
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8002159**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze en inrichting voor het bepalen van het metaalgehalte in het bijzonder in gasmengsels.**
- ⑤1 Int.Cl³: G01N1/28, G01N33/00.
- ⑦1 Aanvrager: Nuovo Pignone S.p.A. te Florence, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8002159.
- ②2 Ingediend 14 april 1980.
- ③2 Voorrang vanaf 12 april 1979, 14 februari 1980.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummers van de voorrangsaanvragen: 211379 , 210880 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 14 oktober 1980.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Korte aanduiding: "Werkwijze en inrichting voor het bepalen van het metaal-
gehalte in het bijzonder in gasmengsels".

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze en in-
richting voor het kwantitatief bepalen van het metaalgehalte van een gas
of van een gasmengsel.

10 Gas bevat in het algemeen wisselende hoeveelheden vaste
en/of vloeibare gedispergeerde bestanddelen, die afhankelijk van de deel-
tjesgrootte meer of minder moeilijk te verwijderen zijn. Een typisch voor-
beeld van een dergelijk gas is de atmosfeer van de aarde, die in het alge-
meen vaste stofdeeltjes bevat, bestaande uit lithoïde materialen van na-
tuurlijke oorsprong (winderosie, vulkanische uitbarstingen en dergelijke)
of van industriële oorsprong (rook, stof, sublimaten, en dergelijke).

15 De samenstelling, aard en hoeveelheid van de aanwezige
deeltjes kan binnen wijde grenzen variëren en deze deeltjes kunnen nadelige
invloeden uitoefenen op mensen en levende wezens in het algemeen en op het
milieu. De thans geldende en voorgestelde wetten op dit gebied houden
rekening met dit probleem, terwijl grenzen gesteld worden aan schadelijke
emissies om dit verschijnsel te beperken, tenminste wat de industriële
20 activiteit betreft.

Zo stelt bijvoorbeeld de Afdeling Milieubescherming
grenzen voor de Verenigde Staten wat betreft het loodgehalte in de atmos-
feer, welke grenzen liggen bij minder dan 1,5 microgram per m³ lucht, over-
eenkomende met ongeveer 1,2 delen per duizend miljoen delen.

25 Aangenomen kan worden dat grenzen van dezelfde orde van
grootte in de toekomst gesteld zullen worden voor andere zware metalen.
Deze metalen zijn zeer schadelijk voor levende wezens zelfs bij opname in
kleine hoeveelheden daar zij opgehoopt worden en dientengevolge na een
wisselende periode overgedragen worden aan het menselijk lichaam waarin zij
30 opgehoopt worden via de voedingsketen.

Het is derhalve zeer belangrijk om deze elementen in de
atmosfeer en in andere gassen waarin zij aanwezig zijn, zelfs in zeer kleine
hoeveelheden, kwalitatief en kwantitatief te bepalen.

35 De werkwijze en inrichting volgens de uitvinding kunnen
ook met voordeel gebruikt worden voor het analyseren van industriële gassen

bij werkwijzen voor het bereiden van gasmengsels, ter verkrijging van nauwkeurige resultaten die gebruikt kunnen worden voor het regelen van de werkwijze.

5 Bekende werkwijzen voor dergelijke analyses omvatten in het algemeen een voorgaande trap voor het concentreren van deze deeltjes, wat uitgevoerd wordt door de te analyseren gasen te leiden door geschikte verzamelfilters van bekende porositeit om op deze wijze een aanzienlijke hoeveelheid stof op te hopen, welke voldoende is om de gewenste analyses uit te voeren op het verzamelde materiaal.

10 Het verzamelde materiaal wordt van het filter verwijderd en vervolgens geanalyseerd.

15 Een dergelijke mechanische scheiding, onder toepassing van zeer ingewikkelde inrichtingen, is niet zeer doelmatig aangezien deze onvermijdelijk beïnvloed wordt door de deeltjesgrootte van de deeltjes. De tijd die nodig is voor het nemen van een monster is ook zeer lang, terwijl de filters zelf een bron van analysefouten kunnen vormen, daar zij zelf elementen kunnen bevatten die men moet bepalen. De analyse is zeer gecompliceerd daar het verrijkte materiaal waarvan een monster verkregen is door middel van de verzamelinrichting overgebracht moet worden in het analyse apparaat na de vereiste tussenliggende behandeling.

