ha usado un hidrocarburo de petróleo de precio bajo para diluir un hidrocarburo de petróleo más caro.

15

Adicionalmente, los gobiernos nacionales están interesados en soluciones técnicas que permitan determinar si se han pagado los impuestos aplicables a los hidrocarburos de petróleo, si se comercializan hidrocarburos de petróleo exentos de impuestos como hidrocarburos de petróleo con impuestos pagados o si estos se usan para diluir hidrocarburos de petróleo con impuestos pagados y si un hidrocarburo de petróleo, que cumple con las especificaciones medioambientales requeridas, se ha diluido con un producto que no cumple con tales especificaciones.

20

Se ha descrito un número limitado de métodos para la determinación de la autenticidad y adulteración de hidrocarburos de petróleo marcados químicamente.

25

Por ejemplo, se ha descrito el uso de la cromatografía de gases para la detección de la presencia de marcadores químicos basados en 4,4'-bis(bencil)-1,1'-bifenilo en hidrocarburos líquidos (documento US2014008164A1). Adicionalmente, se conoce el uso de la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas para la detección de marcadores químicos basados en 1,3-difenil-2-buten-1-ona (documento US2011290997A1), marcadores químicos basados en benceno y naftaleno bromados o fluorados (documento WO2012153132A1), marcadores químicos basados en bis(fenoximetil)-1,1'-bifenilo (documento US20120090225A1), marcadores químicos basados en éter de *orto*-fenil fenol (documento WO2012154646A1), marcadores químicos basados en éter de alquil arilo tritilados (documento WO2014008164A1), marcadores químicos basados en éter de bencilo sustituido con bisfenol A (documento US20140179955A1), marcadores químicos basados en bis(4-(alquiloxi)fenil)sulfano deuterados (documento US9366661B1), así como marcadores químicos basados en 4,4'-oxibis(alquiloxi)benceno deuterados (documento US9366661B1), en un hidrocarburo de petróleo marcado con dicho marcador químico. También se ha divulgado la detección de hidrocarburos policíclicos C<sub>9</sub>-C<sub>18</sub> perfluorados (documento EP0120641A2) e hidrocarburos y clorocarburos clorados (documento US4141692) en un hidrocarburo de petróleo mediante cromatografía de gases acoplada a captura de electrones. Además, la publicación de solicitud de patente internacional número WO2013003573A1 enseña el uso de la cromatografía de gases acoplada a ionización de llama para la detección de marcadores químicos basados en bis(alquiloxi)-1,1'-bifenilo en un hidrocarburo de petróleo marcado y la publicación de solicitud de patente internacional número WO2014081556A1 enseña el uso de la cromatografía de gases bidimensional acoplada a espectrometría de masas para la detección de éteres de alquil arilo y éteres de alquénil arilo en un hidrocarburo de petróleo. Herod *et al* (Journal of Chromatography A, vol. 708, 1995, 143 - 160) describe el fraccionamiento por cromatografía plana de resina de alquitrán de hulla para caracterización mediante cromatografía por exclusión de tamaño, fluorescencia UV y espectrometría de masas por sonda directa. El documento US 2013/0082173 A1 describe un proceso para detectar contaminación por aceite o lubricante en un producto fabricado utilizando etiquetas fluorescentes. El documento US 2008/0118982 A1 describe productos etiquetados y métodos para detectarlos, en donde el marcador es violantrona. El documento JP H1074479 A describe un dispositivo de medición y un método para la detección de alta sensibilidad en un espectrómetro de masas por ionización de fotón múltiple. El documento TW 201017162 A describe un dispositivo que comprende un sistema de tuberías para transportar un líquido, tal como un producto de aceite mineral, dos sistemas de medición para medir dos materiales marcadores en el fluido y dos detectores ópticos para detectar los materiales marcadores en el fluido.

30

35

40

45

50

55

La principal desventaja asociada al uso de la cromatografía de gases (CG) para la detección o cuantificación de un marcador químico en un hidrocarburo de petróleo marcado es que la columna de CG usada en la separación de los componentes de hidrocarburo de petróleo marcado se ha de reemplazar, con frecuencia, como resultado de las contaminaciones causadas por la alta cantidad de componentes de hidrocarburo de petróleo inyectados en la columna. Los métodos de detección y cuantificación basados en la cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (CG-EM) requieren, adicionalmente, la limpieza y/o el reemplazo frecuente de la fuente de ionización del espectrómetro de masas.

60

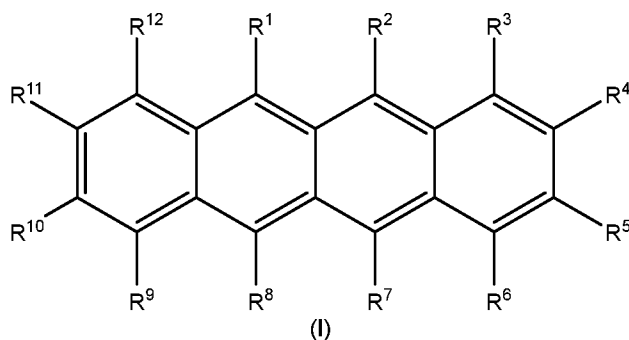
65

- Los métodos multidimensionales, tales como la cromatografía de gases bidimensional acoplada a espectrometría de masas, representan una mejora en comparación con la cromatografía de gases unidimensional acoplada a espectrometría de masas, ya que únicamente una fracción de la muestra de hidrocarburos de petróleo marcados analizada se hace pasar a través de la cromatografía de gases y el espectrómetro de masas, desviándose la mayor parte del combustible hacia los desechos, después de la separación en la primera columna de CG del sistema. No obstante, el retrolavado de la segunda columna de CG entre dos muestras sigue requiriendo mucho tiempo. Además, la medición de la cromatografía de gases bidimensional y espectrometría de masas requiere el uso de un conmutador Deans para dirigir la muestra hacia la primera o hacia la segunda columna de CG, lo que a su vez causa una disminución en la reproducibilidad de inyección a inyección. La publicación de solicitud de patente internacional número WO2004068113A2 describe el uso de la espectrometría de movilidad de iones para la detección de un marcador químico de la Fórmula general RCAR', en donde R es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alquilo, olefina, arilo, heterociclo e hidrógeno; R' es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en alquilo, olefina, arilo, heterociclo e hidrógeno; y en donde A es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en cetonas, alcohol, aminas, ciano, sulfato, nitrilo, nitrato, halógeno, ácido orgánico, mercaptano, aldehído, formilo, tiociano e isotiociano. El método de detección por espectrometría de movilidad de iones descrito en el documento WO2004068113A2 usa níquel 63 ( $^{63}\text{Ni}$ ) como fuente de ionización, que da como resultado la ionización no selectiva de la muestra, lo que conduce a la dificultad de la identificación del pico de iones del marcador entre los picos de iones de la matriz de combustible.
- Debido a las diferentes limitaciones de los métodos analíticos actualmente disponibles usados para la determinación de la autenticidad y adulteración de hidrocarburos de petróleo marcados, existe la necesidad constante de marcadores químicos adicionales y métodos adicionales para la detección y cuantificación de dichos marcadores químicos para satisfacer la gran demanda de los organismos gubernamentales y la industria del petróleo. El problema que aborda la presente invención consiste en proporcionar métodos adicionales para la determinación de la autenticidad y adulteración de hidrocarburos de petróleo marcados.

### SUMARIO DE LA INVENCION

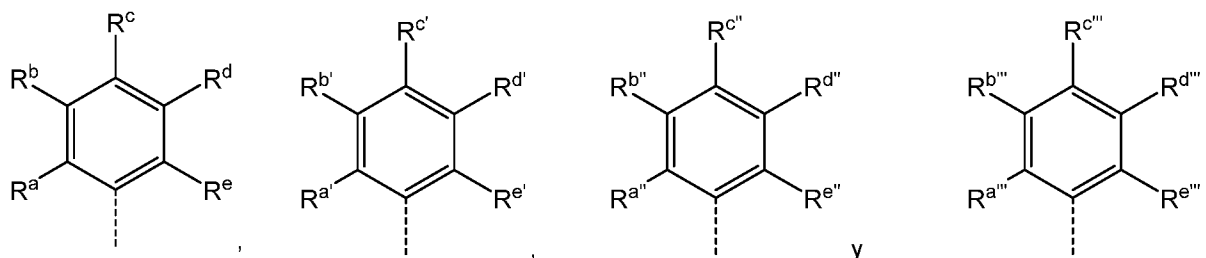
- Por consiguiente, el objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo, en donde el hidrocarburo de petróleo comprende supuestamente al menos un marcador químico seleccionado de:

- i) un compuesto de la Fórmula general (I)



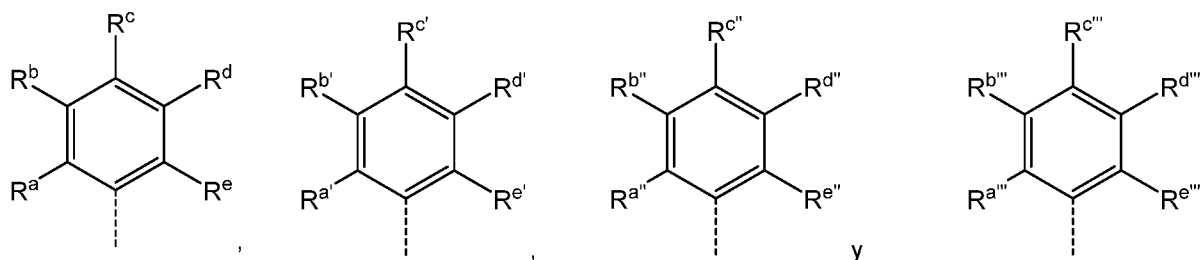
en donde

- los residuos  $\mathbf{R}^1 - \mathbf{R}^{12}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ,

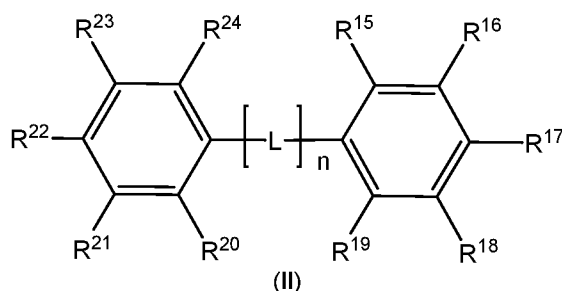


los residuos  $\mathbf{R}^a - \mathbf{R}^e$ ,  $\mathbf{R}^{a'} - \mathbf{R}^{e'}$ ,  $\mathbf{R}^{a''} - \mathbf{R}^{e''}$  y  $\mathbf{R}^{a'''} - \mathbf{R}^{e'''}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que

consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con la condición de que al menos dos de los residuos **R**<sup>1</sup> - **R**<sup>12</sup> se seleccionen de:



5 ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



10 en donde

el residuo **-L-** representa **-CR**<sup>13</sup>=**CR**<sup>14</sup>;

los residuos **R**<sup>13</sup> y **R**<sup>14</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

15 los residuos **R**<sup>15</sup> - **R**<sup>24</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y **n** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

20 iii) un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo **-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-**, en donde **p** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

25 iv) un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-1)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo;

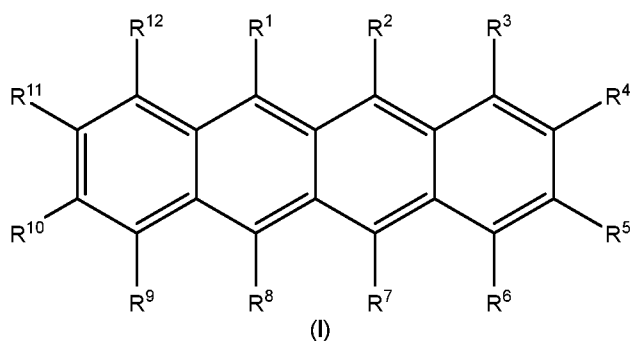
**b-1)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

30 **c-1)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos; y

**d-1)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-1)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para detectar la presencia o ausencia de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo y determinar, de ese modo, la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo.

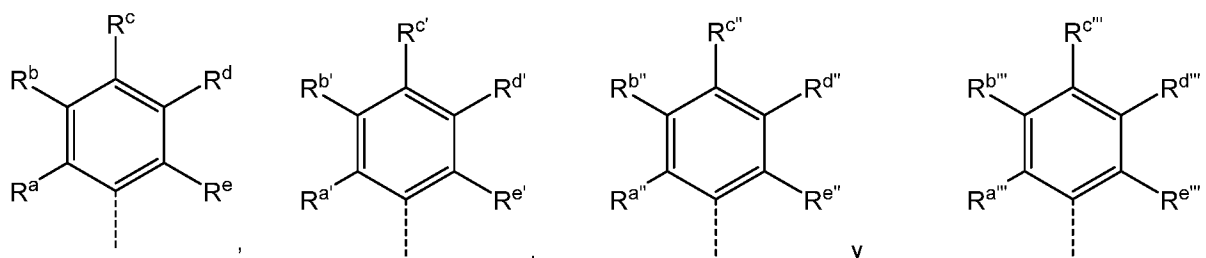
35 Otro aspecto de la presente invención se dirige a un método para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado, en donde el hidrocarburo de petróleo marcado comprende un hidrocarburo de petróleo y al menos un marcador químico seleccionado de:

40 i) un compuesto de la Fórmula general (I)

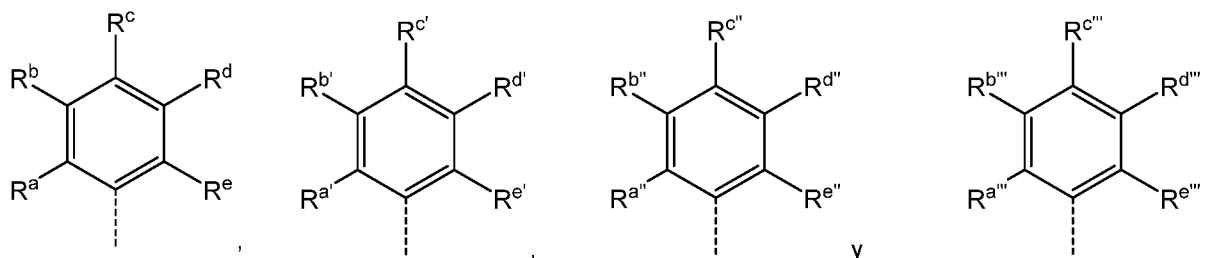


en donde

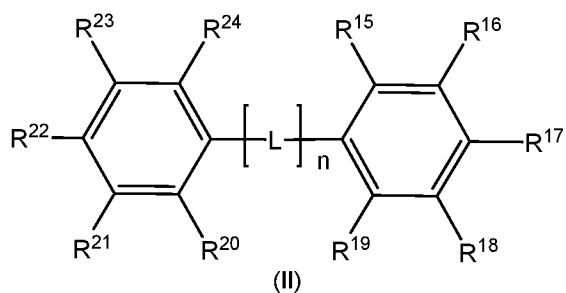
- 5 los residuos  $R^1 - R^{12}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1 - C_4$ ,



- 10 los residuos  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1 - C_4$ , con la condición de que al menos dos de los residuos  $R^1 - R^{12}$  se seleccionen de:



- 15 ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



20 en donde

el residuo  $-L-$  representa  $-CR^{13}=CR^{14}-$ ;

los residuos  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

- 25 los residuos  $R^{15} - R^{24}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1 - C_4$ ;

y  $n$  es un número entero comprendido entre 2 y 6;

iii) un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo

5  $-(CH_2)_p-$ , en donde *p* es un número entero comprendido entre 2 y 6;

y

iv) un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; en donde el método comprende las siguientes etapas:

10 **a-2)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo marcado;

**b-2)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

**c-2)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos;

**d-2)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-2)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para determinar la concentración de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo marcado; y

**e-2)** determinar la adulteración del hidrocarburo de petróleo marcado mediante la comparación de la concentración determinada en el punto **d-2)** con la concentración del al menos un marcador químico en una muestra no adulterada del hidrocarburo de petróleo marcado.

En los métodos reivindicados y descritos en el presente documento, la etapa de vaporizar la muestra para proporcionar una muestra gaseosa se logra preferentemente mediante uno de los siguientes métodos: desorción térmica, desorción por láser o evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases y más preferentemente mediante desorción térmica o evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases.

Una realización preferida de acuerdo con la presente invención se dirige al método para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo, tal como se reivindica y describe en el presente documento, así como al método para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde la longitud de onda predeterminada de la luz láser pulsada es de aproximadamente 308 nm, aproximadamente 337 nm o aproximadamente 355 nm, más preferentemente de aproximadamente 355 nm.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La **Fig. 1a** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo sin marcar (línea continua negra), del correspondiente gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea negra discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,3 ms.

La **Fig. 1b** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms.

La **Fig. 1c** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms.

La **Fig. 1d** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea negra continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea gris continua), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,6 ms.

La **Fig. 1e** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms.

La Fig. 1f ilustra los espectros superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms.

La Fig. 1g ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo marcado, una gasolina marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. Cada medición se repitió 3 veces.

La Fig. 1h ilustra los espectros superpuestos de un aceite mineral marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms.

La Fig. 1i ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (Fig. 1i i): línea continua), un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (Fig. 1i ii): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (Fig. 1i iii): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La Fig. 2a ilustra, con fines comparativos, el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**, obtenido mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de masas.

La Fig. 2b ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** ( $m/z$  de 164) se indica mediante un "\*".

La Fig. 2c ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con la concentración del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en un gasóleo marcado, una gasolina marcada y una composición de hexano. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas.

La Fig. 3a ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo sin marcar (línea continua negra), el correspondiente gasóleo marcado con el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea negra discontinua) y una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La Fig. 3b ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La Fig. 3c ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La Fig. 3d ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La Fig. 3e ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-**

**tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La **Fig. 3f** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,4 ms.

La **Fig. 3g** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La **Fig. 3h** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms.

La **Fig. 3i** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,4 ms.

La **Fig. 3j** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (**Fig. 3j i**): línea continua), un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (**Fig. 3j ii**): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (**Fig. 3j iii**): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 3k** ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo marcado, una gasolina marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 4a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 270) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 4b** ilustra el espectro de masas de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 270) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 4c** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con la concentración del marcador **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en un gasóleo marcado y una composición de hexano.

La **Fig. 5a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N,N-dimetilnaftalen-1-amina**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 171) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 5b** ilustra el espectro de masas de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **N,N-dimetilnaftalen-1-amina**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 171) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 6a** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina sin marcar (línea continua negra), la correspondiente gasolina marcada con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea negra discontinua) y una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-**



**9,10-dimetoxiantraceno** (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 6b** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina sin marcar (espectro de color gris) y de la correspondiente gasolina marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms.

La **Fig. 6c** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms.

La **Fig. 6d** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms.

La **Fig. 6e** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo sin marcar (espectro de color gris) y del correspondiente gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms.

La **Fig. 6f** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms.

La **Fig. 6g** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (**Fig. 6g i**): línea continua), un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (**Fig. 6g ii**): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (**Fig. 6g iii**): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 6h** ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva que corresponde al marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo marcado, una gasolina marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 7a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** ( $m/z$  de 266) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 7b** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 337 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** ( $m/z$  de 266) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 7c** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** ( $m/z$  de 266) se indica mediante un "\*".

La **Fig. 7d** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con la concentración del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en un gasóleo marcado, una gasolina marcada y una composición de hexano. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas.

La **Fig. 8a** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina sin marcar (línea continua negra), de la correspondiente gasolina marcada con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea negra discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 8b** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms.

La **Fig. 8c** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms.

La **Fig. 8d** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms.

La **Fig. 8e** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms.

La **Fig. 8f** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms.

La **Fig. 8g** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms.

La **Fig. 8h** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms.

La **Fig. 8i** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (**Fig. 8i i**): línea continua), un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (**Fig. 8i ii**): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (**Fig. 8i iii**): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones.

La **Fig. 9a** ilustra el espectro de masas de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 232) se indica mediante un "\*\*\*".

La **Fig. 9b** ilustra el espectro de masas de una gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, obtenido mediante la ionización por láser a 337 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico ( $m/z$  de 232) se indica mediante un "\*\*\*".

La **Fig. 10a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo marcado que contiene el marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** ( $m/z$  de 532) se indica mediante un "\*\*\*".

La **Fig. 10b** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** con la concentración del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** en un gasóleo marcado y una gasolina marcada. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas.

La **Fig. 11** ilustra la intensidad del pico del tiempo de deriva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** para una diversidad de diferentes marcas de gasóleo marcado (Diesel Socar, AGIP Diesel Tech, SHELL V-power Diesel, BP Diesel y Diesel AVIA) y gasolina marcada (SP98 AVIA, SP95 BP technology active, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL y GIP Ethanol 85). Cada uno de los gasóleos y gasolinas marcados enumerados anteriormente contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 1  $\mu$ M.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA

### Definiciones

Las siguientes definiciones se han de usar para interpretar el significado de los términos y las expresiones que se analizan en la descripción y se citan en las reivindicaciones.

Tal como se usa en el presente documento, el artículo "un/una" indica tanto uno o una como más de uno o una y no necesariamente limita su sustantivo de referencia al singular.

Tal como se usa en el presente documento, el término "aproximadamente" significa que la cantidad o el valor en cuestión puede ser el valor específico designado o algún otro valor próximo. Generalmente, el término "aproximadamente" que indica un determinado valor está destinado a indicar un intervalo dentro del  $\pm 5\%$  del valor. Como ejemplo, la expresión "aproximadamente 100" indica un intervalo de  $100 \pm 5$ , es decir, el intervalo de 95 a 105. Preferentemente, el intervalo indicado mediante el término "aproximadamente" indica un intervalo dentro del  $\pm 3\%$  del valor, más preferentemente del  $\pm 1\%$ . Generalmente, cuando se usa el término "aproximadamente", se puede esperar que se puedan obtener resultados o efectos similares de acuerdo con la invención dentro de un intervalo del  $\pm 5\%$  del valor indicado.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "y/o" significa que pueden estar presentes todos o únicamente uno de los elementos de dicho grupo. Por ejemplo, "A y/o B" significa "únicamente A, o únicamente B o tanto A como B". En el caso de "únicamente A", la expresión también abarca la posibilidad de que B esté ausente, es decir, "únicamente A, pero no B".

La expresión "que comprende/n", tal como se usa en el presente documento, está destinada a ser no excluyente y de final abierto. Por tanto, por ejemplo, una solución que comprende un Compuesto A puede incluir otros compuestos, además de A. Sin embargo, la expresión "que comprende/n" también abarca, como realización particular de la misma, los significados más restrictivos de "que consiste/n esencialmente en" y "que consiste/n en", de modo que, por ejemplo, "una solución que comprende A, B y, opcionalmente, C" también puede consistir (esencialmente) en A y B o consistir (esencialmente) en A, B y C.

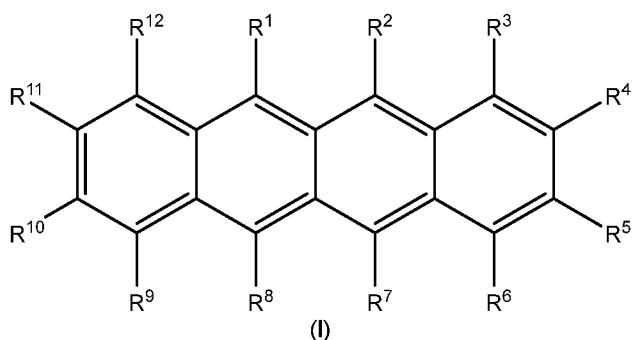
Cuando la presente descripción se refiere a realizaciones/características "preferidas", las combinaciones de estas realizaciones/características "preferidas" también se consideran divulgadas, siempre que la combinación específica de realizaciones/características "preferidas" sea técnicamente significativa.

Sorprendentemente, los inventores han hallado que la iluminación de una muestra gaseosa de un hidrocarburo de petróleo marcado con un marcador químico específico, tal como se describe en los puntos i), ii), iii) y iv) en el presente documento, con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, tal como 308 nm, 337 nm o 355 nm, da como resultado la ionización selectiva (es decir, los hidrocarburos del hidrocarburo de petróleo experimentan una ionización deficiente, aunque el marcador químico específico se ionice eficazmente) o incluso exclusiva (es decir, únicamente el marcador químico específico experimenta una ionización) del marcador químico. El acoplamiento de la ionización selectiva o exclusiva mencionada anteriormente con espectrometría de masas o espectrometría de movilidad de iones permite una fácil detección de la presencia y cuantificación del marcador químico específico descrito en los puntos i), ii), iii) y iv) en el presente documento de una manera conveniente y, de ese modo, la determinación de la autenticidad y adulteración del hidrocarburo de petróleo marcado. El sometimiento de una muestra gaseosa del hidrocarburo de petróleo marcado descrito en el presente documento a ionización química a presión atmosférica, ionización mediante emisores beta radiactivos o ionización con luz láser pulsada de una longitud de onda determinada inferior a aproximadamente 300 nm (por ejemplo, 266 nm) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado y no permite, cuando se acopla a la espectrometría de masas o espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico y/o su cuantificación debido a que el pico que corresponde al marcador químico se enmascara mediante los picos que se originan en el hidrocarburo de petróleo, tal como se ilustra, por ejemplo, mediante las **Fig. 1a, Fig. 1b, Fig. 1e, Fig. 2a, Fig. 3a, Fig. 3b, Fig. 3g, Fig. 6a,**

**Fig. 6d, Fig. 8a y Fig. 8e.** La iluminación de una muestra gaseosa del hidrocarburo de petróleo marcado descrito en el presente documento con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada superior a 370 nm (por ejemplo, 406 nm) no contiene suficiente energía para ionizar el marcador químico, tal como se muestra, por ejemplo, mediante las **Fig. 1i, Fig. 3j, Fig. 6g y Fig. 8i.**

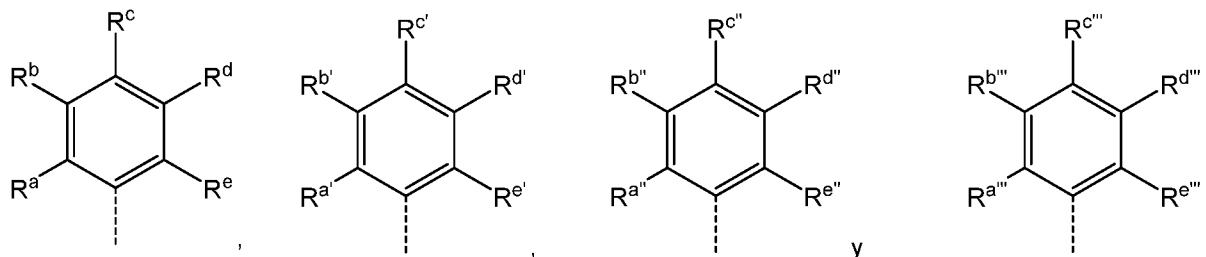
Por tanto, la presente invención proporciona un método para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo, en donde el hidrocarburo de petróleo comprende supuestamente al menos un marcador químico seleccionado de:

i) un compuesto de la Fórmula general (I)

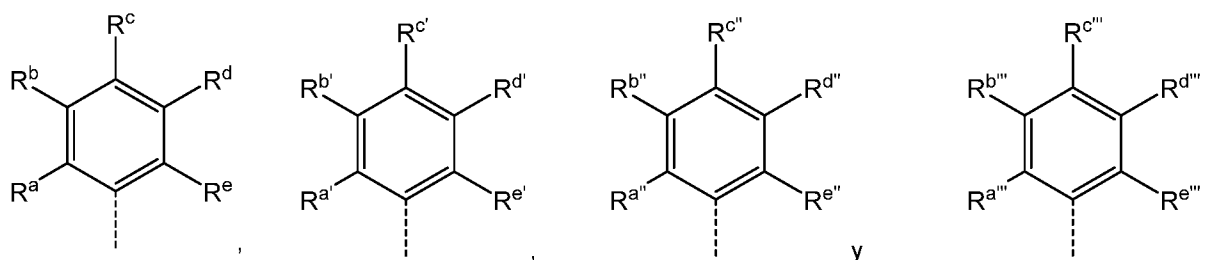


en donde

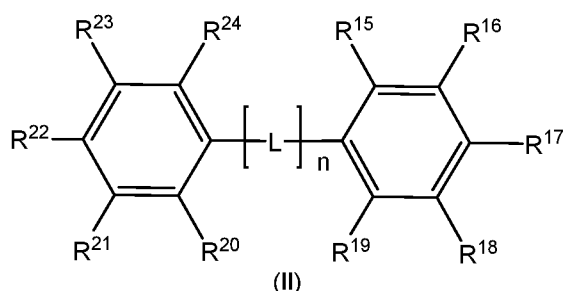
los residuos **R<sup>1</sup> - R<sup>12</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,



los residuos **R<sup>a</sup> - R<sup>e</sup>, R<sup>a'</sup> - R<sup>e'</sup>, R<sup>a''</sup> - R<sup>e''</sup> y R<sup>a'''</sup> - R<sup>e'''</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con la condición de que al menos dos de los residuos **R<sup>1</sup> - R<sup>12</sup>** se seleccionen de:



ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde

el residuo **-L-** representa  $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}-$ ;

los residuos **R<sup>13</sup>** y **R<sup>14</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo; los residuos **R<sup>15</sup>** - **R<sup>24</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y **n** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

iii) un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo  $-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde **p** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

y

iv) un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-1)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo;

**b-1)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

**c-1)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, preferentemente una longitud de onda predeterminada seleccionada de aproximadamente 308 nm, 337 nm y 355 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos; y

**d-1)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-1)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para detectar la presencia o ausencia de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo y determinar, de ese modo, la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo.

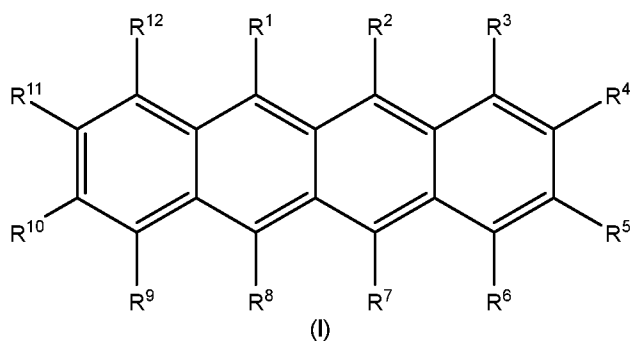
La detección del pico que corresponde al ion (**M<sup>+</sup>**) del al menos un marcador químico en el espectro de masas o el espectro de movilidad de iones en la Etapa **d-1)** del método de acuerdo con la presente invención es indicativa de la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo. En determinadas aplicaciones, tales como el marcado de hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos, la detección de la presencia del al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo supuestamente auténtico se considera, típicamente, una condición suficiente para el reconocimiento de la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo. De una manera equivalente, la detección de la presencia de un marcador químico usado para el marcado de un hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos en un supuesto hidrocarburo de petróleo con impuestos altos (es decir, un hidrocarburo de petróleo que se supone que no contiene dicho marcador químico) es una condición suficiente para el reconocimiento de que el hidrocarburo de petróleo con impuestos altos no es auténtico.

