(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103403131 B
(45)授权公告日 2015.10.21

(21)申请号 201280008050.3
(22)申请日 2012.02.07
(30)优先权数据
1151007 2011.02.08 FR
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.08.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/052067 2012.02.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/107454 FR 2012.08.16
(73)专利权人 道达尔销售与服务部
地址 法国皮托
(72)发明人 贝内迪克特·安布拉尔
德尼·法德尔 让-保罗·梅西耶
弗雷德里克·托特
克里斯蒂安·特雷莫利埃
(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟 董文国
(51)Int.Cl.
C10L 1/18(2006.01)
C10L 1/00(2006.01)
(56)对比文件
EP 1484385 A1 ,2004.12.08,
EP 1591514 A3 ,2008.04.09,
US 4141692 A ,1979.02.27,
US 5984983 A ,1999.11.16,
WO 0136354 A1 ,2001.05.25,
汪正范 等.第二章 气相色谱-质谱联用.《色谱联用技术》.2007,
审查员 卢嫦凤

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

用于标记基于液态烃的燃料和可燃物的液态组合物、包含其的燃料和可燃物以及用于检测该标记物的方法

(57)摘要

本发明涉及可以用于标记基于液态烃的燃料和可燃物的液态组合物，这些组合物包含至少一种标记物a)，一种或更多种溶剂以及，任选除标记物a)之外的一种或更多种功能添加剂。本发明还涉及用于定性和定量检测存在于基于液态烃的组合物中的这些标记物a)的方法。

CN 103403131 B

1. 一种液态组合物，其包含：

a) 至少一种标记物，其选自以下脂肪族或脂环族化合物：

•异丁酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -5(或 6)- 基异丁酸酯)(CAS 67634-20-2)

. 丙酸三环癸烯酯 (CAS 17511-60-3)

. 顺式 -3- 乙酸己烯酯 (CAS 3681-71-8)

• 乙基芳樟醇 (CAS 10339-55-6)

• 乙酸异戊烯酯 (CAS 1191-16-8)

• 肉豆蔻酸乙酯 (CAS 124-06-1)

• 乙酸对叔丁基环己酯 (CAS 32210-23-4)

• 乙酸丁酯 (CAS 123-86-4)

• 乙酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯)(CAS 5413-60-5)

. 癸酸乙酯 (CAS 110-38-3)

b) 一种溶剂或更多种溶剂的混合物，

c) 以及用于发动机燃料和 / 或其他液态烃燃料的一种或更多种功能添加剂，所述功能添加剂选自去污剂、分散剂、燃烧改进剂、消泡剂、导电性改进剂、抗腐蚀添加剂、润滑添加剂、抗磨剂和 / 或摩擦改进剂、金属螯合剂和 / 或掩蔽剂、破乳剂、染料、低温性能添加剂、金属钝化剂、酸性中和剂、不同于标记物 a) 的标记物。

2. 至少一种根据权利要求 1 所述的液态组合物用于标记发动机燃料和其他液态烃燃料的用途，其中所述液态组合物被引入所述发动机燃料和其他液态烃燃料中。

3. 一种发动机燃料和液态烃燃料，其包含如权利要求 1 所限定的至少一种标记物 a)。

4. 一种用于定性检测在发动机燃料或其他液态烃燃料中的如权利要求 1 所限定的至少一种标记物 a) 的方法，所述方法包括以下步骤：

●通过分析方法分析含有至少一种标记物 a) 的发动机燃料或其他液态燃料的样品，

●然后检测一种或更多种标记物 a)。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，所述方法包括：测量在所述发动机燃料或其他液态烃燃料中检测到的每一种所述标记物 a) 的浓度的后续步骤。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，所述方法通过与质谱联用的多维色谱进行，所述方法包括以下步骤：