20 Een volgens de bovengenoemde methoden uitgevoerde analyse is in het algemeen slecht reproduceerbaar en gaat gepaard met systematische fouten, daar de bedieningslieden een reeks bewerkingen moeten uitvoeren die natuurlijk de mogelijkheden van het optreden van fouten met zich meebrengen.

25 De werkwijze volgens de uitvinding bestaat uit het direkt afzetten van de in een gas aanwezige te analyseren stofdeeltjes op de binnenwanden van een ruimte, die in het midden voorzien is van een elektrische geleider op een hoge gelijkstroompotentiala, waardoor men het te analyseren gas leidt.

30 De wanden van de ruimte zijn ofwel verbonden met de tegen- gestelde pool van de elektrische generator of met aarde.

35 Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm bestaat de ruimte uit de binnenzijde van een hol cilindrisch lichaam van een elektrisch geleidend temperatuurbestendig materiaal, terwijl de centrale geleider lang-

werpig is en een hoog elektrisch veld per eenheid van oppervlak kan opwekken.

Het aldus opgewekte elektrische veld maakt een zeer doelmatige verzameling mogelijk, welke verzameling in wezen niet beïnvloed wordt door de verdeling van de deeltjesgrootte. Het is mogelijk om een voldoende hoeveelheid stof in korte tijd te verzamelen die zelfs minder bedraagt dan enkele honderden seconden.

Het in de ruimte verzamelde materiaal dat verdeeld wordt over zijn binnenoppervlak wordt kwantitatief geanalyseerd door meten van de absorptie onder toepassing van de elektrothermische atoomabsorptiemethode. Deze methode bestaat uit het verhogen van de temperatuur van de ruimte tot tussen 1000 en 2500°C, wanneer deze ligt in de optische baan van een atoomspectrometer, waarin de bron voor het analyseren van het te bepalen chemisch element aangebracht is.

De bepalingsmethode volgens de uitvinding is buitengewoon voordelig daar deze in hoofdzaak niet beïnvloed wordt door de deeltjesgrootte van het stof en in staat is om snel reproduceerbare kwantitatieve resultaten te verschaffen.

Het is niet nodig om het monster van de deeltjes te hanteren daar dezelfde ruimte dient voor het verzamelen en voor de analyse, zonder enige tussenliggende bewerking van het verzamelde materiaal.

Hierna zal een beschrijving gegeven worden van de werkwijze volgens de uitvinding en van een bijzondere inrichting voor het uitvoeren van deze werkwijze.

Deze inrichting bestaat, onder verwijzing naar Fig. 1A, uit een cilindrisch hol lichaam 1 met een ronde dwarsdoorsnede waarin zich een elektrisch isolerend element 2 bevindt, dat werkt als een omhulling terwijl een drager voor de elektrode 3 hierin opgenomen is.

Het element 2 is voorzien van een opening 4 voor afvoer van door de ruimte 5 stromend te analyseren gas waarbij het langwerpige gedeelte van de elektrode 3 gepasseerd wordt.

Door middel van elektrische verbindingen 6 en 7 met de hoge potentiaal gelijkstroomgenerator 8, wordt een groot potentiaal verschil gewaarborgd tussen 800 en 5000 Volt tussen elektrode 3 en hol lichaam 1 wanneer de schakelaar 9 gesloten is.

Het bovengenoemde gebied van de voltage is een voorkeurs-

gebied, hoewel het ook mogelijk is om te werken met voltages buiten dit gebied maar met een verminderde doelmatigheid.

De verblijftijd van het gas in de inrichting ligt tussen 0,02 en 2 seconden, bij voorkeur tussen 0,1 en 0,5 seconden, waarbij de verhouding van de lengte tot de diameter van de ruimte ligt tussen 5 en 50 en bij voorkeur tussen 8 en 20.

Als de vereiste ophoping van stof in ruimte 5 verkregen is, wordt de verbinding 6 verbroken, de elementen 2 en 3 verwijderd en krijgt de inrichting de opbouw als weergegeven in Fig. 1B.