Tal como atestiguan, por ejemplo, las 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 y Fig. 10a, la presencia de un marcador químico específico, tal como se describe en los puntos i), ii), iii) y iv) en el presente documento, en un hidrocarburo de petróleo se puede detectar mediante la iluminación de una muestra gaseosa de dicho hidrocarburo de petróleo con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, tal como 308 nm, 337 nm y 355 nm, y el análisis de los iones gaseosos resultantes mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas. Estos sorprendentes resultados logrados incluso con bajas concentraciones del al menos un marcador químico se deben a la ionización selectiva del al menos un marcador químico tras la iluminación de la muestra gaseosa de dicho hidrocarburo de petróleo con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, tal como 308 nm, 337 nm y 355 nm. Tal como evidencia la Fig. 11, la matriz de hidrocarburos de petróleo tiene una influencia no significativa en la selectividad de ionización. Tal como demuestran las Fig. 1a, Fig. 2a, Fig. 3a, Fig. 6a y Fig. 8a, la selectividad de ionización lograda mediante la iluminación de la muestra gaseosa de hidrocarburo de petróleo marcado descrita en el presente documento con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm no se puede lograr con la ionización química a presión atmosférica, un método de ionización usado como alternativa a la ionización mediante emisores beta radiactivos. Además, tal como muestran las Fig. 1b, Fig. 1e, Fig. 3b, Fig. 3g, Fig. 6d y Fig. 8e, la iluminación de una muestra

gaseosa de hidrocarburo de petróleo marcado, tal como se describe en el presente documento, con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada inferior a 300 nm, tal como 266 nm, da como resultado la ionización no selectiva de dicha muestra y no se puede usar para la determinación de la autenticidad del hidrocarburo de petróleo marcado descrito en el presente documento. Los métodos de ionización no selectiva acoplada a espectrometría de movilidad de iones (véanse, por ejemplo: las Fig. 1a, Fig. 1b, Fig. 1e, Fig. 3a, Fig. 3b, Fig. 3g, Fig. 6a, Fig. 6d, Fig. 8a y Fig. 8e) o a espectrometría de masas (véase, por ejemplo: la Fig. 2a) no permiten la detección de la presencia del al menos un marcador químico, tal como se describe en el presente documento, en el hidrocarburo de petróleo marcado descrito en el presente documento porque el pico del marcador químico se enmascara mediante los picos que se originan del hidrocarburo de petróleo. Además, una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada superior a 370 nm (por ejemplo, 406 nm) no contiene suficiente energía para la ionización de una muestra gaseosa del hidrocarburo de petróleo marcado descrito en el presente documento y, en consecuencia, no se puede usar para la determinación de la autenticidad del hidrocarburo de petróleo marcado que se describe en el presente documento.

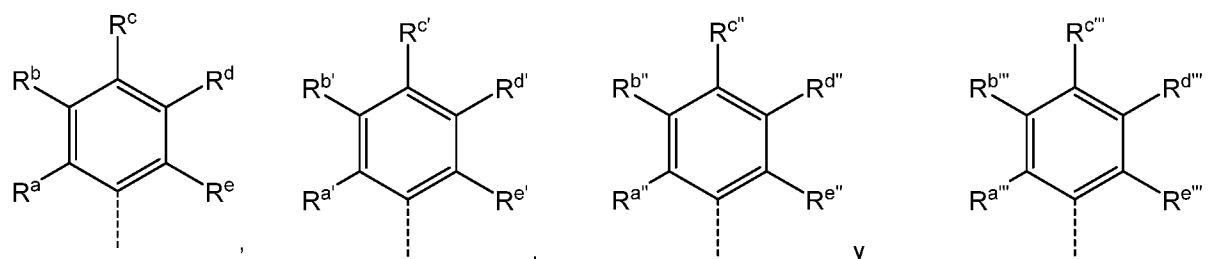
Un aspecto adicional de la presente invención se dirige a un método para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado, en donde el hidrocarburo de petróleo marcado comprende un hidrocarburo de petróleo y al menos un marcador químico seleccionado de:

i) un compuesto de la Fórmula general (I)

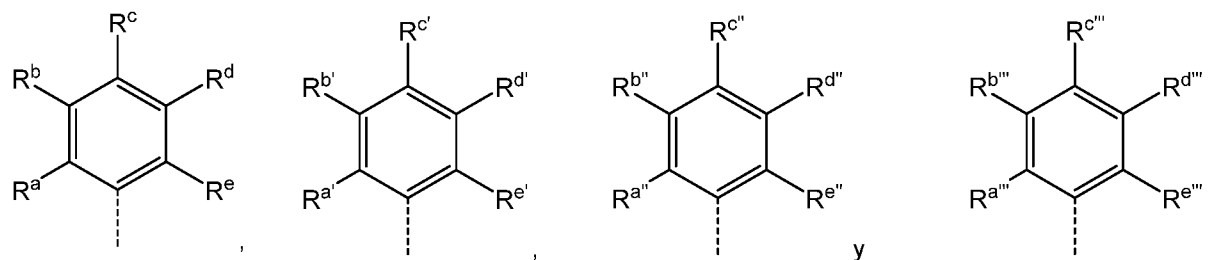


en donde

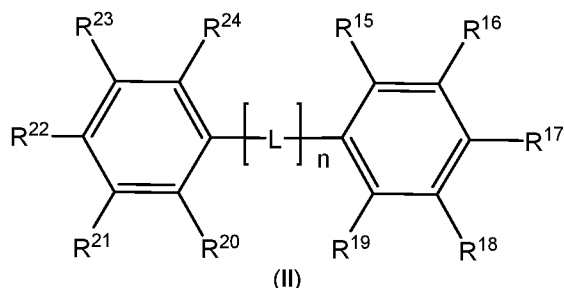
los residuos  $R^1 - R^{12}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ ,



los residuos  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_4$ , con la condición de que al menos dos de los residuos  $R^1 - R^{12}$  se seleccionen de:



ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde

el residuo **-L-** representa  $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}-$ ;

los residuos **R<sup>13</sup>** y **R<sup>14</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

los residuos **R<sup>15</sup>** - **R<sup>24</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y **n** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

**v)** un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo  $-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde **p** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

y

**vi)** un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-2)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo marcado;

**b-2)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

**c-2)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, preferentemente una longitud de onda determinada seleccionada de aproximadamente 308 nm, 337 nm y 355 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos;

**d-2)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-2)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para determinar la concentración de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo marcado; y

**e-2)** determinar la adulteración del hidrocarburo de petróleo marcado mediante la comparación de la concentración determinada en el punto **d-2)** con la concentración del al menos un marcador químico en una muestra no adulterada del hidrocarburo de petróleo marcado.

Tal como se usa en el presente documento, el término "adulteración" de un hidrocarburo de petróleo se refiere a la alteración, el mezclado, la dilución, el blanqueo, etc., del hidrocarburo de petróleo. En algunos casos, un hidrocarburo de petróleo (por ejemplo, un hidrocarburo de petróleo gravado a un tipo más alto) se puede combinar (por ejemplo, ilegalmente) con otro hidrocarburo de petróleo (por ejemplo, un hidrocarburo de petróleo no gravado o un hidrocarburo de petróleo gravado a un tipo más bajo) o un disolvente para formar un hidrocarburo de petróleo adulterado (por ejemplo, alterado, mezclado, diluido, blanqueado, etc.). Por ejemplo, un hidrocarburo de petróleo se puede mezclar con uno o más hidrocarburos de petróleo de otro tipo, disolventes y similares o combinaciones de los mismos. Si no se detecta, el hidrocarburo de petróleo adulterado se puede comercializar, a veces ilegalmente, al precio del hidrocarburo de petróleo gravado al tipo más alto para obtener un beneficio. En algunos casos, el hidrocarburo de petróleo adulterado puede ser potencialmente peligroso para el usuario, tal como, por ejemplo, cuando se usa un disolvente peligroso para la adulteración del hidrocarburo de petróleo. En otros casos, el hidrocarburo de petróleo se puede tratar o blanquear en un intento de retirar las características de identificación, tales como los marcadores químicos del hidrocarburo de petróleo (por ejemplo, para disimular el origen del hidrocarburo de petróleo, la cantidad de impuestos pagados por el hidrocarburo de petróleo, etc.), antes de que el hidrocarburo de petróleo se mezcle con otro hidrocarburo de petróleo para formar un hidrocarburo de petróleo adulterado.

Tal como demuestran, por ejemplo, las Fig. 1g, Fig. 2c, Fig. 3k, Fig. 4c, Fig. 6h, Fig. 7d y Fig. 10b, la iluminación de una muestra gaseosa de un hidrocarburo de petróleo marcado con al menos un marcador químico, tal como se describe en el presente documento, con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, preferentemente de aproximadamente 308 nm, aproximadamente 337 nm o aproximadamente 355 nm y más preferentemente de aproximadamente 355 nm, junto con la espectrometría de movilidad de iones o la espectrometría de masas permite la cuantificación del al menos un marcador químico descrito en el presente documento en un hidrocarburo de petróleo en un amplio intervalo de concentración.

La expresión "hidrocarburo de petróleo" se refiere a productos que tienen una composición predominantemente de hidrocarburo, aunque estos pueden contener cantidades menores de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarburo de petróleo" incluye petróleos crudos, así como productos derivados de procesos de refinado de petróleo. Preferentemente, un "hidrocarburo de petróleo" incluye, sin limitación, petróleo crudo, aceite lubricante, aceite mineral, fluido hidráulico, líquido de frenos, gasolina, combustible de gasóleo, queroseno, combustible de reactor, aceite de calefacción y fuelóleo pesado. Más preferentemente, el hidrocarburo de petróleo se selecciona de aceite mineral, gasolina y combustible de gasóleo y, especialmente, preferentemente el hidrocarburo de petróleo se selecciona de gasolina y combustible de gasóleo. La expresión "hidrocarburo de petróleo marcado" se refiere a un hidrocarburo de petróleo que se ha mezclado uniformemente con una determinada cantidad del al menos un marcador químico descrito en el presente documento de modo que la concentración del al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo marcado es sustancialmente constante. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "hidrocarburo de petróleo que comprende supuestamente al menos un marcador químico" se refiere a un hidrocarburo de petróleo, que, basándose en la información relacionada con su producción, cadena de distribución y/o punto de venta, se supone que contiene al menos un marcador químico, tal como se define en el presente documento, uniformemente mezclado en el mismo.

La expresión "grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical de hidrocarburo monovalente de cadena lineal o ramificada saturado de uno a seis átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Los ejemplos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> incluyen metilo (Me, -CH<sub>3</sub>), etilo (Et, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1-propilo (*n*-Pr, *n*-propilo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-propilo (*i*-Pr, *iso*-propilo, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1-butilo (*n*-Bu, *n*-butilo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-metil-1-propilo (*i*-Bu, *i*-butilo, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2-butilo (*s*-Bu, *s*-butilo, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-metil-2-propilo (*t*-Bu, *t*-butilo, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1-pentilo (*n*-pentilo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-pentilo (-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3-pentilo (-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2-metil-2-butilo (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3-metil-2-butilo (-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3-metil-1-butilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2-metil-1-butilo (-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1-hexilo (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-hexilo (-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3-hexilo (-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)), 2-metil-2-pentilo (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3-metil-2-pentilo (-CH(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4-metil-2-pentilo (-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3-metil-3-pentilo (-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2-metil-3-pentilo (-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,3-dimetil-2-butilo (-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) y 3,3-dimetil-2-butilo (-CH(CH<sub>3</sub>)C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>", tal como se usa en el presente documento, se refiere a un radical de hidrocarburo monovalente de cadena lineal o ramificada saturado de uno a cuatro átomos de carbono (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Los ejemplos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> incluyen metilo (Me, -CH<sub>3</sub>), etilo (Et, -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1-propilo (*n*-Pr, *n*-propilo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-propilo (*i*-Pr, *iso*-propilo, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1-butilo (*n*-Bu, *n*-butilo, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2-metil-1-propilo (*i*-Bu, *i*-butilo, -CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2-butilo (*s*-Bu, *s*-butilo, -CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) y 2-metil-2-propilo (*t*-Bu, *t*-butilo, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

La expresión "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" significa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en donde el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> es tal como se define en el presente documento, que se une al resto de una molécula o a otro grupo a través de un átomo de oxígeno. Los ejemplos ilustrativos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> incluyen metoxi, etoxi, *n*-propoxi, *iso*-propoxi, *n*-butoxi, *iso*-butoxi, *sec*-butoxi y *terc*-butoxi.

A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas o del espectrómetro de movilidad de iones, se puede diluir adicionalmente la muestra de hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado adquirida en la Etapa **a-1**) del método para la determinación de la autenticidad reivindicada en el presente documento o la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado adquirida en la Etapa **a-2**) del método para la determinación de la adulteración reivindicada en el presente documento. Por tanto, una realización de acuerdo con la presente invención se refiere a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica en el presente documento, o a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica en el presente documento, que comprende, además, la Etapa **f**) realizada entre la Etapa **a-1**) y la Etapa **b-1**) o entre la Etapa **a-2**) y la Etapa **b-2**):

**f)** diluir la muestra con un disolvente orgánico.

Por razones prácticas, el disolvente orgánico usado en la Etapa **f**) de los métodos reivindicados en el presente documento debe ser miscible con la muestra del hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado o del hidrocarburo de petróleo marcado, es decir, el disolvente orgánico y la muestra deben formar una mezcla homogénea cuando se mezclan entre sí. El disolvente orgánico usado en la Etapa **f**) también puede servir como vehículo para la adición de patrón interno mediante la contención de una cantidad definida del al menos un marcador químico que se espera que esté presente en el hidrocarburo de petróleo que comprende supuestamente el al menos un marcador químico o en el hidrocarburo de petróleo marcado. Preferentemente, el disolvente orgánico usado en la Etapa **f**) no es *per se* ionizable tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm. Los ejemplos de los disolventes orgánicos que se pueden usar en la Etapa **f**) de los métodos de la invención incluyen, pero sin limitación: pentano, hexano, heptano, octano, tolueno, etanol, metanol, isopropanol, acetona, dimetilformamida y mezclas de los mismos. En una realización preferida, el disolvente orgánico es hexano. Preferentemente, la relación entre el volumen de la muestra adquirida en la Etapa **a-1**) o **a-2**) y el volumen del disolvente orgánico es de entre aproximadamente 1:10 y aproximadamente 1:1.000, preferentemente de aproximadamente 1:100. Una persona experta en la materia de la química analítica puede determinar la relación de dilución óptima mediante un trabajo de rutina.



En la Etapa **b-1)** del método para la determinación de la autenticidad reivindicada y descrita en el presente documento y en la Etapa **b-2)** del método para la determinación de la adulteración reivindicada y descrita en el presente documento, la muestra de hidrocarburo de petróleo y la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado, respectivamente, se someten a vaporización para proporcionar una muestra gaseosa. Tal como sabe bien la persona experta, la expresión "vaporizar dicha muestra" se refiere al proceso de conversión de dicha muestra del estado líquido al estado gaseoso. En los métodos reivindicados y descritos en el presente documento, la etapa de vaporizar la muestra para proporcionar una muestra gaseosa se logra preferentemente mediante uno de los siguientes métodos: desorción térmica, desorción por láser o evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases y más preferentemente mediante desorción térmica o evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases.

Tal como se usa en el presente documento, la desorción térmica se refiere a un método de vaporización en donde la muestra líquida se calienta gradualmente o a temperatura constante con un flujo de gas inerte. Antes de la etapa de calentamiento, la muestra líquida se puede adsorber sobre un material sólido. Tal como sabe bien la persona experta, la desorción por láser es un método de vaporización que se basa en la interacción entre las moléculas de la muestra que se va a vaporizar y la luz láser pulsada. Tras la adsorción de la radiación láser incidente, se vaporizan las moléculas de la muestra. Tal como sabe bien la persona experta, la evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases es un método de vaporización que se basa en la inyección de una cantidad diminuta (pocos  $\mu$ l) de la muestra líquida en el puerto del inyector calentado del cromatógrafo de gases.

Los métodos reivindicados en el presente documento incluyen la iluminación de la muestra gaseosa obtenida en la Etapa **b-1)** o **b-2)** con una luz láser pulsada de una longitud de onda predeterminada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, preferentemente de aproximadamente 308 nm, 337 nm o 355 nm, lo que da como resultado la ionización de la muestra gaseosa y, sorprendentemente, la ionización selectiva o exclusiva del al menos un marcador químico. Un indicador de la ionización selectiva de un marcador químico específico, tal como se describe en el presente documento, en presencia de un hidrocarburo de petróleo específico es la relación entre la intensidad del pico que corresponde al marcador químico y el pico que se origina en el hidrocarburo de petróleo que presenta la mayor intensidad en el espectro de masas o el espectro de movilidad de iones. Esta relación se puede optimizar para un marcador químico específico y un hidrocarburo de petróleo específico a través de un trabajo de rutina mediante la variación de la longitud de onda del láser pulsado de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 370 nm y/o mediante la variación de la densidad de energía del pulso para una longitud de onda específica. Preferentemente, la longitud de onda predeterminada de la luz láser pulsada es de aproximadamente 308 nm, aproximadamente 337 nm o aproximadamente 355 nm y más preferentemente es de aproximadamente 355 nm.

En la Etapa **d-1)** del método para la determinación de la autenticidad reivindicada y descrita en el presente documento y en la Etapa **d-2)** del método para la determinación de la adulteración reivindicada y descrita en el presente documento, los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-1)** o **c-2)** se analizan mediante la espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas. Tal como sabe bien la persona experta en la materia de la química analítica, la espectrometría de movilidad de iones es una técnica analítica, que separa los iones gaseosos en un campo eléctrico en presencia de un gas inerte sobre la base de sus movilidades. La movilidad de iones es una medida de la relación de tamaño-carga de un ion. La espectrometría de masas es una técnica analítica que separa los iones gaseosos de acuerdo con su relación de masa-carga específica ( $m/z$ ) y, a continuación, registra la abundancia relativa de cada tipo de ion.

La detección del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del al menos un marcador químico en el espectro de masas o el espectro de movilidad de iones en la Etapa **d-1)** del método de acuerdo con la presente invención es indicativa de la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo.

La concentración del al menos un marcador químico en la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado se puede determinar mediante el uso de una curva de calibración externa, en donde se preparan soluciones de referencia convencionales de dicho marcador químico a diferentes concentraciones y, posteriormente, se analizan usando los mismos parámetros instrumentales que para la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado. La respuesta del detector se representa en comparación con las concentraciones de referencia convencionales y se registra la pendiente y la intersección de la curva de calibración. La concentración del marcador químico en el hidrocarburo de petróleo marcado cuya adulteración se somete a ensayo se determina basándose en la señal del detector registrada obtenida para dicha muestra y la pendiente e intersección de la curva de calibración mencionadas anteriormente. Como alternativa, la concentración del al menos un marcador químico en la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado se puede determinar mediante la técnica de adición de patrón interno mediante la adición al hidrocarburo de petróleo marcado de un disolvente que contenga un componente químico con características físicas similares a las del marcador químico (es decir, el patrón interno), tales como la forma deuterada del marcador químico que se va a cuantificar, en el dicho producto de petróleo marcado. Se registra la respuesta del detector del patrón interno y del marcador químico y se calcula la concentración del marcador químico a partir de la relación de la respuesta del detector del patrón interno y del marcador. Esta técnica resulta particularmente útil para la corrección de los efectos de matriz en caso de adulteración del hidrocarburo de petróleo marcado con un producto desconocido. Un método adicional para la determinación de la concentración del al menos un marcador químico en el hidrocarburo de

petróleo marcado se basa en la comparación de la respuesta del detector del marcador químico en la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado con la respuesta del detector registrada para un hidrocarburo de petróleo de referencia marcado con una concentración conocida de dicho marcador químico. La relación de las respuestas del detector del hidrocarburo de petróleo de referencia y la muestra de hidrocarburo de petróleo marcado es indicativa de la concentración relativa del marcador químico de los dos dichos hidrocarburos de petróleo.

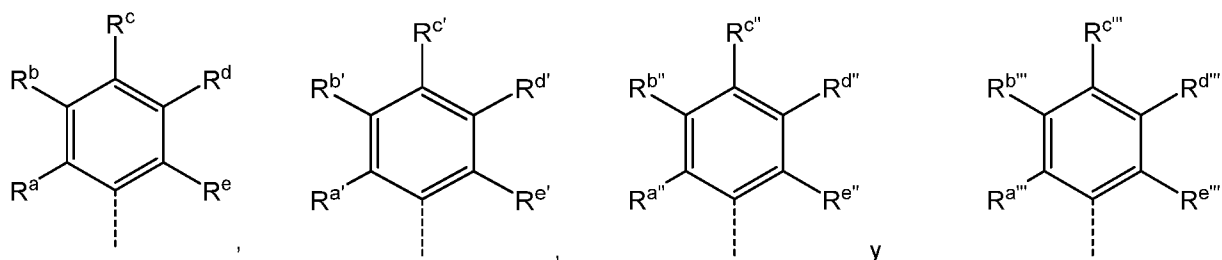
En la Etapa **e-2)** del método para la determinación de la adulteración reivindicada y descrita en el presente documento, la concentración del al menos un marcador químico que se determina en la Etapa **d-2)** se compara con la concentración del al menos un marcador químico en una muestra no adulterada del hidrocarburo de petróleo marcado y se decide si el hidrocarburo de petróleo marcado se ha adulterado o no. La concentración del al menos un marcador químico en la muestra no adulterada del hidrocarburo de petróleo marcado se determina/determinó mediante el sometimiento de la muestra no adulterada de hidrocarburo de petróleo a las Etapas **a-2)**, **b-2)**, **c-2)** y **d-2)** descritas en el presente documento. La diferencia en la concentración del al menos un marcador químico de al menos el 10 % en peso, preferentemente de al menos el 7,5 % en peso y más preferentemente de al menos el 5 % en peso entre la muestra del hidrocarburo de petróleo marcado adquirida en la Etapa **a-2)** y la muestra no adulterada de hidrocarburo de petróleo marcado indica que dicho hidrocarburo de petróleo marcado se ha adulterado.

A fin de garantizar que el ion del al menos un marcador químico se vaporice fácilmente y permanezca en estado gaseoso durante el análisis mediante la espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas, el al menos un marcador químico descrito en el presente documento debe tener un punto de ebullición inferior a aproximadamente 650 °C a 760 mm de Hg, preferentemente inferior a aproximadamente 600 °C a 760 mm de Hg, más preferentemente inferior a aproximadamente 500 °C a 760 mm de Hg e incluso más preferentemente inferior a aproximadamente 450 °C a 760 mm de Hg. Tal marcador químico resulta particularmente útil para el marcado de hidrocarburos de petróleo subvencionados, tales como el queroseno subvencionado y el gasóleo subvencionado, porque hace económicamente inviable la retirada del marcador químico del petróleo subvencionado a través de la destilación que se sabe que es una de las técnicas más usadas para la eliminación de los marcadores químicos de hidrocarburos de petróleo subvencionados. Por otra parte, tal marcador químico resulta también particularmente útil para el marcado de hidrocarburos de petróleo con impuestos altos, tales como el queroseno con impuestos altos y el gasóleo con impuestos altos, porque, debido a su punto de ebullición que se encuentra dentro o cerca del intervalo de ebullición del hidrocarburo de petróleo, dificulta su aislamiento de la matriz de hidrocarburo de petróleo y su identificación por parte de los delincuentes implicados en la dilución o sustitución de hidrocarburo de petróleo altamente gravados por hidrocarburo de petróleo de menor calidad y, de ese modo, ayuda en la minimización de las pérdidas de ingresos causadas por estas actividades ilegales, el riesgo de degradación de la marca, así como el daño medioambiental.

El método para la determinación de la autenticidad reivindicada y descrita en el presente documento y el método para la determinación de la adulteración reivindicada y descrita en el presente documento se pueden implementar *in situ* para ensayos rápidos o en un laboratorio.

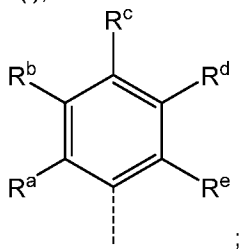
En los métodos reivindicados en el presente documento, el al menos un marcador químico puede ser un compuesto de la Fórmula general (I). Preferentemente, la concentración del al menos un marcador químico de la Fórmula general (I) en la muestra adquirida en la Etapa **a-1)** o en la Etapa **a-2)** es de al menos aproximadamente 1  $\mu\text{M}$  (micromolar). Dependiendo del método usado para el análisis de los iones en la Etapa **d-1)** o **d-2)**, en concreto, la espectrometría de masas o espectrometría de movilidad de iones, se puede requerir una concentración superior del al menos un marcador químico de la Fórmula general (I) en la composición de hidrocarburo de petróleo. Debido a la alta solubilidad del marcador químico de la Fórmula general (I) en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, se puede considerar incluso una alta concentración de marcado de aproximadamente 0,2 mM (milimolar).

El al menos un marcador químico de la Fórmula general (I) en los métodos reivindicados y descritos en el presente documento tiene preferentemente como máximo cuatro de los residuos **R<sup>1</sup> - R<sup>12</sup>** seleccionados del grupo que consiste en:

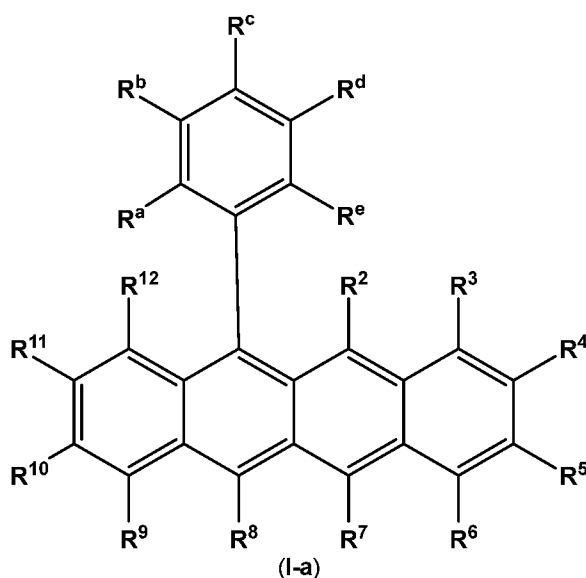


Una realización preferida de acuerdo con la presente invención se dirige a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, y a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el al menos un marcador

químico es un compuesto de la Fórmula general (I), en donde el residuo  $R^1$  representa



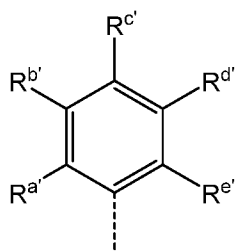
y los residuos  $R^2 - R^{12}$  y  $R^a - R^e$  tienen los significados definidos en el presente documento. Por tanto, una realización preferida de acuerdo con la presente invención se refiere a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, y a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es de la Fórmula general (I-a),



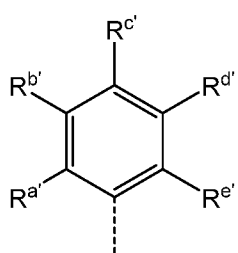
en donde los residuos  $R^2 - R^{12}$ ,  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  tienen los significados definidos en el presente documento.

Una realización más preferida de acuerdo con la presente invención se dirige a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, y a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (I), en donde

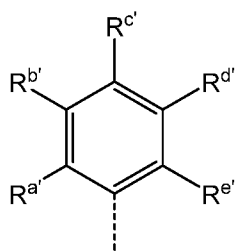
el residuo  $R^7$  representa



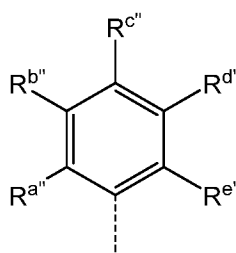
el residuo  $R^8$  representa



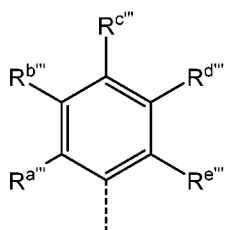
el residuo **R<sup>2</sup>** representa



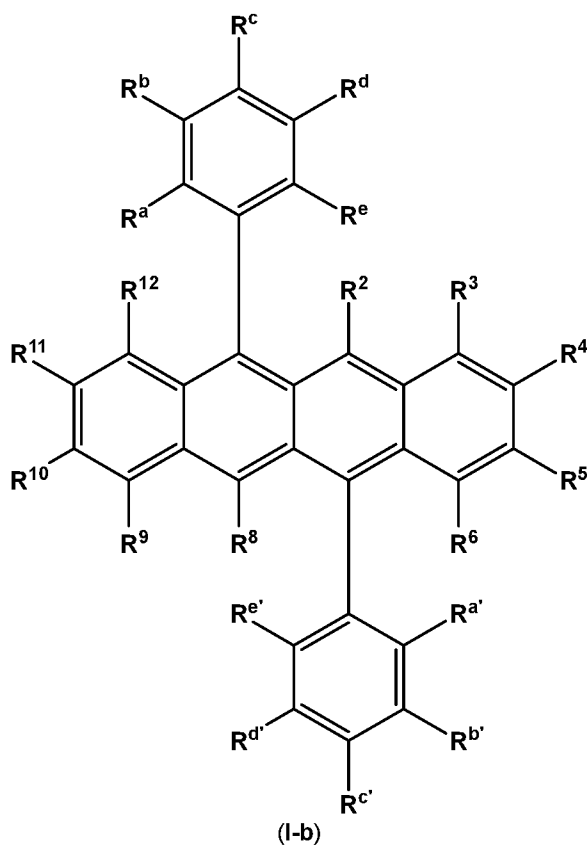
el residuo **R<sup>7</sup>** representa



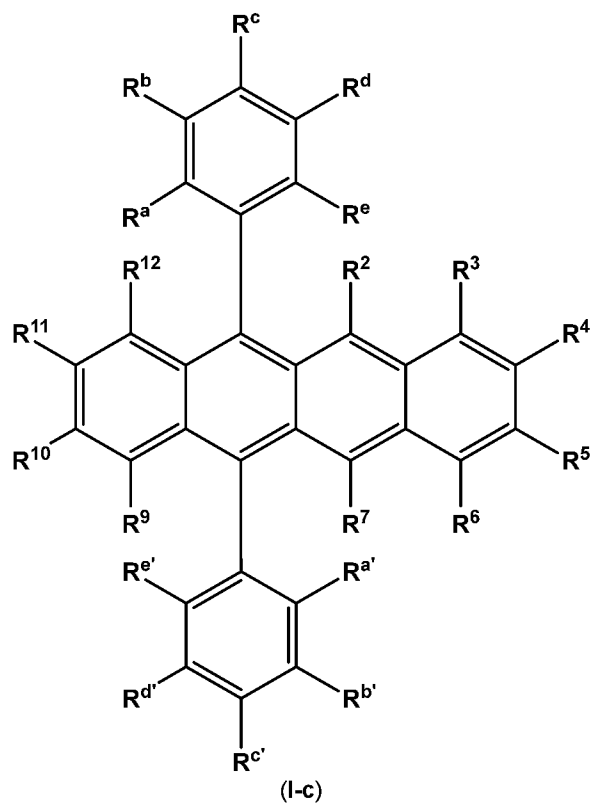
y el residuo **R<sup>8</sup>** representa



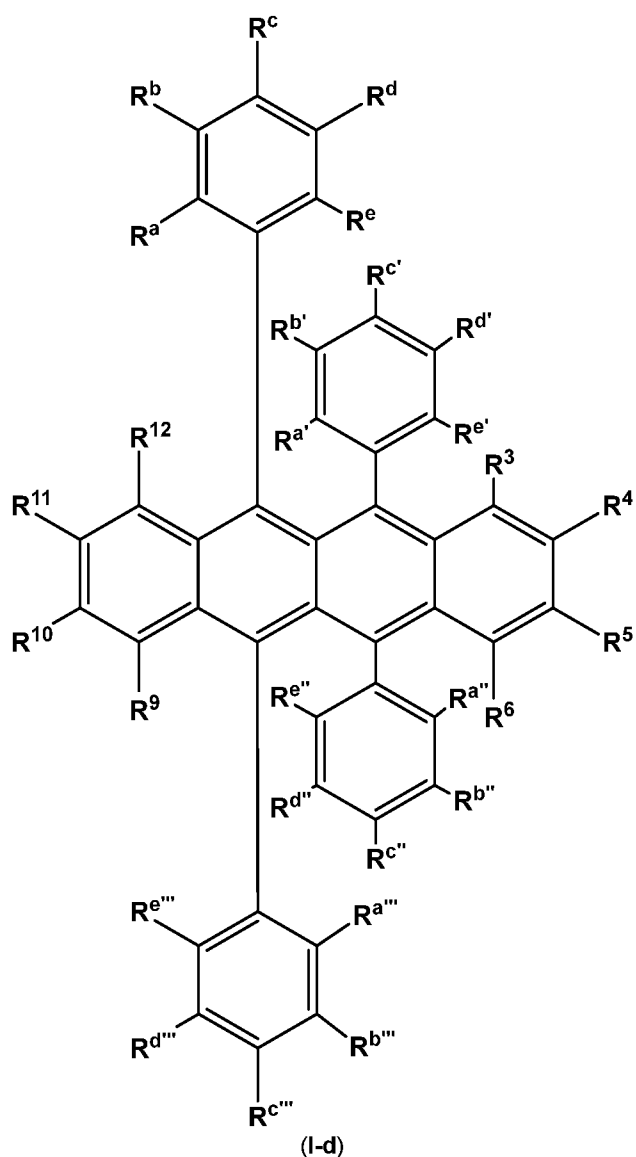
Por tanto, los métodos, tal como se reivindican y describen en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (I-b),



teniendo los residuos **R<sup>2</sup> - R<sup>6</sup>**, **R<sup>8</sup> - R<sup>12</sup>**, **R<sup>a</sup> - R<sup>e</sup>** y **R<sup>a'</sup> - R<sup>e'</sup>** los significados definidos en el presente documento; un compuesto de la Fórmula general (I-c)

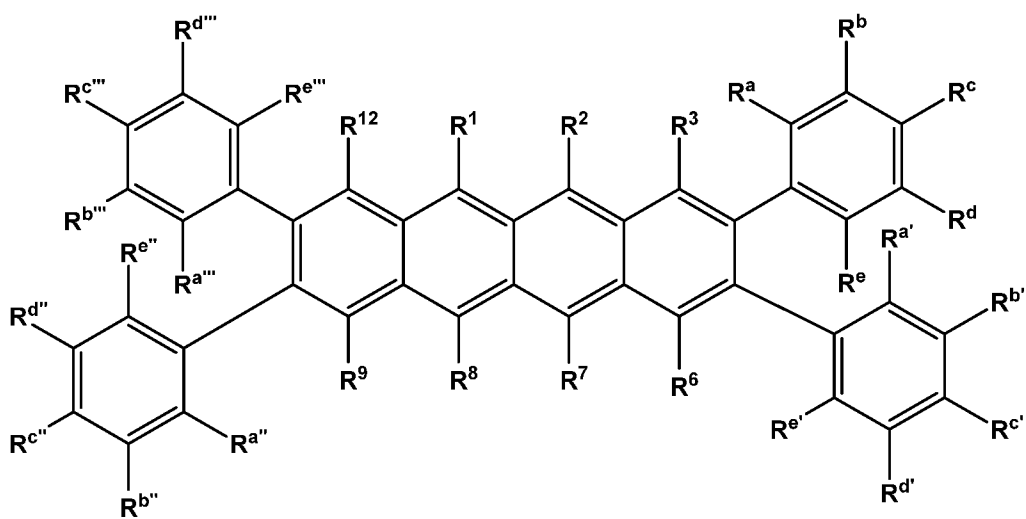


teniendo los residuos  $R^2 - R^7$ ,  $R^9 - R^{12}$ ,  $R^a - R^e$  y  $R^{a'} - R^{e'}$  los significados definidos en el presente documento, o un compuesto de la Fórmula general (I-d)



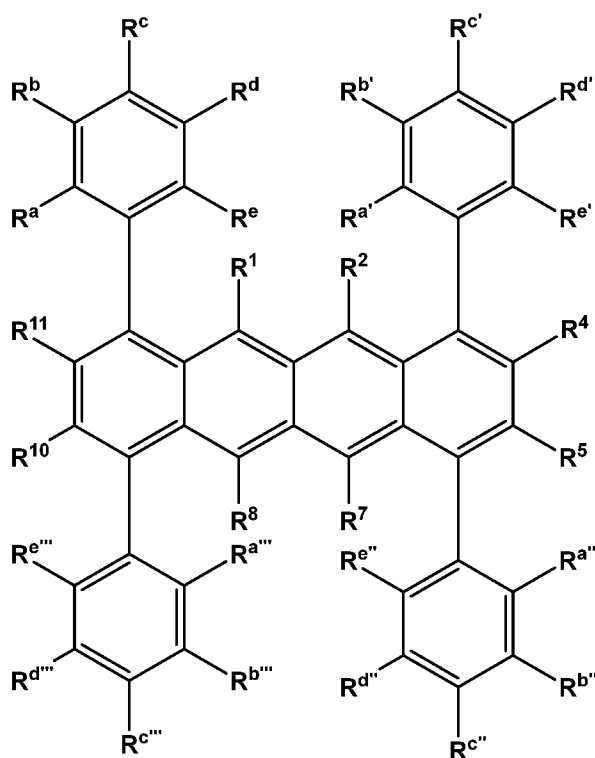
teniendo los residuos  $R^3 - R^6$ ,  $R^9 - R^{12}$ ,  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  los significados definidos en el presente documento, resultan especialmente preferidos.