1) 将包含含有一种或更多种标记物 a) 的液态烃组合物的液态混合物注射至第 1 色谱柱中；

2) 将包含在所述混合物中的一种或更多种所述标记物 a) 和任何其他化合物分离；

3) 将来自所述第 1 色谱柱的级分注射至第 2 色谱柱中以确保包括所述标记物 a) 的所有化合物的完全分离，

4) 然后使其通过质谱，使得具体鉴定包括各种标记物 a) 的各种化合物并任选对其进行定量。

用于标记基于液态烃的燃料和可燃物的液态组合物、包含其的燃料和可燃物以及用于检测该标记物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及特定化学化合物作为液态烃产品或液态烃，诸如发动机燃料和其他液态烃燃料、原油的标记物的用途。这些标记物可以直接在烃产品中使用，或经由随后结合在发动机燃料或其他燃料中的添加剂包使用。

[0002] 这些标记物旨在标记液态烃，从而可以快速确定关于它的来源、它的完整性，特别是所结合的添加剂的来源和完整性。当化学标记物预先与一种或更多种添加剂（通常在专业上称为“添加剂包”）混合时，它们允许确定结合在液态烃中的包的类型和量。

背景技术

[0003] 大量的技术已经被用于标记液态烃产品，其目的为确定它们的来源和它们的完整性；所述技术通常涉及在烃中结合少量的添加剂或标记物。

[0004] 标记物的检测可以通过若干标准分析技术诸如比色法、IR、UV 或紫外可见光谱法、质谱法、原子吸收光谱法、气相色谱和 / 或液相色谱（这些检测和分析技术中的一些可以任选地结合在一起）进行。

[0005] 当含有标记物的液态烃诸如原油、源于精炼厂的基础油、发动机燃料或其他燃料不小心洒在环境中时（例如，从储罐、服务站的储罐、管道等泄漏的烃类），标记物的检测允许确定烃的来源。

[0006] 此外，结合在发动机燃料和其他燃料中用于改善性能的添加剂的存在和浓度可以通过测量添加到发动机燃料或其他燃料的、或添加到添加剂或添加剂包的标记物的浓度来推断。可以检查标记的发动机燃料或其他烃燃料的整个分布网络从而验证其完整性。因此可以确保发动机燃料或其他燃料不经受其他液态烃的污染或稀释，其也使得能够验证商业发动机燃料或其他燃料的添加剂是否不足或过量。当标记物以给定量包含于添加剂包中时，在发动机燃料或其他烃燃料中的包的浓度可以通过经由实施可靠且精确的分析技术确定在最终发动机燃料或其他烃燃料中标记物的量来推导。

[0007] 基于氚、碘 131 或硫 35 的放射性标记物已被用于示踪管道和储存设施中的原油和发动机燃料。

[0008] 基本上由于税收的原因，旨在用于一般公众的各个类型的发动机燃料或其他燃料向其中添加了特定的标记物，称为“海关示踪”，其通常为以根据销售国的规定确定的量而加入的特定的染料。

[0009] US4 141 692 描述了具有至少 3 个氯原子、至少两个碳原子和 Cl/C 的原子比为至少 1 至 3 的氯代烃作为烃标记物的用途。这些标记物的检测是通过气相色谱分离后用电子捕捉检测器进行的。氯代烃作为发动机燃料和其他液态烃燃料的标记物的用途具有缺点，特别是某些毒性（氯气的排放和 / 或可能产生温室气体的氯代烃的排放的增加）。

[0010] US4 209 302 描述了 1-(4- 吗啉代)-3-(α 或 β - 萘基氨基）丙烷以 0.5 至 12ppm 的比率作为汽油型发动机燃料的标记物的用途。这些标记物不染色汽油；为了检测它们，有

必要进行化学提取而后用重氮化的 2- 氯 -4- 硝基苯胺处理，其导致粉红色溶液，颜色可以用比色法测定。这种检测技术的主要缺点是在前的化学提取步骤，这会导致测量误差增加。

