(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 943566 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 943566

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
G01N 33/26

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **25.01.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.07.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **23.09.1994**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **25.01.1993 PCT/US1993/000647**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.01.1992 US 825478

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Anderson, David King, II,** 15110 Benfer Road, Houston Tex. 77069, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Gonzales, Manuel Eduardo,** 5303 Windy Lake, Kingwood Tex. 77345, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Valenti, Nicholas Paul,** 2047 Riverlawn Drive, Kingwood Tex. 77339, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Anderson, David King, II,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •**Gonzales, Manuel Eduardo,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •**Valenti, Nicholas Paul,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä kemikaalien tunnistamiseksi käyttäen ei-radioaktiivisia isot ooppeja

Förfarande för att identifiera kemikalier genom att använda icke-radio aktiva isotoper

Menetelmä kemikaalien tunnistamiseksi käyttäen ei-radioaktiivisia isotooppeja

Keksinnön tausta

Veden kontaminaatio mahdollisesti vaarallisten materiaalien kanssa on yleinen ongelma, joka uhmaa teollisuutta, valtioita ja tavallista kansaa. Vesistöihin valumisen, säilytyskaluston vuotamisen ja lastin pinnalla purkamisen seurauksena saasteet tuhoavat hitaasti vesivarastomme. Tällaiset saasteet saattavat lisäksi päästä vesivarastoomme maanpinnan alapuolella olevan maaperän ja/tai kivenmuodostuksen kautta ja lopulta suodattua pohjaveteen. Erilaisista pohjavesivarastoista on tunnistettu yli kaksi sataa orgaanista ja epäorgaanista kemikaalia. Tämä pohjavesi on kunnallisen vesihuollon, maatalouden keinokastelun ja teollisuuden käyttämän veden pääasiallinen lähde. Niinpä juomavesivarastoihimme kohdistuu jatkuva terveysuhka. Kemikaalien päästäminen rannikkovesiin on johtanut meren elämän samoin kuin meren ekosysteemien vahingoittumiseen.

Tällaisten kontaminanttien löytyminen kansakuntamme järvistä ja joista samoin kuin ympäröivistä valtameristä on melko yleistä. Tällaisten jätteiden laiton tyhjentäminen Yhdysvaltojen vesiin lisääntyy. Pohjavetemme, juomavetemme ja jätevetemme vaarantuvat, mikäli tällaiset aktiviteetit jatkuvat. Hyödyllisten menetelmien kehittäminen tällaisten vesistöjen saatuttajien alkuperän varmistamiseksi on elintärkeää.

Kansalaiset ovat selkeästi jo pitkään tunteneet tarvetta sellaisen turvallisen tekniikan kehittämiseksi, jolla voidaan jäljittää raakaöljy, raakaölytuotteet ja irtokemikaalit säilytyksessä tai kuljetuksessa siten, että vastuu tyhjentämisestä, valuttamisesta tai vuodosta voidaan tarkoituksenmukaisesti määrittää. On olemassa tarve jäljittää myös irralliset aineet, kuten syanidit, joita häiriintyneet ihmiset joskus laittavat elintarvikkeisiin

ja lääkkeisiin, parantamaan tällaisten ihmisten kiinniottamista. Raakaöljy- ja kemian teollisuudessa on myös pitkään tunnettu tarvetta saada turvallisia tekniikoita öljyn ja muiden kemikaalituotteiden sarjoittamiseksi tällaisten tuotteiden siirron kansainvälisen valvonnan varmistamiseksi, varkauksien estämiseksi ja/tai osoittamiseksi.

Radioaktiivisia materiaaleja on ehdotettu käytettäviksi indikaattoreina juoksevissa aineissa. Radioaktiivisten aineiden käyttö nesteiden jäljittämisessä ei kuitenkaan olisi täysin tyydyttävää. Radioaktiivisia indikaattoreita sisältävien raakaöljytuotteiden kulutus johtaisi esimerkiksi niiden kontrolloimattomaan pääsyyn ympäristöön. On myös ehdotettu tiettyjen ei-radioaktiivisten indikaattoreiden käyttöä säännöstelyallastutkimuksissa nesteen viipymisaikojen ja nesteen konduktiivisten virtausreittien määrittämiseksi. Tällaisissa käyttötavoissa indikaattori kuitenkin havaitaan suolavedessä. Suolavesi on hyvin yksinkertainen kemiallinen koostumus ja on helppoa saada alhainen havaintoraja, koska ei ole moniakaan häiritseviä materiaaleja. Kuitenkin meidän ehdotuksemme merkitä raakaöljy ja muut kemialliset materiaalit alhaisilla ei-radioaktiivisten merkitsemisaineiden tasoilla on kohdannut epäilyä tällaisten merkitsemisaineiden havaitsemisessa oletettujen vaikeuksien vuoksi. Olemme havainneet, että ei ole vaikeaa havaita ei-radioaktiivisia aineita hyvin pieninäkään pitoisuuksina, jos tietää, mitä etsii.

Keksinnön yhteenveto

Käsillä olevan keksinnön kohde on antaa käyttöön menetelmä äskettäin vesistössä havaitun kontaminantin alkulähteen havaitsemiseksi. Menetelmässä käytetään joko kemiallisen alkuaineen tai epäorgaanisen tai orgaanisen yhdisteen ei-radioaktiivista isotooppia. Pieni määrä isotooppiyhdistettä laitetaan säiliöön, joka lisäksi sisältää ympäristölle haitallista kemikaalia. Kun kemikaalin vuotoa tapahtuu, saadaan näyte kontaminoidusta vedestä takaisin.