Los ejemplos adicionales de compuestos de la Fórmula general (I) que se pueden detectar y cuantificar tal como se describe en el presente documento incluyen:  
un compuesto de la Fórmula general (I-e)



(I-e)

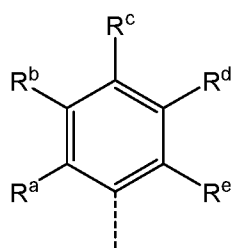
5 en donde los residuos  $R^1 - R^3$ ,  $R^6 - R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  tienen los significados definidos en el presente documento; así como un compuesto de la Fórmula general (I-f)



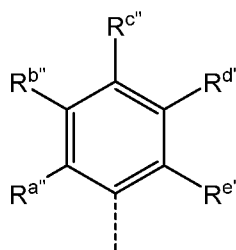
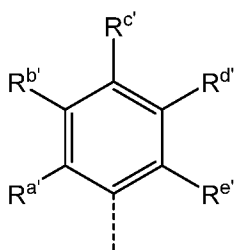
(I-f)

10 en donde los residuos  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^{10}$ ,  $R^{11}$ ,  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  tienen los significados definidos en el presente documento.

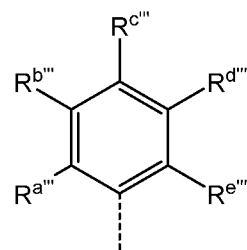
15 Preferentemente, en las Fórmulas generales (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) y (I-f) descritas en el presente documento, los residuos  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  representan hidrógeno y/o los residuos  $R^1 - R^{12}$  distintos de



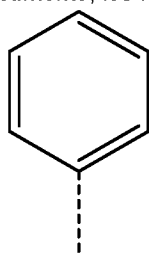
representan hidrógeno.



y



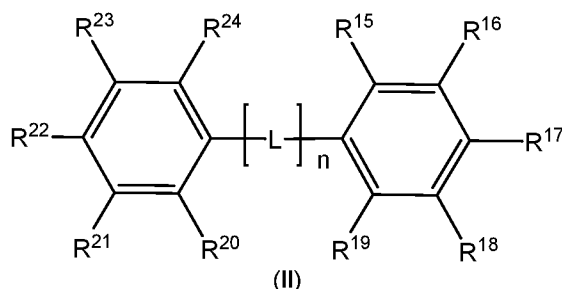
Más preferentemente, en las Fórmulas generales (I), (I-a), (I-b), (I-c), (I-d), (I-e) y (I-f) descritas en el presente documento, los residuos  $R^a - R^e$ ,  $R^{a'} - R^{e'}$ ,  $R^{a''} - R^{e''}$  y  $R^{a'''} - R^{e'''}$  representan hidrógeno y los residuos  $R^1 - R^{12}$  distintos



de representan hidrógeno.

Los ejemplos de compuestos de la Fórmula general (I), que están disponibles en el mercado, incluyen, pero sin limitación: 1,11-difenil-naftaceno (n.º de CAS: 927669-50-9; proveedor: Advanced Organic Synthesis); 5,12-difenil-naftaceno (n.º de CAS: 27130-32-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co); 5,6,11,12-tetrafenil-naftaceno (n.º de CAS: 517-51-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co); y 5,12-bis[4-(1,1-dimetiletil)fenil]-naftaceno (n.º de CAS: 478799-46-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co). Los restantes compuestos de la Fórmula general (I) descritos en el presente documento se pueden preparar mediante reacciones de química orgánica bien conocidas a partir de naftacenoquinas o naftacenos disponibles en el mercado.

En los métodos reivindicados en el presente documento, el al menos un marcador químico puede ser un compuesto de la Fórmula general (II). El compuesto de la Fórmula general (II) resulta particularmente útil para el marcado de hidrocarburos de petróleo con impuestos bajos. Por tanto, un método para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos, en donde el hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos comprende supuestamente al menos un marcador químico de la Fórmula general (II)



en donde

el residuo  $-L-$  representa  $-CR^{13}=CR^{14}-$ ;

los residuos  $R^{13}$  y  $R^{14}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

los residuos  $R^{15} - R^{24}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1 - C_4$ ;

y  $n$  es un número entero comprendido entre 2 y 6; y en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-1)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos;

**b-1)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

**c-1)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, preferentemente de aproximadamente 308 nm, aproximadamente 337 nm o aproximadamente 355 nm, más preferentemente de aproximadamente 355 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos; y

**d-1)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-1)** mediante la espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para detectar la presencia o ausencia de dicho al menos un marcador químico de la Fórmula general (II) en el hidrocarburo de petróleo y determinar, de ese modo, la autenticidad de dicho hidrocarburo



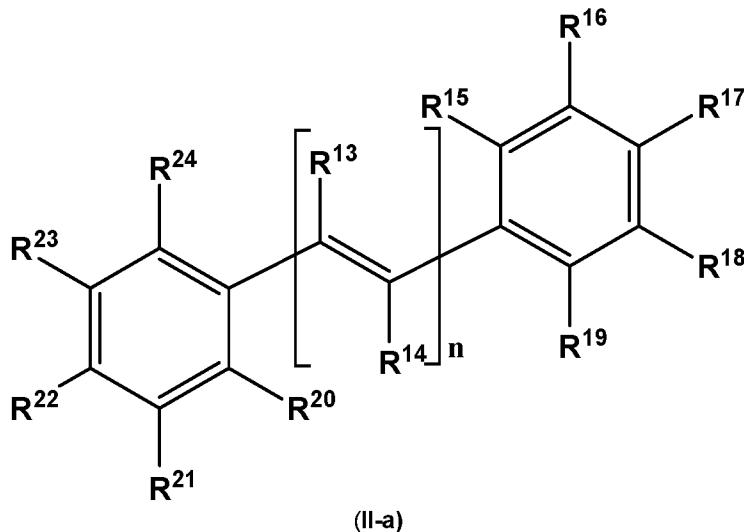
de petróleo, resulta particularmente preferido.

Una realización preferida adicional de acuerdo con la presente invención se dirige a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, más preferentemente para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos, y a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde  $m$  de los  $n$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  presentan una estereoquímica  $Z$  y  $n-m$  de los  $n$  enlaces dobles  $-CR^a=CR^b-$  presentan una estereoquímica  $E$ , en donde  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y 6 (es decir, seleccionado de 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6) y  $m \leq n$ . En el marcador químico de la Fórmula general (II), las posiciones de los  $m$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  que presentan una estereoquímica  $Z$  y las posiciones de los  $n-m$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  que presentan una estereoquímica  $E$  son aleatorias.

El número entero  $m$  puede ser igual al número entero  $n$ . Por tanto, el marcador químico de la Fórmula general (II) puede contener únicamente enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  que tengan una estereoquímica  $Z$ . Como alternativa, el número entero  $m$  puede ser inferior al número entero  $n$ , de modo que el marcador químico de la Fórmula general (II) contenga tanto enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  con una estereoquímica  $Z$  como enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  con una estereoquímica  $E$ .

Preferentemente, el número entero  $m$  es 0, de modo que el marcador químico de la Fórmula general (II) contiene únicamente enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  que tienen una estereoquímica  $E$ . Un marcador químico de la Fórmula general (II) que contiene exclusivamente enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  con una estereoquímica  $E$  ( $m = 0$ ) tiene la ventaja de presentar una intensidad de señal de la espectrometría de masas y/o espectrometría de movilidad de iones superior en comparación con el correspondiente derivado que contiene  $m$  de los  $n$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  que tienen una estereoquímica  $Z$ , en donde  $m$  es un número entero comprendido entre 1 y 6.

Por tanto, una realización preferida de acuerdo con la presente invención se refiere a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, preferentemente para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo con impuestos bajos, y a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es de la Fórmula general (II-a)



teniendo los residuos  $R^{13}$  -  $R^{24}$  y el número entero  $n$  los significados definidos en el presente documento.

Los métodos, tal como se reivindican y describen en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (II) o (II-a), siendo  $n$  un número entero seleccionado de 5 y 6 y seleccionándose los residuos  $R^{15}$  -  $R^{24}$  del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo, también se prefieren.

Se prefiere que, en las Fórmulas generales (II) y (II-a), el número entero  $n$  esté comprendido entre 2 y 4 y, más preferentemente, el número entero  $n$  sea 3. Se prefiere, además, que, en las Fórmulas generales (II) y (II-a), los residuos  $R^{13}$  y  $R^{14}$  representen hidrógeno y/o los residuos  $R^{15}$  -  $R^{24}$  representen hidrógeno.

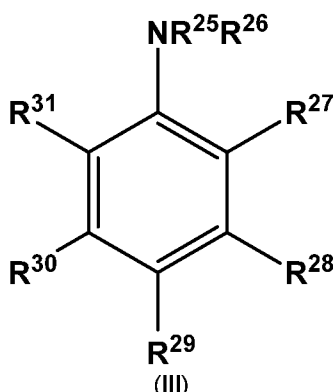
Los ejemplos de marcadores químicos disponibles en el mercado de la Fórmula general (II) incluyen, pero sin limitación: 6-difenil-1,3,5-hexatrieno (n.º de CAS: 1720-32-7; proveedor: Sigma Aldrich); (1E,3E)-1,4-difenilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 538-81-8; proveedor: ASW MedChem); ((1E,3E)-penta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 23637-42-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-4-((1E,3E)-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de

CAS: 37985-11-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*)-2-metilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 23637-43-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dieno-2,5-diil)dibenceno (n.º de CAS: 16914-12-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-2-((1*E*,3*E*)-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de CAS: 93333-38-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-3-((1*E*,3*E*)-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de CAS: 82102-26-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*o*-tolilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 848354-92-7; proveedor: Shanghai Chemhere Co.); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*m*-tolilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 1261146-08-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*p*-tolilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 72033-82-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*)-2-metilpenta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 117847-11-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*)-2,3-dimetilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 54631-95-7; proveedor: Shanghai Chemhere Co.); 1-metil-4-((1*E*,3*E*)-3-metil-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de CAS: 916764-21-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-di-*m*-tolilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 1261146-10-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 4,4'-((1*E*,3*E*)-2-metilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)bis(metilbenceno) (n.º de CAS: 102080-29-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-dimesitilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 1261146-09-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 4,4'-((2*E*,4*E*)-hexa-2,4-dieno-2,5-diil)bis(metilbenceno) (n.º de CAS: 110746-28-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,2,4,5-tetrametil-3-((1*E*,3*E*)-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de CAS: 39117-47-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*)-1,4-bis(2,4,5-trimetilfenil)buta-1,3-dieno (n.º de CAS: 96214-75-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*Z*)-1,4-difenilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 5807-76-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*Z*)-1,4-di-*o*-tolilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 1006055-80-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*E*)-1,4-difenilbuta-1,3-dieno (n.º de CAS: 5808-05-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*Z*)-penta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 40391-41-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*Z*,3*E*)-2-metilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 83897-70-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-4-((1*Z*,3*E*)-4-fenilbuta-1,3-dien-1-il)benceno (n.º de CAS: 57668-27-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((2*Z*,4*E*)-hexa-2,4-dieno-2,5-diil)dibenceno (n.º de CAS: 84174-09-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*)-2,3-dimetilbuta-1,3-dieno-1,4-diil)dibenceno (n.º de CAS: 38023-36-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*,5*E*,7*E*)-1,8-difenilocta-1,3,5,7-tetraeno (n.º de CAS: 22828-29-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*,5*E*)-1,6-difenilhexa-1,3,5-trieno (n.º de CAS: 17329-15-6; proveedor: ASW MedChem); ((1*E*,3*E*,5*E*)-3-metilhexa-1,3,5-trieno-1,6-diil)dibenceno (n.º de CAS: 155337-76-1; proveedor: Aurora Fine Chemicals LLC); ((1*E*,3*E*,5*E*)-hepta-1,3,5-trieno-1,6-diil)dibenceno (n.º de CAS: 140654-06-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-4-((1*E*,3*E*,5*E*)-6-fenilhexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 36288-10-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-3-(6-fenilhexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 95278-12-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-2-(6-fenilhexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 95278-13-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,6-di-*p*-tolilhexa-1,3,5-trieno (n.º de CAS: 31382-31-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 3,4-dimetilhexa-1,3,5-trieno-1,6-diil)dibenceno (n.º de CAS: 1295646-09-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dimetil-5-(6-fenilhexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 63296-77-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-isopropil-4-(6-(*p*-tolil)hexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 558453-19-3; proveedor: Shanghai Chemhere Co.); 2,4-dimetil-1-(6-fenilhexa-1,3,5-trien-1-il)benceno (n.º de CAS: 63296-78-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*E*,5*Z*)-1,6-difenilhexa-1,3,5-trieno (n.º de CAS: 170080-16-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*Z*,5*E*)-1,6-difenilhexa-1,3,5-trieno (n.º de CAS: 205808-71-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*Z*,3*Z*,5*Z*)-1,6-difenilhexa-1,3,5-trieno (n.º de CAS: 170080-17-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*E*,5*E*)-2,3-dimetilhexa-1,3,5-trieno-1,6-diil)dibenceno (n.º de CAS: 57833-31-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*,5*E*,7*E*)-1,8-di-*p*-tolilocta-1,3,5,7-tetraeno (n.º de CAS: 82720-17-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1-metil-4-((1*E*,3*E*,5*E*,7*E*)-8-fenilocta-1,3,5,7-tetraen-1-il)benceno (n.º de CAS: 94871-35-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); ((1*E*,3*Z*,5*E*,7*E*)-2,7-dimetilocta-1,3,5,7-tetraeno-1,8-diil)dibenceno (n.º de CAS: 82720-21-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (1*E*,3*E*,5*E*,7*E*,9*E*)-1,10-difenildeca-1,3,5,7,9-pentaeno (n.º de CAS: 20576-64-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); (3,8-dimetildeca-1,3,5,7,9-pentaeno-1,10-diil)dibenceno (n.º de CAS: 1884-48-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); y (1*E*,3*E*,5*E*,7*E*,9*E*,11*E*)-1,12-difenildodeca-1,3,5,7,9,11-hexaeno (n.º de CAS: 20576-65-2; proveedor: Shanghai Chemhere Co.).

En los métodos reivindicados y descritos en el presente documento, el al menos un marcador químico puede ser un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, siendo *p* un número entero comprendido entre 2 y 6, es decir, seleccionado de 2, 3, 4, 5 y 6. Preferentemente, la concentración del compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* en la muestra adquirida en la Etapa **a-1**) o en la Etapa **a-2**) es de al menos aproximadamente 0,2 µM (micromolar). Dependiendo del método usado para el análisis de los iones en la Etapa **d-1**) o **d-2**), en concreto, la espectrometría de masas o espectrometría de movilidad de iones, se puede requerir una concentración superior del compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* en la composición de hidrocarburo de petróleo. Debido a la alta solubilidad del compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, se puede considerar incluso una alta concentración de marcado de aproximadamente 1 mM (milimolar).

Una realización preferida de acuerdo con la presente invención se dirige a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se reivindica y describe en el presente documento, así como a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el

compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* es un compuesto de la Fórmula general (III)



5

en donde

los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_p-$ , siendo  $p$  un número entero comprendido entre 2 y 6;

los residuos  $R^{27}$  y  $R^{28}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NR^{32}R^{33}$  y  $-NR^{34}R^{35}$ , en donde

los sustituyentes  $R^{32}$  y  $R^{33}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{32}$  y  $R^{33}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p1}-$ , siendo  $p1$  un número entero comprendido entre 2 y 6, y

los sustituyentes  $R^{34}$  y  $R^{35}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{34}$  y  $R^{35}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p2}-$ , siendo  $p2$  un número entero comprendido entre 2 y 6; y

20

en donde

**A.** los residuos  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NR^{36}R^{37}$ ,  $-NR^{38}R^{39}$  y  $-NR^{40}R^{41}$ ; o

**B.** el residuo  $R^{29}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  y  $-NR^{36}R^{37}$  y los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ; o

**C.** el residuo  $R^{31}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  y  $-NR^{36}R^{37}$  y los residuos  $R^{29}$  y  $R^{30}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ;

30

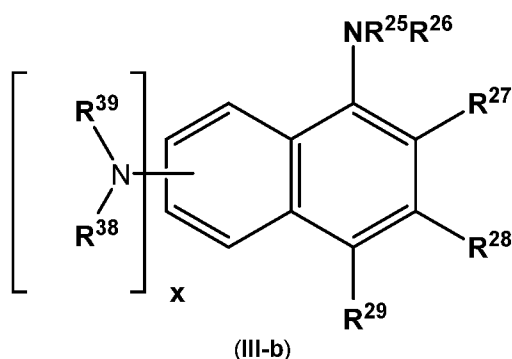
en donde

los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p3}-$ , siendo  $p3$  un número entero comprendido entre 2 y 6,

los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p4}-$ , siendo  $p4$  un número entero comprendido entre 2 y 6, y

los sustituyentes  $R^{40}$  y  $R^{41}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{40}$  y  $R^{41}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p5}-$ , siendo  $p5$  un número entero comprendido entre 2 y 6. Por tanto, el al menos un marcador químico puede ser un compuesto de la Fórmula (III-b)

40



en donde

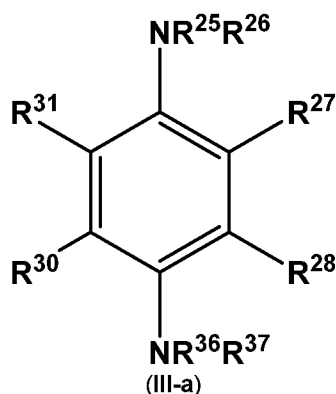
los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_p-$ , siendo  $p$  un número entero comprendido entre 2 y 6;

los residuos  $R^{27} - R^{29}$  se seleccionan, independientemente entre sí, entre el grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$ ;

$x$  es un número entero seleccionado de 0 y 1; y

los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p4}-$ , siendo  $p4$  un número entero comprendido entre 2 y 6. En la Fórmula general (III-b), preferentemente, los residuos  $R^{27} - R^{29}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_4$  y, más preferentemente, representan hidrógeno.

Una realización preferida adicional se refiere a un método para la determinación de la autenticidad, tal como se describe y reivindica en el presente documento, así como a un método para la determinación de la adulteración, tal como se reivindica y describe en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (III-a)



en donde

los residuos  $R^{27}$  y  $R^{28}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$ ;

los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$  o los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ;

los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_p-$ , siendo  $p$  un número entero comprendido entre 2 y 6;

los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p3}-$ , siendo  $p3$  un número entero comprendido entre 2 y 6; y

los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p4}-$ , siendo  $p4$  un número entero comprendido entre 2 y 6.

En la Fórmula general (III-a), los residuos  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$ .

- Los ejemplos de compuestos aromáticos disponibles en el mercado sustituidos mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, tal como se describe en el presente documento, incluyen, pero sin limitación: *N,N*-dimetilbencenamina (n.º de CAS: 121-69-7; proveedor: ASW MedChem); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 100-22-1; proveedor: ASW MedChem); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-dietil-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-dimetil-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 5775-53-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetraetil-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 18996-77-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>,2,5-hexametil-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 858341-35-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetraquis(1-metiletil)-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 6864-03-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>,2,3,5,6-octametil-1,4-bencenodiamina (n.º de CAS: 66907-63-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,3,5-tetrametilbencenamina (n.º de CAS: 4913-13-7; proveedor: ASW MedChem); 3,5-dietil-*N,N*-dimetilbencenamina (n.º de CAS: 99052-31-0; proveedor: Milestone Pharmtech); 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-*N,N*-dietilbencenamina (n.º de CAS: 94042-96-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>,*N*<sup>3</sup>-tetrametil-1,3-bencenodiamina (n.º de CAS: 22440-93-3; proveedor: ABClabatory Scientific Co.); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>,*N*<sup>3</sup>-tetraetil-1,3-bencenodiamina (n.º de CAS: 64287-26-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>,*N*<sup>3</sup>,4-pentametilbenceno-1,3-diamina (n.º de CAS: 65198-15-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>3</sup>,*N*<sup>3</sup>-tetrametil-5-propil-1,3-bencenodiamina (n.º de CAS: 1586869-62-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 86-56-6; proveedor: Alchem Pharmtech); *N*-etil-*N*-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 83777-94-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-trimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 4523-52-8; proveedor: ASW MedChem); *N,N*,5-trimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 847449-78-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,2-trimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 57585-25-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 84-95-7; proveedor: ASW MedChem); *N*-isopropil-*N*-metilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 110014-41-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-tetrametilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 4619-41-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-*N*-isopropilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 114326-20-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-*N*,2-dimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-07-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 4960-24-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(1,1-dimetiletil)-*N*-metilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 110014-43-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-tetrametilnaftaleno-1,5-diamina (n.º de CAS: 10075-69-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametilnaftaleno-1,4-diamina (n.º de CAS: 13764-14-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(1-etilpropil)-*N*-metilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 110014-42-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-dimetil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-08-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-tetrametilnaftaleno-1,4-diamina (n.º de CAS: 20734-58-1; proveedor: ASW MedChem); *N,N*-dietil-2-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 21614-05-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietil-8-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-22-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(2,2-dimetilpropil)-*N*-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 110014-40-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-(2,2-dimetilpropil)-*N*-etil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 114326-22-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-dietil-*N*-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-10-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dibutil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 204126-63-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-2-metil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-09-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-etil-*N*-metil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-12-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>-etil-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-trimetil-naftaleno-1,8-diamina (n.º de CAS: 79687-92-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-*N*-(1-etilpropil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 114326-21-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-*N*-metil-2-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-14-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 8-butil-*N,N*-dimetil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 1469538-06-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-bis(2-metilpropil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 109556-56-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,2-trietil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-11-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*,2-dietil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-13-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-metil-*N*,2-bis(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-16-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietil-2-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-15-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetiletil)-*N*-etil-*N*-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-18-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-tetraetil-naftaleno-1,8-diamina (n.º de CAS: 53463-80-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina (n.º de CAS: 861347-34-4); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimetil-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>-bis(1-metiletil)-naftaleno-1,5-diamina (n.º de CAS: 110971-36-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-etil-*N*,2-bis(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-17-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetiletil)-*N*-metil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-20-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetiletil)-*N,N*-dietilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-19-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 3-butil-*N,N*-dietilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 398458-74-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-(1,1-dimetiletil)-*N*-etil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 130523-21-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>-butil-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>,*N*<sup>6</sup>-trimetilnaftaleno-1,8-diamina (n.º de CAS: 852630-17-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>-dibutil-*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimetilnaftaleno-1,8-diamina (n.º de CAS: 852630-27-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dimetil-naftalen-2-amina (n.º de CAS: 2436-85-3; proveedor: ASW MedChem); *N*-etil-*N*-metil-naftalen-1-amina (n.º de CAS: 68172-51-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4-trimetil-naftalen-2-amina (n.º de CAS: 4523-53-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,1-trimetil-naftalen-2-amina (n.º de CAS: 5672-92-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*-dietil-naftalen-2-amina (n.º de CAS: 13672-17-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N*-metil-*N*-(1-metiletil)-naftalen-2-amina (n.º de CAS: 110014-44-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); *N,N*,4,5-

5

10

20



en donde

30

35

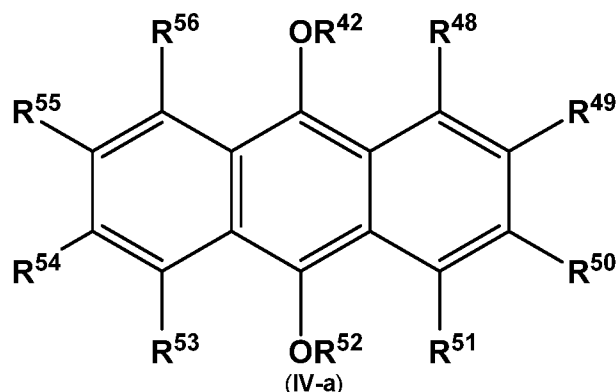
40

45

50

grupos seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y el residuo R<sup>47</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Una realización más preferida de acuerdo con la presente invención se refiere a métodos, tal como se reivindican y describen en el presente documento, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (IV-a)



en donde

los residuos R<sup>42</sup> y R<sup>52</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

los residuos R<sup>48</sup> - R<sup>51</sup> y R<sup>53</sup> - R<sup>56</sup> se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

En la Fórmula general (IV-a), los residuos R<sup>53</sup> - R<sup>56</sup> pueden representar hidrógeno o los residuos R<sup>48</sup> - R<sup>51</sup> y R<sup>53</sup> - R<sup>56</sup> pueden representar, independientemente entre sí, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o los residuos R<sup>48</sup> - R<sup>51</sup> y R<sup>53</sup> - R<sup>56</sup> pueden representar hidrógeno. Preferentemente, en la Fórmula general (IV-a), los residuos R<sup>42</sup> y R<sup>52</sup> son iguales.

Los ejemplos de compuestos aromáticos disponibles en el mercado sustituidos mediante al menos un grupo seleccionado de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> incluyen, pero sin limitación: metoxibenceno (n.º de CAS: 100-66-3; proveedor: abcr GmbH); 1,4-dimetoxibenceno (n.º de CAS: 150-78-7; proveedor: abcr GmbH); 1,4-dietoxibenceno (n.º de CAS: 122-95-2; proveedor: abcr GmbH); 1,4-bis(1-metiletoxi)benceno (n.º de CAS: 7495-78-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,4-dimetoxi-2-metilbenceno (n.º de CAS: 24599-58-4; proveedor: Alchem Pharmtech); 1,4-dimetoxi-2,5-dimetilbenceno (n.º de CAS: 2674-32-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dimetoxi-2,3-dimetilbenceno (n.º de CAS: 39021-83-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dietoxi-2-metilbenceno (n.º de CAS: 41901-72-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dibutoxi-benceno (n.º de CAS: 104-36-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-dimetoxibenceno (n.º de CAS: 151-10-0; proveedor: Alchem Pharmtech); 1,3-dietoxibenceno (n.º de CAS: 2049-73-2; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,3-dimetoxi-5-metilbenceno (n.º de CAS: 4179-19-5; proveedor: ASW MedChem); 1,3,5-trimetoxibenceno (n.º de CAS: 621-23-8; proveedor: AK Scientific); 1,3,5-trietoxibenceno (n.º de CAS: 2437-88-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dimetoxi-5-(1-metiletoxi)benceno (n.º de CAS: 86635-94-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-etoxi-1,3,5-trimetoxibenceno (n.º de CAS: 69832-53-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3,5-trimetoxi-2,4,6-trimetilbenceno (n.º de CAS: 1521-62-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dimetoxi-2-metil-5-(1-metiletoxi)-benceno (n.º de CAS: 93680-97-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,3-dibutoxi-5-metoxibenceno (n.º de CAS: 869740-90-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 1,2,3,4,5,6-hexametoxibenceno (n.º de CAS: 22015-34-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 4-metoxi-1,1'-bifenilo (n.º de CAS: 613-37-6; proveedor: ASW MedChem); 4-metoxi-4'-metil-1,1'-bifenilo (n.º de CAS: 53040-92-9; proveedor: ASW MedChem); 4-etoxi-bifenilo (n.º de CAS: 613-40-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical); 2-metil-9,10-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 26708-05-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 26708-04-3; proveedor: Aldrich); 2-(1,1-dimetil-etil)-9,10-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 62770-63-2; proveedor: Alchem Pharmtech); 2-etil-9,10-dietoxiantraceno (n.º de CAS: 205515-07-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 2395-97-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dietoxiantraceno (n.º de CAS: 68818-86-0; proveedor: ASW MedChem); 9,10-bis(1-metiletoxi)-antraceno (n.º de CAS: 134767-44-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-bis(1,1-dimetiletoxi)-antraceno (n.º de CAS: 873914-42-2; proveedor: Shanghai Chemhere Co.); 9,10-dibutoxi-antraceno (n.º de CAS: 76275-14-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9-etoxi-10-metoxi-antraceno (n.º de CAS: 106500-38-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxi-1,4,5,8-tetrametil-antraceno (n.º de CAS: 76466-58-5; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxi-1,2,3,4,5,6,7,8-octametil-antraceno (n.º de CAS: 75670-41-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 9,10-dimetoxi-1,2,3,4-tetrametil-antraceno (n.º de CAS: 72049-50-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetil-9,10-dimetoxiantaceno (n.º de CAS: 1221786-94-2; proveedor: Rare Chemicals GmbH); 1,2-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 132814-35-8; proveedor: Shanghai Chemhere Co.); 1,3-

dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 144493-74-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dimetoxi-9-etil-antraceno (n.º de CAS: 107328-77-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,4-dietoxi-antraceno (n.º de CAS: 75830-00-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 16294-32-9; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,5-dietoxi-antraceno (n.º de CAS: 75829-95-7; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 16294-34-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dietoxi-antraceno (n.º de CAS: 75829-96-8; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimetoxi-3-metil-antraceno (n.º de CAS: 144493-77-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 1,8-dimetoxi-2,7-dimetil-antraceno (n.º de CAS: 1202400-23-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 51790-19-3; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,3-dietoxi-antraceno (n.º de CAS: 863889-35-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 36319-03-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dietoxi-antraceno (n.º de CAS: 75830-05-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetoxi-9-metil-antraceno (n.º de CAS: 110038-59-0; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dimetoxi-9,10-dimetil-antraceno (n.º de CAS: 105858-59-1; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dipropoxi-antraceno (n.º de CAS: 1395499-89-4; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); 2,6-dibutoxi-antraceno (n.º de CAS: 134277-70-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.); y 2,7-dimetoxiantraceno (n.º de CAS: 55360-36-6; proveedor: Chemieliva Pharmaceutical Co.).