[0011] FR2 212 390 或 US3 862 120 描述了与水不混溶的液体，特别是石油发动机燃料用的重氮染料，以及使得可能通过 IR 吸收或通过薄层色谱定量检测它们在所述液体中的存在的方法。US5 234 475 提出了使用一种或更多种富勒烯以 0.01 至 100ppm 的量作为液态烃（汽油、柴油、喷射型燃料等）的标记物，其可以通过质谱或 UV 可见光谱检测。由于富勒烯的生产目前不能真正在工业规模上实现，这些分子太昂贵而不能结合到旨在用于一般公众的发动机燃料和其他便利燃料中。

[0012] EP512 404 描述了具有被 2 个 NO_2 基团和一个酰胺或酯基团取代的芳香环的化学化合物作为液态烃的标记物的用途，所述化合物可以通过气相色谱检测。这些标记物可以直接或通过添加剂包结合到发动机燃料中。这些化合物在烃中的痕量水的存在下水解，使得它们对于标记和精确定量检测发动机燃料的用途不可靠。

[0013] EP1 699 907 描述了用于发动机燃料或润滑油的包含蒽醌衍生物作为标记物的添加剂包，以及这些包在发动机燃料和润滑油中的用途。

[0014] EP1 816 181 描述了用于乙醇发动机燃料的标记物，所述标记物为被取代的芳香族化合物，具有三重对称性的轴并含有 N、O、P、B，其在乙醇发动机燃料中可以优选以按质量计 0.01ppm 至 50ppm 使用。

[0015] WO2010/039152 描述了用于标记用于认证的发动机燃料的方法，以确保例如它们的来源和 / 或任选混合物或稀释物。没有详述标记物的化学性质；仅表明标记物可以为染料或非放射性同位素。

[0016] US5 984 983 描述了羰基化合物作为发动机燃料的标记物的用途。这些标记物可以选自酮类、醛类、酯类（包括内酯类）、酰胺类（包括内酰胺类和亚胺类、酸酐类和羧酸类）。这些标记物的存在是通过羰基官能团的 IR 吸收检测的。唯一的实例涉及用邻苯二甲酸二丁酯（吸收峰 1740cm^{-1}）和苯乙酮（吸收峰 1700cm^{-1}）标记的汽油发动机燃料。

发明内容

[0017] 本发明涉及液态组合物，其包含

[0018] a) 至少一种标记物，其选自以下的脂肪族或脂环族化合物：

[0019] ■异丁酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -5(或 6)- 基异丁酸酯)(CAS67634-20-2)

[0020] ■丙酸三环癸烯酯 (CAS17511-60-3)

[0021] ■顺式 -3- 乙酸己烯酯 (CAS3681-71-8)

[0022] ■乙基芳樟醇 (CAS10339-55-6)

[0023] ■乙酸异戊烯酯 (CAS1191-16-8)

[0024] ■肉豆蔻酸乙酯 (CAS124-06-1)

[0025] ■乙酸对叔丁基环己酯 (CAS32210-23-4)

[0026] ■乙酸丁酯 (CAS123-86-4)

[0027] ■乙酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯) (CAS5413-60-5)

[0028] ■癸酸乙酯 (CAS110-38-3)

[0029] b) 一种溶剂或更多种溶剂的混合物

[0030] c) 一种或更多种用于发动机燃料和 / 或液态烃燃料的功能添加剂，使得可能改进发动机燃料或其他燃料的性能。

[0031] 本发明的一个主题还为这种液态组合物作为用于发动机燃料或液态烃燃料的添加剂包的用途以及通过检测和定量分析包含在发动机燃料或其他液态燃料中的一种标记物或更多种标记物 a) 来分析包含作为添加剂的所述添加剂包的液态烃产品的方法。

[0032] 发明公开

[0033] 本发明涉及液态组合物，其包含

[0034] a) 至少一种标记物，优选至少 2 种，其选自以下的脂肪族或脂环族化合物 ：

[0035] ■异丁酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -5(或 6)- 基异丁酸酯)(CAS67634-20-2)