Sitten näyte analysoidaan. Ei-radioaktiivisen isotoopin havaitseminen kontaminoidussa näytteessä on osoitus vuotolähteestä. Kemiallinen aine voi olla kuljetettavan kemikaalilaivauksen ei-radioaktiivinen isotooppi.

Käsillä olevan keksinnön toinen kohde on antaa käyttöön menetelmä äskettäin merivedessä havaitun kontaminantin alkulähteen havaitsemiseksi. Tällaiset kontaminantit esiintyvät vesistössä joko onnettomuuksissa tapahtuneiden tai tarkoituksellisten tyhjennysten yhteydessä. Ei-radioaktiivisia materiaaleja voidaan lisäksi käyttää tässä menetelmässä, joka on erityisen käyttökelpoinen niissä tapauksissa, joissa kuljetettava aine on ympäristölle toksinen ja vaarallinen. Ennen lastin lastaamista kuljetusta varten laitetaan ei-radioaktiivista ainetta kemikaalia sisältävään säiliöön. Kun kuljetettavan kemikaalin vuotamista epäillään, otetaan näyte kontaminantista vesilähteestä ja analysoidaan.

Vielä eräs käsillä olevan keksinnön kohde on antaa käyttöön menetelmä kuljetetun kemikaalilaivauksen lähteen identifioimiseksi sen määräsatamassa. Menetelmässä käytetään joko kemiallisen alkuaineen tai orgaanisen yhdisteen ei-radioaktiivista isotooppia. Pieni määrä isotooppiyhdistettä laitetaan ennen kemikaalin laivausta säiliöön, joka sisältää lisäksi haluttua kemikaalia. Saapuessaan määränpäähänsä kemikaalikuljetuserä analysoidaan. Vertaamalla isotooppiyhdistettä ennen laivausta säiliöön laitettuun isotooppiyhdisteeseen saadaan selville se, että laivattu kemikaali on identtinen saapuneen kemikaalin kanssa. Kemiallinen aine voi olla kuljetettavan kemikaalikuljetuserän ei-radioaktiivinen isotooppi. Menetelmällä on erityistä käyttöä raakaöljyn, jalostetun öljyn, viljan, prosessoitujen ja prosessoimattomien kemikaalien samoin kuin jalostettujen bulkkituotteiden laivauksessa.

Vielä eräässä käsillä olevan keksinnön suoritusmuodossa annetaan käyttöön menetelmä juoksevan aineen merkit-

semiseksi integraalisella tarkistusmerkillä. Menetelmä suoritetaan dispergoimalla havaittavissa oleva määrä tarkistusmerkkiainetta juoksevaan aineeseen. Tarkistusmerkkiaine sisältää vähintään kahta merkkiainetta; kahden tai useamman merkkiaineen käyttö mahdollistaa ainutlaatuisten tarkistusmerkkiaineiden hyvin suuren määrän.

Vielä eräässä käsillä olevan keksinnön suoritusmuodossa annetaan käyttöön menetelmä juoksevan aineen analysoimiseksi minkä tahansa merkkiaineen identtisyyden määrittämiseksi. Menetelmä suoritetaan ottamalla näyte mainitusta juoksevasta aineesta. Näyte konvertoidaan kromatografiseksi virraksi, kuten käyttämällä kaasukromatografiaa. Menetelmässä kromatografiavirtojen osuuksien suuri määrä otetaan talteen ja analysoidaan merkkiaineiden läsnäolon tai puuttumisen havaitsemiseksi. Lisäksi menetelmässä näin talteenotettujen annosten moninaisuus määrätään ennakolta. Ennakolta määrääminen tehdään helposti, kun tiedetään, että merkkiaineet on valittu merkkiaineiden kohtuullisen suuresta kokoelmasta. Talteenotetut virtausosuudet ovat yksinkertaisesti niitä, jotka saattavat sisältää yhtä kokoelman aineosista.

Vielä eräässä käsillä olevan keksinnön suoritusmuodossa annetaan käyttöön kemiallinen juokseva aine, joka merkitään integraalisella tarkistusmerkillä. Tarkistusmerkkiaine koostuu kahdesta tai useammasta aineesta, joka jakaantuu mainittuun nesteeseen siten, että näiden aineiden yhteispitoisuus on vähemmän kuin 1 ppm.

Eräässä käsillä olevan keksinnön suoritusmuodossa annetaan käyttöön menetelmä sellaisen juoksevan aineen uudelleenmerkitsemiseksi, jonka tiedetään sisältävän tarkistusmerkkiä, joka sisältää vähintään kahta merkkiainetta. Menetelmässä dispergoidaan tarkistusmerkkimodifioija mainittuun liuokseen uudelleenmerkityn juoksevan aineen muodostamiseksi. Tarkistusmerkkimodifioija sisältää vähintään yhtä merkkiainetta. Edullisesti merkkiaine modifioi-

jassa on erilainen kuin uudelleenmerkittävässä nesteessä olevat kaksi merkkiainetta. Nesteen uudelleenmerkitsemisellä, kun se lähtee tarkistuksesta tai kontrollista, on helpompaa välttää vastuuta, jos juokseva aine myöhemmin tyhjennetään, valuu tai vuotaa.