## **EJEMPLOS**

La presente invención se describe, a continuación, con más detalle con respecto a ejemplos no limitantes.

### **I. Aparato y protocolo usados en los métodos de acuerdo con la presente invención**

Se construyeron dos configuraciones diferentes, pero comparables: la primera descrita en el **punto I.a**, a continuación, se usó para la realización de mediciones de la ionización por láser pulsada acoplada a espectrometría de masas y la segunda descrita en el **punto I.b**, a continuación, se usó para la realización de mediciones de la ionización por láser pulsada acoplada a espectrometría de movilidad de iones. En ambas configuraciones, se usó un oscilador paramétrico óptico (OPO) bombeado mediante un láser de Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) para la ionización de las muestras.

#### **I.a. Descripción del instrumento y protocolo usados en los métodos basados en la ionización por láser acoplada a espectrometría de masas.**

La configuración contiene una unidad de desorción térmica (Thermo desorber TC-13.006 de PAS Technology), un oscilador paramétrico óptico (OPO) bombeado mediante un láser de Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) y un espectrómetro de masas comercial (LTQ XL™, Thermo Fisher Scientific) equipado con una fuente de iones de elaboración propia (*J. Mass Spectrom.* (2016), 51, 566-577) que tiene dos ventanas de cuarzo transparentes a un rayo láser. La unidad de desorción térmica se conecta a través de un capilar de metal (tubos de acero inoxidable de 3,17 mm (1/8") de diámetro externo x 2,0 mm de diámetro interno, de aproximadamente 60 mm de largo, de Ziemer Chromatographie) a la fuente de iones del espectrómetro de masas.

Las composiciones de hidrocarburo de petróleo se analizaron mediante el siguiente método:

se introdujeron 2 µl de la muestra líquida usando una jeringa (Hamilton, 10 µl) dentro de la unidad de desorción térmica calentada hasta 250 °C. Después de la vaporización, la muestra gaseosa se transfirió a través del capilar de metal calentado hasta 200 °C (de aproximadamente 60 mm de largo) usando un flujo de N<sub>2</sub> (600 ml/min) a la cámara de ionización calentada hasta 120 °C (de aproximadamente 18 mm de largo, de 20 mm de diámetro interno) de la fuente de iones, donde la muestra gaseosa se sometió a la ionización por láser. A continuación, la muestra ionizada se transfirió al espectrómetro de EM (flujo de N<sub>2</sub>: 1.000 ml/min; V: 50 voltios) y el espectro de EM se midió en intensidades relativas en función de la relación de masa-carga (*m/z*).

#### **I.b. Descripción del instrumento y protocolo usados en los métodos basados en la ionización por láser acoplada a espectrometría de movilidad de iones.**

La configuración usada contiene un inyector de un cromatógrafo de gases comercial (HP 5890 SII, Hewlett Packard, actualmente: Agilent) usado únicamente para la vaporización de la muestra, un espectrómetro de movilidad de iones de elaboración propia (*Anal. Bional. Chem.* 405, 7019) que tiene ventanas de cuarzo transparentes a un rayo láser y un oscilador paramétrico óptico (OPO) bombeado mediante un láser de Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla). El inyector del cromatógrafo de gases se conecta a través de un capilar (capilar de sílice fundida desactivada, de 0,18 mm de diámetro interno, de 400 mm de largo, de Perkin Elmer) a la fuente de iones del espectrómetro de movilidad de iones. El tubo de deriva del espectrómetro de movilidad de iones es de 100 mm de largo y tiene un diámetro interno de 25 mm. Las corrientes de iones en la placa de Faraday se amplifican (amplificador de 1 GV/A, ISAS Dortmund) y se registran en un osciloscopio de USB (Handyscope HS3, 5 MHz, Tiepie Engineering).

Las composiciones de hidrocarburo de petróleo se analizaron mediante el siguiente método:

se introdujeron 2 µl de la muestra líquida usando una jeringa (Hamilton, 10 µl) dentro de un inyector (gas de entrada: N<sub>2</sub>; flujo de gas de entrada: 200 ml/min) calentado hasta 250 °C del cromatógrafo de gases comercial. Después de la



vaporización, la muestra gaseosa se transfirió usando un flujo de N<sub>2</sub> de 15 ml/min a través del capilar de metal sin recubrimiento calentado hasta 200 °C (de 400 mm de largo) dentro de la cámara de ionización calentada hasta 180 °C (de aproximadamente 18 mm de largo, de 20 mm de diámetro interno) del espectrómetro de movilidad de iones, donde la muestra gaseosa se sometió a la ionización por láser. La muestra ionizada entró en el tubo de deriva calentado (150 °C) del espectrómetro de movilidad de iones. Se usó nitrógeno (flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 4,5 kV o 6,5 kV) o helio (flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV) como gas de deriva. Las corrientes de iones en la placa de Faraday se amplificaron (amplificador de 1 GV/A, ISAS Dortmund) y se registran en un osciloscopio de USB (Handyscope HS3, 5 MHz, Tiepie Engineering).

## II. Aparato y protocolo usados con fines comparativos

La ionización química a presión atmosférica (IQPA) mediante la radiación de rayos X suave es un método de ionización no selectiva que, por razones reglamentarias (tales como cuestiones de seguridad y eliminación), se usa actualmente como alternativa a la ionización mediante emisores beta radiactivos, tales como <sup>63</sup>Ni. Los experimentos realizados con la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IQPA-EMI) o la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de masas (IQPA-EM) se presentan con fines comparativos.

Se construyeron dos configuraciones diferentes, pero comparables: la primera descrita en el **punto II.a**, a continuación, se usó para la realización de mediciones de la IQPA acoplada a espectrometría de masas y la segunda descrita en el **punto II.b**, a continuación, se usó para las mediciones de la IQPA acoplada a espectrometría de movilidad de iones. En ambas configuraciones, se usó una fuente de radiación de rayos X suave (tubo de rayos X en miniatura, de 40 mm de longitud, de diana de rodio en una ventana de berilio), con una energía de 2,7/2,8 keV (transiciones L $\alpha$ /L $\beta$  de Rh), de Bruker Daltonik (patente estadounidense 6.740.874 B2, del 25 de mayo de 2004, de Bruker Saxonia Analytik GmbH), para la ionización de las muestras.

### II.a. Descripción del instrumento y protocolo usados en el método basado en la IQPA acoplada a espectrometría de masas (IQPA-EM).

La configuración difiere de la configuración descrita en el **punto I.a** en que el oscilador paramétrico óptico (OPO) bombeado mediante un láser de Nd:YAG (NT342A-SH, Ekspla) se reemplazó mediante una fuente de radiación de rayos X suave (tubo de rayos X en miniatura, de 40 mm de longitud, de diana de rodio en una ventana de berilio), con una energía de 2,7/2,8 keV (transiciones L $\alpha$ /L $\beta$  de Rh), de Bruker Daltonik (patente estadounidense 6.740.874 B2, del 25 de mayo de 2004, Bruker Saxonia Analytik GmbH). Además, se insertó una hoja de poliimida de 100  $\mu$ m de espesor transparente a la radiación de rayos X entre la cámara de ionización y la fuente de rayos X para sellar la cámara.

Las composiciones de hidrocarburo de petróleo se analizaron mediante el siguiente método:

se introdujeron 2  $\mu$ l de la muestra líquida usando una jeringa (Hamilton, 10  $\mu$ l) dentro de la unidad de desorción térmica calentada hasta 250 °C. Después de la vaporización, la muestra gaseosa se transfirió a través del capilar de metal calentado hasta 200 °C (de aproximadamente 60 mm de largo) usando un flujo de N<sub>2</sub> (600 ml/min) a la cámara de ionización calentada hasta 120 °C (de aproximadamente 18 mm de largo, de 20 mm de diámetro interno) de la fuente de iones, donde la muestra gaseosa se sometió a la ionización. A continuación, la muestra ionizada se transfirió al espectrómetro de EM (flujo de N<sub>2</sub>: 1.000 ml/min; V: 50 voltios) y el espectro de EM se midió en intensidades relativas en función de la relación de masa-carga ( $m/z$ ).

### II.b. Descripción del instrumento y protocolo usados en el método basado en la IQPA acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IQPA-EMI).

La configuración usada contiene un inyector de un cromatógrafo de gases comercial (HP 5890 SII, Hewlett Packard, actualmente: Agilent) usado únicamente para la vaporización de muestras y un espectrómetro de movilidad de iones portátil disponible en el mercado (RoadRunner, Bruker Daltonik). El espectrómetro de movilidad de iones contiene una fuente de radiación de rayos X suave (tubo de rayos X en miniatura, de 40 mm de longitud, de diana de rodio en una ventana de berilio), con una energía de 2,7/2,8 keV (transiciones L $\alpha$ /L $\beta$  de Rh), de Bruker Daltonik (patente estadounidense 6.740.874 B2, del 25 de mayo de 2004, Bruker Saxonia Analytik GmbH). El inyector del cromatógrafo de gases se conecta a través de un capilar (capilar de sílice fundida desactivada, de 0,18 mm de diámetro interno, de 400 mm de largo, de Perkin Elmer) a la fuente de iones del espectrómetro de movilidad de iones. Se modificaron el sistema de entrada y el sistema de flujo interno del espectrómetro de movilidad de iones para permitir su conexión a través del capilar al inyector del cromatógrafo de gases.

Las composiciones de hidrocarburo de petróleo se analizaron mediante el siguiente método:

se introdujeron 2  $\mu$ l de la muestra líquida usando una jeringa (Hamilton, 10  $\mu$ l) dentro de un inyector (gas de entrada: N<sub>2</sub>; flujo de gas de entrada: 200 ml/min; relación de división de 1:12) calentado hasta 250 °C del cromatógrafo de gases comercial. Después de la vaporización, la muestra gaseosa se transfirió usando un flujo de N<sub>2</sub> de 400 ml/min a través del capilar de metal sin recubrimiento calentado hasta 200 °C (de 400 mm de largo) en la cámara de ionización calentada hasta 180 °C del espectrómetro de movilidad de iones, donde la muestra gaseosa se sometió a

la ionización IQPA. La muestra ionizada entró en el tubo de deriva calentado (150 °C) del espectrómetro de movilidad de iones. Se usó nitrógeno (flujo: 118 ml/min o 200 ml/min; tensión del tubo de deriva convencional) como gas de deriva.

5 **Ejemplo 1: detección y cuantificación del marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina en un hidrocarburo de petróleo.**

La autenticidad y adulteración de los hidrocarburos de petróleo marcados con el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina (n.º de CAS: 100-22-1; proveedor: Sigma Aldrich) se sometieron a ensayo.

10 En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina en hexano se preparó a una concentración de 10 mmol/l y se añadió al gasóleo (gasóleo SOCAR), la gasolina (gasolina SP98 AVIA), el aceite mineral o el hexano para producir muestras de gasóleo marcado, muestras de gasolina marcada y muestras de hexano marcado.

15 Las muestras de gasóleo marcado, gasolina marcada y hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el punto I.a realizado en el instrumento descrito en el punto I.a (véanse las Fig. 2b y Fig. 2c). Las muestras de gasóleo marcado, gasolina marcada, hexano marcado y aceite mineral marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 337 nm (densidad de láser pulsado: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) o 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 4,5 kV o 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el punto I.b realizado en el instrumento descrito en el punto I.b (véanse las Fig. 1c, Fig. 1d, Fig. 1f - Fig. 1h).

25 Con fines comparativos,

- una muestra de gasóleo marcado, una muestra de gasolina marcada y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 266 nm (densidad de láser pulsado: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) y una longitud de onda de 406 nm (densidad de láser pulsado: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el punto I.b realizado en el instrumento descrito en el punto I.b (véanse las Fig. 1b, Fig. 1e y Fig. 1i);
- una muestra de gasóleo marcado y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la IQPA-EMI (véase la Fig. 1a) usando el instrumento y el protocolo descritos en el punto II.b anterior; y
- 35 - una muestra de gasóleo marcado se analizó mediante la IQPA-EMI (véase la Fig. 2a) usando el instrumento y el protocolo descritos en el punto II.a anterior.

La Fig. 1a ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR sin marcar (línea continua negra), del correspondiente gasóleo marcado que contiene el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina a una concentración de 1 µM (línea negra discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina a una concentración de 1 µM (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 118 ml/min; tensión del tubo de deriva convencional) abreviada en el presente documento como IQPA-EMI. El marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,3 ms. Tal como muestra la Fig. 1a, el espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina es sustancialmente idéntico al espectro de movilidad de iones del gasóleo sin marcar. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados demuestran que los métodos de ionización no selectiva acoplados a espectrometría de movilidad de iones no permiten la detección de la presencia del marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina en una matriz de gasóleo y, por lo tanto, no son adecuados para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina.

La Fig. 1b ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico *N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>*-tetrametil benceno-1,4-diamina y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el

mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados demuestran que la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en una matriz de gasóleo. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**.

La Fig. 1c ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 1c, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La Fig. 1d ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 1 µM (línea negra continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 1 µM (línea gris continua), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 4,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 1d, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La Fig. 1e ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se enmascara mediante los picos que se originan de la gasolina. Estos resultados demuestran que la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en una matriz de gasolina. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**.

La Fig. 1f ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 5 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración de 5 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 1f, la iluminación de la gasolina

marcada que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** y la autenticación de la gasolina marcada con dicho marcador químico.

La Fig. 1g ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva del marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo SOCAR marcado, una gasolina SP98 AVIA marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 4,5 kV). Cada medición se repitió 3 veces. Las barras de error pequeñas, que incluyen el error de inyección manual de las 5 repeticiones, demuestran la alta precisión del método y su capacidad para detectar pequeñas variaciones de la concentración del marcador químico. La perfecta linealidad y la superposición de las tres curvas de calibración demuestran que el método descrito en el presente documento que se basa en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones permite la detección y cuantificación del marcador ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, en un amplio intervalo de concentración de 200 nM a 10 µM y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***.

La Fig. 1h ilustra los espectros superpuestos de un aceite mineral marcado que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** a una concentración de 100 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:10, en v/v) antes del análisis. El marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 1h, la iluminación del aceite mineral marcado que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** y la autenticación del aceite mineral marcado con dicho marcador químico.

La Fig. 1i ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** a una concentración de 2 µM (Fig. 1i i): línea continua), un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** a una concentración de 2 µM (Fig. 1i ii): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** a una concentración de 2 µM (Fig. 1i iii): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). Tal como muestra la Fig. 1i, la iluminación de las muestras marcadas con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) no conduce a la ionización de muestra.

La Fig. 2a ilustra, con fines comparativos, el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***, obtenido mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de masas (IQPA-EM). A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 100 nM. El espectro de masas mostrado en la Fig. 2a demuestra que los métodos de ionización no selectiva acoplados a espectrometría de masas dan como resultado un espectro de masas complicado que no permite la identificación fácil del pico que corresponde al marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***.

La Fig. 2b ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina***, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 100 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador ***N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina*** (m/z de 164) se indica mediante un \*\*\*. La comparación del espectro de masas mostrado en la Fig. 2a que se basa en el uso de métodos de ionización no selectiva con el espectro de masas

mostrado en la Fig. 2b demuestra la dificultad de la detección del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en un gasóleo marcado mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de masas, en comparación con la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. Tal como atestigüa el espectro de masas mostrado en la Fig. 2b, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador

***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización exclusiva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación de dicho gasóleo.

La Fig. 2c ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion (*M*<sup>+</sup>) del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** con la concentración del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en un gasóleo SOCAR marcado, una gasolina SP98 AVIA marcada y una composición de hexano. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, las composiciones se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. La excelente linealidad y la superposición de las tres curvas de calibración demuestran que los métodos de acuerdo con la presente invención que se basan en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de masas permiten la detección y cuantificación del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina**. Se ha de señalar el bajo efecto de matriz en la señal obtenida mediante la espectrometría de movilidad de iones y que se obtienen niveles de detección similares con una composición de hexano de calidad de laboratorio y con hidrocarburos de petróleo complejos, tales como el gasóleo y la gasolina.

#### Ejemplo 2: detección y cuantificación del marcador químico *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina en un hidrocarburo de petróleo.

La autenticidad y adulteración de los hidrocarburos de petróleo marcados con el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (n.º de CAS: 861347-34-4) se sometieron a ensayo.

Todos los productos químicos se adquirieron a través de Sigma Aldrich y se usaron sin una purificación adicional. El marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se preparó de acuerdo con la descripción que sigue en el presente documento. Se usaron placas de CCD de gel de sílice 60 precortadas F254 de Merck KGaA para la cromatografía de capa delgada (CCD). El gel de sílice 60 (0,04-0,063 mm) adquirido a través de Carl Roth GmbH & CO.KG se usó para la cromatografía ultrarrápida. Todos los espectros de RMN se midieron en un espectrómetro Bruker Avance de 300 MHz. Los desplazamientos químicos indicados resultantes ( $\delta$ ; en ppm) se refieren al cloroformo ( $\delta$  = 7,26 ppm) para la RMN en <sup>1</sup>H y ( $\delta$  = 77,23 ppm) para la RMN en <sup>13</sup>C.

#### Síntesis del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**:

En un matraz de tres bocas, se disolvieron 1,5-diaminonaftaleno (1 equiv., 10 mmol, 1,59 g) (n.º de CAS: 2243-62-1, Sigma Aldrich, al 97 %) y bromuro de etilo (8 equiv., 80 mmol, 8,72 g, 5,92 ml) (n.º de CAS 74-96-4, Sigma Aldrich, al 98 %) en acetonitrilo (75 ml) en una atmósfera de argón. Se añadió *N,N*-diisopropiletilamina (8 equiv., 80 mmol, 10,32 g, 13,57 ml) (n.º de CAS: 7087-68-5, Sigma Aldrich, al  $\geq 99$  %) gota a gota a temperatura ambiente. La solución obtenida se agitó vigorosamente a reflujo durante 12 h. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se extrajo con tolueno y agua. Después de la evaporación del disolvente, la mezcla se purificó mediante cromatografía líquida produciendo ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** (0,73 g, 27 %) (*R*<sub>f</sub> = 0,95 en hexanos/acetato de etilo = 10:1) en forma de un sólido incoloro.

RMN en <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 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 (c, *J* = 7,10 Hz, 8 H), 1,07 (t, *J* = 7,1 Hz, 12 H);

RMN de <sup>13</sup>C (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 148,33, 132,84, 124,67, 119,69, 117,84, 47,87, 12,54; EM (IEP) *m/z* = 271,2174 (*M*+*H*)<sup>+</sup> (calculado para C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>: 271,2174);

IR (película): 3.044 (m), 2.968 (s), 1.983 (w), 1.858 (w), 1.585 (s), 783 (s).

En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en hexano se preparó a una concentración de 5 mmol/l y se añadió al gasóleo, la gasolina o el hexano para producir muestras de gasóleo marcado, muestras de gasolina marcada y muestras de hexano marcado.

Las muestras de gasóleo marcado, gasolina marcada y hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el punto I.a realizado en el instrumento descrito en el punto I.a (véanse las Fig. 4a - Fig. 4c), así como mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de láser pulsado: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>), 337 nm (densidad de láser pulsado: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) o 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a

espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV; o gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el punto I.b realizado en el instrumento descrito en el punto I.b (véanse las Fig. 3c - 3f, 3h y 3i).

5 Con fines comparativos,

- una muestra de gasóleo marcado y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la IQPA-EMI (véase la Fig. 3a) usando el instrumento y el protocolo descritos en el punto II.b anterior, y

10 - una muestra de gasóleo marcado, una muestra de gasolina marcada y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 266 nm (densidad de láser pulsado: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) y a una longitud de onda de 406 nm (densidad de láser pulsado: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el punto I.b realizado en el instrumento descrito en el punto I.b (véanse las Fig. 3b, Fig. 3g y Fig. 3j).

15 La Fig. 3a ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR sin marcar (línea negra continua), el correspondiente gasóleo marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea negra discontinua) y una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva convencional) abreviada en el presente documento como IQPA-EMI. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, el gasóleo sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Tal como muestra la Fig. 3a, el espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** es sustancialmente idéntico al espectro de movilidad de iones del gasóleo sin marcar. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del producto químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados demuestran que los métodos de ionización no selectiva acoplados a espectrometría de movilidad de iones no permiten la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en una matriz de gasóleo y, por lo tanto, no son adecuados para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

35 La Fig. 3b ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametilbenceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados demuestran que la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en una matriz de gasóleo. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

55 La Fig. 3c ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. Tal como demuestra la Fig. 3c, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador

químico.

La **Fig. 3d** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. Tal como demuestra la **Fig. 3d**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La **Fig. 3e** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 5 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 5 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. Tal como demuestra la **Fig. 3e**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La **Fig. 3f** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, el gasóleo sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,4 ms. Tal como atestigua la **Fig. 3f**, ya que el gasóleo genera un ruido insignificante cuando se somete a la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones que no enmascara el pico que corresponde al marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, la presencia de dicho marcador químico se puede detectar fácilmente en un gasóleo marcado del mismo. Por tanto, la iluminación de un gasóleo que contiene el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV) es adecuada para la determinación de la autenticidad de dicho gasóleo marcado.

La **Fig. 3g** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametilbenceno-1,4-diamina** a una concentración de 2 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se enmascara mediante los picos que se originan de la gasolina. Estos resultados demuestran que la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en una matriz de gasolina. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

La **Fig. 3h** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador



químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 5 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 5 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 10,2 ms. Tal como demuestra la Fig. 3h, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en la gasolina marcada y la autenticación de la gasolina marcada con dicho marcador químico.

La Fig. 3i ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, la gasolina sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. El marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,4 ms. Tal como atestigua la Fig. 3i, ya que la gasolina genera un ruido insignificante cuando se somete a la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones que no enmascara el pico que corresponde al marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, la presencia de dicho marcador químico se puede detectar fácilmente en una gasolina marcada de la misma. Por tanto, la iluminación de una gasolina que contiene el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV) es adecuada para la determinación de la autenticidad de dicha gasolina.

La Fig. 3j ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (Fig. 3j i): línea continua), un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (Fig. 3j ii): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración de 2 µM (Fig. 3j iii): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). Tal como muestra la Fig. 3j, la iluminación de las muestras marcadas con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) no conduce a la ionización de muestra.

La Fig. 3k ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo SOCAR marcado, una gasolina SP98 AVIA marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). Antes del análisis, las composiciones se diluyeron en hexano a 1:100. La excelente linealidad y la superposición de las tres curvas de calibración demuestran que el método descrito en el presente documento que se basa en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones permite la detección y cuantificación del marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, en un amplio intervalo de concentración de 20 µM a 1 mM y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

La Fig. 4a ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 50 nM. El pico que corresponde al ion (*M*<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 270) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la Fig. 4a, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia del marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>5</sup>,*N*<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de



energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

La **Fig. 4b** ilustra el espectro de masas de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de láser del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, la gasolina marcada se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 50 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 270) se indica mediante un "\*\*\*". Tal como atestigua la **Fig. 4b**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** a una concentración baja en una gasolina marcada y la autenticación de la gasolina que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasolina tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**.

La **Fig. 4c** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** con la concentración del marcador **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en un gasóleo SOCAR marcado y una composición de hexano. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm acoplada a espectrometría de masas. A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, las composiciones se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. La excelente linealidad de cada una de las curvas de calibración demuestra que los métodos de acuerdo con la presente invención que se basan en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de masas permiten la detección de la presencia y cuantificación de la marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en un gasóleo marcado con dicho marcador químico y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un gasóleo marcado con **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina**. Se ha de señalar que se obtienen niveles de detección similares con una composición de hexano de calidad de laboratorio y con un hidrocarburo de petróleo complejo, tal como el gasóleo.

### **Ejemplo 3:** detección del marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina en un hidrocarburo de petróleo.

La autenticidad de los hidrocarburos de petróleo marcados con el marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina (n.º de CAS: 86-56-6, >98 %; Sigma Aldrich) se sometió a ensayo.

En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina en hexano se preparó a una concentración de 10 mmol/l y se añadió a la gasolina SP98 AVIA o gasóleo SOCAR para producir una muestra de gasolina marcada (concentración de marcador químico: 10 µM) y una muestra de gasóleo marcado (concentración de marcador químico: 10 µM).

Las dos muestras se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 308 nm (densidad de láser pulsado: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el **punto I.a** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.a** (véanse las **Fig. 5a** y **Fig. 5b**).

La **Fig. 5a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 10 µM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 171) se indica mediante un "\*\*\*". Tal como atestigua la **Fig. 5a**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación de dicho gasóleo marcado. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina.

La **Fig. 5b** ilustra el espectro de masas de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **N,N**-dimetilnaftalen-1-amina, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, la gasolina marcada se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 10 µM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 171) se indica mediante un "\*\*\*". Tal como atestigua la **Fig. 5b**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el

marcador químico ***N,N*-dimetilnaftalen-1-amina** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico ***N,N*-dimetilnaftalen-1-amina**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico ***N,N*-dimetilnaftalen-1-amina** a una concentración baja en una gasolina marcada y la autenticación de la gasolina que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasolina tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico ***N,N*-dimetilnaftalen-1-amina**.

#### Ejemplo 4: detección y cuantificación del marcador químico 2-etil-9,10-dimetoxiantraceno en un hidrocarburo de petróleo.

La autenticidad y adulteración de los hidrocarburos de petróleo marcados con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (n.º de CAS: 26708-04-3; Sigma Aldrich, 97 %) se sometieron a ensayo.

En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en hexano se preparó a una concentración de 5 mmol/l y se añadió al gasóleo (gasóleo SOCAR), la gasolina (gasolina SP98 AVIA) o el hexano para producir muestras de gasóleo marcado, muestras de gasolina marcada y muestras de hexano marcado.

Las muestras de gasóleo marcado, gasolina marcada y hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el **punto I.a** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.a** (véase la **Fig. 7d**), así como mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de láser pulsado: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) o 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV; o gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véanse las **Fig. 6b**, **Fig. 6c**, **Fig. 6e**, **Fig. 6f** y **Fig. 6h**). Además, una muestra de gasóleo marcado se analizó mediante la ionización por láser a diferentes longitudes de onda (308 nm, densidad de energía pulsada: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>; 337 nm, densidad de energía pulsada: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>; 355 nm, densidad de energía pulsada: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el **punto I.a** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.a** (véanse las **Fig. 7a** - **Fig. 7c**).

Con fines comparativos,

- una muestra de gasóleo marcado y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de láser pulsado: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véase la **Fig. 6d**);
- una muestra de gasolina marcada, una muestra de gasóleo marcado y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a 406 nm (densidad de láser pulsado: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véase la **Fig. 6g**), y
- una muestra de gasolina marcada y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la IQPA-EMI (véase la **Fig. 6a**) usando el instrumento y el protocolo descritos en el **punto II.b** anterior.

La **Fig. 6a** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA sin marcar (línea continua negra), la correspondiente gasolina marcada con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 10 µM (línea negra discontinua) y una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 10 µM (línea negra de puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IQPA-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva convencional). Tanto la gasolina marcada como la sin marcar se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis para minimizar la contaminación del espectrómetro. Tal como muestra la **Fig. 6a**, el espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** es sustancialmente idéntico al espectro de movilidad de iones de la gasolina sin marcar. La comparación del espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del producto químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se enmascara mediante los picos que se originan de la gasolina. Estos resultados demuestran que los métodos de ionización no selectiva acoplados a espectrometría de movilidad de iones no permiten la detección del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en una matriz de gasolina y, por lo tanto, no son adecuados para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

La **Fig. 6b** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA sin marcar (espectro

de color gris) y de la correspondiente gasolina marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). Tanto la gasolina marcada como la sin marcar se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis para minimizar la contaminación del espectrómetro. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 10 µM. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms. Tal como ilustra la Fig. 6b, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en la gasolina marcada y la autenticación de la gasolina que contiene dicho marcador.

La Fig. 6c ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 6c, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>5</sup>,N<sup>5</sup>-tetraetil-naftaleno-1,5-diamina** en la gasolina marcada y la autenticación de la gasolina marcada con dicho marcador químico.

La Fig. 6d ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados demuestran que la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en una matriz de gasóleo. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

La Fig. 6e ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR sin marcar (espectro de color gris) y del correspondiente gasóleo marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). Tanto el gasóleo marcado como el sin marcar se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis para minimizar la contaminación del espectrómetro. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 10 µM. El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms. Tal como ilustra la Fig. 6e, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en una matriz de gasóleo y la autenticación del dicho gasóleo.

La Fig. 6f ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,6 ms. Tal como demuestra la Fig. 6f, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el

marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La **Fig. 6g** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 6g i**): línea continua), un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 6g ii**): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 6g iii**): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). Tal como muestra la **Fig. 6g**, la iluminación de las muestras marcadas con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) no conduce a la ionización de muestra.

La **Fig. 6h** ilustra la variación de la intensidad del pico del tiempo de deriva que corresponde al marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con la concentración de dicho marcador en un gasóleo SOCAR marcado, una gasolina SP98 AVIA marcada y una composición de hexano que contiene dicho marcador químico. Las composiciones que contienen el marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). La excelente linealidad y la superposición de las tres curvas de calibración demuestran que el método descrito en el presente documento que se basa en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de movilidad de iones permite la detección y cuantificación del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, en un amplio intervalo de concentración de 20 µM a 1 mM y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**. Se ha de señalar el bajo efecto de matriz en la señal obtenida mediante la espectrometría de movilidad de iones y que se obtienen niveles de detección similares con una composición de hexano de calidad de laboratorio y con hidrocarburos de petróleo complejos, tales como el gasóleo y la gasolina.

La **Fig. 7a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso de 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 250 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (*m/z* de 266) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 7a**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección de la presencia del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

La **Fig. 7b** ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 250 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** (*m/z* de 266) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 7b**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación de dicho gasóleo marcado. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

La **Fig. 7c** ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la

concentración del marcador químico en la muestra fue de 250 nM. El pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** ( $m/z$  de 266) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 7c**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

La **Fig. 7d** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion ( $M^+$ ) del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** con la concentración del marcador químico **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en un gasóleo SOCAR marcado, una gasolina SP98 AVIA marcada y una composición de hexano. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, las composiciones se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. La linealidad de las tres curvas de calibración demuestra que el método de acuerdo con la presente invención que se basa en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de masas permite la detección de la presencia y la cuantificación del marcador **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con **2-etil-9,10-dimetoxiantraceno**.

#### **Ejemplo 5:** detección del marcador químico 1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno en un hidrocarburo de petróleo.