Het cilindrisch element 1 wordt verhit tot hoge temperatuur voor het verdampen van het afgezette materiaal dat in de ruimte diffundeert en hier weer uit. De vereiste temperatuur ligt in het algemeen tussen 1000 en 2500°C terwijl bij een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding deze temperatuur verkregen wordt door verbinden van het cilindrisch element 1 met de stroomgenerator 12 door middel van verbindingen 10 en 11 en afsluiten van de schakelaar 13.

Tengevolge van de weerstand van het cilindrisch element 1, wordt dit verhit tot de vereiste temperatuur door het Joule effect.

De holle kathodelamp 14 wekt een lichtstroom op die door de ruimte 1 loopt, waarin de ontwikkelde atoomdamp een intensiteitsvermindering veroorzaakt die gemeten wordt door de lichtvermenigvuldiger monochromator 15 die de vereiste analytische gegevens verschaft, met betrekking tot de hoeveelheid geanalyseerd gas die tijdens de ophopingstrap door de ruimte 5 stroomde.

De elementen 14 en 15 kunnen vervangen worden door atoomabsorptiespectrometers van het in de handel bekende type.

Bepaalde uitvoeringsvormen van de uitvinding zijn hierna beschreven als niet beperkend voorbeeld.

De metingen werden uitgevoerd onder toepassing van een inrichting van het type als weergegeven in Fig. 1A en 1B, terwijl de ruimte 1 de vorm bezit van een holle grafietylinder met een lengte van 35 mm, een buitendiameter van 4,6 mm en een binnendiameter van 3 mm.

De loodbepaling werd uitgevoerd in een afgesloten ruimte in het analytisch-chemisch laboratorium van de Universiteit van Bari, gelegen op ongeveer 50 meter van een weg waarop zeer veel automobieler verkeer

voorkwam. Bepalingen van zink en koper werden uitgevoerd door de inrichting te bepalen in een mechanische ruimte waarin deze metalen bewerkt werden.

Het systeem werd gecalibreerd door bekende hoeveelheden van het te bepalen element in de ruimte aan te brengen onder toepassing van bekende volumina van oplossingen met een bekende concentratie van het te bepalen element, waarna de elektrothermische atoomabsorptie bepaling plaatsvond.

De bovengenoemde elementen werden afgezet, door de delen 2 en 3 in ruimte 1 aan te brengen en het te bepalen gas te leiden via 5 en afnemen van een bekende hoeveelheid gas via 4 onder toepassing van een vacuumpomp. De stroomsnelheid bij de metingen bedraagt $8,2 \times 10^{-4}$ NI/Sec.

De ruimte 1 werd op een potentiaal gebracht van 1500 Volt gelijkstroom.

De ophopingstijd varieerde afhankelijk van de concentratie doch in geen enkel geval lag deze boven 10 minuten.

Na het ophopen werden de elektrische contacten verbroken en de delen 2 en 3 verwijderd, terwijl een atoomabsorptiebepaling vervolgens uitgevoerd werd overeenkomstig de methoden die gebruikt worden voor een dergelijk te bepalen element.

De analytische gegevens werden verkregen door meten van de hoogte van de absorptiepiek of van zijn oppervlak. Een bepaling van het oppervlak geeft een nauwkeuriger waarde.

De calibreringsgrafieken verkregen door meten van het oppervlak zijn lineair tot 10^{-11} g voor lood en zink, terwijl in het geval van koper de waarden op dit niveau reeds niet lineair zijn.

In het geval van lood, liggen de bepaalde waarden tussen $0,1$ en $0,3 \mu \text{ g/m}^3$, voor zink tussen 1 en $5 \mu \text{ g/m}^3$ en voor koper tussen $0,01$ en $1 \mu \text{ g/m}^3$.

De analyses werden herhaald en de gevonden waarden blijken volledig reproduceerbaar te zijn.

De voor een bepaling benodigde tijd lag tussen 5 en 20 minuten. De theorie van de elektrostatische precipitatie geeft aan dat de te verkrijgen totale precipitatie nadert tot een asymptotische waarde die verkregen wordt door verhogen van de potentiaal, vermindering van de volumetrische doorstroming of verlenging van de cylinder. De onder de boven-

genoemde omstandigheden verkregen precipitatie is die welke overeenkomt met de asymptotische waarde.