[0036] ■丙酸三环癸烯酯 (CAS17511-60-3)

[0037] ■顺式 -3- 乙酸己烯酯 (CAS3681-71-8)

[0038] ■乙基芳樟醇 (CAS10339-55-6)

[0039] ■乙酸异戊烯酯 (CAS1191-16-8)

[0040] ■肉豆蔻酸乙酯 (CAS124-06-1)

[0041] ■乙酸对叔丁基环己酯 (CAS32210-23-4)

[0042] ■乙酸丁酯 (CAS123-86-4)

[0043] ■乙酸三环癸烯酯 (3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯)(CAS5413-60-5)

[0044] ■癸酸乙酯 (CAS110-38-3)

[0045] b) 一种溶剂或更多种溶剂的混合物

[0046] c) 任选地用于发动机燃料和 / 或液态烃燃料的一种或更多种功能添加剂，其选自去污剂、分散剂等。

[0047] 如上定义的用于液态烃组合物的标记物 a) 满足以下条件 ：

[0048] • 在液态烃组合物的通常使用条件下具有足够的稳定性，

[0049] • 保持发动机燃料或其他燃料的物理 - 化学性质，

[0050] • 与添加剂包的组分相容并与发动机燃料和其他燃料的组分相容，

[0051] • 具有足够的稳定性以能够以浓溶液的形式使用，

[0052] • 能够以低量使用并可以通过简单、快速、精确和可靠的检测技术检测，

[0053] • 不同于规定和法规标记物。

[0054] 有利地，某些如上定义的标记物 a)，除了上述提到的标记性质外，还表现出另外的性质或性能 ；这为例如 3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -5(或 6)- 基异丁酸酯，丙酸三环癸烯酯和 3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯，其改进结合有所述标记物的发动机燃料和其他燃料的气味和 / 或杀菌性质，参见例如 EP1591514 ；乙酸丁酯和乙基芳樟醇还具有芳香性质，参见例如 WO01/363544 和 US200/096790。

[0055] 使一种标记物 (或更多种标记物)a) 以足够量添加以确保在其被添加到发动机燃料或其他燃料后的检测，优选定量。相对于含有添加剂的发动机燃料或其他液态烃燃料的

总质量，通常各种标记物 a) 是以通常为 1 至 500 百万分之一质量份 (ppm m/m) 的浓度，优选以 1 至 50ppm m/m 的浓度添加。通常地，这些标记物 a) 的最小检测阈值对于定性检测一般为 1ppm m/m（即，使得可以识别标记物 a 的存在）以及对于定量检测为 2 至 3ppm m/m。

[0056] 液态组合物的一种标记物或更多种标记物 a) 和任何其他添加剂 c) 溶解在其中的一种溶剂（或更多种溶剂）b)，通常包括脂肪族和 / 或芳香族烃类或烃类的混合物，例如汽油、煤油、癸烷、十五烷、甲苯、二甲苯、和 / 或乙苯的馏分和 / 或商业溶剂诸如例如 Solvarex10、Solvarex LN、溶剂石脑油、Shellsol AB、Shellsol D、Solvesso150、Solvesso150ND、Solvesso200、Exxsol、ISOPAR 的混合物以及任选极性溶解助剂，诸如 2- 乙基己醇、癸醇、异癸醇和 / 或异十三烷醇。

[0057] 以非穷举方式，一种或更多种功能添加剂 c) 可以选自：

[0058] ◆助燃添加剂；对于瓦斯油型发动机燃料，可以提及柴油添加剂，特别是（但不限于）选自以下：硝酸烷基酯，优选 2- 乙基己基硝酸酯；芳酰基过氧化物，优选苄基过氧化物；以及烷基过氧化物，优选二叔丁基过氧化物；对于汽油型发动机燃料，可以提及提高辛烷值的添加剂；对于燃料诸如民用取暖油、重质燃油、船用燃油，可以提及甲基环戊二烯三羰基锰 (MMT)；