La autenticidad de un hidrocarburo de petróleo marcado con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** (n.º de CAS: 1720-32-7; Sigma Aldrich, 99 %) se sometió a ensayo.

En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en tetrahidrofurano se preparó a una concentración de 10 mmol/l y se añadió a la gasolina SP98 AVIA o al hexano para producir una muestra de gasolina marcada (concentración de **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**: 50 µM) y una muestra de hexano marcado (concentración de **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**: 10 µM).

La muestra de gasolina marcada se analizó mediante la ionización por láser a diferentes longitudes de onda (308 nm, densidad de energía pulsada: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>; 337 nm, densidad de energía pulsada: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el **punto I.a** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.a** (véanse las **Fig. 9a** y **Fig. 9b**). El hexano marcado se analizó mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véanse las **Fig. 8b** y **8h**). La muestra de gasolina marcada se analizó mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía pulsada: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) o 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véanse las **Fig. 8d** y **Fig. 8c**). La muestra de gasóleo marcado se analizó mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de láser pulsado: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) o 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véanse las **Fig. 8f** y **Fig. 8g**).

Con fines comparativos,

- una muestra de gasóleo marcado y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de láser pulsado: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véase la **Fig. 8e**),

- una muestra de gasóleo marcado, una muestra de gasolina marcada y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la ionización por láser a 406 nm (densidad de láser pulsado: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b** (véase la **Fig. 8i**), y

- una muestra de gasolina marcada y una muestra de hexano marcado se analizaron mediante la IQPA-EMI (véase la **Fig. 8a**) usando el instrumento y el protocolo descritos en el **punto II.b** anterior.

La **Fig. 8a** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de una gasolina SP98 AVIA sin marcar (línea continua negra), de la correspondiente gasolina marcada con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 10 µM (línea negra discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 10 µM (línea negra de

puntos), obtenidos mediante la ionización química a presión atmosférica acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IQPA-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva convencional). A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, la gasolina sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Tal como muestra la **Fig. 8a**, el espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** es sustancialmente idéntico al espectro de movilidad de iones de la gasolina sin marcar. La comparación del espectro de movilidad de iones de la gasolina marcada con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del producto químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se enmascara mediante los picos que se originan de la gasolina. Estos resultados demuestran que los métodos de ionización no selectiva acoplados a espectrometría de movilidad de iones no permiten la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en una matriz de gasolina y, por lo tanto, no son adecuados para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**.

La **Fig. 8b** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 10 µM (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, la gasolina sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms. Tal como atestigua la **Fig. 8b**, ya que la gasolina genera un ruido insignificante cuando se somete a la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso de 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones que no enmascara el pico que corresponde al marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, la presencia de dicho marcador químico se puede detectar fácilmente en una gasolina marcada de la misma. Por tanto, la iluminación de una gasolina que contiene el marcador **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones resulta adecuada para la determinación de la autenticidad de dicha gasolina.

La **Fig. 8c** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms. Tal como demuestra la **Fig. 8c**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en la gasolina marcada y la autenticación de la gasolina marcada con dicho marcador químico.

La **Fig. 8d** ilustra los espectros superpuestos de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea continua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms. Tal como demuestra la **Fig. 8d**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en la gasolina marcada y la autenticación de la gasolina marcada con dicho marcador químico.

La **Fig. 8e** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms. La comparación del espectro de movilidad de iones del gasóleo marcado con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** y el espectro de movilidad de iones de la composición de hexano que contiene el mismo marcador químico muestra que el pico del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se enmascara mediante los picos que se originan del gasóleo. Estos resultados

demuestran que la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 266 nm (densidad de energía del pulso: 0,13 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización no selectiva de la muestra y no permite, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en una matriz de gasóleo. Por tanto, tal método no es adecuado para la autenticación de un hidrocarburo de petróleo supuestamente marcado con el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** y/o para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que contenga el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**.

La **Fig. 8f** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms. Tal como demuestra la **Fig. 8f**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La **Fig. 8g** ilustra los espectros superpuestos de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (línea de puntos), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 9,5 ms. Tal como demuestra la **Fig. 8g**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, cuando se acopla a espectrometría de movilidad de iones, la detección de la presencia del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** en el gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo marcado con dicho marcador químico.

La **Fig. 8h** ilustra los espectros de movilidad de iones superpuestos de un gasóleo SOCAR sin marcar (espectro de color gris) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 10 µM (espectro de color negro), obtenidos mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV). A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro, el gasóleo sin marcar se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. El marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** se caracteriza por un tiempo de deriva de aproximadamente 7,0 ms. Tal como atestigua la **Fig. 8h**, ya que el gasóleo genera un ruido insignificante cuando se somete a la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones que no enmascara el pico que corresponde al marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, la presencia de dicho marcador químico se puede detectar fácilmente en un gasóleo marcado del mismo. Por tanto, la iluminación de un gasóleo que contiene el marcador **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones resulta adecuada para la determinación de la autenticidad de dicho gasóleo.

La **Fig. 8i** ilustra, con fines comparativos, los espectros de movilidad de iones de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 8i i**): línea continua), un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 8i ii**): línea discontinua) y de una composición de hexano que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** a una concentración de 100 µM (**Fig. 8i iii**): línea de puntos), obtenidos mediante la iluminación de muestra con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (IL-EMI; gas de deriva: nitrógeno; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 6,5 kV). Tal como muestra la **Fig. 8i**, la iluminación de las muestras marcadas con una luz láser pulsada que tiene una longitud de onda de 406 nm (densidad de energía del pulso: 0,04 mJ/mm<sup>2</sup>) no conduce a la ionización de muestra.

La **Fig. 9a** ilustra el espectro de masas de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, obtenido mediante la ionización por láser a 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, la gasolina marcada se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 500 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 232) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 9a**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene

el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en una gasolina marcada y la autenticación de la gasolina que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasolina tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 308 nm (densidad de energía del pulso: 0,10 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**.

La **Fig. 9b** ilustra el espectro de masas de una gasolina SP98 AVIA marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, obtenido mediante la ionización por láser a 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, la gasolina marcada se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico fue de 500 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico (*m/z* de 232) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 9b**, la iluminación de la gasolina marcada que contiene el marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en una gasolina marcada y la autenticación de la gasolina que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasolina tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 337 nm (densidad de energía del pulso: 0,05 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido insignificante en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno**.

#### **Ejemplo 6: detección y cuantificación del marcador químico 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno en un hidrocarburo de petróleo.**

La autenticidad y adulteración de los hidrocarburos de petróleo marcados con el marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** (rubreno) (n.º de CAS: 517-51-1; Sigma Aldrich, 98 %) se sometieron a ensayo.

En el caso del marcado de hidrocarburos de petróleo, un concentrado de 5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno (rubreno) en tolueno se preparó a una concentración de 1 mmol/l y se añadió al gasóleo para obtener una muestra de gasóleo marcado y a la gasolina para obtener una muestra de gasolina marcada.

Las muestras de gasóleo marcado y gasolina marcada se analizaron mediante la ionización por láser a una longitud de onda de 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas usando el protocolo descrito en el **punto I.a** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.a** (véanse las **Fig. 10a y 10b**).

La **Fig. 10a** ilustra el espectro de masas de un gasóleo SOCAR marcado que contiene el marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno**, obtenido mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de minimizar la contaminación del espectrómetro de masas, el gasóleo marcado se diluyó en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. Después de la dilución, la concentración del marcador químico en la muestra fue de 50 nM. El pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** (*m/z* de 532) se indica mediante un "\*". Tal como atestigua la **Fig. 10a**, la iluminación del gasóleo marcado que contiene el marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) da como resultado la ionización selectiva de dicho marcador químico, lo que permite, de ese modo, la fácil detección de la presencia de dicho marcador químico a una concentración baja en un gasóleo marcado y la autenticación del gasóleo que contiene dicho marcador químico. La ionización deficiente de la matriz de gasóleo tras la iluminación con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) conduce a un ruido en el espectro de masas que no interfiere en la detección del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno**.

La **Fig. 10b** ilustra la variación de la intensidad del pico que corresponde al ion (M<sup>+</sup>) del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** con la concentración del marcador químico **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** en un gasóleo SOCAR marcado y una gasolina SP98 AVIA marcada. Las diferentes composiciones se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de energía del pulso: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de masas. A fin de evitar la contaminación del espectrómetro de masas, las composiciones se diluyeron en hexano (1:100, en v/v) antes del análisis. La linealidad de las dos curvas de calibración demuestra que los métodos de acuerdo con la presente invención que se basan en la iluminación del hidrocarburo de petróleo marcado con una luz láser pulsada de una longitud de onda de 355 nm acoplada a espectrometría de masas permiten la detección de la presencia y la cuantificación del **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno** en una diversidad de hidrocarburos de petróleo, incluyendo el gasóleo y la gasolina, y, en consecuencia, la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado con **5,6,11,12-tetrafenilnaftaceno**.

#### **Ejemplo 7: estudio de la influencia de la matriz de hidrocarburo de petróleo en la selectividad de ionización.**

Un concentrado de **N<sup>1</sup>,N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>,N<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** en hexano se preparó a una concentración de 10 mmol/l y se añadió a diferentes marcas de gasóleo (Diesel Socar, AGIP Diesel Tech, SHELL V-power Diesel, BP



Diesel y Diesel AVIA) y diferentes marcas de gasolina (SP98 AVIA, SP95 BP technology active, SP95 AVIA, SP98 Socar, SP95 Socar, SP95 AGIP, SHELL V-Power 100, SP95 SHELL, SP98 TAMOIL, SP95 TAMOIL y AGIP Ethanol 85) para producir muestras de gasóleo marcado y muestras de gasolina marcada que contienen el marcador químico a una concentración de 1 µM.

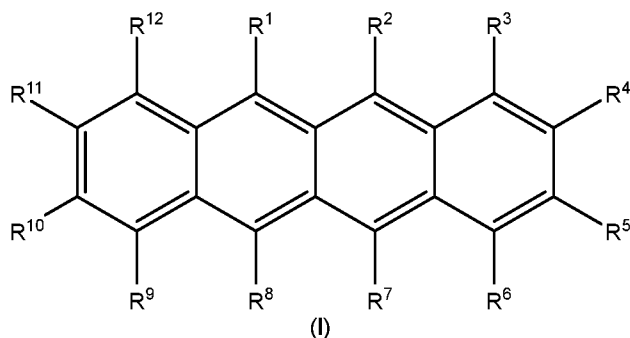
- 5 Las dieciséis muestras diferentes se analizaron mediante la ionización por láser a 355 nm (densidad de láser pulsado: 0,63 mJ/mm<sup>2</sup>) acoplada a espectrometría de movilidad de iones (gas de deriva: helio; flujo: 200 ml/min; tensión del tubo de deriva: 2,5 kV) usando el protocolo descrito en el **punto I.b** realizado en el instrumento descrito en el **punto I.b**. Cada medición se realizó tres veces. La **Fig. 11** ilustra la intensidad del pico del tiempo de deriva del
- 10 marcador químico ***N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>,*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>4</sup>-tetrametil benceno-1,4-diamina** para las diferentes marcas de gasóleo marcado y gasolina marcada. La diferencia insignificante, que refleja también el error de preparación de muestra y el error de inyección manual de muestra, entre la intensidad del marcador químico en diferentes marcas de hidrocarburos de petróleo marcados demuestra que el método de la invención descrito en el presente documento es extremadamente
- 15 robusto y agnóstico a la matriz y permite la detección del marcador químico descrito en el presente documento en una diversidad de hidrocarburos de petróleo diferentes.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la determinación de la autenticidad de un hidrocarburo de petróleo, en donde el hidrocarburo de petróleo comprende supuestamente al menos un marcador químico, en donde dicho al menos un

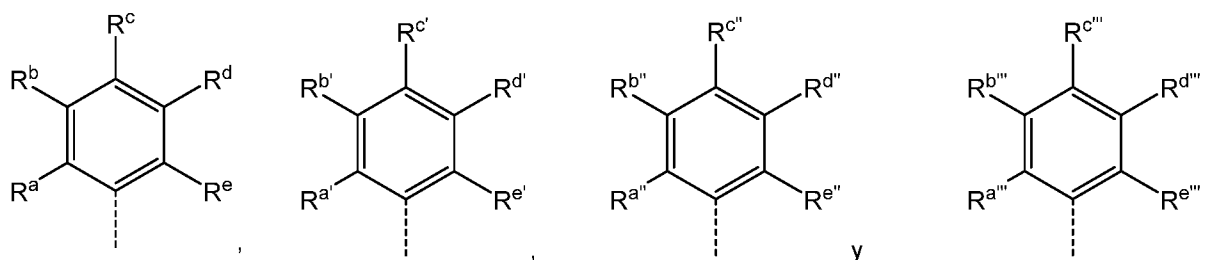
5 marcador químico se selecciona de:

i) un compuesto de la Fórmula general (I)

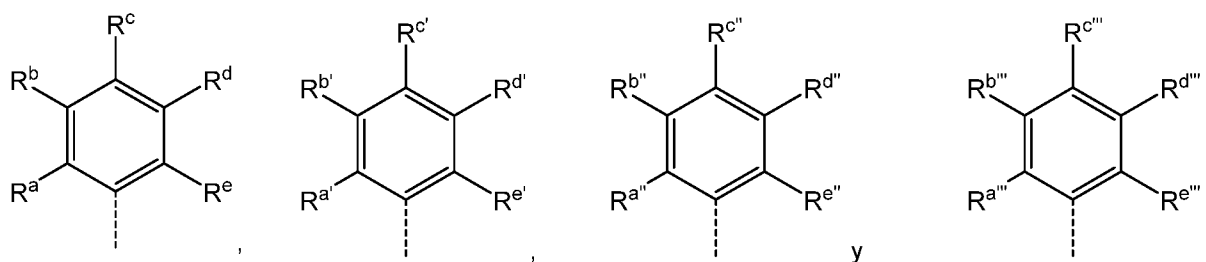


en donde

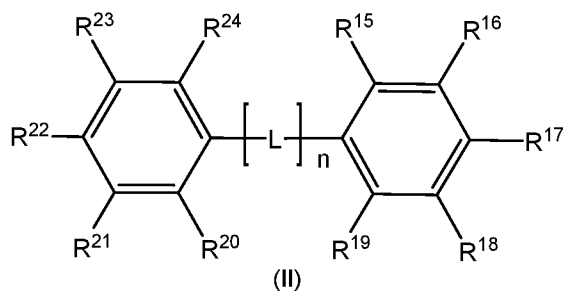
los residuos  $R^1$  -  $R^{12}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>,



los residuos  $R^a$  -  $R^e$ ,  $R^{a'}$  -  $R^{e'}$ ,  $R^{a''}$  -  $R^{e''}$  y  $R^{a'''}$  -  $R^{e'''}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, con la condición de que al menos dos de los residuos  $R^1$  -  $R^{12}$  se seleccionen



ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde

el residuo **-L-** representa  $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}-$ ;

los residuos  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

5 los residuos  $\text{R}^{15}$  -  $\text{R}^{24}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ;

y **n** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

10 iii) un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituídos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituídos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituído por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo  $-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde **p** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

y

15 iv) un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ; en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-1)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo;

**b-1)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

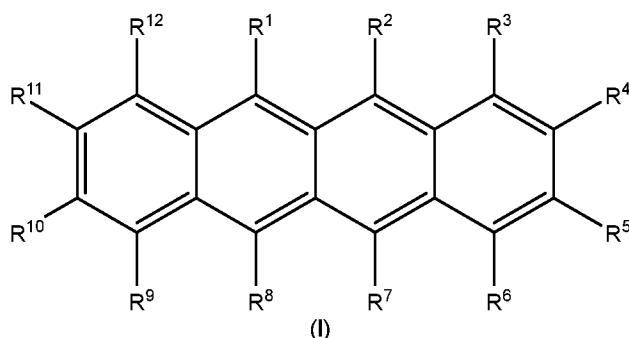
20 **c-1)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos; y

**d-1)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-1)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para detectar la presencia o ausencia de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo y determinar, de ese modo, la autenticidad de dicho hidrocarburo de petróleo.

25 2. Un método para la determinación de la adulteración de un hidrocarburo de petróleo marcado que comprende un hidrocarburo de petróleo y al menos un marcador químico, en donde dicho al menos un marcador químico se selecciona de:

i) un compuesto de la Fórmula general (I)

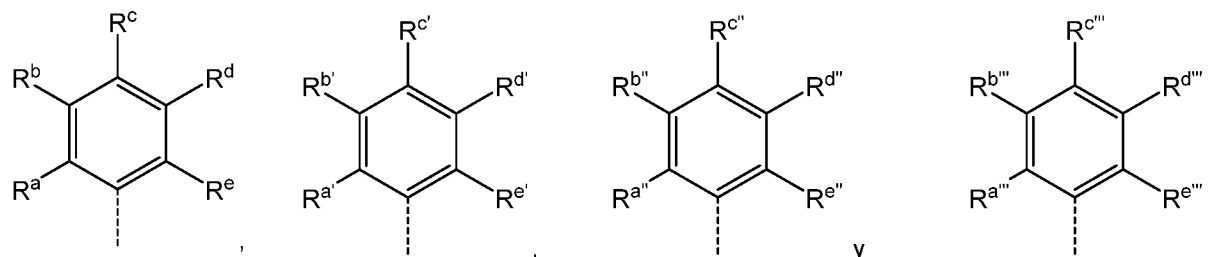
30



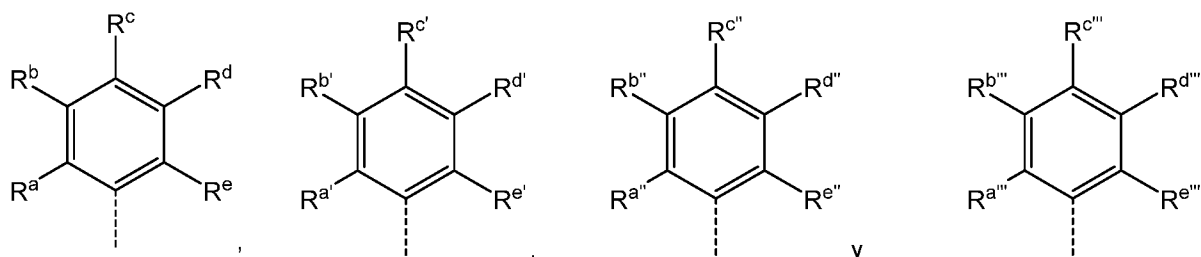
en donde

35

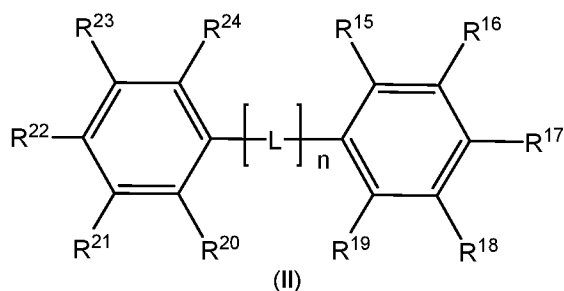
los residuos  $\text{R}^1$  -  $\text{R}^{12}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ,



40 los residuos  $\text{R}^a$  -  $\text{R}^e$ ,  $\text{R}^{a'}$  -  $\text{R}^{e'}$ ,  $\text{R}^{a''}$  -  $\text{R}^{e''}$  y  $\text{R}^{a'''}$  -  $\text{R}^{e'''}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , con la condición de que al menos dos de los residuos  $\text{R}^1$  -  $\text{R}^{12}$  se seleccionen de:



ii) un compuesto de la Fórmula general (II)



en donde

el residuo **-L-** representa  $-\text{CR}^{13}=\text{CR}^{14}-$ ;

los residuos **R<sup>13</sup>** y **R<sup>14</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y metilo;

los residuos **R<sup>15</sup>** - **R<sup>24</sup>** se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

y **n** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

iii) un compuesto aromático sustituido mediante uno o más grupos amino disustituidos por *N,N*, en donde los sustituyentes de los uno o más grupos amino disustituidos por *N,N* se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los dos sustituyentes de un grupo amino disustituido por *N,N* tomados en conjunto forman un residuo  $-(\text{CH}_2)_p-$ , en donde **p** es un número entero comprendido entre 2 y 6;

y

iv) un compuesto aromático sustituido mediante al menos un grupo seleccionado de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, y en donde el método comprende las siguientes etapas:

**a-2)** adquirir una muestra del hidrocarburo de petróleo marcado;

**b-2)** vaporizar dicha muestra para proporcionar una muestra gaseosa;

**c-2)** iluminar la muestra gaseosa con una luz láser pulsada de una longitud de onda determinada de entre aproximadamente 300 nm y aproximadamente 370 nm, produciendo, de ese modo, iones gaseosos;

**d-2)** analizar los iones gaseosos obtenidos en la Etapa **c-2)** mediante espectrometría de movilidad de iones o espectrometría de masas para determinar la concentración de dicho al menos un marcador químico en el hidrocarburo de petróleo marcado; y

**e-2)** determinar la adulteración del hidrocarburo de petróleo marcado mediante la comparación de la concentración determinada en el punto **d-2)** con la concentración del al menos un marcador químico en una muestra no adulterada del hidrocarburo de petróleo marcado.

3. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que comprende, además, la Etapa **f)** realizada entre la Etapa **a-1)** y la Etapa **b-1)** o entre la Etapa **a-2)** y la Etapa **b-2)**:

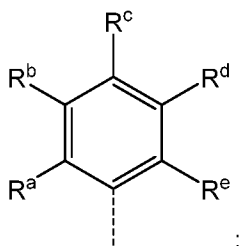
**f)** diluir la muestra con un disolvente orgánico.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en donde el disolvente orgánico se selecciona del grupo que consiste en pentano, hexano, heptano, octano, tolueno, etanol, metanol, isopropanol, acetona, dimetilformamida y mezclas de los mismos.

5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la vaporización de la muestra para proporcionar una muestra gaseosa se logra mediante: desorción térmica, desorción por láser o evaporación en un inyector de un cromatógrafo de gases.

6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la longitud de onda determinada de la luz láser pulsada es de aproximadamente 308 nm, aproximadamente 337 nm o aproximadamente 355 nm, preferentemente de aproximadamente 355 nm.

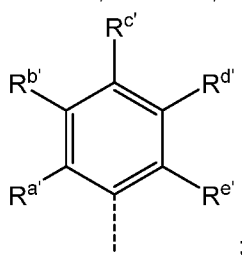
7. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un marcador químico es de la Fórmula general (I) y, en dicha Fórmula general, el residuo **R<sup>1</sup>** representa



5

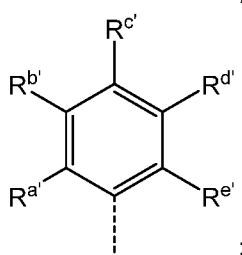
y los residuos **R<sup>2</sup> - R<sup>12</sup>** y **R<sup>a</sup> - R<sup>e</sup>** tienen los significados definidos en la reivindicación 1.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde, en la Fórmula general (I), el residuo **R<sup>7</sup>** representa



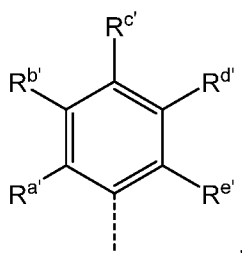
0

el residuo **R<sup>8</sup>** representa

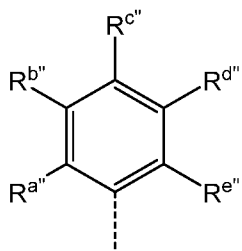


0

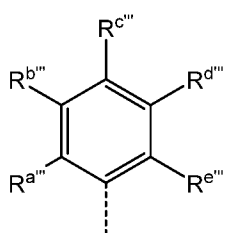
el residuo **R<sup>2</sup>** representa



el residuo **R<sup>7</sup>** representa



y el residuo **R<sup>8</sup>** representa



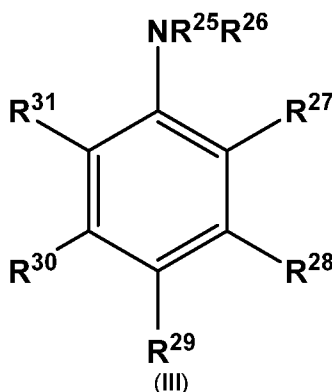
10

9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un marcador

químico es de la Fórmula general (II) y, en dicha Fórmula general (II),  $m$  de los  $n$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  presentan una estereoquímica  $Z$  y  $n-m$  de los  $n$  enlaces dobles  $-CR^{13}=CR^{14}-$  presentan una estereoquímica  $E$ , en donde  $m$  es un número entero comprendido entre 0 y 6 y  $m \leq n$ .

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en donde  $m$  representa 0.

11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (III)



en donde

los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_p-$ , siendo  $p$  un número entero comprendido entre 2 y 6;

los residuos  $R^{27}$  y  $R^{28}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NR^{32}R^{33}$  y  $-NR^{34}R^{35}$ , en donde

los sustituyentes  $R^{32}$  y  $R^{33}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{32}$  y  $R^{33}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p1}-$ , siendo  $p1$  un número entero comprendido entre 2 y 6, y

los sustituyentes  $R^{34}$  y  $R^{35}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{34}$  y  $R^{35}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p2}-$ , siendo  $p2$  un número entero comprendido entre 2 y 6; y

en donde

A. los residuos  $R^{29}$ ,  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-NR^{36}R^{37}$ ,  $-NR^{38}R^{39}$  y  $-NR^{40}R^{41}$ ; o

B. el residuo  $R^{29}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  y  $-NR^{36}R^{37}$  y los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ; o

C. el residuo  $R^{31}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  y  $-NR^{36}R^{37}$  y los residuos  $R^{29}$  y  $R^{30}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ;

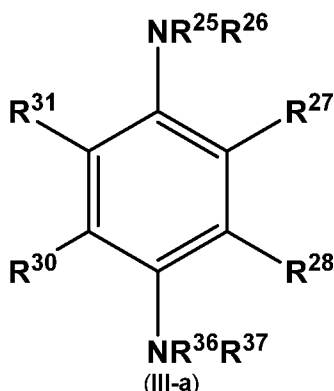
en donde

los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p3}-$ , siendo  $p3$  un número entero comprendido entre 2 y 6,

los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p4}-$ , siendo  $p4$  un número entero comprendido entre 2 y 6, y

los sustituyentes  $R^{40}$  y  $R^{41}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{40}$  y  $R^{41}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p5}-$ , siendo  $p5$  un número entero comprendido entre 2 y 6.

12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6 y 11, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (III-a)



en donde

los residuos  $R^{27}$  y  $R^{28}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$ ;

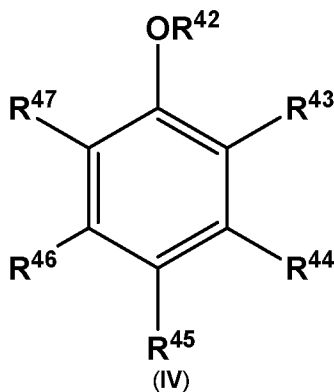
los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo  $C_1-C_6$  o los residuos  $R^{30}$  y  $R^{31}$  tomados en conjunto forman, con el anillo aromático adyacente, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante un grupo  $-NR^{38}R^{39}$ ;

los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{25}$  y  $R^{26}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_p-$ , siendo  $p$  un número entero comprendido entre 2 y 6;

los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{36}$  y  $R^{37}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p3}-$ , siendo  $p3$  un número entero comprendido entre 2 y 6; y

los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo  $C_1-C_6$  o, como alternativa, los sustituyentes  $R^{38}$  y  $R^{39}$  tomados en conjunto forman un residuo  $-(CH_2)_{p4}-$ , siendo  $p4$  un número entero comprendido entre 2 y 6.

13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (IV)



en donde

D. el residuo  $R^{42}$  se selecciona de alquilo  $C_1-C_4$ ; los residuos  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{46}$  y  $R^{47}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alquilo  $C_1-C_4$ , alquilo  $C_1-C_4$ , y el residuo  $R^{45}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$ , alquilo  $C_1-C_4$ , fenilo opcionalmente sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$  y bifenilo opcionalmente sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$ ; o

E. el residuo  $R^{42}$  se selecciona de alquilo  $C_1-C_4$ ; los residuos  $R^{43}$  y  $R^{44}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos o un anillo aromático bicíclico de 10 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$ ; y los sustituyentes  $R^{45}$  -  $R^{47}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$ ; o

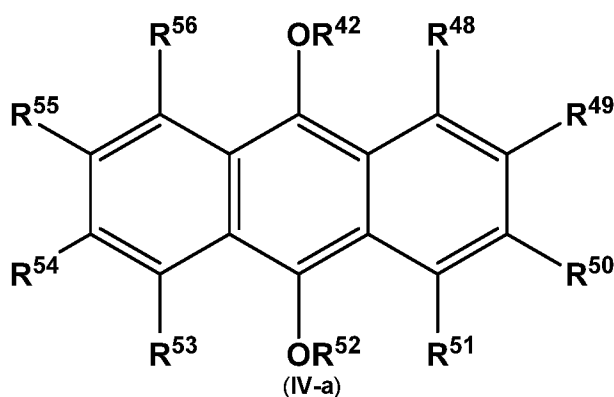
F. el residuo  $R^{42}$  se selecciona de alquilo  $C_1-C_4$ ; los residuos  $R^{44}$  y  $R^{45}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos o un anillo aromático bicíclico de 10 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo  $C_1-C_4$  y alquilo  $C_1-C_4$ ; y los

sustituyentes  $R^{43}$ ,  $R^{46}$  y  $R^{47}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o

G. el residuo  $R^{42}$  se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; los residuos  $R^{43}$  y  $R^{44}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; los residuos  $R^{46}$  y  $R^{47}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y el residuo  $R^{45}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o

H. el residuo  $R^{42}$  se selecciona de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; los residuos  $R^{43}$  y  $R^{44}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; los residuos  $R^{45}$  y  $R^{46}$  forman, con los átomos de carbono adyacentes del anillo aromático, un anillo aromático de 6 elementos, opcionalmente, sustituido mediante uno o más grupos seleccionados de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y el residuo  $R^{47}$  se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 13, en donde el al menos un marcador químico es un compuesto de la Fórmula general (IV-a)



en donde

los residuos  $R^{42}$  y  $R^{52}$  se seleccionan, independientemente entre sí, de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

los residuos  $R^{48}$  -  $R^{51}$  y  $R^{53}$  -  $R^{56}$  se seleccionan, independientemente entre sí, del grupo que consiste en hidrógeno y alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 14, en donde el hidrocarburo de petróleo se selecciona de: petróleo crudo, aceite lubricante, aceite mineral, líquido de frenos, gasolina, combustible de gasóleo, queroseno, combustible de reactor, aceite de calefacción y fuelóleo pesado.



