

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710007329.0

[51] Int. Cl.

C10L 1/26 (2006.01)

G01N 33/28 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 8 日

[11] 公开号 CN 101012402A

[22] 申请日 2007.1.24

[21] 申请号 200710007329.0

[30] 优先权

[32] 2006. 2. 3 [33] US [31] 60/765,396

[32] 2006. 3. 27 [33] US [31] 60/786,225

[71] 申请人 罗门哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 R·M·巴纳瓦利

R·W·斯蒂芬斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

化学标记物

[57] 摘要

一种包含石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料以及有机标记化合物的组合物。

1. 一种组合物，该组合物包含：
 - (a)至少一种石油烃、生物柴油燃料和乙醇燃料；
 - (b)至少一种具有以下特征的有机化合物：(i)三重对称轴；(ii)氮、氧、磷或硼含量至少为3%；(iii)分子量至少为240。
2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，每种所述至少一种有机化合物的含量至少为0.01ppm，不大于50ppm。
3. 如权利要求2所述的组合物，其特征在于，所述至少一种有机化合物包含具有三重对称轴的基本为平面的六元环。
4. 如权利要求3所述的组合物，其特征在于，所述至少一种有机化合物包含至少8%的氮，所述氮仅仅是氨基或酰氨基的一部分，所述六元环是氰尿酸酯、异氰尿酸酯或1,2,4-三嗪环。
5. 如权利要求4所述的组合物，其特征在于，所述至少一种有机化合物包含至少三个叔丁基。
6. 如权利要求2所述的组合物，其特征在于，所述至少一种有机化合物的化学式为 $X(G)_3$ ；其中X是允许有三个对称取代基的非金属原子，或者2-18个非金属原子的基团，该基团中包含一个允许有三个对称取代基的非金属原子；G是包含1-22个碳原子的有机取代基。
7. 如权利要求6所述的组合物，其特征在于，X是N、P、P-O、B、Bi、CR、SiR或 CCO_2H ；其中R是烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基或杂环基；G是芳基或杂环基。
8. 如权利要求7所述的组合物，其特征在于，X是N、P、P-O或B；G是芳基；氮、氧、磷或硼的含量至少为4%。
9. 一种对至少一种如权利要求1所述的有机化合物进行检测的方法；所述方法包括先使用色谱技术、然后采用以下的至少一种技术对石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料的样品进行分析：(i)质谱分析，(ii)FTIR，(iii)对硼、氮和磷中的至少一种的具体检测。
10. 如权利要求9所述的方法，其特征在于，所述至少一种有机化合物的含量为0.05-20ppm，该化合物中氮、磷或硼的含量至少为4%。

化学标记物

技术领域

本发明涉及可用来标记液体产品的化学标记物(marker)。

背景技术

用各种化学标记物标记石油烃是本领域众所周知的。人们已将各种化合物用于该目的,还使用了大量用于检测标记物的技术,例如吸收光谱法和质谱法。例如,欧洲专利申请第512404号揭示了使用3,5-二硝基苯甲酸酯标记液态烃。但是当液态烃中存在痕量水分时,硝基取代的酯会很快地水解,使得它们在常规应用以及用于鉴别其中燃料或油与大量水接触的燃料或油溢出物时不稳定。另外,人们一直需要其它的用于燃料和油的标记化合物。可以将标记物的组合用作数字标记体系,其中标记物的量之比形成标记的产品的编码(code)。需要合适的作为石油标记物的其它化合物以便使有用的编码最大化。本发明所解决的问题是找到其它可用来标记石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料的标记物。

发明内容

本发明提供一种组合物,该组合物包含:(a)至少一种石油烃、生物柴油燃料和乙醇燃料;(b)至少一种具有以下特征的有机化合物:(i)三重对称轴;(ii)氮、氧、磷或硼含量至少为3%;和(iii)分子量至少为240。