[0059] ◆抗氧化添加剂，诸如脂肪族、芳香族胺，受阻酚，诸如 BHT、BHQ；

[0060] ◆破乳剂；

[0061] ◆抗静电或导电增进添加剂；

[0062] ◆染料；

[0063] ◆消泡添加剂，特别是（但不限于）选自例如聚硅氧烷、烷氧基化聚硅氧烷和源自植物或动物油的脂肪酸的酰胺，这样的添加剂的实例在 EP861182、EP663000、EP736590 中给出；

[0064] ◆去污剂或分散添加剂，特别是（但不限于）选自胺类、琥珀酰亚胺、琥珀酰胺、链烯基琥珀酰亚胺、聚烷基胺、聚烷基多胺、聚醚胺、曼尼希碱；这样的添加剂的实例在 EP938535 中给出；

[0065] ◆抗腐蚀添加剂诸如羧酸的铵盐；

[0066] ◆金属的螯合剂 (chelating agents) 和 / 或掩蔽剂 (sequestrating agents)，诸如三唑类、二亚水杨基亚烷基二胺类，特别是 N,N’ 双（水杨醛缩）丙二胺；

[0067] ◆润滑添加剂、抗磨剂和 / 或摩擦改进剂，特别是（但不限于）选自脂肪酸和它们的酯或酰胺衍生物，特别是甘油单油酸酯，以及单环和多环羧酸衍生物；这样的添加剂的实例在以下的文献中给出：EP680 506、EP860494、WO98/04656、EP915 944、FR2 772 783、FR2 772 784；

[0068] ◆低温特性添加剂以及特别是改善浊点的添加剂，特别是（但不限于）选自长链烯烃 /（甲基）丙烯酸酯 / 马来酰亚胺三元共聚物、富马酸 / 马来酸酯聚合物。这样的添加剂的实例在 EP71 513、EP100 248、FR2 528 051、FR2 528 051、FR2 528 423、EP1 12 195、EP1 727 58、EP271 385、EP291367 中给出；抗沉降添加剂和 / 或蜡分散剂，特别是（但不限于）选自（甲基）丙烯酸 / 多胺酰胺化的（甲基）丙烯酸烷基酯共聚物、多胺链烯基琥珀酰亚胺、邻氨甲酰苯甲酸衍生物以及双链脂肪胺的衍生物；烷基苯酚 / 醛树脂；这样的添加剂的实例在 EP261 959、EP593 331、EP674 689、EP327423、EP512 889、EP832 172、

US2005/0223631、US5 998 530、WO93/14178 中给出；低温可操作性多功能添加剂选自基于烯烃的聚合物和如 EP573 490 中所述的烯基硝酸酯；

[0069] ◆改善低温特性和可过滤性的其他添加剂 (CFI)，诸如 EVA 和 / 或 EVP 共聚物；

[0070] ◆金属钝化剂，诸如三唑类、烷基化的苯并三唑类；

[0071] ◆酸性中和剂诸如环烷基胺；

[0072] ◆除对应于所述标记物 a) 所定义的那些之外的标记物，特别是规定所需要的标记物，例如针对各种类型发动机燃料或其他燃料的染料。

[0073] 功能添加剂 c) 通常以 5 至 1000ppm 的量通过至少一种根据本发明的液态组合物添加到液态烃组合物（发动机燃料或其他燃料）中，和 / 或通过其它添加剂包和 / 或直接地引入烃组合物中。

[0074] 本发明还涉及至少一种如上所定义的液态组合物作为用于发动机燃料和其他液态烃燃料以及用于润滑油的添加剂包的用途。

[0075] 发动机燃料和其他液态烃燃料包括沸程为 100 至 500℃的中间馏出物；它们的初始结晶温度 ICT 常常为大于或等于 -20℃，一般为 -15℃至 +10℃。这些馏出物为基础油的混合物，其可以选自例如通过直接蒸馏石油或粗制烃获得的馏出物、减压馏出物、加氢处理馏出物、源于催化裂解和 / 或加氢裂解减压馏出物的馏出物、由 ARDS（常压油渣脱硫）型转化工艺和 / 或减粘裂化获得的馏出物。