5 Ter vergelijking werden bepalingen uitgevoerd door het tussenplaatsen van filters met een gemiddelde porositeit van $0,2 \mu$ in de gasstroom, welke filters normaal bruikbaar zijn voor het afnemen van monsters bij toepassing van de bekende analysemethoden.

10 Stroomafwaarts van deze filters werden nog absorptiewaarden van 10 tot 20% met betrekking tot de nietgefiltreerde atmosfeer verkregen. Dit geeft aan dat zelfs met de best beschikbare filters 10-20% verloren gaat en volgens de bekende werkwijzen uitgevoerde analyses bevatten derhalve fouten van deze orde van grootte.

15 Uit de hierboven vermelde gegevens blijkt dat de werkwijze volgens de uitvinding eenvoudig en snel is, terwijl de inrichting van een beperkte totalegroot^{te} met lage kostprijs is, en bovendien geen waardevolle materialen voor de bepaling nodig zijn.

20 Voor de holle cylinder 1, waarbij goede elektrische geleidbaarheid, mechanische sterkte, chemische inertheid en temperatuursbestendigheid nodig zijn, is grafiet bijzonder geschikt gebleken, terwijl een andere reden van het gebruik van dit materiaal bestaat uit het feit dat men dit geschikt kan verhitten door middel van het Joule effect.

Als andere verhittingssystemen gebruikt worden, kan dit materiaal vervangen worden door een metaal met een hoog smeltpunt zoals wolfraam, tantaal, molbydeen of dergelijke.

25 Eenvoudigheidshalve is de hierboven beschreven werkwijze toegepast op de analyse van één enkel element op een bepaald tijdstip, terwijl het natuurlijk noodzakelijk is voor elk te meten element een bijzonder type holle kathodelamp te gebruiken. Als echter een aantal elementen gelijktijdig bepaald moeten worden, dient een uit meerdere elementen opgebouwde holle kathodelamp gebruikt te worden bij 14 en geschikte polychromators bij 15.

30

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het kwantitatief bepalen van in gassen
fijn gedispergeerde metalen, bestaande uit het leiden van dit gas in een
ruimte die een centrale elektrische geleider bevat welke gevoed wordt met
gelijkstroom ter verkrijging van een groot potentiaal verschil tussen de
geleider en de ruimte, verzamelen van deeltjes op de wanden van deze ruimte
door werking van het aldus opgewekte elektrostatische veld, verhitten
van deze ruimte tot een hoge temperatuur om de aldus verzamelde deeltjes
te verdampen en kwantitatief bepalen van dit materiaal door middel van een
elektrothermische atoomabsorptie methode of door equivalente spectrometrische
methoden.

2. Werkwijze voor het kwantitatief bepalen van in gassen fijn
gedispergeerde metalen volgens conclusie 1, met het kenmerk,
dat de ruimte waarin de te analyseren deeltjesvormige stof verzameld wordt,
verhit wordt door middel van het Joule effect.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het ken-
merk, dat de ruimte die de te analyseren deeltjes verzamelt verhit wordt
alvorens deze ruimte te brengen in de optische baan tussen een holle kathode-
lamp en een lichtvermenigvuldigermonochromator.

4. Inrichting voor het kwantitatief bepalen van in gassen
fijn gedispergeerde metalen, met het kenmerk, dat de ruimte
voor het verzamelen en analyseren van de deeltjes een langwerpige cylin-
drische vorm bezit en de centrale elektrische geleider langwerpig is en
axiaal ten opzichte van de ruimte is opgesteld en elektrisch geïsoleerd is
van deze ruimte.

5. Inrichting volgens conclusie 4, met het ken-
merk, dat de verhouding van de lengte tot de diameter van de cilindrische
ruimte ligt tussen 5 en 50 en bij voorkeur tussen 8 en 20.

6. Werkwijze en inrichting volgens conclusies 1, 4 en 5,
met het kenmerk, dat de verblijftijd van het gas in de ruimte
tijdens de verzamelingstrap ligt tussen 0,02 en 2 seconden, en bij voor-
keur tussen 0,1 en 0,5 seconden.