具体实施方式

除非另外说明,否则在本文中所述的百分数为重量百分数,温度单位为℃。浓度是以重量/重量或重量/体积(毫克/升)为基准计的百万份之份数(“ppm”)。术语“石油烃”表示主要包括烃类组分的产物,尽管也可包含少量的氧、氮、硫或磷;所述石油烃包括原油以及石油精炼工艺的产品;它们包括例如原油、润滑油、液压机液体、制动液、汽油、柴油燃料、煤油、喷气式发动机燃料和

燃料油。本发明的组合物包含至少一种石油烃、生物柴油燃料、乙醇燃料或它们的混合物。生物柴油是通过生物法制得的燃料，其包含多种脂肪酸烷基酯、特别是甲酯的混合物。生物柴油燃料通常是由新鲜植物油或回收植物油制得，尽管也可使用动物脂肪。乙醇燃料是任何包含纯乙醇或与石油烃混合的乙醇(例如醇汽油“gasohol”)的燃料。术语“烷基”是指具有1-22个碳原子的直链、支链或环状的取代或未取代的烃基。术语“烯基”是指烷基中至少一个碳-碳单键被双键所取代的基团。烷基或烯基上可以有一个或多个卤素、羧基、羟基或烷氧基取代基；烷氧基也可再被一个或多个卤素取代基取代。较佳的是，烷基和烯基不含卤素或烷氧基取代基，最优选的是，烷基和烯基是未被取代的。术语“芳基”是指源自芳香烃化合物的取代基。芳基总共包含6-20个环原子，具有一个或多个独立或耦合的环。较佳的是，芳基不含卤原子。在本发明的一个实施方式中，芳基是未被取代的，或者仅被烷基取代。在本发明的一个实施方式中，芳基由苯基或取代的苯基组成。术语“芳烷基”是指被芳基取代的烷基。术语“杂环基”是源自包含5-20个环原子、且这些环原子中的至少一个是氮、氧或硫的杂环化合物的取代基。杂环基团可具有1-4个环，所述环可以是耦合的或者通过单键连接，该杂环基团还可包括非环基团。较佳的是，杂环基团不含硫。芳基或杂环基团上可以有一个或多个以下取代基：卤素、氰基、羟基、烷氧基、烷基、烷酰基、氨基、或被一个或多个烷基、芳基、芳烷基或烷酰基取代的氨基，所述烷基、烷酰基或烷氧基上可具有一个或多个卤素基团。在本文中，术语“有机物”表示包含碳和氢、且不含金属(除非所含金属是痕量的杂质)的化合物或取代基。在一个实施方式中，有机化合物或取代基除了碳和氢以外，还可包含选自以下的元素：硼、硅、氮、磷、氧、硫和卤素；或者选自硼、氧、氮和磷的元素。较佳的是，有机化合物或取代基包含具有天然同位素比例的元素。

在本文中，术语“具有三重对称轴的化合物”表示具有三重旋转轴、即 C_3 轴的化合物。在本发明的一个实施方式中，所述化合物还可包含作为 C_3 倍数(例如 C_6)的更高阶的轴。在本发明另一实施方式中，所述化合物不含任何更高阶的轴。在本发明的一个实施方式中，所述化合物包含中心六元环。较佳的是，所述六元环基本是平面的，具有三重对称轴。具有三重对称轴基本为平面的六元

环包括但不限于苯、2,4,6-三嗪、氰尿酸酯、和异氰尿酸酯。

较佳的是，具有三重对称轴并且氮、氧、磷或硼含量至少为3%、分子量至少为240的每种有机化合物(即“标记化合物”)的量至少为0.01ppm。在本发明的一个实施方式中，每种标记化合物的最小量为0.05ppm，或者0.1ppm，或者0.2ppm。在本发明的一个实施方式中，每种标记化合物的最大量为50ppm，或者20ppm，或者15ppm，或者10ppm，或者5ppm，或者2ppm，或者1ppm。较佳的是，标记的石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料中的标记化合物无法通过目视法检测，即无法通过肉眼观察确定石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料是否包含标记化合物。较佳的是，所述标记化合物既不是所述石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料本身所包含的组分，也不是作为添加剂加入的组分。在一个实施方式中，所述标记化合物不含酯基或羟基。