Vielä eräässä käsillä olevan keksinnön suoritusmuodossa annetaan käyttöön menetelmä asianosaisen todistaa vastuuvapaus sellaisen materiaalin suhteen, joka on löytynyt tyhjennys-, valumis- tai vuotokohdasta. Menetelmässä mainittu materiaali analysoidaan sellaisten analyysitulosten saamiseksi, jotka identifioivat merkkiaineiden olemassaolon tai puuttumisen materiaalissa. Sitten näiden analyysitulosten perusteella asianomainen todistaa joko että mainitulla asianomaisella ei ole ollut mainittua materiaalia tai että vaikka mainitulla asianomaisella on ollut hallussaan mainittua materiaalia jonain ajankohtana, niin tämä on annettu mainitulta asianomaiselta luovutuksensaajalle.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Käsillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään kuljetetun kemikaalilaivauksen lähteen identifioimiseksi. Menetelmää voidaan käyttää sen varmistamiseksi, että saatu näyte on identtinen lähetetyn näytteen kanssa. Lisäksi käsillä olevaa keksintöä voidaan käyttää esimerkiksi vesistöstä löydetyn kontaminantin alkuperän selville saamiseksi.

Menetelmässä käytetään ei-radioaktiivista kemiallista isotooppia, joka yhdessä kuljetettavan materiaalin kanssa laitetaan kuljetussäiliöön ennen säiliön lastaamista kuljetusalukseen. Voidaan käyttää joko ei-radioaktiivisia kemiallisia alkuaineita tai ei-radioaktiivisia epäorgaanisia tai orgaanisia yhdisteitä. Säiliöön laitetun isotooppisen yhdisteen määrä voi olla vähemmän kuin miljardisosa (ppb) kuljetettavasta kemikaalista. Tiettyjen isotooppisten yhdisteiden kohdalla käytettävän isotooppiyh-

disteen määrä on noin 1 - noin 5 ppb kuljetettavasta kemikaalista.

Käsillä olevalle keksinnölle löytyy erityistä käyttöä kemiallisten näytteiden merkitsemiseksi. Näytteen merkitseminen sallii rahdatun tuotteen vastaanottajan varmistua siitä, että saatu näyte on identtinen lähetetyn näytteen kanssa. Tässä käsillä olevan keksinnön mukaisessa suoritusmuodossa ei-radioaktiivista isotooppiainetta sekoitetaan kuljetettavan kemikaalin kanssa ennen kemikaalin laivausta. Määränpäähän saapuessaan kemikaalilaivaus analysoidaan. Vertaamalla isotooppiyhdistettä ennen laivausta säiliöön laitettuun isotooppiyhdisteeseen saadaan selville, että laivattu kemikaali on identtinen saadun kemikaalin kanssa. Keksinnöllä on käyttöä minkä tahansa kemiallisen kulutushyödykkeen laivauksessa riippumatta laivausmenetelmästä tai kulutushyödykkeen kemiallisesta rakenteesta.

Menetelmällä on erityistä käyttöä raakaöljyn, jalostetun öljyn, viljan, prosessoitujen ja prosessoimattomien kemikaalien samoin kuin jalostettujen bulkkituotteiden laivauksessa. Lisäksi käsillä olevaa keksintöä voidaan käyttää saasteiden, vaarallisen materiaalin tai toksisen materiaalin laivauksessa. Sellaisenaan käsillä olevalla keksinnöllä on merkittävää käyttöä vuotaneen öljyn, pestisidien, syanidipohjaisten yhdisteiden, arsenikkia sisältävien yhdisteiden, dioksiinin, taistelukemikaalien, biologisten aseiden, naftaleenin ja bifenolien vuotojen identifioinnissa.

Kemiallinen aine voi olla kuljetettavan kemikaalilaivauksen ei-radioaktiivinen isotooppi. Mikä tahansa alkuaine tai yhdiste, jota voidaan tuottaa sellaisten stabiilien isotooppien kanssa, joita ei esiinny luonnossa, on sopiva kemialliseksi aineeksi. Aine merkitään ei-radioaktiivisella atomilla vähintään yhdessä spesifisessä molekyylin kohdassa. Erityisen edullisia ovat ne yhdisteet,

jotka deuteroidaan tai tehdään isotooppisiksi hiili-13- tai fluori-19-atomeilla. Edullisia ovat myös isotooppiset materiaalit typpi-15, happi-17 ja happi-18.

Kemiallinen aine on yleisemmin sellaisten orgaanisten liuottimien kuin asetonin, asetonitriilin, bentseenin, bromibentseenin, klooribentseenin, kloroformin, syklohek-saanin, diklooribentseenin, trikloorietyleenin, dietyyli-eetterin, diglyymin, dimetyylisulfoksidin, dioksaanin, etanolin, metanolin, metyleenikloridin, nitrobentseenin, oktaanin, pyridiinin, tetrakloorietaanin, tetrahydrofuraanin, tetrametolisilaanin, tolueenin, trifluorietikkahapon, trifluorietyylialkoholin, ksyleenin, ammoniumbromidin tai asetyylikloridin ei-radioaktiivinen isotooppi.

Yleisiä epäorgaanisia deuteroituja liuottimia ovat deuteriumoksidi, ammoniumdeutero-oksidi ja deuteroitu ammoniumsulfaatti. Lisäksi ei-radioaktiivinen isotooppi voidaan johtaa metallo-orgaanisesta materiaalista. Metallo-orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet voivat sisältää rauta-57-, europium-151- ja tina-119-atomeja sisältäviä yhdisteitä.