[0076] 发动机燃料和其他液态燃料还可以含有轻质馏分诸如源于蒸馏、催化或热裂解单元、异构化烷基化单元、脱硫单元和蒸汽裂解单元的汽油。

[0077] 发动机燃料和其他燃料液体还可以包含馏出物的新的来源，其中可以特别提及的有：

[0078] - 源于裂解和减粘裂化工艺的更为重质的馏分，具有高浓度的重质链烷烃，包含多于 18 个碳原子，

[0079] - 源于诸如源于费托工艺的气体的转化的合成馏出物，

[0080] - 由植物和 / 或动物来源的生物质的处理而获得的合成馏出物，诸如特别是 NexBTL，单独地或以混合物的形式。植物或动物生物质和植物或动物油可以经受加氢处理或加氢脱氧处理。

[0081] - 焦化瓦斯油，

[0082] - 醇类诸如甲醇、乙醇、丁醇，醚类 (MTBE、ETBE 等)，通常以与汽油发动机燃料，但是有时是以与更为重质的瓦斯油型发动机燃料的混合物形式使用，

[0083] - 植物和 / 或动物油和 / 或它们的酯，诸如植物油的甲酯或乙酯 (MEVO、EEVO)，

[0084] - 加氢处理和 / 或加氢裂解和 / 或加氢脱氧 (HDO) 的植物和 / 或动物油

[0085] - 和 / 或动物和 / 或植物来源的生物柴油。

[0086] 这些新的发动机燃料基础油可以单独或以与标准石油中间馏出物的混合物形式作为发动机燃料基础油和 / 或其他燃料基础油使用；它们通常包含多于或等于 10 个碳原子的长链烷烃，优选 C14 至 C30。

[0087] 一般来说，即用型的含有添加剂的发动机燃料和其他液态烃燃料的硫含量为少于 5000ppm m/m，优选少于 500ppm m/m，更优选少于 50ppmm/m，或甚至少于 10ppm m/m，并且有利地是不含硫，特别是对于瓦斯油型和喷射型发动机燃料而言。

[0088] 对于民用取暖油型的馏出物，硫含量少于 1000ppm m/m。

[0089] 发动机燃料和其他液态烃燃料可以为商业产品，特别是：

[0090] - 汽油发动机燃料，其沸程通常为 20 至 200℃，

[0091] - 喷射发动机燃料，

[0092] - 瓦斯油或柴油发动机燃料，

[0093] - 民用取暖油，

[0094] - 重质燃油，其沸程为 120 至 500℃，优选 140 至 400℃

[0095] 本发明还涉及分析已经添加了至少一种标记物 a) 的发动机燃料或其他液态烃燃料的方法，所述标记物可以包含或不包含在如前所定义的液态组合物中，所述分析是通过加入到发动机燃料或液态烃燃料中的一种标记物或更多种标记物 a) 的检测和任选定量分析进行的。

[0096] 根据本发明的方法包括以下步骤：

[0097] • 使用简单、可靠和稳健的分析方法分析含有至少一种标记物 a) 的液态烃组合物的样品，

[0098] • 然后检测一种或更多种标记物 a)

[0099] • 以及任选测量在发动机燃料或液态烃燃料中检测到的各种标记物 a) 的浓度。

[0100] 用于检测在根据本发明方法的上下文中施加的标记物 a) 的分析方法包括，但不限于，与一种或更多种标记物 a) 的检测器诸如电子捕获检测器、质谱和 / 或火焰离子化检测器联用的气相或液相色谱。