在本发明的一个实施方式中，至少一种标记化合物包含至少三个叔丁基。这些基团可以是一个更大的支链烷基(例如叔辛基(1,1,3,3-四甲基丁基))的一部分。在本发明的一个实施方式中，至少一种标记化合物包含具有至少8个碳原子、优选不超过22个碳原子的支链烷基；较佳的是，标记化合物包含三个具有至少8个碳原子的烷基。在本发明的一个实施方式中，一种标记化合物包含三个叔烷基基团，源自PrimeneTM胺(购自美国，宾夕法尼亚州，罗门哈斯公司)。例如C₁₆-C₂₂叔烷基伯胺(PRIMENE JM-T)的同分异构体混合物；C₈-C₁₀叔烷基伯胺(PRIMENE BC-9)的同分异构体混合物；C₁₀-C₁₅叔烷基伯胺(PRIMENE 81-R)的同分异构体混合物；或它们的混合物。

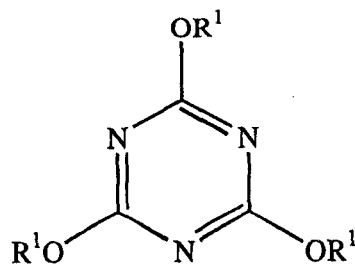
在本发明的一个实施方式中，每种标记化合物包含至少4%、或者至少4.5%、或者至少5%、或者至少8%、或者至少10%的氮、氧、磷或硼。在本发明的一个实施方式中，氮、氧、磷和硼的总量不大于40%，或者不大于30%。每种标记化合物可包含氮、氧、磷和硼中的一种以上；或者每种标记化合物可仅包含这些元素中的一种。在本发明的一个实施方式中，每种标记化合物包含氮、磷和硼中的至少一种，其含量如上所列。在本发明的一个实施方式中，每种标记物包含至少3%、或者至少4%、或者至少4.5%、或者至少5%、或者至少8%的氮；较佳的是氮仅作为氨基或酰氨基的一部分包含在标记化合物中。在本发明的一个实施方式中，各标记化合物包含不大于30%、或者不大于20%的氮。

氨基包括作为环结构一部分的叔胺，例如三嗪和氰尿酸酯中的环氮原子。在本发明的一个实施方式中，每种标记化合物的分子量至少为300，或者至少为350。在本发明的一个实施方式中，标记化合物的分子量不大于5000，或者不大于1500，或者不大于800，或者不大于500。

在本发明的一个实施方式中，标记化合物的logP数值至少为3，其中P是1-辛醇/水分配系数。或者标记化合物的logP至少为4，或者至少为5。没有通过试验测定或经文献报道的LogP数值可使用Meylan, M.W&Howard, P.H.J.Pharm.Sci.第84卷，第83-92页(1995)所揭示的方法估算。在此实施方式中，较佳的是，石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料是石油烃或生物柴油燃料；或者石油烃；或者原油、汽油、柴油燃料、煤油、喷气式发动机燃料或燃料油。

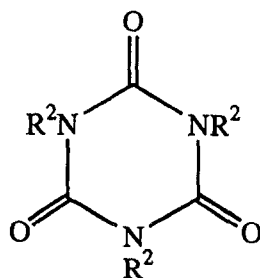
在本发明的一个实施方式中，通过色谱技术将所述标记化合物至少部分地从石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料的组分中分离，从而进行检测，所述色谱技术是例如：气相色谱、液相色谱、薄层色谱、纸色谱、吸附色谱、亲和色谱、毛细管色谱、离子交换色谱和分子排阻色谱。色谱处理之后进行以下的至少一种处理：(i)质谱分析，(ii)FTIR分析，(iii)对硼、氮或磷的具体检测。可以在气相色谱分离之后，用以下技术对B、N和P进行具体检测：原子发射检测器、氮化学荧光检测器(仅检测N)、热离子离子化检测器、氮-磷检测器(仅检测N、P)或电解电导检测器(仅检测N)。优选通过质谱分析检测标记化合物的特性。在本发明的一个实施方式中，使用氮敏感检测器或磷敏感检测器对含氮或含磷的标记化合物进行定量和/或定性。在另一个实施方式中，使用ICP对含硼的标记化合物进行定量和/或定性。在另一实施方式中，采用质谱分析同时进行定性和定量。在本发明的一个实施方式中，在不进行任何分离的条件下，采用质谱分析测定石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料中的标记化合物。或者可以在分析之前，通过例如蒸馏除去一些高挥发性的石油烃或乙醇的组分，或者通过用水性酸萃取石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料中的氨基取代标记化合物，对标记化合物进行浓缩。