Erään erityisen edullinen orgaanisten yhdisteiden luokan muodostavat yhdisteet, jotka on deuteroitu eli joissa hiiliatomeihin kovalenttisesti sitoutuneet vetyatomit on korvattu deuteriumatomeilla. Deuterium on vedyn ei-radioaktiivinen isotooppi, jota usein kutsutaan raskaaksi vedyksi. Orgaanisten yhdisteiden deuterointi voidaan suorittaa sinänsä tunnetuilla menetelmillä, kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisuissa 3 746 634 ja 3 876 521 kuvatuilla menetelmillä, joissa deuterointiin vaikutetaan deuterium-kaasulla ryhmän VII tai VIII metallikatalyyttien ollessa läsnä lämpötilassa noin 100 - noin 300 °C. Käsillä olevan keksinnön mukaisia ei-radioaktiivisia isotooppeja voidaan lisäksi valmistaa aikaisemmin tunnettujen menetelmien, kuten lääketieteessä käytettyjen menetelmien, mukaisesti.

Ei-radioaktiivisessa kemiallisessa aineessa voi raskasatomi olla missä tahansa molekyylin asemassa. Vastaavasti yksi tai useampi molekyylin reaktiivisista kohdista voi sisältää raskasatomin. Esimerkiksi mahdollisten permutaatioiden lukumäärä n-oktaanin ollessa kyseessä on tuhansissa, koska yksi tai kaikki molekyylin vetyatomit voidaan substituoida deuteriumilla, kuten alla on esitetty:

$CH_2DCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;
$CH_3CHDCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;
$CH_2DCHDCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;
$CH_2DCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2D$;
$CH_2DCHDCHDCH_2CH_2CH_2CH_3$;
$CH_2DCHDCHDCH_2CH_2CH_2CH_2D$.

Deuteroitujen n-oktaanien yksilöllisesti identifioitavissa olevien yhdistelmien määrä luonnollisesti vähentää mahdollisuutta, että useampi kuin yksi alus sisältää samaa ei-radioaktiivista isotooppia.

Käsillä olevan keksinnön mukaista menetelmää voidaan lisäksi käyttää identifioitaessa vesistöihin suodattuvia ei-radioaktiivisia materiaaleja. Menetelmällä on erityistä käyttöä, silloin kun vesistöihin suodattuva aine on ympäristölle toksinen ja vaarallinen. Tällä prosessilla kemiallisen aineen ei-radioaktiivista isotooppia laitetaan kuljetettavaa kemikaalia sisältävään säiliöön ennen säiliön lastaamista satamasta lähtevään rahtialukseen. Kun kuljetettavan kemikaalin vuotoa epäillään, otetaan vesistöstä näyte kontaminoidusta vedestä. Sitten näyte analysoidaan. Ei-radioaktiivisen isotoopin havaitseminen kontaminoidussa näytteessä on osoitus vuotolähteestä. Kemiallinen aine voi olla kuljetettavan kemikaalilaivauksen ei-radioaktiivinen isotooppi.

Sopivia saastuttavan lähteen havaitsemisessa käytettäviä kemiallisia aineita ovat aiemmin luetellut aineet.

Vielä erästä käsillä olevan keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää identifioitaessa maalla olevasta kontaminanttia sisältävästä säiliötankista tapahtuvan kemikaalivuodon lähde. Vuodon sijainti voi olla joko vedenkokoontuma tai maakerros. Kontaminantin läsnäolon selvittäminen toteutetaan ottamalla talteen näyte tästä kontaminoidusta alueesta ja analysoimalla näyte ei-radioaktiivisen isotoopin läsnäolon varmistamiseksi tietyn maalla sijaitsevan, vuotavan säiliötankin paikan määrittämiseksi.

Isotooppinen identifiointi voidaan saavuttaa helposti massaspektrometrisesti, ydinmagneettisen resonanssispektroskopian avulla tai kaasukromatografia-analyysillä. Esimerkiksi merkityn isotoopin (laitettu ennen haluttua [tilattua] kemikaalia sisältävään säiliöön) spektrejä tai viipymäaikaa voidaan verrata vesistössä esiintyvän kontaminantin spetreihin ja retentioaikaan. Katso lisäksi B. B. McInteer *et al., Los Alamos Technical Bulletin,* maaliskuu 1988, "The ICONS Facility: Separating Nitrogen and Oxygen Isotopes at Los Alamos".

Muissa käsillä olevan keksinnön suoritusmuodoissa juoksevat koostumukset voidaan leimata tai merkitä liittämällä niihin tarkistusmerkki tai tarkistusmerkkimodifioija. Nesteet luokitellaan tavallisesti öljypohjaisina tai vesipohjaisina. Öljypohjaiset nesteet sisältävät tavallisesti raakaöljyä ja raakaöljytuotteita. Haihtuvia tarkistusmerkkejä ja tarkistusmerkkimodifioijia käytetään kaasujen merkitsemisessä. Öljyliukoisia tarkistusmerkkejä ja tarkistusmerkkimodifioijia käytetään tavallisesti öljypohjaisten nesteiden merkinnässä. Vesiliukoisia tarkistusmerkkejä ja tarkistusmerkkimodifioijia käytetään tavallisesti vesipohjaisten nesteiden merkinnässä. Tarkistusmerkit ovat kiinteästi kokonaisuuteen kuuluvia juoksevien aineiden ollessa kyseessä ja niitä on lähes mahdoton poistaa.