[0101] 气相色谱为优选用于实施根据本发明的方法的分析方法之一，其使得可以根据它们与色谱柱的固定相的相互作用来分离化学产品，无论是在恒定的给定温度下，或是根据给定的温度程序。在给定温度条件下，各种化学化合物与给定固定相的相互作用不同，因此在这些定义的条件下具有给定的保留时间。一旦确定，保留时间可以用于识别标记物 a)，同时峰面积可以用于确定标记物的浓度。与质谱 (MS) 联用的标准气相色谱 (GC) 和多维“中心切割”型气相色谱 (GC-GC) 为优选的分析方法，特别优选允许更好分离的多维“中心切割”型气相色谱 (GC-GC)。

[0102] 也可以提及两维色谱 (GC * GC 或 GC2D)，在标题为“Apport de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle.Chromatographie en phase gazeuse,GC×GC,chromatographie bidimensionnelle”的文章中对其详细描述，所述文章可以访问 www.spectrabiology.com/Documents/SA247_26-31.pdf。

具体实施方式

[0103] 当根据本发明的分析方法使用气相色谱时，用于分离和识别根据本发明的标记物 a) 的固定相通常为衍生自聚硅氧烷的有机硅聚合物。使该相接枝到硅胶柱上。柱的极性可以通过用苯基或氰基丙基基团替代甲基基团进行修饰。

[0104] 存在其它更高极性的相，基于聚乙二醇。使它们接枝到柱的二氧化硅壁上。所使用的柱通常为毛细管柱。

[0105] 与柱色谱联用的检测器优选质谱检测器。质谱为非常敏感和特殊性的技术，其允许从待测定的分子的离子的非常低含量开始检测 (通常最高为 1ppm m/m)，这些离子能够

对根据本发明的标记物 a) 具有特异性。

[0106] 多维色谱 GC-GC 的操作条件通常为以下：

[0107] 1) 将包含液态烃组合物（例如含有如上定义的添加剂组合物的发动机燃料或其他液态燃料）和一种或更多种标记物 a) 的液态混合物注射至第 1 色谱柱中；

[0108] 2) 分离包含在混合物中的一种或更多种标记物 a) 和任何其他化合物；

[0109] 3) 将级分注射至第 2 色谱柱中以确保包括标记物 a) 在内的所有化合物的完全分离，然后使其通过质谱，允许具体鉴定各种化合物（即，各种标记物 a)）并任选对其进行定量。

[0110] 第 1 柱的长度通常为 5 至 60 米，并且优选比第 2 柱的长度更短，第 2 柱的长度通常为 10 至 60 米。

[0111] 注射器保持在足以确保在混合物中所有化合物汽化的温度，在基于发动机燃料或液态燃料诸如汽油、煤油、瓦斯油、取暖油的烃混合物的情况下该温度通常为 200 至 350℃，在润滑油的情况下该温度更高。

[0112] 所述分析可以在恒定温度下进行，该温度能够在 10℃至 300℃之间变化。所述分析还可以使用温度编程进行。在这种情况下，将开发针对各种类型分析样品：汽油、瓦斯油等的温度程序。

[0113] 实施例

[0114] 实施例 1

[0115] 在本实施例中，将瓦斯油型商业发动机燃料 EN590 的 GC-GC 气相色谱谱图与包含作为添加剂的 7ppm m/m 的 3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯 (CAS5413-60-5)（标记物 a)）的相同发动机燃料瓦斯油的谱图进行比较。对于包含标记物 a) 作为添加剂的发动机燃料，其谱图显示在 23.3 分钟处有保留峰，在不含标记物 a) 的发动机燃料的情况下不存在该峰。

[0116] 使用与 GC-GC 联用的质谱，测量到标记物 3a,4,5,6,7,7a- 六氢 -4,7- 亚甲基 -1h- 茚 -6- 醇乙酸酯 (CAS5413-60-5)a) 的浓度为 6.7ppm m/m（平均 3 次测量得到的值，重复性：10％）。