在本发明的一个实施方式中，包含具有以下结构的标记化合物



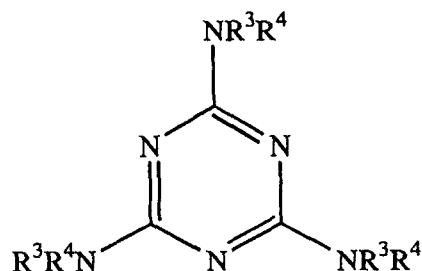
即三氧取代的氰尿酸酯。R¹是烷基、烯基、芳基、芳烷基、杂环基；任意通过羰基与氧相连的上述基团，例如烷基羰基；或氨基甲酰基。较佳的是，R¹是芳基，或者包含至少三个、或者至少四个碳原子的烷基或烯基，或者包含至少八个碳原子的支链烷基。这种化合物是文献中众所周知的(The Chemistry of Heterocyclic Compounds: s-Triazines and Derivatives, Smoline and Rapoport, 1959)，可通过例如异氰酸烷基酯的三聚、氰尿酸盐的烷基化、氰尿酸氯在碱的存在下与对应的醇的反应制备。

在本发明的另一个实施方式中，包含具有以下结构的标记化合物，



即三氮取代的异氰尿酸酯。R²是烷基、烯基、芳基、芳烷基、杂环基；任意通过羰基与氮相连的上述基团，例如烷基羰基。较佳的是，R²是包含至少三个、或者至少四个碳原子的烷基或烯基，或者包含至少八个碳原子的支链烷基。这种化合物可通过很多种方法制备，包括如JP 2000/109314所述用卤代烷基对碱金属氰酸盐进行烷基化，以及如Nippom Kagaku Kaishi, 1996, 6, 525-529所述用烯丙基醇对酰亚胺进行钨催化的N烯丙基化。

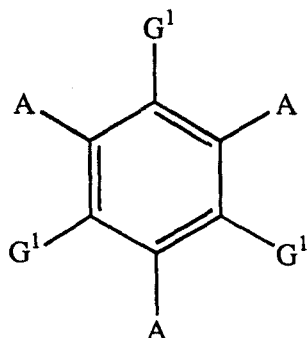
在本发明另一实施方式中，包含具有以下结构的标记化合物，



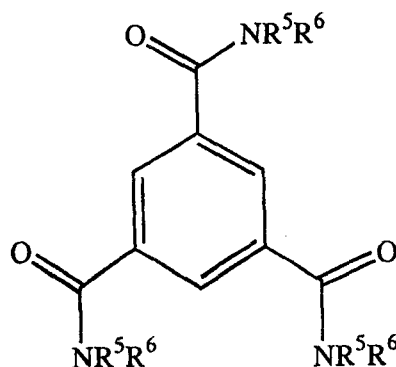
即三-N-取代的2,4,6-三氨基-1,2,4-三嗪。R³和R⁴是氢、烷基、烯基、芳基、

芳烷基、杂环基、或者通过羰基与N相连的任意上述基团，例如烷基羰基；或者 R^3 和 R^4 同与之相连的氮结合起来形成三元、五元或六元环，例如 NR^3R^4 表示吡咯烷基；前提是 R^3 和 R^4 中至少一者不是氢。较佳的是， R^3 和 R^4 中的至少一者是包含至少3个碳原子、或者至少4个碳原子的烷基或烯基，或者包含至少8个碳原子的支链烷基。在本发明的一个实施方式中， R^3 和 R^4 中的一种是包含至少8个碳原子的支链烷基，另一种是氢。三-N-取代的2,4,6-三氨基-1,2,4-三嗪是文献(The Chemistry of Heterocyclic Compounds: s-Triazines and Derivatives, Smoline and Rapoport, 1959)中众所周知的，可通过例如对烷基氨氰三聚制得(美国专利第2628234号)。