Juoksevaan aineeseen lisätyn tarkistusmerkin tai tarkistusmerkin modifioijan määrä voi vaihdella suurestikin. Tarkistusmerkkiainetta tulisi aina lisätä kuitenkin sellainen määrä, joka riittää sen havaitsemiseksi merkityssä tuotteessa. Koska merkittyjä juoksevia aineita saatetaan laimentaa paljonkin muilla materiaaleilla ennen kuin analyysinäyte otetaan, saattaa olla toivottavaa laittaa suhteellisen suuri määrä merkkiainetta juoksevaan aineeseen, vaikkakin käytetty määrä on tavallisesti alle noin 1 ppm taloudellisista syistä johtuen. Skaalan toisessa päässä, käytettäessä tämän päivän teknologiaa, voidaan tietyt merkkiaineet havaita muutamien triljoonasosien pitoisuuksissa kaasuissa ja yksinkertaisissa vesiliuoksissa. Öljypohjaisissa nesteissä käytetyn merkkiaineen määrä on tavallisesti näiden kahden arvon välillä. Öljypohjaisessa nesteessä käytetään usein tarkistusmerkkiainetta alle 500 ppb. Monissa tapauksissa tarkistusmerkkiaineen pitoisuus välillä 1 - 100 ppb antaa halutut tulokset.

Tarkistusmerkkiainetta voidaan lisätä juoksevaan aineeseen erilaisia tekniikoita käyttäen riippuen siitä, kuinka hyvää dispersiota odotetaan. Esimerkiksi tarkistusmerkkiaine voidaan mitata virtaan, kun se virtaa linjan läpi. Tämä antaa tavallisesti paremman tuloksen kuin yksinkertaisesti tarkistusmerkin tyhjentäminen suureen säiliötankkiin. Kuitenkin öljytankkeria voidaan käsitellä kaatamalla tarkistusmerkkiaine ruumaan ja vasta sitten täyttämällä tankkeri öljyllä. On edullista lisätä tarkistusmerkkiaine jatkuvasti juoksevaan aineeseen menetelmäsysteemin avulla kuljetus- tai säilytyslaitteistoissa.

Yleisesti ottaen tarkistusmerkki sisältää vähintään kahta, edullisesti kolmea tai useampaa merkkiainetta. Tarkistusmerkkimodifioijat sisältävät vähintään yhtä ja edullisesti vain yhtä merkkiainetta. Tarkistusmerkkimodifioijaa voidaan käyttää tarkistusmerkkiä sisältävän aineen uudelleenmerkitsemisessä ilmaisemaan esimerkiksi siirtoa.

Edullisesti tarkistusmerkkimodifioijassa mukana oleva merkkiaine on erilainen kuin mikään muu merkkiaine uudelleenmerkittävässä tarkistusmerkityssä juoksevassa aineessa.

Käyttöön sopivia merkkiaineita voidaan yleisesti kuvata ei-radioaktiivisina yhdisteinä, joita ei esiinny luonnossa ja jotka ovat identifioitavissa merkityissä nesteissä alhaisissa havaitsemispitoisuuksissa. Edellä esitettyjen merkkiaineiden lisäksi sopivia materiaaleja ovat esimerkiksi halogenoitujen hiilivetyjen luokka, kuten klooratut ja/tai fluoratut alkeenit, alkaanit ja aromaattiset yhdisteet. Nämä materiaalit voidaan havaita alhaisissa pitoisuuksissa käyttäen kaasukromatografiatekniikoita yhdessä ioniloukkujen ja/tai massaspektrometritekniikoiden kanssa. Edullisesti käytetyt merkkiaineet voidaan havaita nesteessä, joka sisältää niitä pitoisuuksissa alle 500 ppb, kuten välillä 1 - 100 ppb. On toivottavaa koota kirjasto tai kokoelma sopivista merkkiaineista ja tehdä valintoja mainitusta kirjastosta formuloitaessa tarkistusmerkkiaineita perustuen merkkiaineiden yhteensopivuuteen merkittävän nesteen ja yksilöllisen merkin kanssa. Yhteensopivuus on melko helppoa määrittää ja se perustuu kuljetettavan tai varastoitavan nesteen erilaisiin ominaisuuksiin. Ei vaadita erityisen laajaa merkkiaineiden kokoelmaa yksilöllisten kombinaatioiden saamiseksi. Esimerkiksi 1 000 merkkiaineella voidaan formuloida 41 miljardia yksilöllistä 3-komponenttista tarkistusmerkkiä. Silloin kun päämääränä on tarkastaa tyhjennyksiä, valumia ja vuotoja, tulisi tarkistusmerkkiaineista tehdä luettelo, joka jaetaan yksittäisille yrityksille tai tavarantoimittajille. Luettelot tulisi koota tai mukauttaa tietokonetiedostoon. Tiedostoa voidaan käyttää käsiteltäessä vuoto-, valuma- tai tyhjennystapahtumaa vastuun määräämiseksi.