7. Inrichting volgens conclusie 4 of 5, met het ken-
merk, dat de ruimte bestaat uit grafiet.

Fig.1A

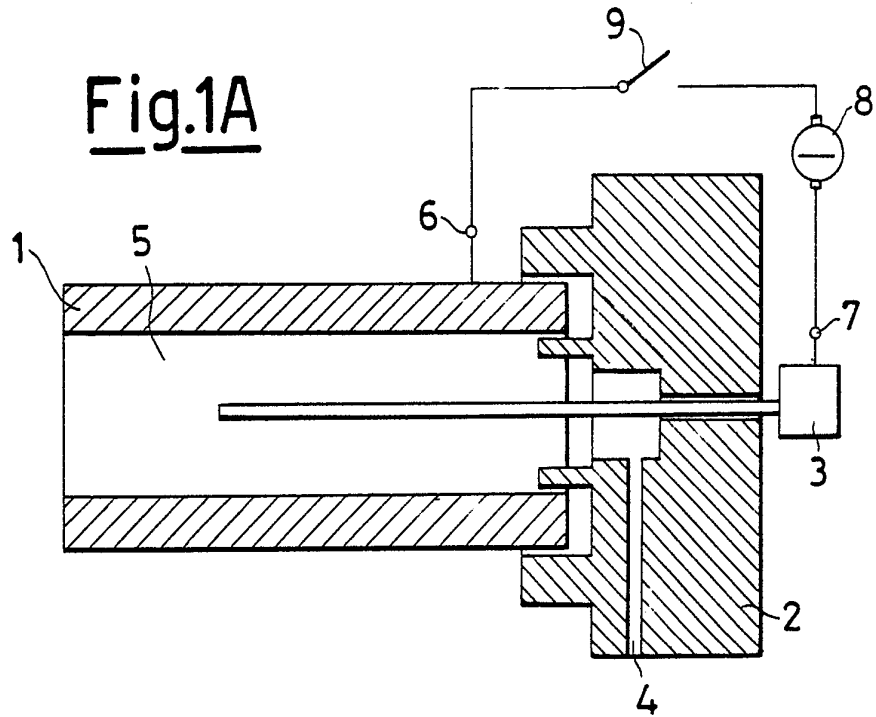
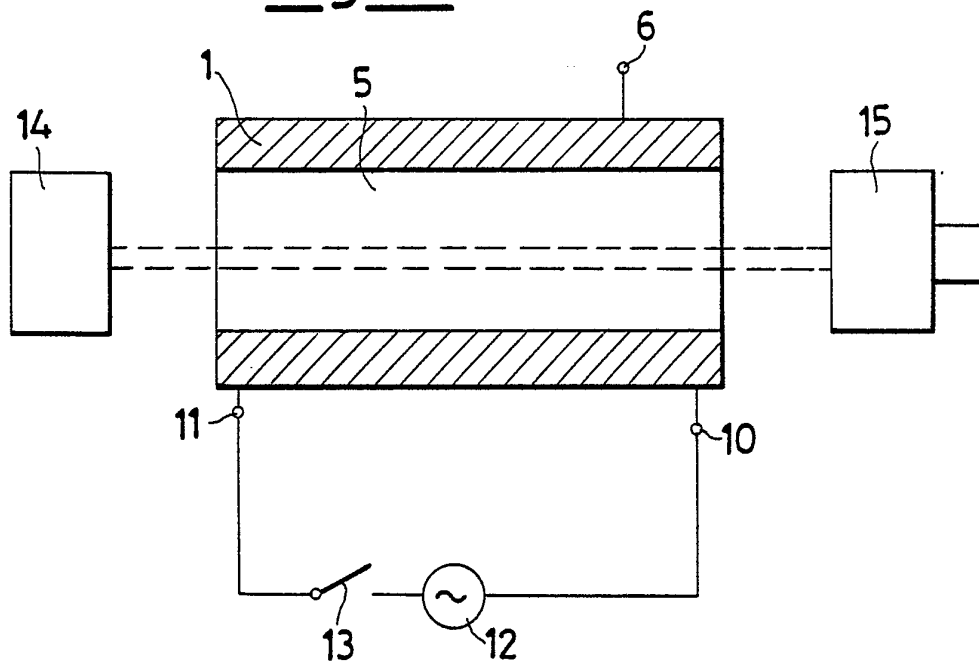


Fig.1B



8002159