在本发明另一实施方式中，存在具有以下结构的标记化合物，



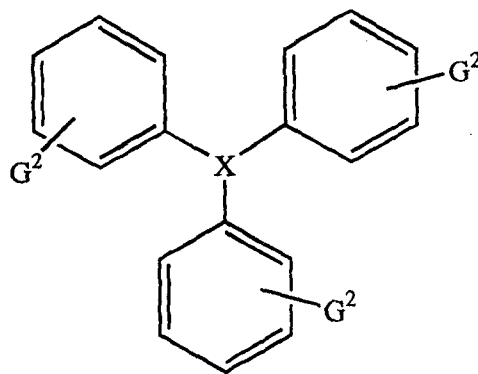
其中 G^1 表示包含1-22个碳原子、包含N、P、B和O中的至少一种的有机取代基；A表示氢、卤素或烷基。在本发明的一个实施方式中， G^1 包含氮。在本发明的一个实施方式中，A表示氢、卤素或甲基；A优选为氢。合适的 G^1 取代基的例子包括但不限于酰氨基(通过N或C连接)、烷氧基羰基、烷基羧酸酯基、烷氧基；被至少一个烷基、烯基、芳基或芳烷基取代的氨基；芳基；磷酸的烷基或芳基二酯；硼酸的烷基或芳基二酯。在本发明的一个实施方式中，标记化合物具有以下结构，



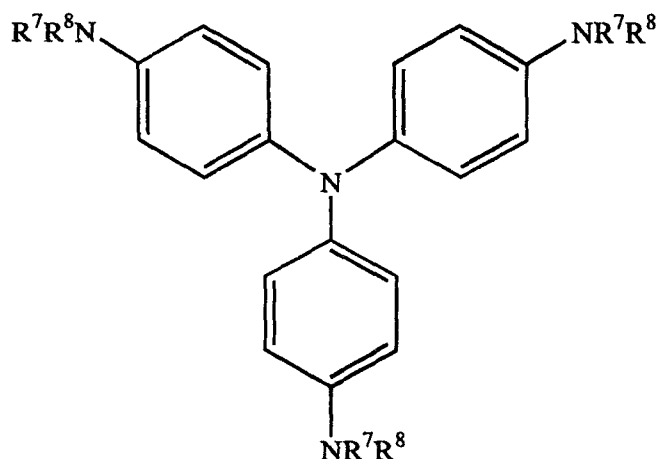
式中 R^5 和 R^6 是氢、烷基、烯基、芳基、芳烷基或杂环基。在一个实施方式

中, R^5 和 R^6 中的至少一种不是氢。较佳的是, R^5 和 R^6 中的至少一种是包含至少三个碳原子或至少四个碳原子的烷基或烯基, 或者包含至少八个碳原子的支链烷基。

在本发明另一个实施方式中, 存在具有 $X(G)_3$ 结构的标记化合物, 其中X是能够有三个对称取代基的非金属原子, 或者2-18个非金属原子的基团, 其中包含一个能够具有三个对称取代基(即“G”基团)的非金属原子; G是包含1-22个、或者6-22个碳原子的有机取代基。G可以是直链、支链或环状的。在本发明的一个实施方式中, G基团连接起来形成多环体系。在本发明的一个实施方式中, G包括N、P、B和O中的至少一种。较佳的是, X包含单个其上连接G基团的原子, 例外情况是如果所述单个原子高于三价, 可以在此单个原子上连接另外的取代基, 例如X是CR。X的例子包括例如N、P、P-O、B、Bi、CR、SiR和 CCO_2H ; 其中R是烷基、烷氧基、烯基、芳基、芳烷基或杂环基。在一个实施方式中, G是芳基或杂环基, 或者G是芳基, 或者G是苯基或取代苯基。在一个实施方式中, X是N、P-O或B; 或者X是N或B, 或者X是N。在一个实施方式中, G通过 C_1 - C_4 烷基链与X相连。在一个实施方式中, 存在具有以下结构的标记化合物,