Tällä hetkellä edullinen analyysitekniikka merkkiaineiden havaitsemiseksi käyttää hyödyksi kaasukromatogra-

fiaa yhdessä massaspektrometrian kanssa, vaikka muitakin kromatografisia tekniikoita voidaan käyttää yhtä hyvin. Ensin on tietenkin tarpeellista saada näyte analysoitavasta materiaalista merkkiaineiden läsnäolon määrittämiseksi. Näyte muodostetaan kaasukromatografiavirtaan ja sitten tämä virta virtaa kaasukromatografin läpi. Virrasta otetaan ennalta määrätyt osuudet ja merkkiaineet analysoidaan niistä. Yleisesti ottaen analyysi suoritetaan massaspektrometrillä. Vaikeiden erotusten ollessa kyseessä näytteestä otetut osuudet muodostetaan toiseksi virraksi ja tämä virta virtaa toisen kaasukromatografin läpi. Tämän toisen kaasuvirran ennalta määrätyt osuudet otetaan ja merkkiaineet analysoidaan niistä. Määritys, mistä kromatografiavirran osuudesta näyte otetaan, tehdään tavallisesti ennen näytteen alkuperäistä analyysiä ja se perustuu tavallisesti viipymäaikaan. Se tehdään käyttäen tietoa merkkiaineista laaditusta kokoelmasta, josta merkkiaineet valittiin, joskus kalibrointiajon jälkeen käyttäen kokoelman merkkiaineiden tunnettuja yhdistelmiä.

Tuotteiden jäljittämisen lisäksi eräs tärkeistä käsillä olevan keksinnön mukaisista käytöistä on ympäristörikkomuksiin liittyvän viattomuuden osoittaminen. Oletetaan, että yhtiötä epäillään tai syytetään terveydelle vaarallisten aineiden päästöistä tyhjennys-, valuma- tai vuotopaikassa. Syyttömyyden osoittaminen olisi paljon helpompaa tarkistusmerkkiaineiden käytön avulla.

Ensin tulisi saada näyte materiaalista ja sitten se tulisi analysoida mahdollisesti läsnä olevien merkkiaineiden määrittämiseksi. Mikäli merkkiaineita ei löydy, tulisi yhtiön pystyä todistamaan syyttömyytensä, jos se pystyy osoittamaan käyttäneensä rutiininomaisesti merkkiaineita kyseessä olevan ajanjakson aikana. Mikäli merkkiaineita löytyy, tulisi yhtiön pystyä todistamaan syyttömyytensä, jos se käyttää erilaisia merkkiaineita kuin löydetyt tai

vaadittaessa, jos saajat, joille kyseinen materiaali on luovutettu, käyttävät löydettyjä merkkiaineita.

Esimerkki 1

Tankkeri, joka on kapasiteetiltaan 100 000 tonnia kuollutta painoa, täytetään raakaöljyllä sen kuljettamiseksi haluttuun määränpäähän. Raakaöljyyn lisätään noin 0,118 litraa (1/8 kvarttia) kaavan $CH_2DCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ mukaista deuteroitua oktaania. Näin tankkerissa on noin 1 ppb deuteroitua oktaania. Saapuessaan määränpäähänsä tankkerin raakaöljystä otetaan näyte. Kaasukromatografi- tai massaspektrometrianalyysi osoittaa, onko määränpäähän tullut raakaöljy samaa raakaöljyä, joka laivattiin alkuperäisestä satamasta.

Esimerkki 2

Tankkeri, joka on kapasiteetiltaan 100 000 tonnia kuollutta painoa, täytetään raakaöljyllä sen kuljettamiseksi haluttuun määränpäähän. Raakaöljyyn lisätään noin 0,118 litraa (1/8 kvarttia) kaavan CH_2DCOCH_2D mukaista deuteroitua asetonia. Näin tankkerissa on noin 1 ppb deuteroitua asetonia. Vuoto paikallistetaan. Vuodosta otetaan näyte ja se analysoidaan joko massaspektroskopisesti tai kaasukromatografisesti. Vertaamalla isotoopin CH_2DCOCH_2D tietoja vuotokohdasta saadun tiedon kanssa voidaan varmistaa, onko vuoto peräisin kyseessä olevasta tankkerista.

Esimerkki 3

Tankkeri, joka on kapasiteetiltaan 100 000 tonnia kuollutta painoa, täytetään raakaöljyllä sen kuljettamiseksi satamasta A haluttuun kohteeseen, satamaan B. Raakaöljyyn lisätään satamassa A noin 2,366 litraa (2,5 kvarttia) seosta, jossa on tetrafluorietyleeniä, kloroformia ja trikloorietyleeniä. Näin öljyssä on noin 20 ppb halogenoitujen hiilivetyjen seosta. Tetrafluorietyleenin, kloroformin ja trikloorietyleenin suhde on 1:3:7.

Laaja raakaöljyvuoto ilmenee Galvestonin rannoilla (Texas) ja tällöin otetaan näyte raakaöljyvuodon lähteen

identifioimiseksi. Analyysi osoittaa, että raakaöljy sisältää 1 ppb:n tetrafluorietyleenin, kloroformin ja trikloorietyleenin seosta suhteessa 1:3:7. Tämän seurauksena voidaan vuodon lähteeksi osoittaa kyseessä oleva raakaöljyä sisältävä tankkeri.

Edellä kuvatun keksinnön tekniikoiden, menettelytapojen, materiaalien ja välineiden modifikaatiot ovat ilmeisiä alan ammattilaisille. Käsillä oleva keksintö käsittää kaikki seuraavien patenttivaatimusten piiriin ja henkeen kuuluvat variaatiot.