Fig. 1a

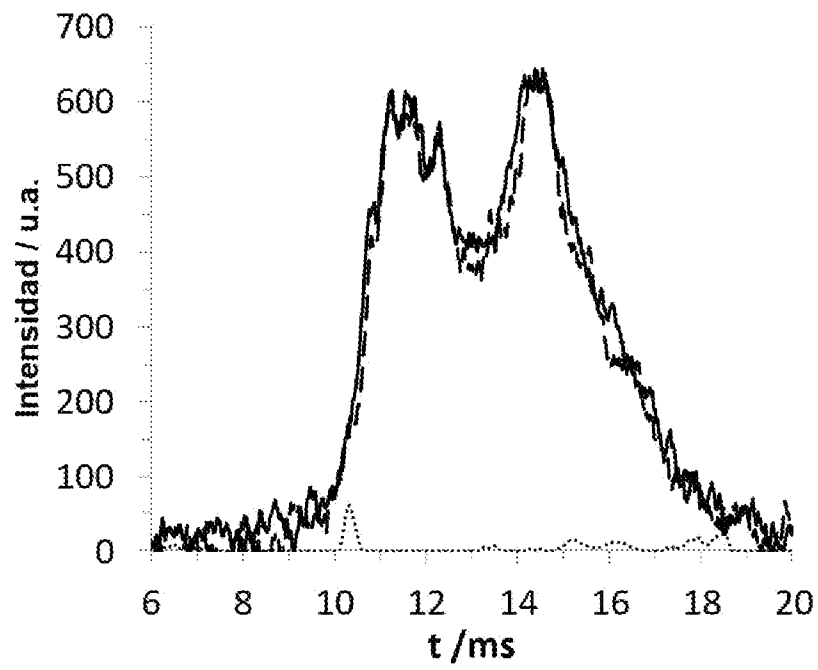


Fig. 1b

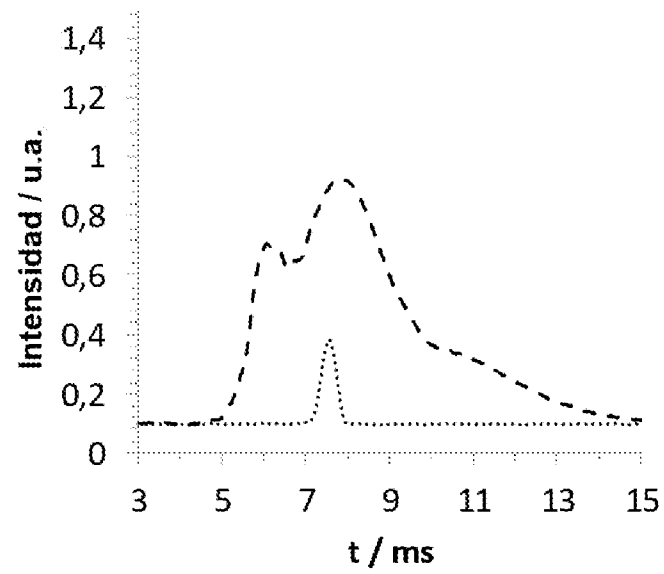


Fig. 1c

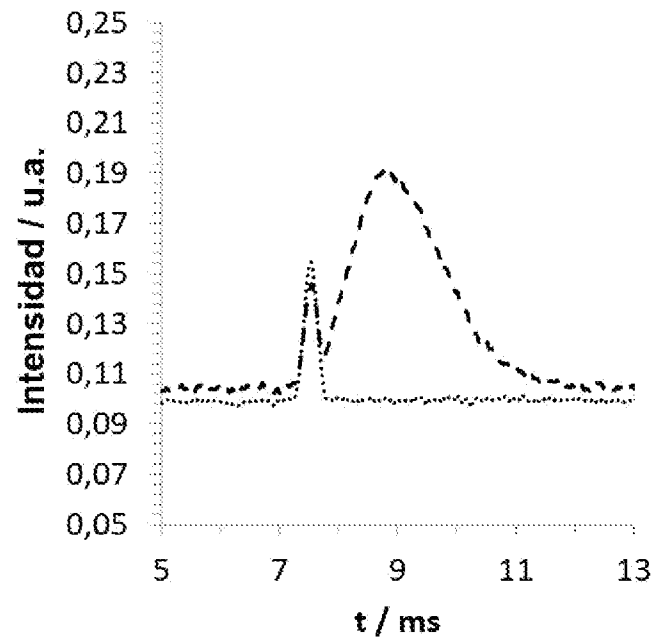


Fig. 1d

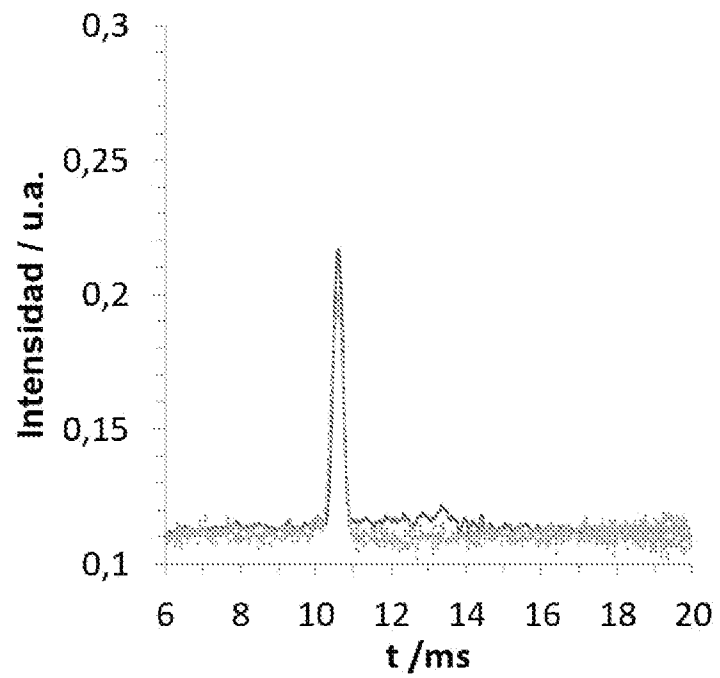


Fig. 1e

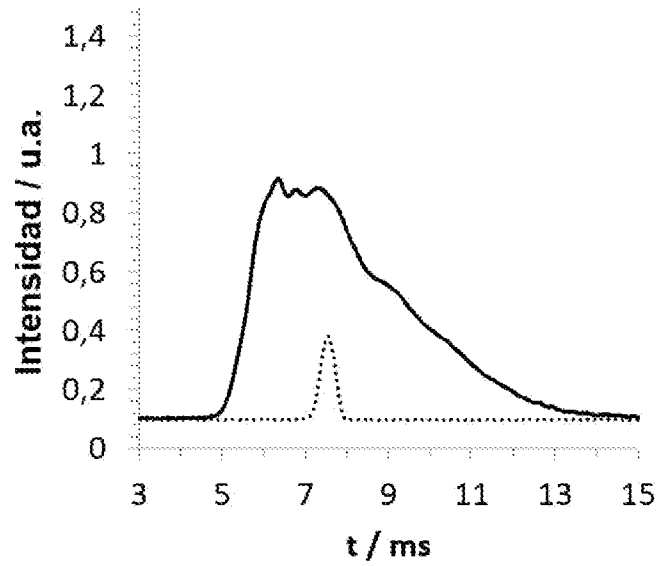


Fig. 1f

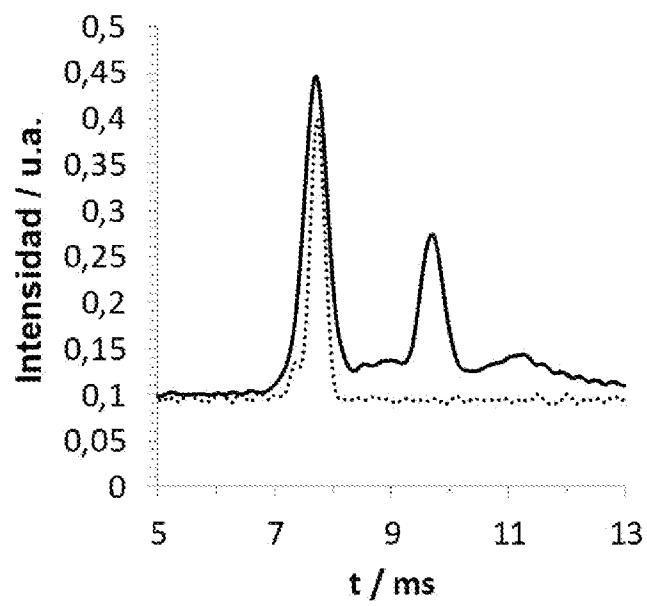


Fig. 1g

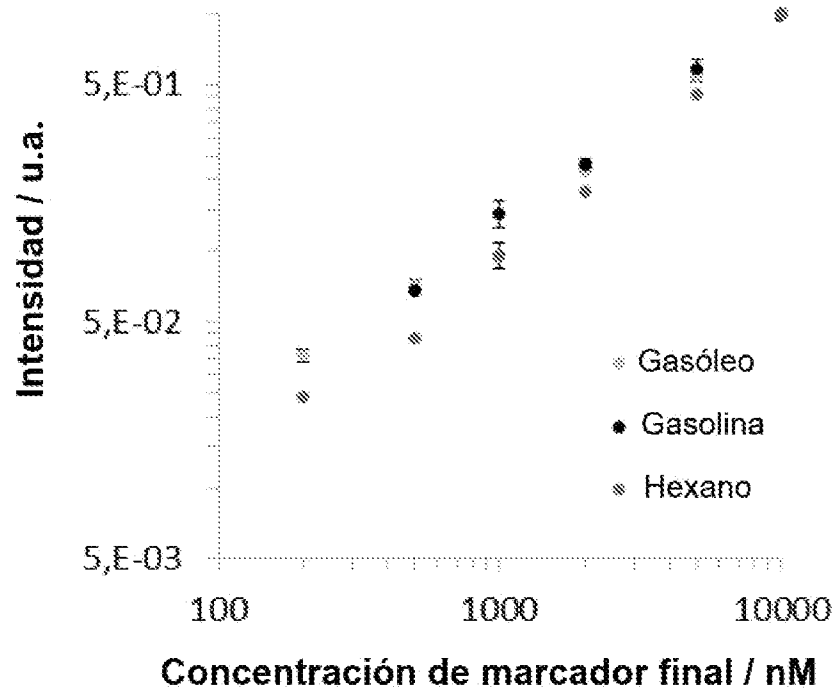


Fig. 1h

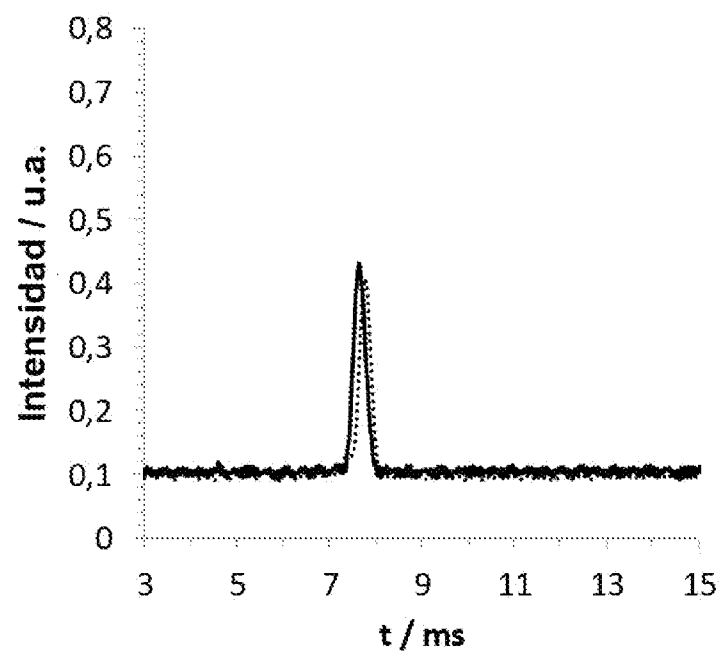
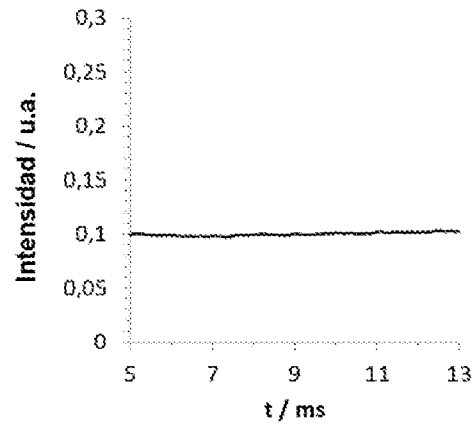
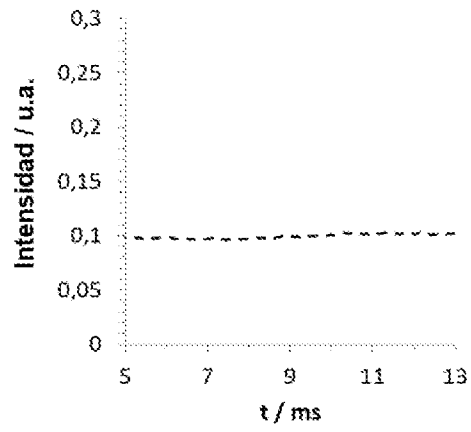


Fig. 1i

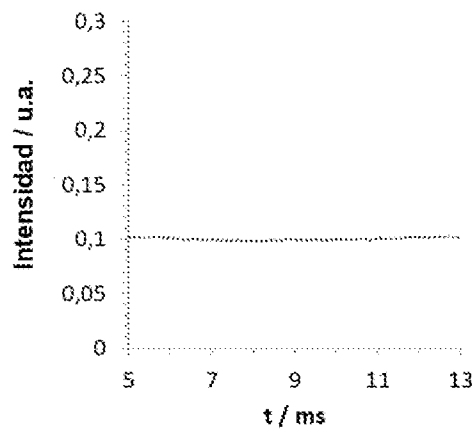
i)



ii)



iii)



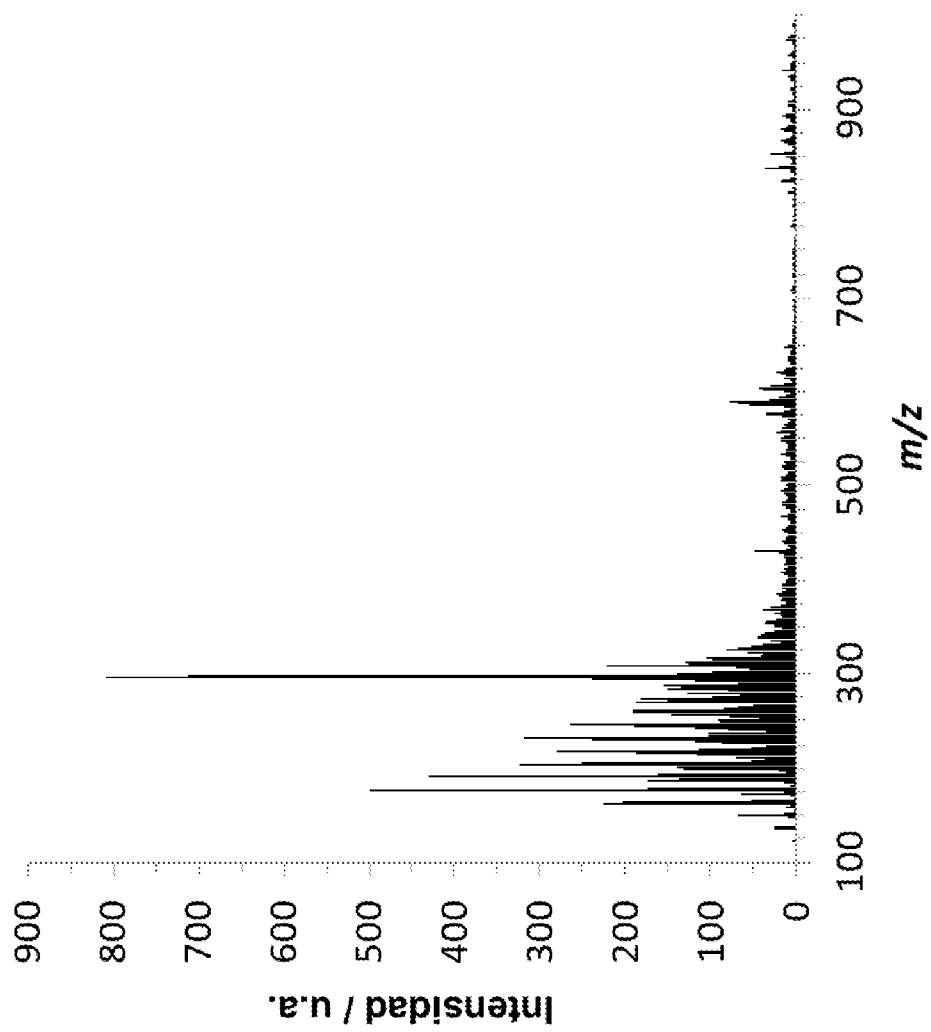


Fig. 2a

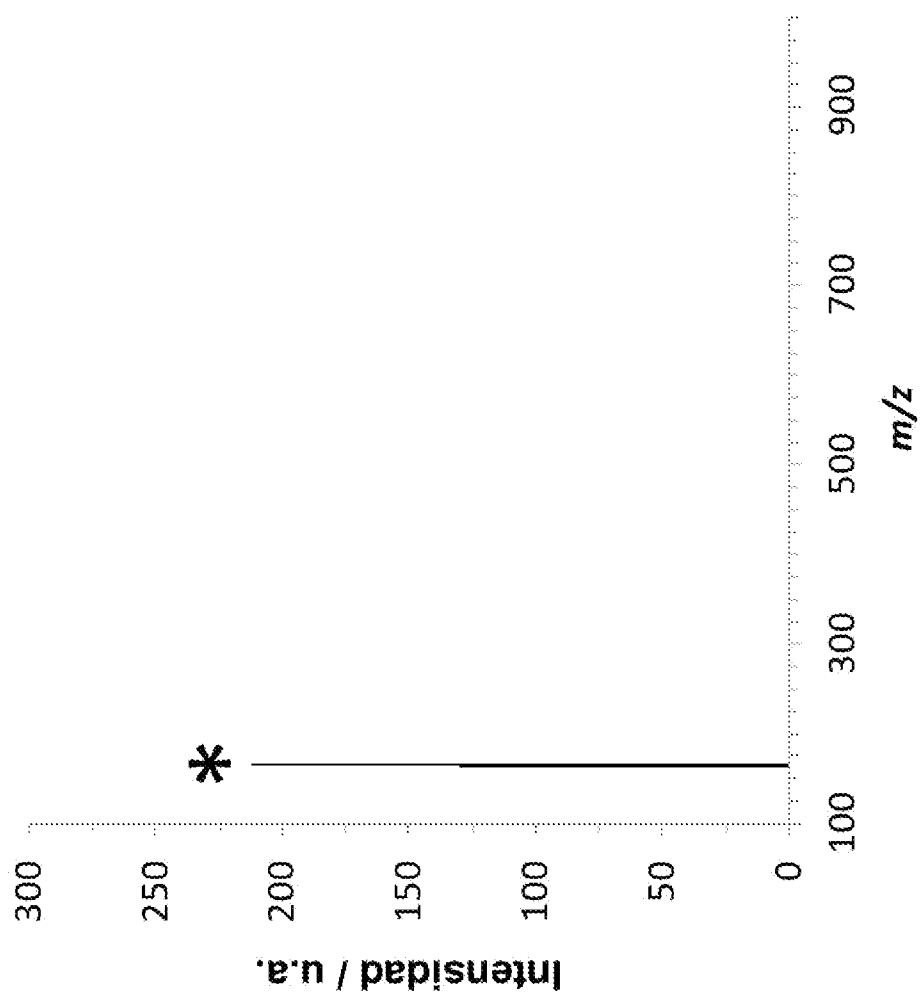


Fig. 2b

Fig. 2c

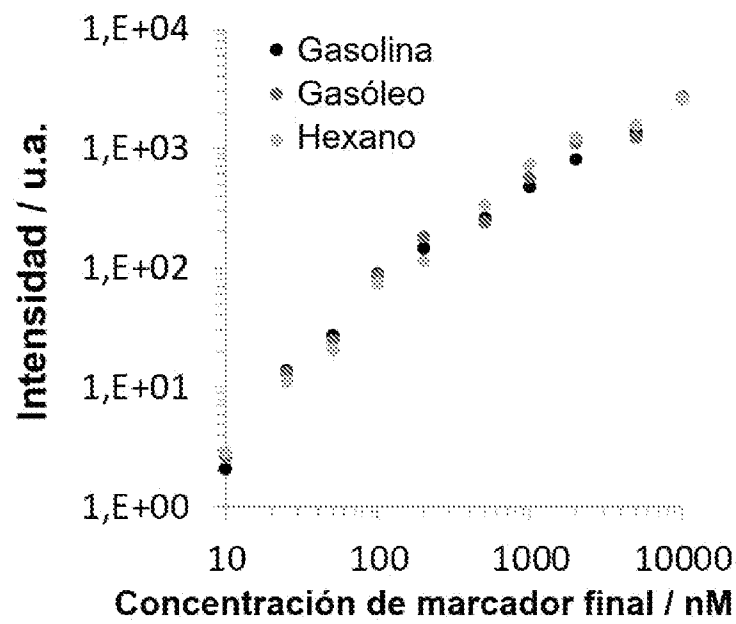


Fig. 3a

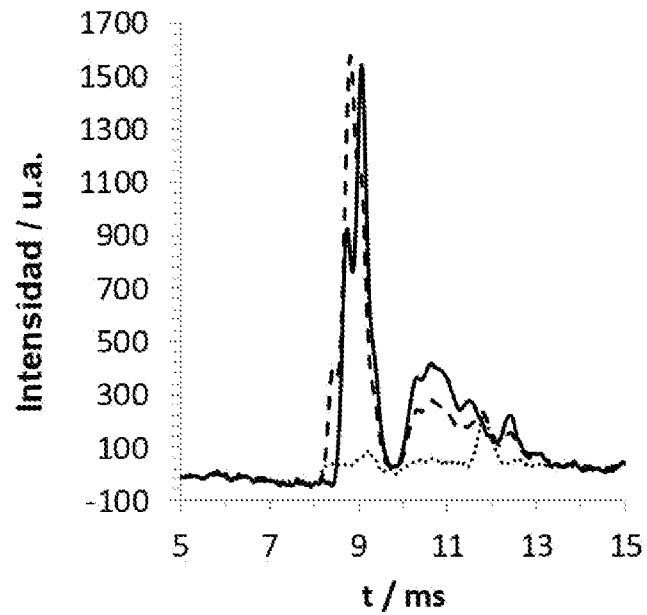




Fig. 3b

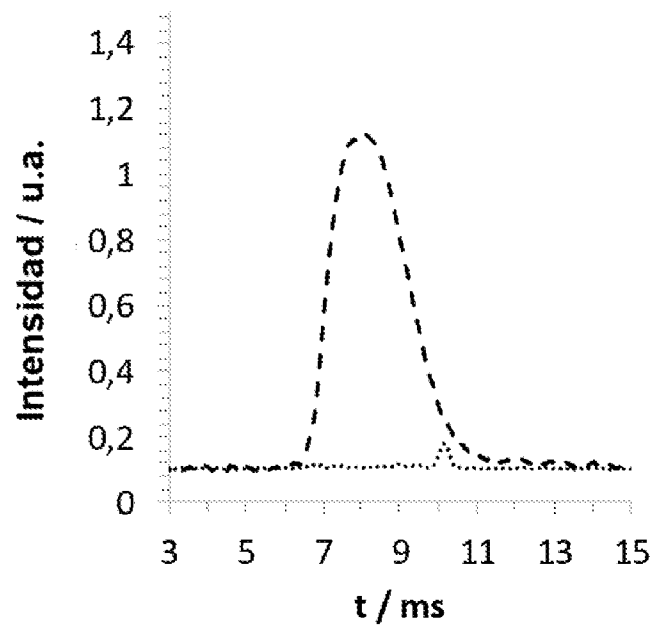


Fig. 3c

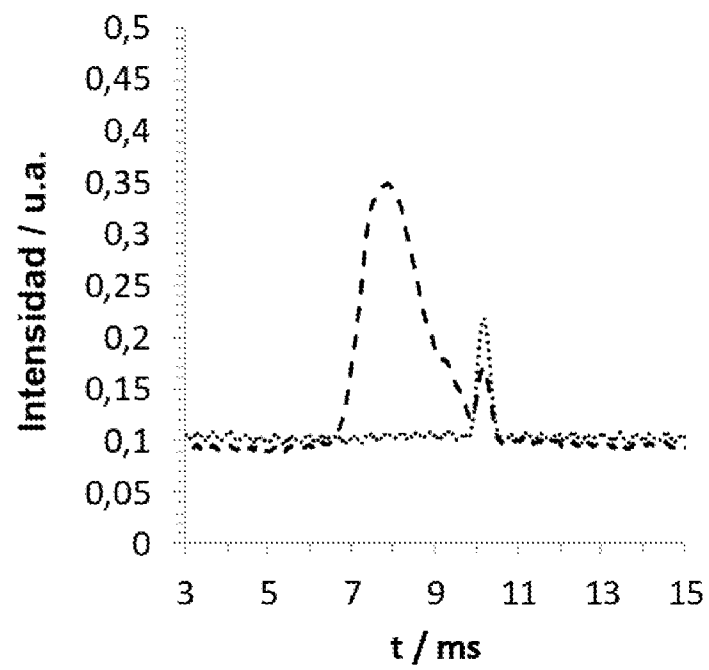


Fig. 3d

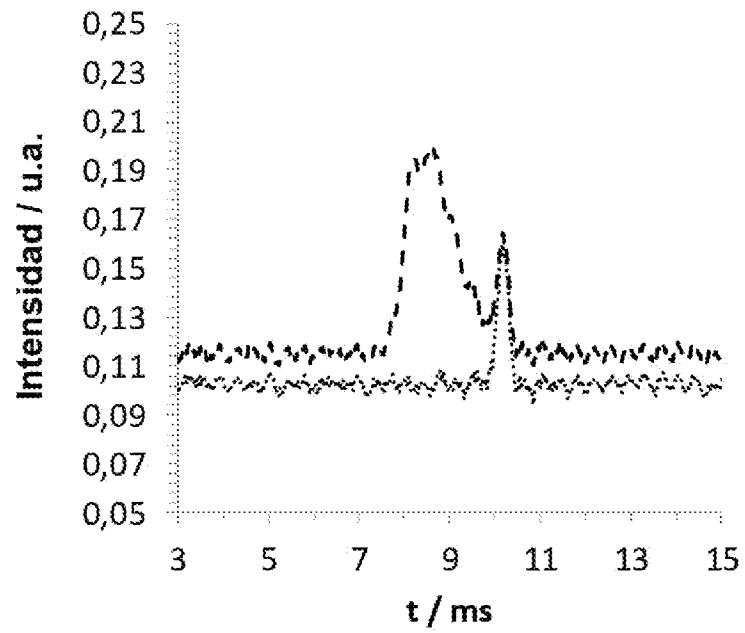


Fig. 3e

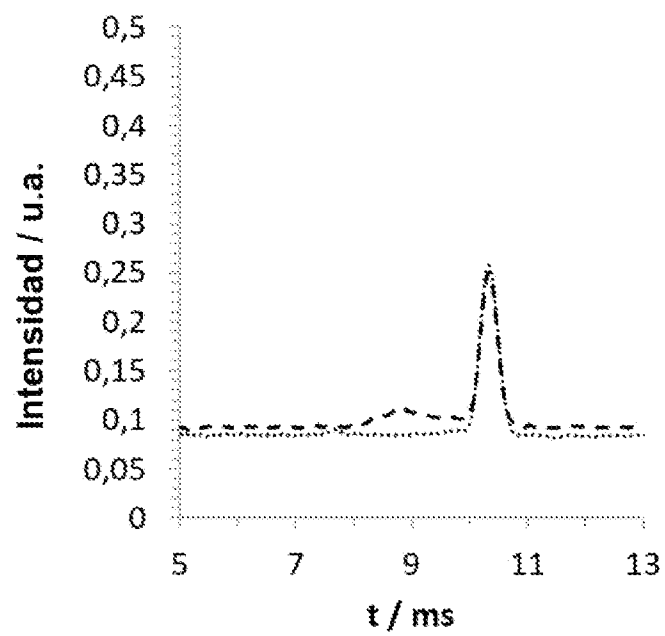


Fig. 3f

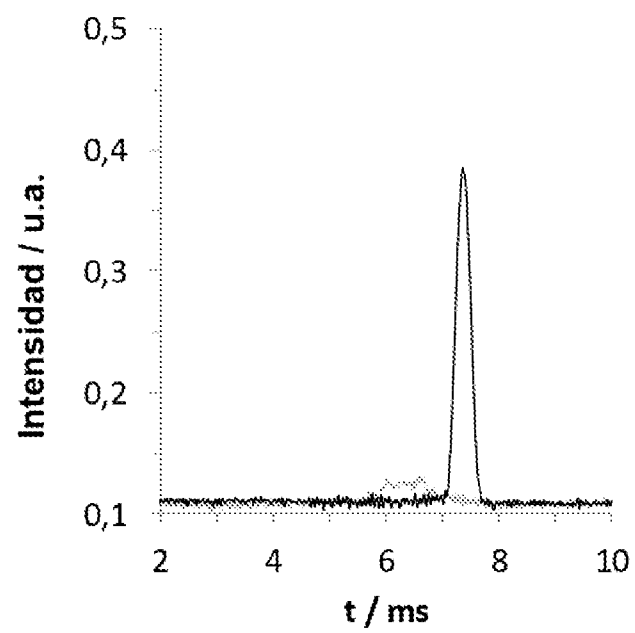


Fig. 3g

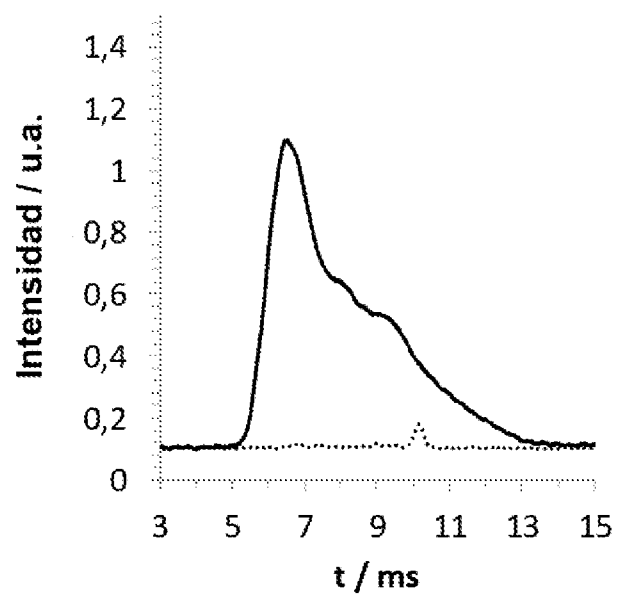


Fig. 3h

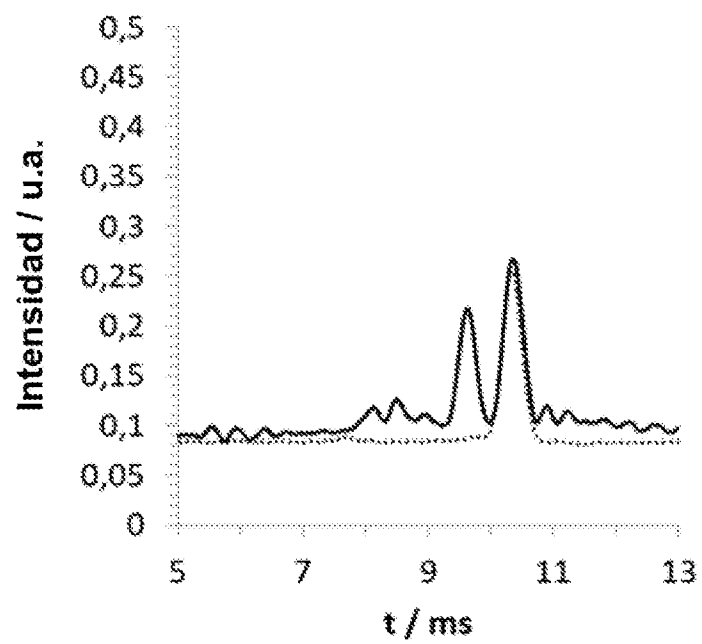


Fig. 3i

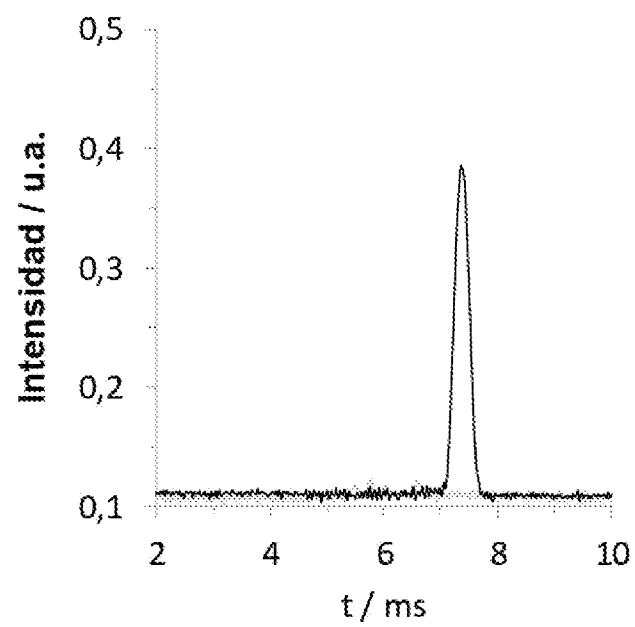
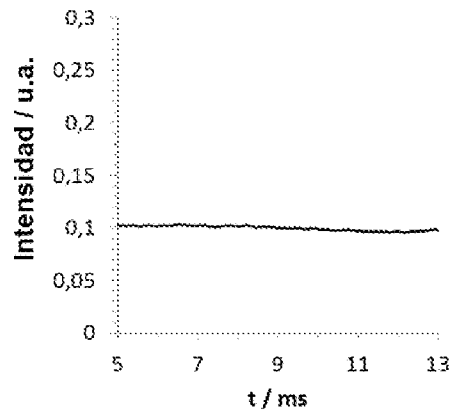
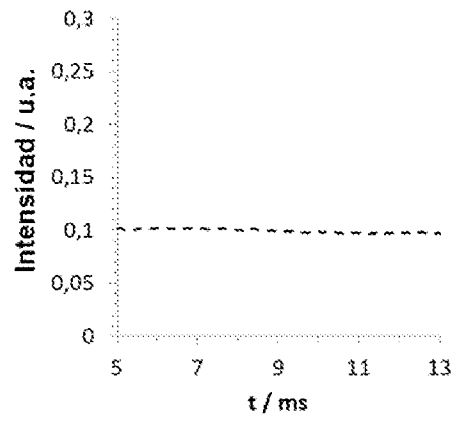