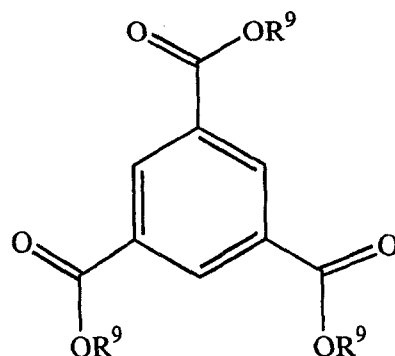


其中 G^2 是氢, 或者至少一种包含1-22个碳原子的有机取代基。在本发明的一个实施方式中, G^2 包含N、P、B或O。 G^2 可以在芳环的任意位置上, 前提是提供总体三重对称性(three-fold symmetry)。在本发明的一个实施方式中, G^2 相对于X在4-位处, 即对位取代。在本发明的一个实施方式中, X是N。在一个实施方式中, G^2 是氢、烷基(优选为 C_{1-4} 烷基)或氨基取代基, 所述氨基任选被一个或多个烷基取代。在本发明的一个实施方式中, G^2 包含氮。在本发明的一个实施方式中, 标记化合物具有以下结构



其中 R^7 和 R^8 是氢、烷基、烯基、芳基或芳烷基，前提是 R^7 和 R^8 中的至少一种不是氢。较佳的是， R^7 和 R^8 中的至少一种是包含至少三个碳原子、或者至少四个碳原子的烷基或烯基，或者是包含至少8个碳原子的支链烷基。

在本发明的一个实施方式中，存在具有以下结构的标记化合物，



其中 R^9 是烷基、烯基、芳基、杂环基或芳烷基。较佳的是， R^9 是包含至少三个碳原子、或者至少4个碳原子的烷基或烯基，或者包含至少八个碳原子的支链烷基。在本发明另一实施方式中，标记化合物是上面所述该化合物的“反酯”，即已酯化、使得苯环上具有三个 $OC(O)R^9$ 基团的1,3,5-三羟基苯。在本发明另一个实施方式中，标记化合物是1,3,5-三羟基苯的三 R^9 醚。

在本发明的一个实施方式中，含有一种以上的标记化合物，所述标记化合物可为不同的化学种类，包括上述标记化合物。使用多种标记化合物有助于在石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料上引入用来对石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料来源和其它特征进行表征的编码信息。所述编码包括标记化合物的种类和相对量，例如固定的整数比。可以使用一种、两种、三种或更多种标记化合物形成编码。本发明标记化合物可以与其它种类的标记物混合，例如可通过吸收光谱法检测的标记物，包括美国专利第6811575号；美国专利申请第

2004/0250469号和欧洲专利申请公开第1479749号所揭示的标记物。标记化合物可被直接置于石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料中，或者置于包含其它化合物(例如用于润滑剂的耐磨添加剂、用于汽油的清洁剂等，)添加剂包装内，并将所述添加剂包装加入石油烃、生物柴油燃料或乙醇燃料中。

实施例

实施例1：工业汽油的标记

向试样瓶加入219毫克的三烯丙基-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮和25毫升试剂级甲苯。搅拌该混合物，直至制得均一溶液。该储液包含8,694毫克/升的标记物。用足量的工业汽油对该储液的子样品进行稀释，制得包含10.3毫克/升标记物的汽油样品。使用气相色谱-质谱联用对该储液的子样品进行分析。该标记物在 m/e 249、125和83处显出强特征信号。采用以下色谱条件并使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)质谱仪，测得该标记物的保留时间为11.19分钟。色谱柱是长30米、内径0.32毫米、膜厚0.25微米的SPB-1毛细管柱。温度在100℃保持3分钟，以10℃/分钟的速率升温至290℃，然后保持5分钟。将所述汽油样品进一步稀释至标记物浓度为1.7毫克/升和0.85毫克/升。如上所述对这些样品的分析说明存在标记物。