17

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä kemiallisen juoksevan aineen alkuperän identifioimiseksi vastaanottopaikassa, t u n n e t t u siitä, että kemialliseen juoksevaan aineeseen laitetaan lähtöpaikassa vähintään yhtä kemiallisen aineen ei-radioaktiivista isotooppia, joka jakaantuu mainittuun kemialliseen juoksevaan aineeseen ja vastaanottopaikassa mainittu kemiallinen juokseva aine analysoidaan mainitun vähintään yhden ei-radioaktiivisen isotoopin läsnäolon havaitsemiseksi ja mainittu kemiallinen aine sisältää organometallista ainetta.

2. Menetelmä raakaöljyn, jalostetun öljyn tai jalostetun bulkkituotteen alkuperän identifioimiseksi vastaanottopaikassa, t u n n e t t u siitä, että mainittuun raakaöljyyn, jalostettuun öljyyn tai jalostettuun bulkkituotteeseen laitetaan mainitussa lähtöpaikassa kemiallisen aineen yksitellen identifioitavissa olevien ei-radioaktiivisten isotooppien seosta, joka jakaantuu mainittuun raakaöljyyn, jalostettuun öljyyn tai jalostettuun bulkkituotteeseen ja vastaanottopaikassa analysoidaan mainittu raakaöljy, jalostettu öljy tai jalostettu bulkkituote mainittujen kemiallisten aineiden läsnäolon havaitsemiseksi.

3. Menetelmä kemiallisen juoksevan aineen lähetyksen alkuperän identifioimiseksi vastaanottopaikassa, t u n n e t t u siitä, että lähtöpaikassa kemialliseen juoksevan aineen lähetykseen laitetaan yksitellen identifioitavissa olevien ei-radioaktiivisten isotooppien yhdistelmää, joka jakaantuu mainittuun kemialliseen juoksevaan aineeseen, ja vastaanottopaikassa mainittu kemiallisen juoksevan aineen lähetys analysoidaan mainittujen ei-radioaktiivisten isotooppien läsnäolon havaitsemiseksi.

4. Menetelmä juoksevan aineen merkitsemiseksi integraalisella tarkistusmerkillä, joka menetelmä käsittää sen, että mainittuun juoksevaan aineeseen dispergoidaan

tunnettu määrä mainittua tarkistusmerkkiä, t u n n e t t u siitä, että tarkistusmerkki on yhtenäinen juoksevan aineen kanssa ja sitä on lähes mahdoton poistaa ja tarkistusmerkki sisältää vähintään kahta yksitellen identifioitavissa olevaa merkkiainetta, joista jokainen dispergoituu mainittuun juoksevaan aineeseen, ja jotka ovat havaittavissa ja identifioitavissa mainitussa juoksevassa aineessa pitoisuuksissa alle noin 1 ppm, ja että valitaan vähintään kaksi yksitellen identifioitavissa olevaa merkkiainetta kohtuullisen kokoisesta merkkiainekokoelmasta.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että integraalisen tarkistusmerkin sisältämät vähintään kaksi merkkiainetta ovat kemiallisia yhdisteitä, joita on leimattu ei-radioaktiivisilla isotoopeilla eivätkä esiinny luonnossa, ja ne voidaan identifioida mainitussa nesteessä pitoisuusvälillä 1 - 100 ppb.

6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarkistusmerkitty neste on öljypohjainen ja mainittu neste sisältää vähemmän kuin 500 ppb mainittua tarkistusmerkkiainetta ja mainittu tarkistusmerkkiaine on valittu suuresta määrästä mahdollisia tarkistusmerkkiaineita perustuen merkkiaineiden kohtuullisen kokoiseen kokoelmaan.

7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tarkistusmerkki sisältää vähintään 3 merkkiainetta.

8. Menetelmä sellaisen nesteen uudelleenmerkitsemiseksi, jonka tiedetään sisältävän siihen dispergoitua tarkistusmerkkiä, joka sisältää vähintään kahta merkkiainetta, t u n n e t t u siitä, että dispergoidaan tarkistusmerkkimodifioija mainittuun juoksevaan aineeseen uudelleenmerkityn juoksevan aineen muodostamiseksi, joka tarkistusmerkkimodifioija sisältää vähintään yhtä merkkiainetta, joka on erilainen kuin uudelleenmerkittävässä juoksevassa aineessa olevat kaksi merkkiainetta.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vähintään yksi merkkiaine, joka sisältyy tarkistusmerkkimodifioijaan, on yhdiste, joka on leimattu ei-radioaktiivisilla isotoopeilla, ja joka ei esiinny luonnossa, ja joka on identifioitavissa mainittua vähintään yhtä merkkiainetta sisältävissä juoksevissa aineissa pitoisuusvälillä 1 - 100 ppb käyttäen kaasukromatografi/massaspektrometritekniikoita.