Fig. 3j

i)



ii)



iii)

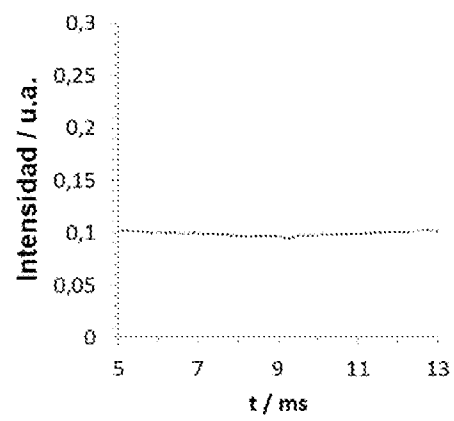
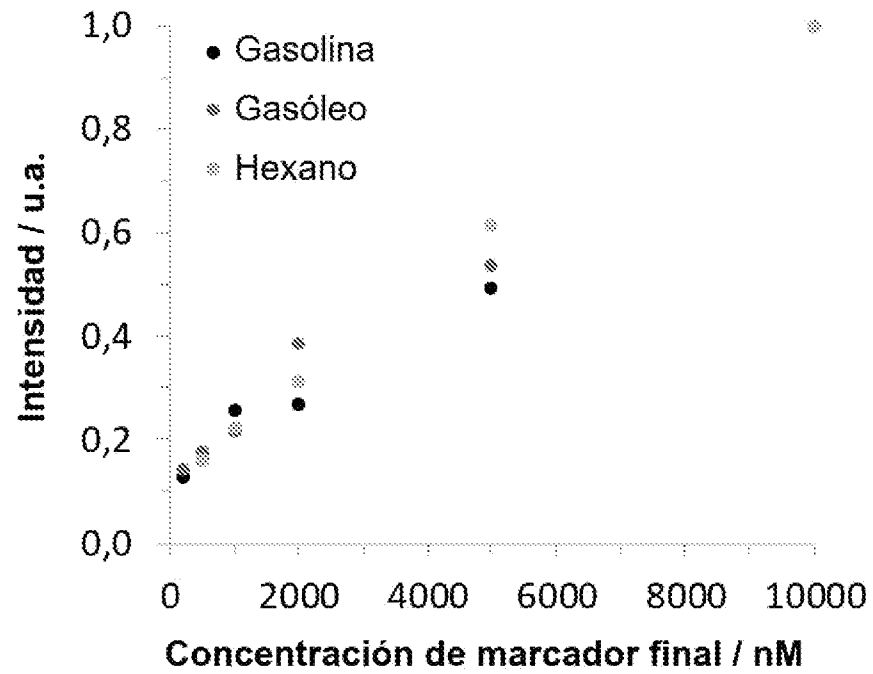
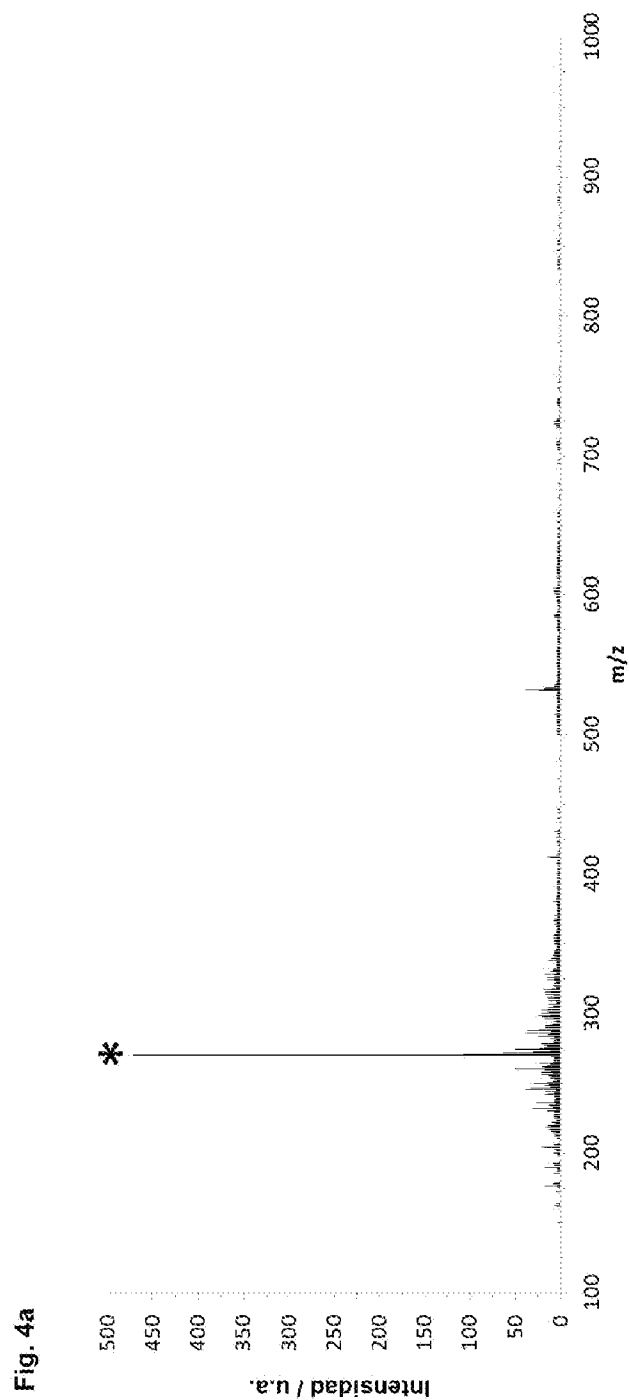


Fig. 3k





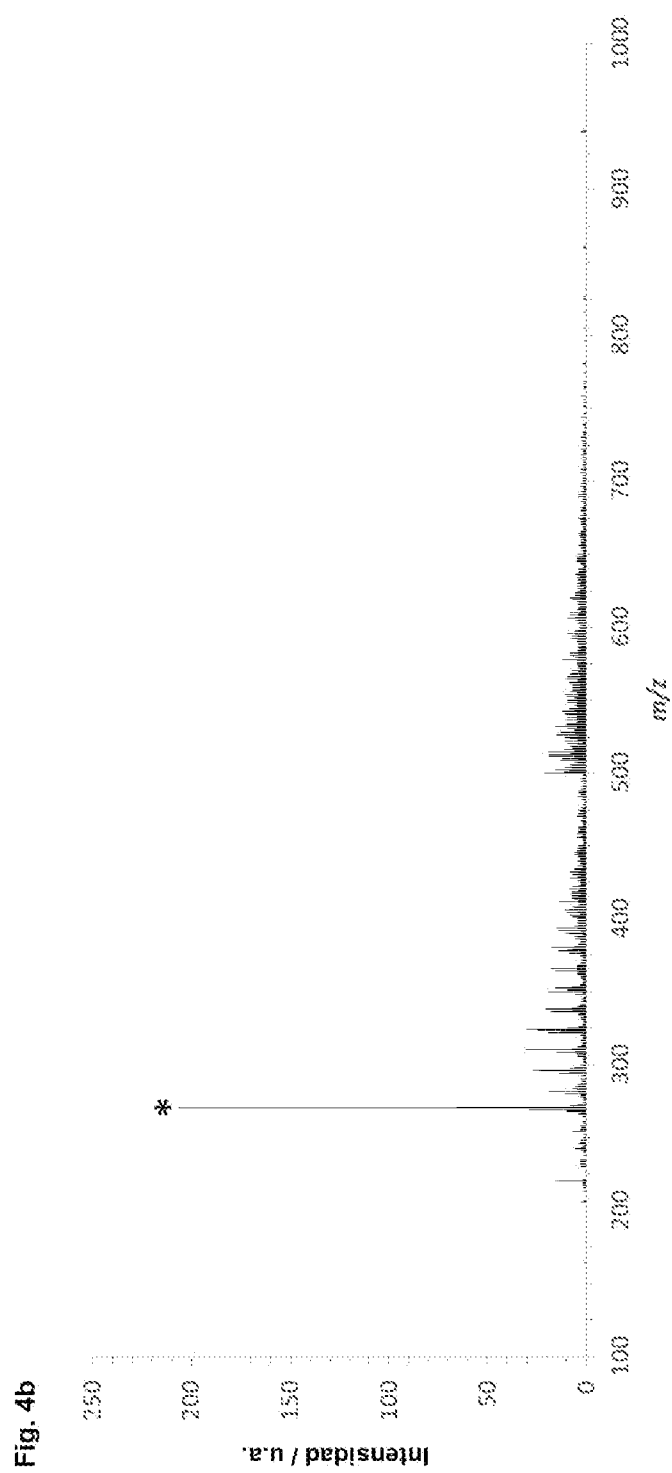




Fig. 4c

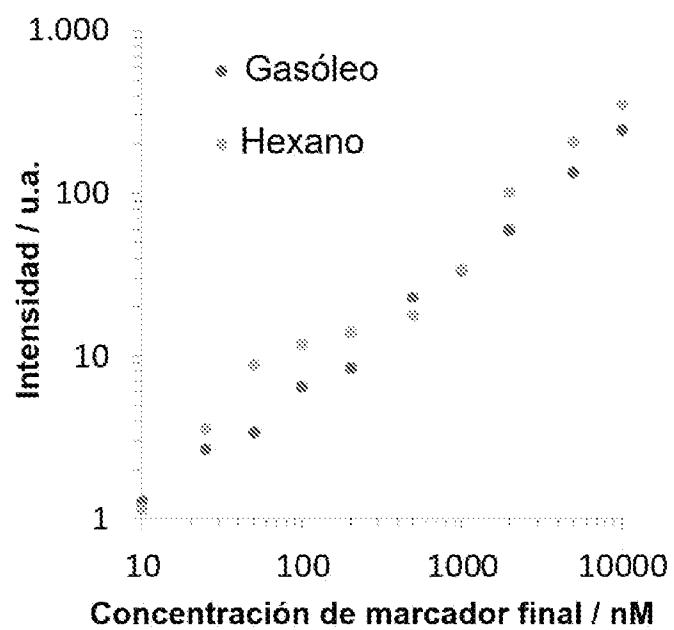
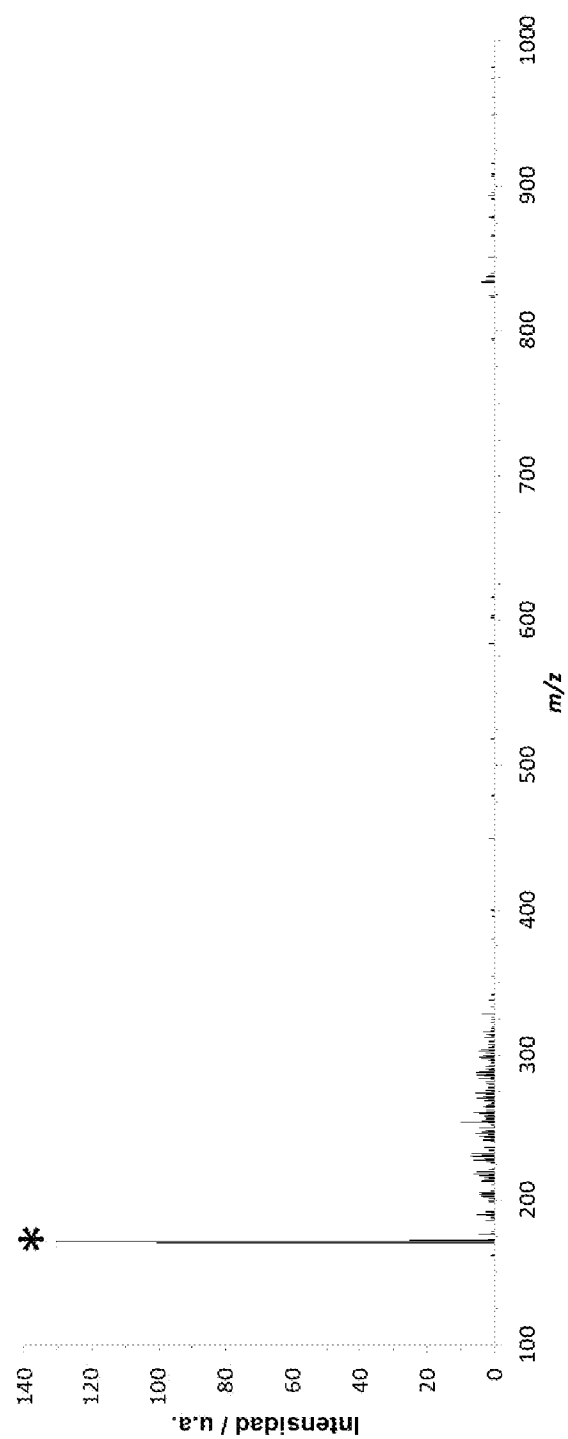


Fig. 5a



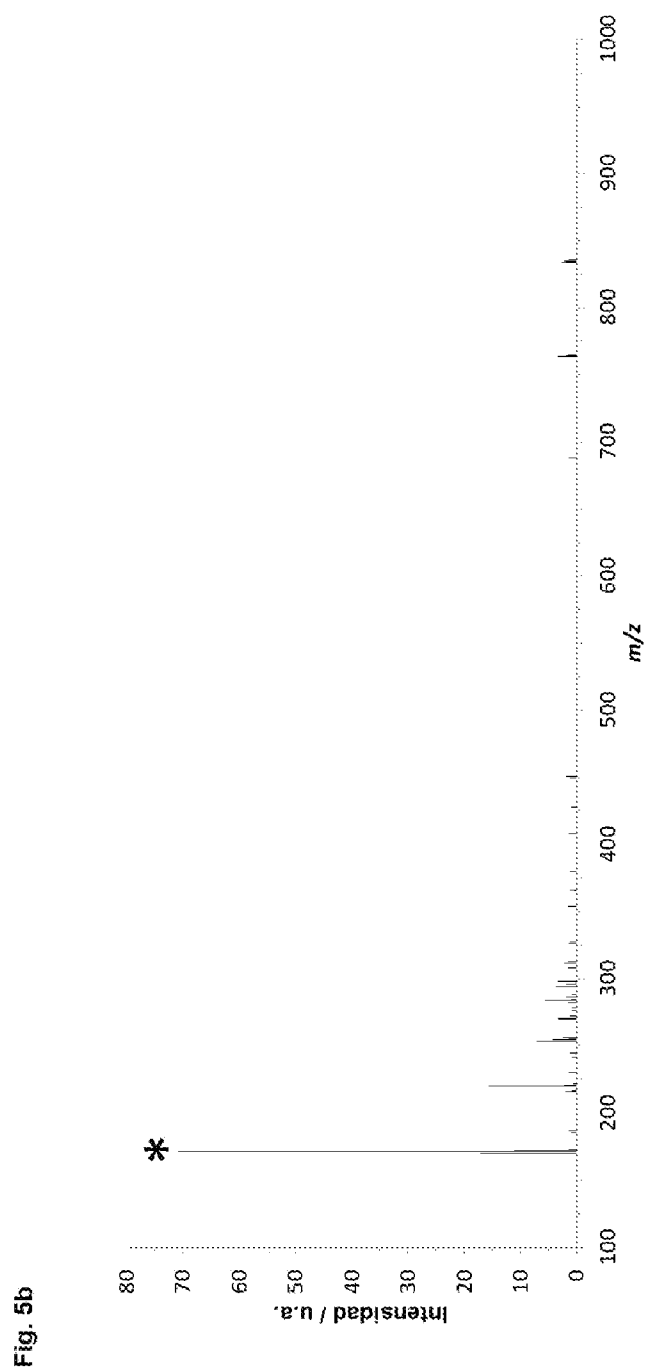


Fig. 6a

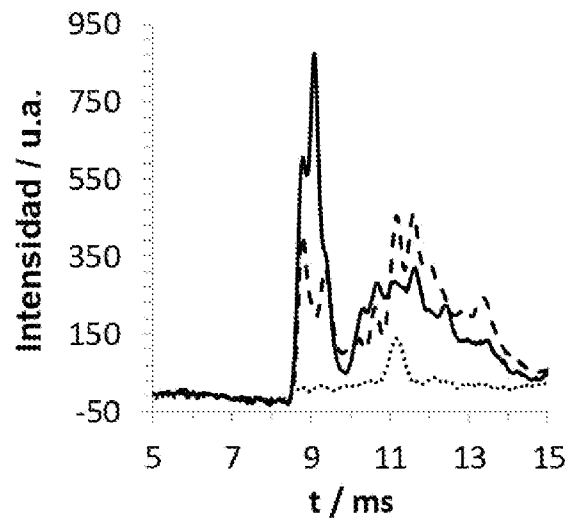


Fig. 6b

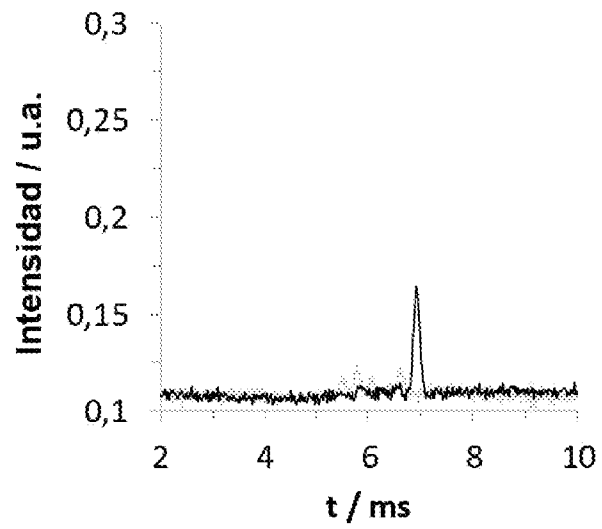


Fig. 6c

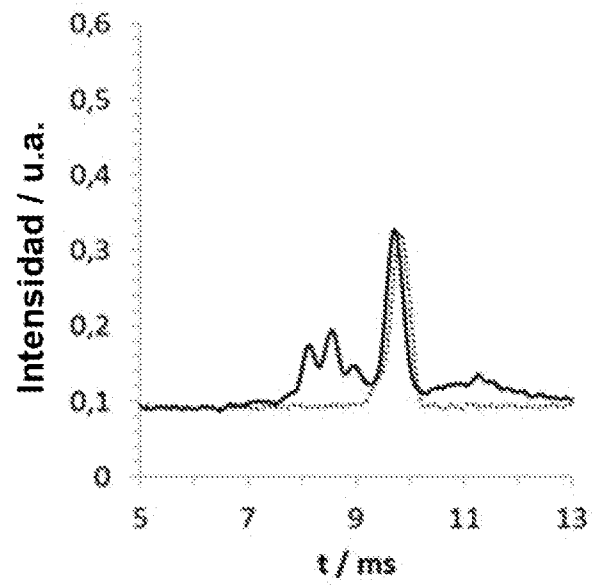


Fig. 6d

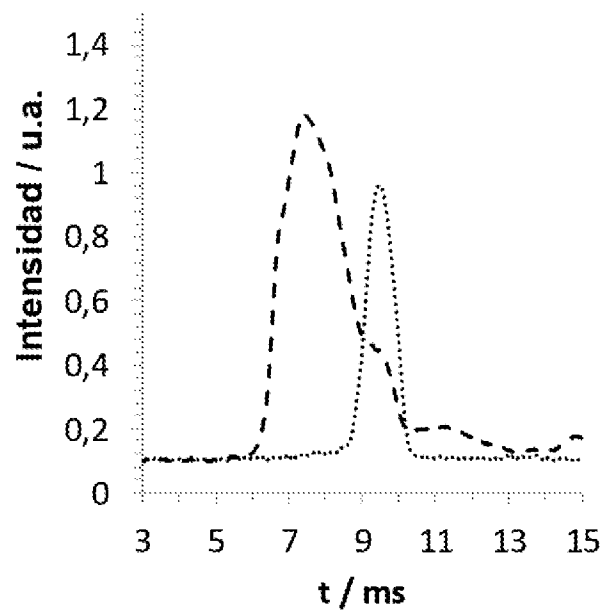


Fig. 6e

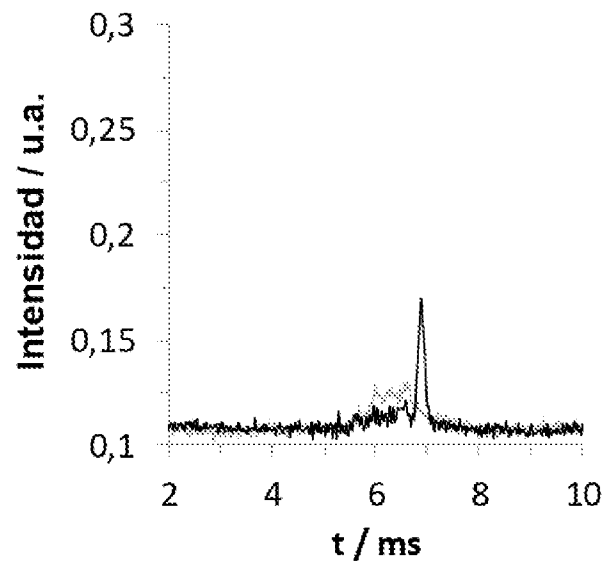


Fig. 6f

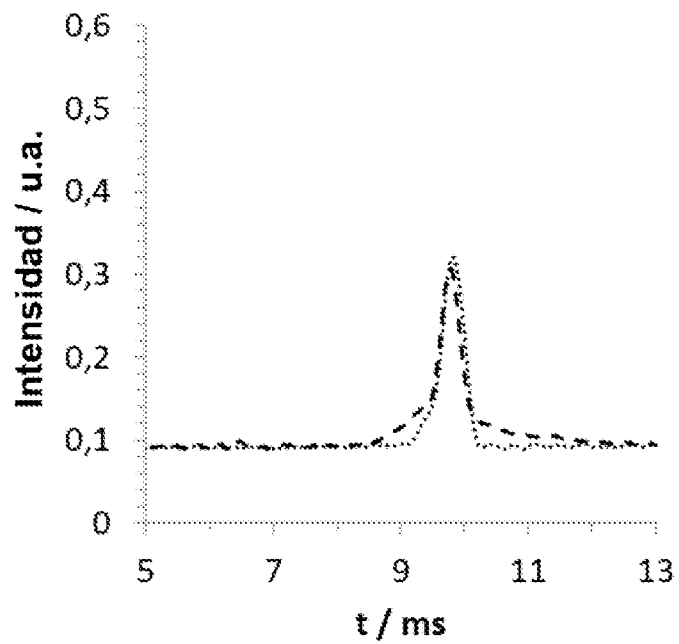
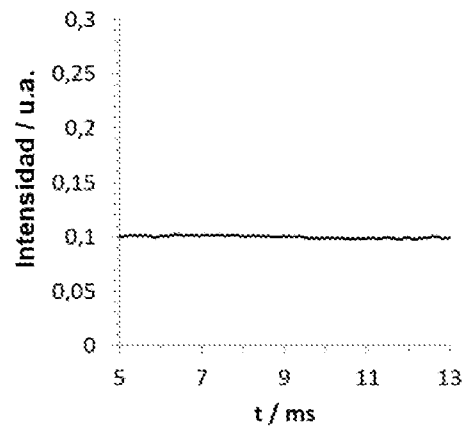
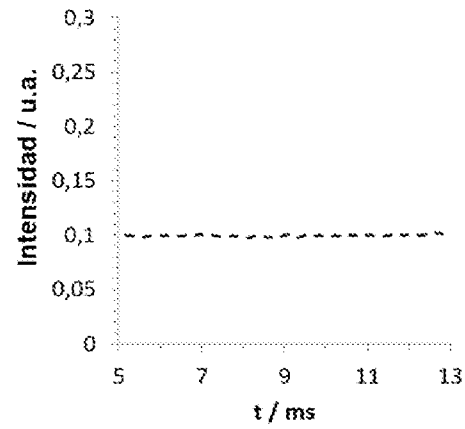


Fig. 6g

i)



ii)



iii)

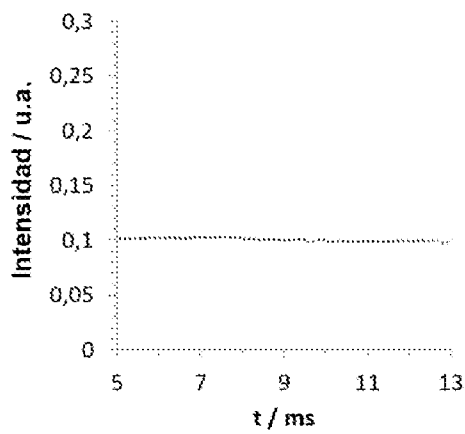
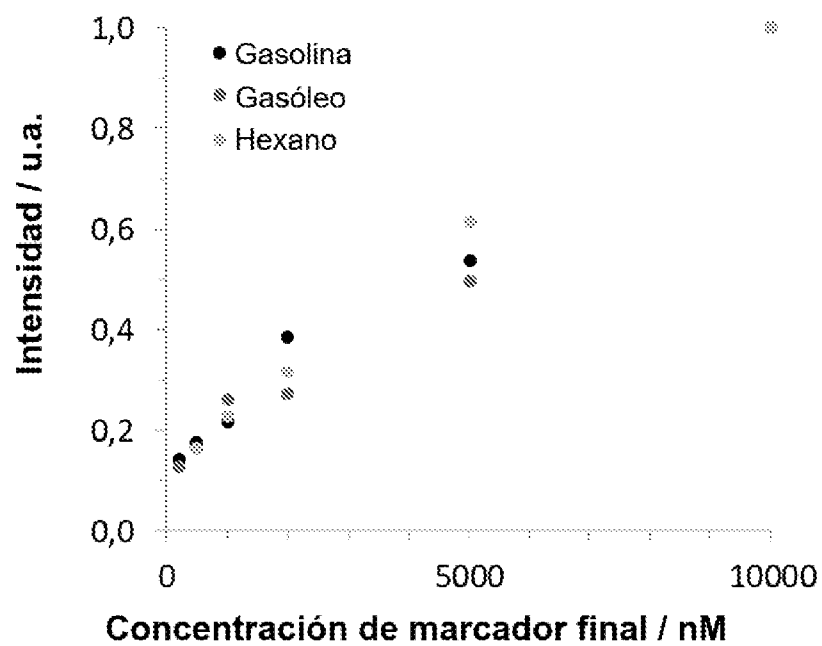
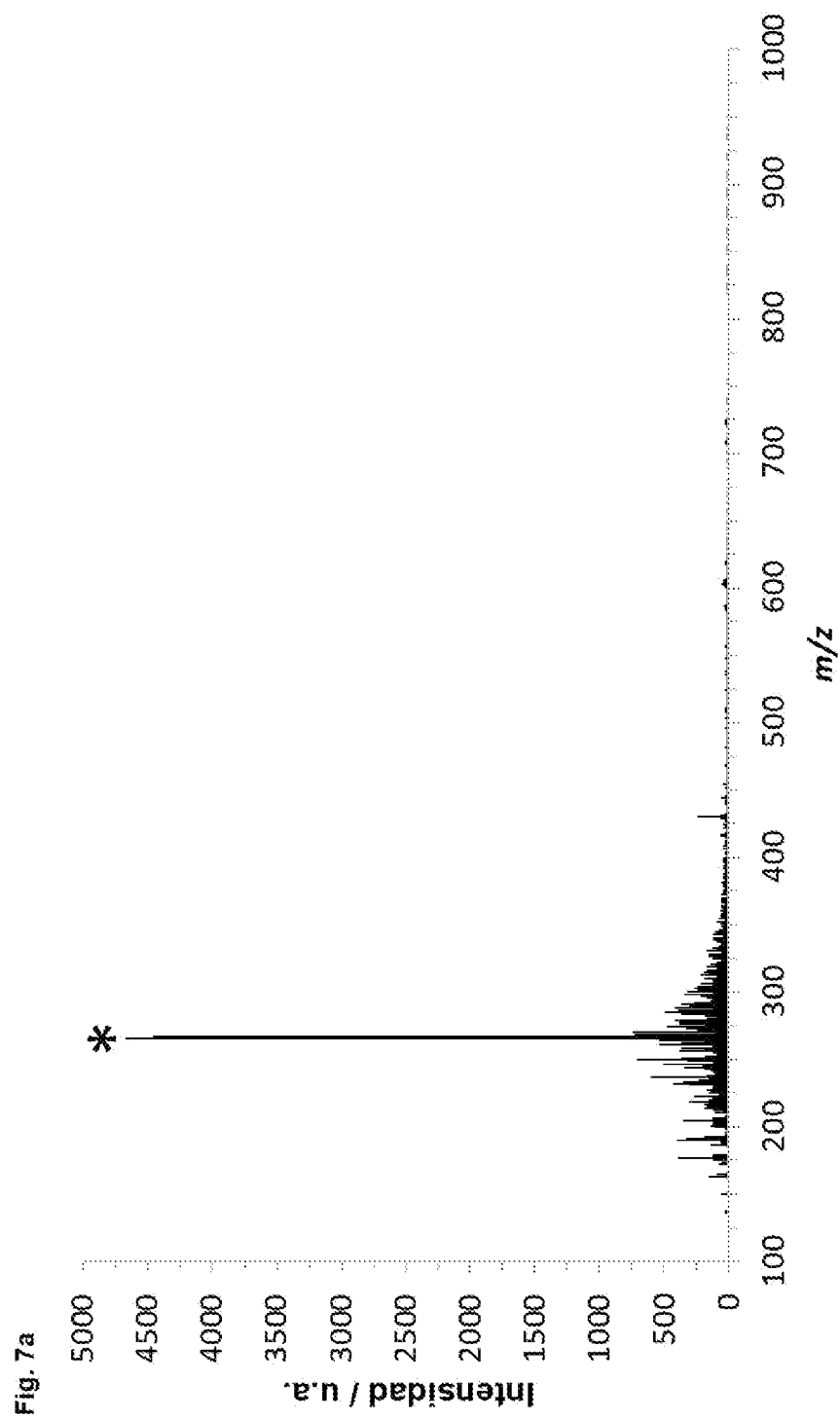
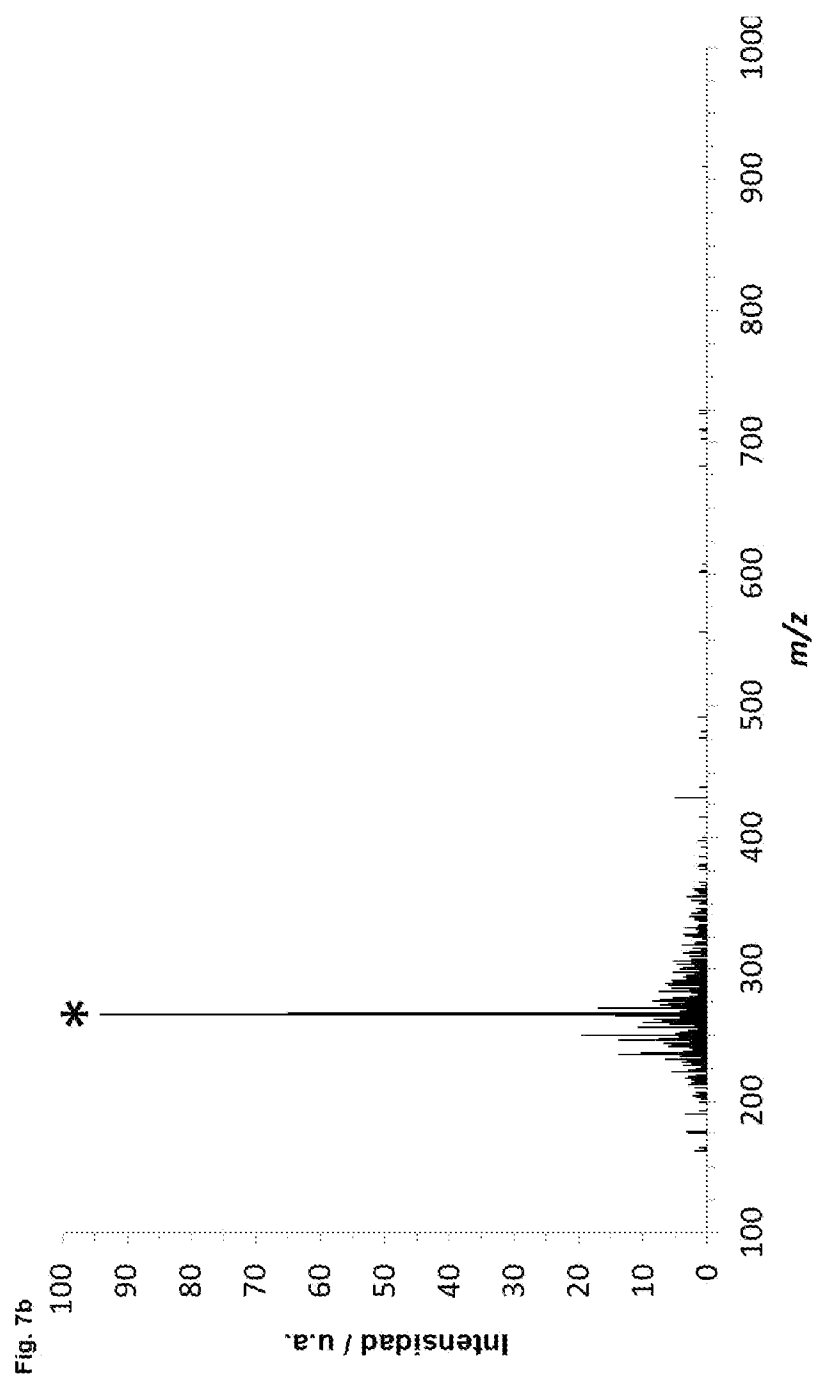