实施例2：工业柴油燃料油的标记

向100毫升的烧瓶中加入299毫克2,4,6-三苯氧基-1,3,5-三嗪和20毫升试剂级DMSO，然后用试剂级甲苯将这些物料稀释至总体积为100毫升。搅拌该混合物，直至得到均一的溶液。该储液包含2290毫克/升的标记物。用足量的工业柴油稀释该储液的一个子样品，制得包含6.7毫克/升标记物的该储液的子样品。使用气相色谱-质谱联用对该储液的子样品进行分析。该标记物在 m/e 264、238、145和121处显出强特征信号。采用实施例1所述的色谱条件，测得该标记物的保留时间为21.57分钟。将所述柴油样品进一步稀释至标记物浓度为0.63毫克/升。如上所述对这些样品的分析说明存在标记物。

实施例3：工业汽油的标记

向工业汽油中加入足量的三苯胺,使得该标记物的浓度为10.3毫克/升。用另外的汽油进一步稀释,制得一系列浓度为10.3-0.1ppm(7.62-0.074毫克/升)的样品。使用气相色谱-质谱联用对这些样品进行分析。该标记物在 m/e 245、244、167和166处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪,在所有的样品中都检测到了该标记物,发现响应信号呈线性,相关系数(R^2)值为0.9988,峰面积=85660(c),其中c是以ppm为单位的标记物浓度。

实施例4: 煤油的标记

向工业煤油样品中加入足量的2,4,6-三烯丙氧基-1,3,5-三嗪,使得标记物的浓度为0.93毫克/升。使用气相色谱-质谱联用对该材料进行分析。该标记物在 m/e 208、125、83和82处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪,检测到了该标记物。

实施例5: 工业汽油的标记

依照与Detweiler, W. K.和Amstutz, E. D., J.Amer.Chem.Soc., 1952, 74, 1483所述类似的方法,用过量的吡咯烷与氰尿酸氯反应,制备了2,4,6-三吡咯烷基-1,3,5-三嗪样品。向工业汽油样品加入足量的2,4,6-三吡咯烷基-1,3,5-三嗪,使得该标记物的浓度为12.0ppm。用另外的汽油进一步稀释,制得一系列浓度为12.0-0.2ppm(8.88-0.15毫克/升)的样品。使用气相色谱-质谱联用对这些样品进行分析。该标记物在 m/e 288、260、219和122处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪,在所有的样品中都检测到了该标记物,发现响应信号呈线性,相关系数(R^2)值为0.9977,峰面积=3577.7(c),其中c是以ppm为单位的标记物浓度。

实施例6: 工业汽油的标记

向工业汽油样品中加入足量的2,4,6-三叔辛基-1,3,5-三嗪(TTOM),使得标记物浓度为611ppm。用另外的汽油进一步稀释制得一系列浓度为611ppm、10.8ppm、1.04ppm和0.1ppm的样品。使用气相色谱-质谱联用对这些样品进行分

析。该标记物在 m/e 405、391、293和167处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪, 在所有的样品中都检测到了该标记物。

实施例7: 生物法制得的燃料的标记

向通过大豆油与甲醇酯交换反应制得的豆油脂肪酸甲酯样品中加入足量的2,4,6-三苯氧基-1,3,5-三嗪, 使得标记物的浓度为133ppm。用另外的豆油脂肪酸甲酯进一步稀释, 制得一系列浓度为133ppm、10.6ppm和1.05ppm的样品。使用气相色谱-质谱联用对这些样品进行分析。该标记物在 m/e 264、238、145和121处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪, 在所有的样品中都检测到了该标记物。

实施例8: 原油的标记

向产自阿根廷的原油样品加入足量的2,4,6-三苯氧基-1,3,5-三嗪, 使得标记物的浓度为137ppm。用另外的原油进一步稀释, 制得一系列浓度为137ppm、58ppm和11ppm的样品。使用气相色谱-质谱联用对这些样品进行分析。该标记物在 m/e 264、238、145和121处显出强特征信号。使用气相色谱和使用选择性离子检测模式(SIM)和电子冲击离子化(E.I.)的质谱仪, 在所有的样品中都检测到了该标记物。