10. Kemiallinen juokseva aine, joka merkitään havaittavissa olevalla määrällä integraalista tarkistusmerkkiä, t u n n e t t u siitä, että mainittu tarkistusmerkki on kahden tai useamman yksitellen identifioitavissa olevan merkkiaineen ainutlaatuinen yhdistelmä, ja merkkiaineet jakaantuvat havaittavissa olevin määrin koko mainitun kemiallisen juoksevan aineen läpi kokonaispitoisuuden ollessa alle 1 ppm, jolloin jokainen mainittu yksitellen identifioitavissa oleva merkkiaine sisältää kemiallisen yhdisteen, joka on leimattu ei-radioaktiivisella isotoopilla.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kemiallinen juokseva aine, t u n n e t t u siitä, että se on öljypohjainen neste ja sisältää vähemmän kuin 500 ppb mainittua tarkistusmerkkiä.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kemiallinen juokseva aine, t u n n e t t u siitä, että tarkistusmerkkiin sisältyvät merkkiaineet ovat kemiallisia yhdisteitä, jotka on leimattu ei-radioaktiivisella isotoopilla ja jotka eivät esiinny luonnossa ja kemiallinen juokseva aine lisäksi sisältää kemiallisen hyödykkeen.

Patentkrav

1. En metod för identifiering av ursprunget hos en kemisk vätska vid en mottagningsplats, k ä n n e t e c k n a d av, att i den kemiska vätskan med sagda ursprung blandas minst en icke radioaktiv isotop av en kemisksubstans, vilken dispergeras i sagda kemiska vätska, samt analysering av sagda kemiska vätska vid mottagningsplatsen beträffande närvaron av sagda minst ena icke radioaktiva isotop, och sagda kemiska vätska innehåller organometalliskt material.

2. En metod för identifiering av råolja, raffinerad olja eller raffinerad bulkprodukt vid en mottagningsplats, k ä n n e t e c k n a d av, att i sagda råolja, raffinerade olja eller raffinerade bulkprodukt vid mottagningsplatsen blandas minst en icke radioaktiv isotop av en kemisk substans som dispergeras i sagda råolja, raffinerade olja eller raffinerade bulkprodukt, och analyserar sagda råolja, raffinerade olja eller raffinerade bulkprodukt vid mottagningsplatsen beträffande närvaro av sagda kemiska ämnen.

3. En metod för identifiering av ursprunget hos en kemisk vätska vid en mottagningsplats, k ä n n e t e c k n a d av, att den omfattar inblandning i den kemiska vätskan vid ursprungsplatsen av en unikt identifierbar kombination icke radioaktiva isotoper, vilka dispergeras i sagda kemiska vätska, och analysering av sagda kemiska vätska vid mottagningsplatsen beträffande närvaron av sagda unikt identifierbara kombination av icke radioaktiva isotoper.

4. En metod för märkning av en flytande vätska med en integral kontrollmärkning, där metoden omfattar dispergering i sagda vätska av en känd mängd av sagda kontrollmärkning, k ä n n e t e c k n a d av, att den integrala kontrollmärkningen, vilken är integrerad med vätskan och

är nästan omöjlig att avlägsna, omfattar minst två märkesämnen, vilka vardera dispergeras i sagda vätska, och vilka kan upptäckas och identifieras i sagda vätska i halter av cirka 1 ppm, och att minst två unikt identifierbara märkesämnen väljes ur en rimlig märkesämnesgrupp.

5. En metod enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av, att de minst två märkesämnena i den integrala kontrollmärkningen är kemiska föreningar, vilka är stämplade med icke radioaktiva isotoper och inte förekommer i naturen, och de kan identifieras i sagda vätska i haltområdet 1 - 100 ppb.

6. En metod enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av, att den kontrollmärkta vätskan är oljebaserad och sagda vätska innehåller mindre än 500 ppb av sagda kontrollmärkesämne och sagda kontrollmärkesämne är valt ur ett stort antal möjliga kontrollmärkesämnen, baserat på märkesämnenas relativt stora samling.

7. En metod enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av, att kontrollmärket innehåller minst 3 märkesämnen.

8. En metod för nymärkning av en sådan vätska, som är känd att innehålla i den dispergerat kontrollmärke, vilket innehåller minst två märkesämnen, k ä n n e t e c k n a d av, att en kontrollmärkesmodifierare dispergeras i sagda flytande vätska, för att bilda en nymärkt flytande vätska, där kontrollmärkesmodifieraren innehåller minst ett märkesämne, som är olikt de två märkesämnena i den nymärkta flytande vätskan.

9. En metod enligt patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av, att sagda minst ena märkesämne, vilket innehålles i kontrollmärkesmodifieraren, är en förening som är stämplad med icke radioaktiva isotoper, och som inte förekommer i naturen, och som är identifierbar i den flytande vätskan, innehållande sagda minst ena märkesämne,

i halter mellan 1 - 100 ppb, med användning av gaskromatograf/massaspektrometertekniker.

10. En kemisk flytande vätska som märkes med en upptäckbar mängd integralt kontrollmärke, k ä n n e t e c k n a d av, att sagda kontrollmärke är en unik förening av två eller flere individuellt identifierbara märkesämnen, och märkesämnena fördelar genom hela sagda flytande kemiska vätska i upptäckbar grad, varvid helhetshalten är under 1 ppm, varvid varje sagt individuellt identifierbara märkesämne innehåller en kemisk förening som är stämplad med icke radioaktiva isotoper.

11. En kemisk flytande vätska enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av, att den är en oljebaserad vätska och innehåller mindre än 500 ppb av sagda kontrollmärke.

12. En kemisk flytande vätska enligt patentkrav 10, k ä n n e t e c k n a d av, att de i kontrollmärket ingående märkesämnena är kemiska föreningar, vilka är stämplade med icke radioaktiva isotoper vilka inte förekommer i naturen, och den kemiska flytande vätskan innehåller dessutom en kemisk nyttoprodukt.