[0117] 实施例 2

[0118] 在本实施例中，将商业汽油型发动机燃料 EN228 的 GC-GC 气相色谱谱图与包含作为添加剂的 1 至 20ppm m/m 不同量的乙酸丁酯 (CAS123-86-4)（标记物 a)）的相同汽油发动机燃料的谱图进行比较。

[0119] 对于各种标记物 a) 的浓度，测量了峰表面积，所有数据编辑于下表。

[0120]

在发动机燃料汽油中标记物 a) 的浓度 (ppm m/m)	峰表面积
1	2.688
5	18.997
10	45.446

15	73.669
20	99.343

[0121] 从该表的数据开始，构建校准线（峰表面积＝f（标记物a））的浓度）），其使得对于给定峰表面积可以计算标记物a）的相应浓度。相应校准线可以通过以下方程表示：

[0122] $Y = 5175.8 * x-4764.3$ $R^2 = 0.9979$

[0123] 所述线的相关系数值在所考虑的区间内显示出良好的线性。

[0124] 实施例3

[0125] 制备商业瓦斯油EN590的不同样品，其包含1至20ppm m/m的不同添加量的3a,4,5,6,7,7a-六氢-4,7-亚甲基-1h-茚-6-醇乙酸酯（CAS5413-60-5）（标记物a））。对于标记物a）的各浓度，测量峰表面积并构建校准线（峰表面积＝f（标记物a））的浓度）），其可以通过以下方程表示：

[0126] $Y = 0.00155 * x-0.66999$ $R^2 = 0.99895$

[0127] 还制备了添加量为8.9ppm m/m的相同商业瓦斯油的样品。然后将该样品在环境温度下存储在密封烧瓶中3个月。

[0128] 存储3个月后，另一个实验室再一次使用GC/MS测量示踪剂3a,4,5,6,7,7a-六氢-4,7-亚甲基-1h-茚-6-醇乙酸酯（CAS5413-60-5）在所述样品中的含量，使用校准线，3个月后标记物a）的含量等于8.65ppm m/m。

[0129] 该实施例示出了结合在发动机燃料中的标记物在此期间完全保持可检测性并且还完全保持了可定量性。

[0130] 实施例4

[0131] 本实施例涉及含有根据本发明的2种不同标记物a）：乙酸丁酯（CAS123-86-4）和癸酸乙酯（CAS110-38-3）的汽油型EN228的烃液体以及通过GC/MS分析这两种标记物的方法。

[0132] 使含有2种标记物a）的发动机燃料EN228通过配置有极性毛细管柱并与MS检测器联用的标准气相色谱（GC/MS）进行分析。

[0133] 基于编辑在下表中的色谱和谱图数据，保留时间可以归属于2种标记物a）中的每一种：

[0134]

标记物a）	保留时间
乙酸丁酯（CAS123-86-4）	7分钟
癸酸乙酯（CAS110-38-3）	27分钟

[0135] 值得注意的是，2种标记物通过不同的保留时间彼此完全区分开来，并且从包含在发动机燃料中其他分子中区分出来。

[0136] 实施例5

[0137] 本实施例说明根据本发明的标记物a）在商业汽油型EN228中的用途。使标记物通过改进性能的添加剂包添加并通过根据在实施例4中描述的方法分析。

[0138] 使标记物，癸酸乙酯 (CAS110-38-3)（标记物 a)）结合于含有聚合物去污剂、合成载体油和抗乳化剂混合物的用于发动机燃料汽油的商业性能添加剂包中。使包含作为添加剂的标记物a)的得到的包以500ppm m/m的剂量结合到商业无铅发动机燃料汽油EN228中。根据实施例 4 的条件通过与质谱检测器联用的标准气相色谱分析 (GC/MS)，注射 27 分钟后检测到癸酸乙酯 (CAS110-38-3)。通过质谱可以检测到的汽油的所有其他组分在标记物 a)之前或之后通过色谱柱，因此具有不同保留时间。