Fig. 6h









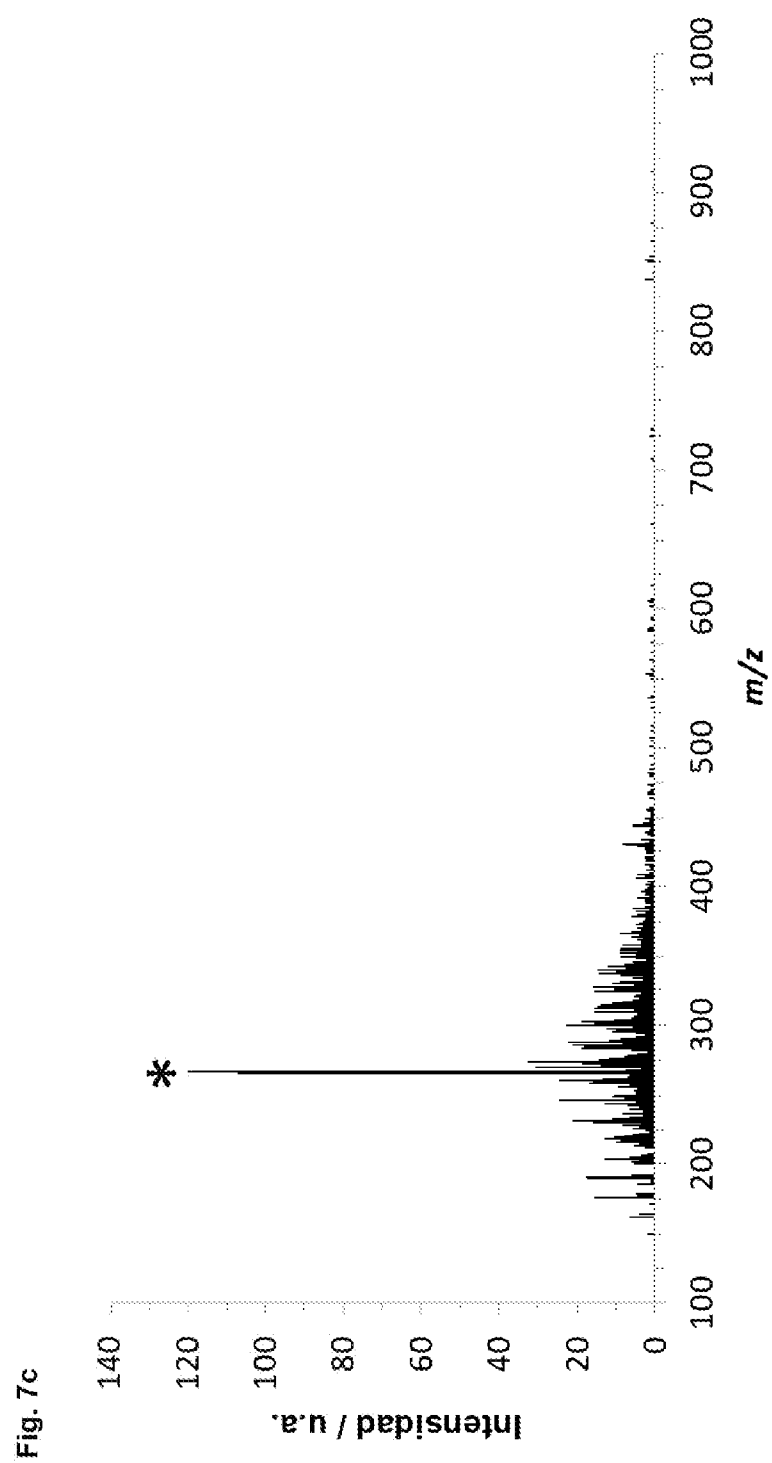


Fig. 7d

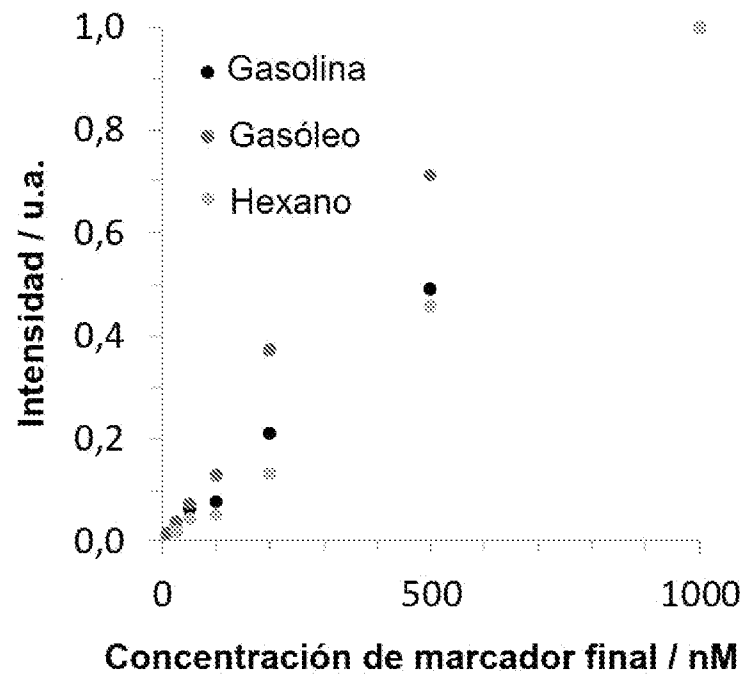


Fig. 8a

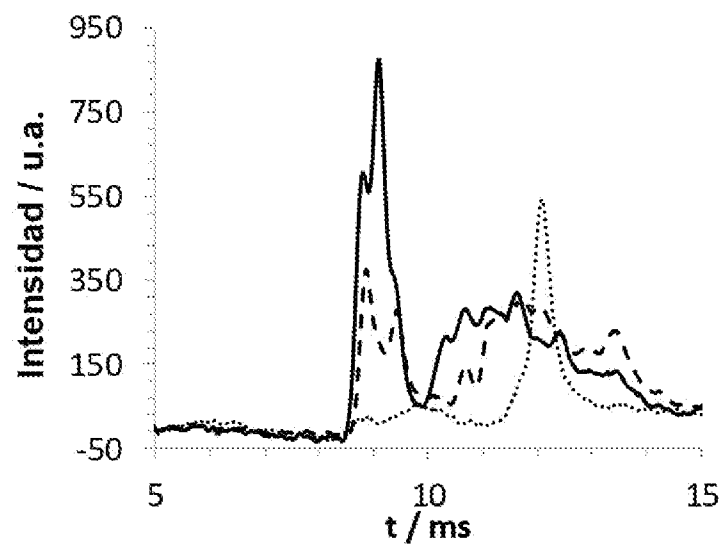


Fig. 8b

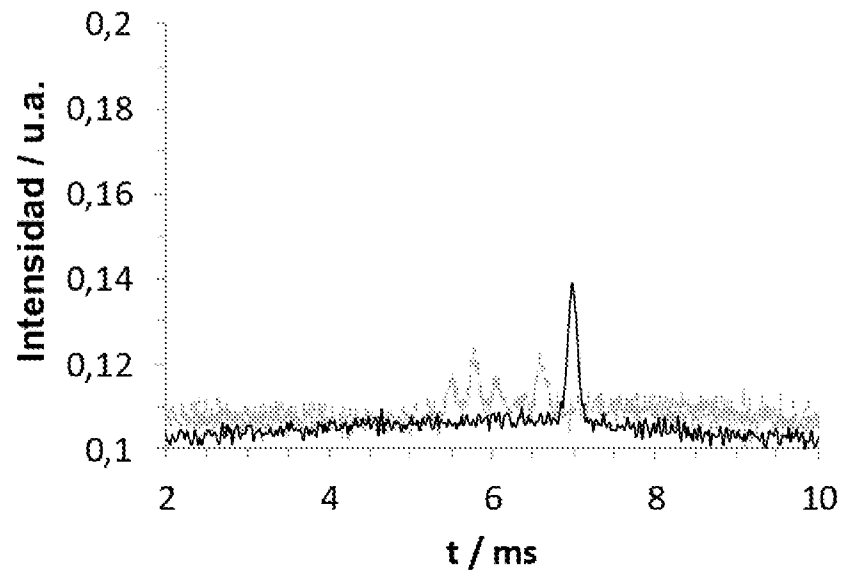


Fig. 8c

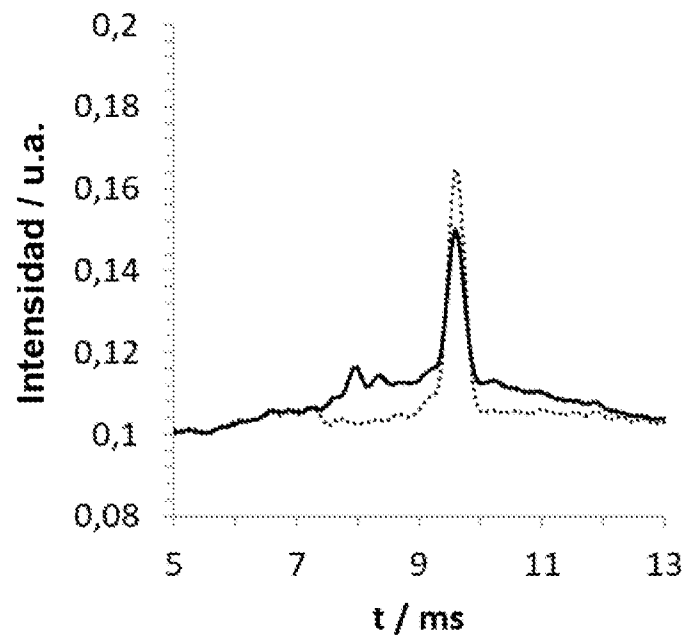


Fig. 8d

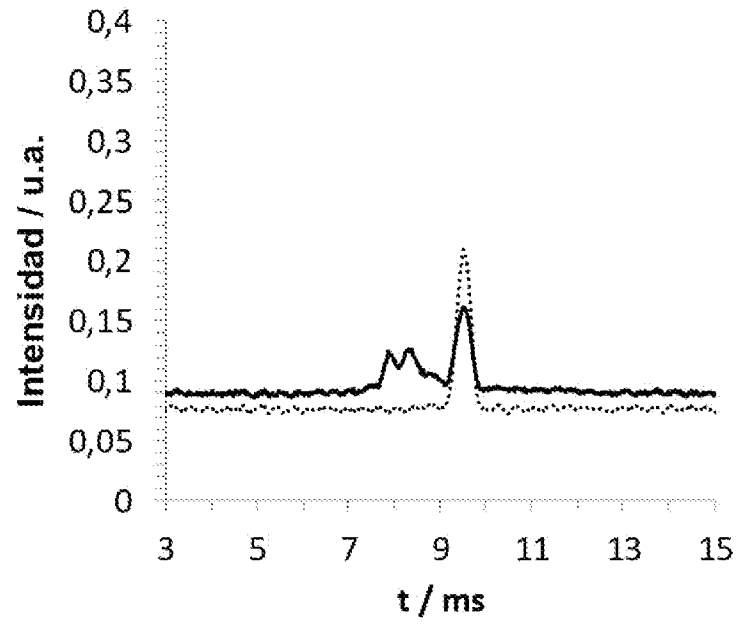


Fig. 8e

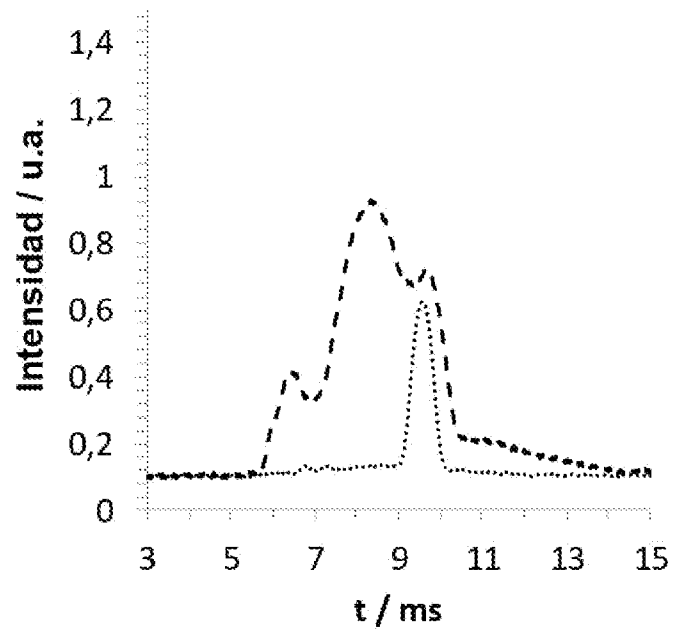


Fig. 8f

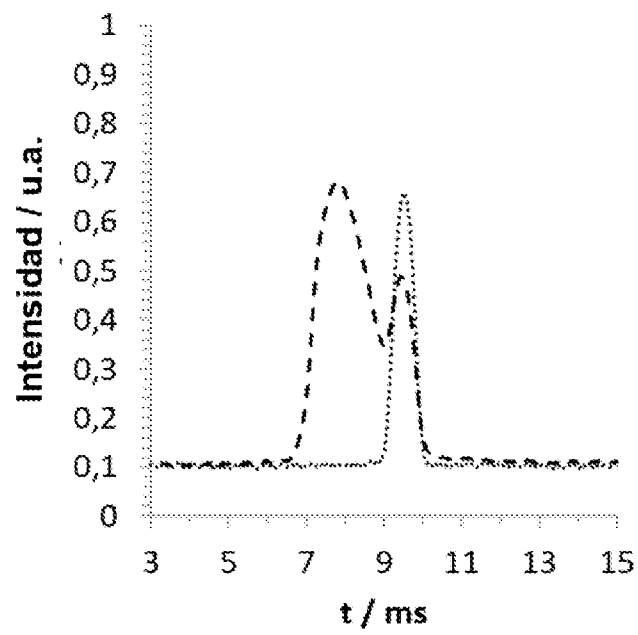


Fig. 8g

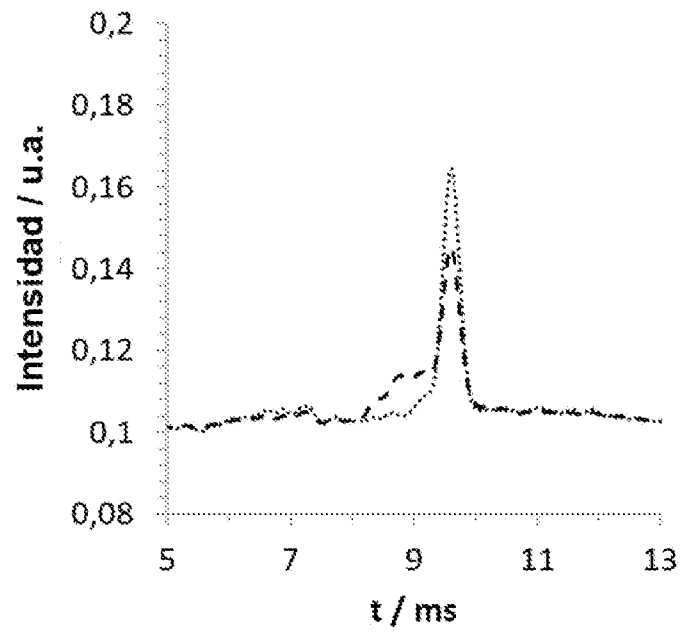


Fig. 8h

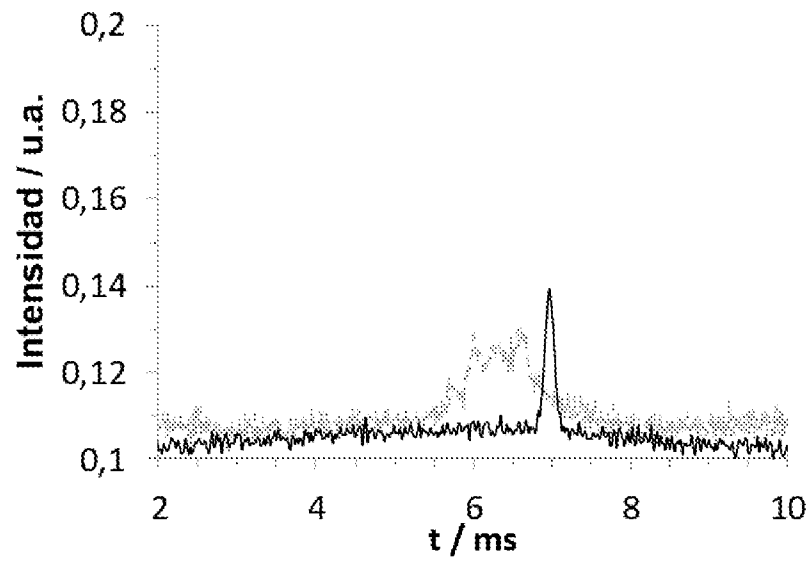


Fig. 8i

i)

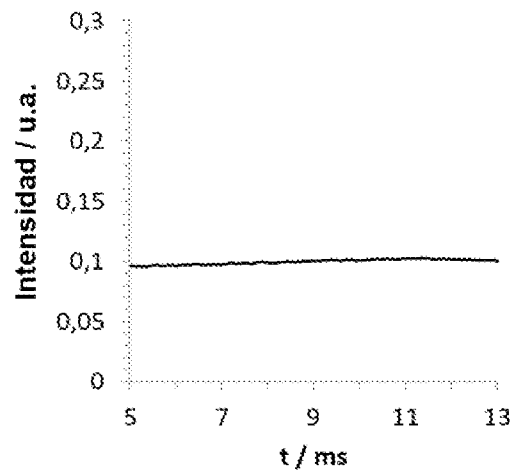




Fig. 8i

ii)

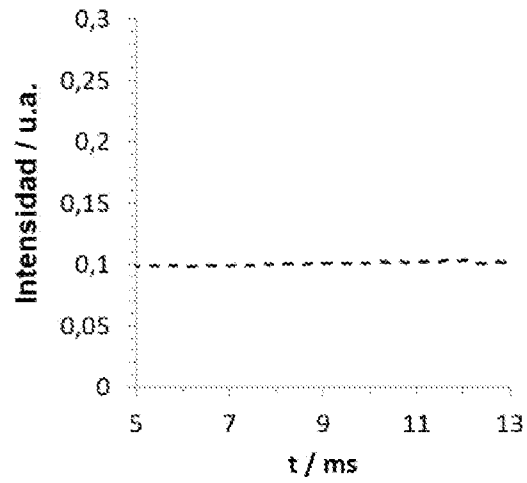
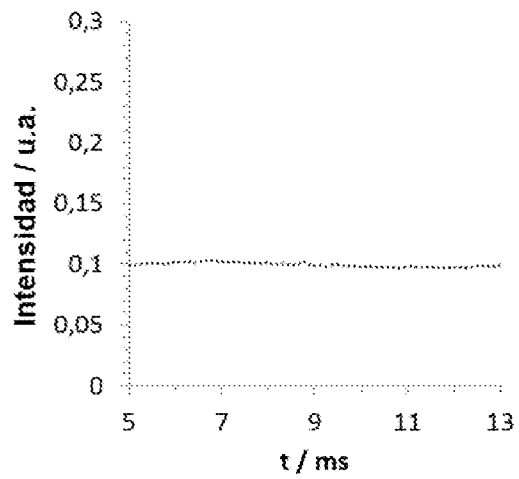
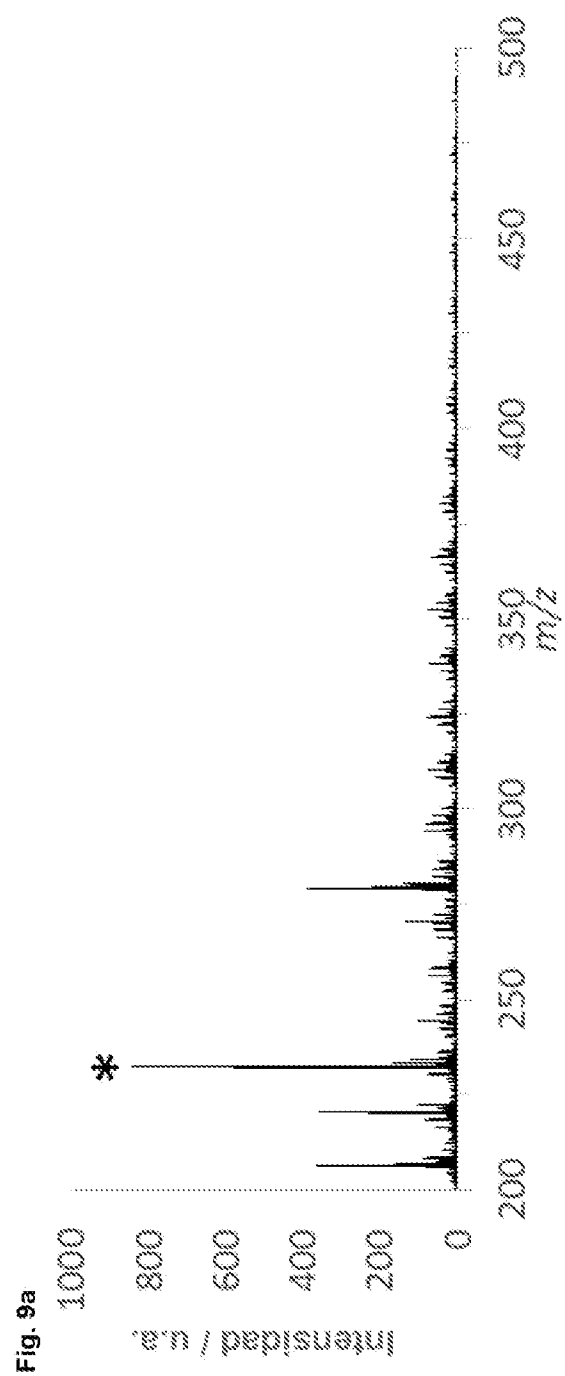
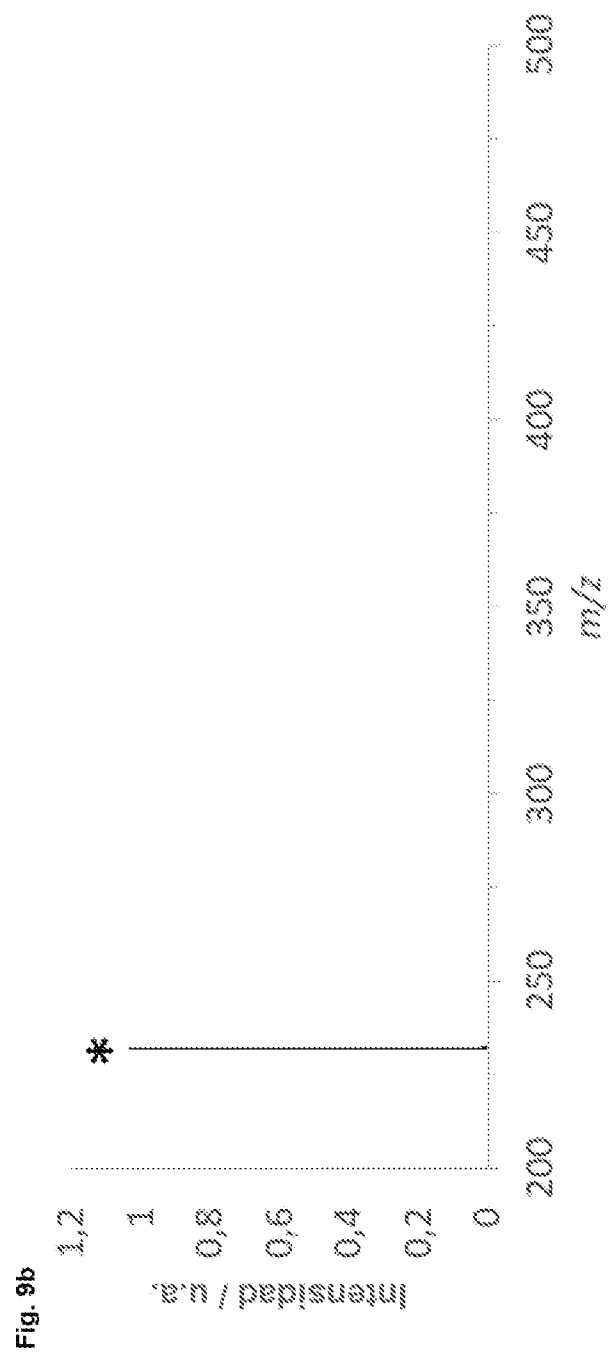


Fig. 8i

iii)







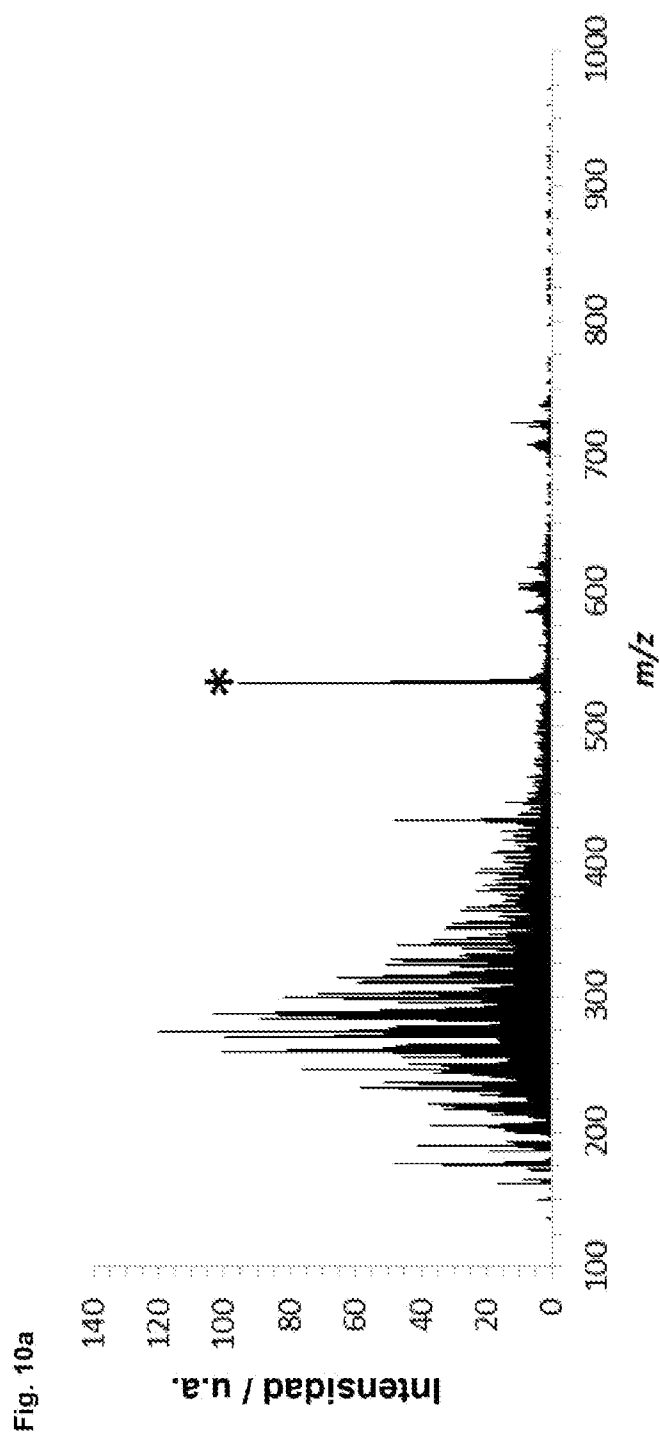


Fig. 10b

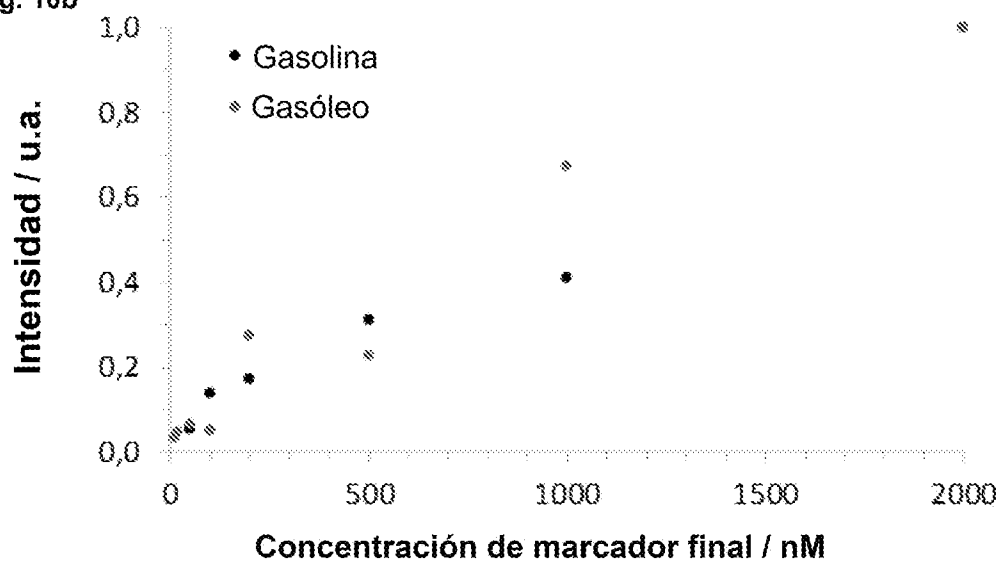


Fig. 11

