

Brevet N° **8 2 3 5 6**
 du **11 avril 1980**
 Titre délivré : **16 DEC 1980**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes
 Service de la Propriété Industrielle
 LUXEMBOURG

aj. l.m.
11.10.80

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite NUOVO PIGNONE S.p.A., Via F. Matteucci 2, Florence, Italie (1)

représentée par E. Meyers & E. Freylinger, Ing. cons. en propr. ind., 46 rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité de mandataires (2)

à 15⁰⁰ heures, au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, à Luxembourg : (3)

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : "Procédé et appareil pour déterminer les teneurs en métal particulièrement dans des mélanges gazeux" (4)

déclare, en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) : Giancarlo TORSI, Via C. Rosalba 48, Bari, Italie (5)

2. la délégation de pouvoir, datée de Florence le 21 mars 1980

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires ;

4. une planches de dessin, en deux exemplaires ;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg, le vingt-sept mars mil neuf cent quatre vingt

revendique pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de brevet déposée(s) en (7) Italie

le douze avril mil neuf cent soixante dix neuf sous le No 2113 A/79 et (8)

le quatorze février mil neuf cent quatre vingt sous le No 2108 A/80

au nom de l'inventeur (9)

46 rue du Cimetière, Luxembourg (10)

sollicite la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à six mois.

l'un des mandataires

[Signature]

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Industrielle à Luxembourg, en date du :

11 avril 1980

à 15⁰⁰ heures



Pr. le Ministre
 de l'Économie Nationale et des Classes Moyennes,
 p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il y a plusieurs mandataires par ... agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

 Revendication de la priorité de deux demandes
de brevet déposées en Italie le 12 avril 1979
sous le No 2113 A/79 et le 14 février 1980 sous
le No 2108 A/80

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

Procédé et appareil pour déterminer les
teneurs en métal particulièrement dans
des mélanges gazeux

La société dite :

NUOVO PIGNONE S.p.A.
Via F. Matteucci 2
Firenze
ITALIE



Procédé et appareil pour déterminer les teneurs en métal particulièrement dans des mélanges gazeux.

La présente invention concerne un procédé et un appareil pour déterminer quantitativement la teneur en métal d'un gaz ou d'un mélange gazeux

Un gaz contient en dispersion généralement des quantités variables de constituants solides et/ou de constituants liquides, que l'on peut éliminer plus ou moins facilement selon la dimension particulaire. Un exemple type de ce gaz est l'atmosphère terrestre elle-même qui généralement contient des poussières solides constituées par de la matière lithoïde d'origine naturelle (érosion par le vent, émissions volcaniques, etc.) ou d'origine industrielle (fumée, poussière, produits de sublimation, etc.).

La composition, la nature et la quantité des particules contenues peuvent varier dans de très larges limites et peuvent avoir des effets nocifs à la fois pour l'homme et les êtres vivants en général et sur l'environnement. La législation courante et celle proposée sur ce sujet traite de ce problème, et des limites sont imposées pour les émissions dangereuses, afin de restreindre le phénomène, au moins en ce qui concerne l'activité industrielle.

Par exemple, l'Environment Protection Agency propose des limites pour les U.S.A. sur les teneurs en plomb dans l'atmosphère, qui sont inférieures à 1,5 microgrammes par m³ d'air, également à environ 1,2 partie par milliard.

On peut supposer que des limites du même ordre de grandeur seront établies dans l'avenir pour d'autres métaux lourds. Ces métaux sont très dangereux pour les êtres vivants mêmes s'ils sont absorbés en petites quantités, parce qu'ils s'accumulent et par conséquent au bout d'un temps plus ou moins variable, peuvent être transmis à l'homme lui-même dans le cas où ils s'accumulent à travers la chaîne alimentaire.

Par conséquent, il est très important de déterminer qualitativement et quantitativement lesdits éléments dans l'atmosphère et dans d'autres gaz dans lesquels ils sont présents même en très petite quantité.

Le procédé et l'appareil selon la présente invention peuvent être également avantageusement utilisés pour l'analyse de gaz industriels dans des procédés de fabrication, pour obtenir

des résultats exacts qui peuvent être utilisés pour régler les opérations de fabrication elles-mêmes.

Les procédés connus pour des analyses de ce genre consistent généralement à concentrer d'abord lesdites particules dans un premier stade, ce qui est réalisé en faisant
5 passer le gaz à analyser à travers des filtres collecteurs appropriés ayant une porosité connue, afin d'accumuler une quantité importante de poussière suffisante pour permettre d'effectuer les analyses nécessaires sur la matière recueillie.

10 La matière recueillie est ensuite enlevée du filtre puis analysée.

Cette séparation mécanique utilisant des appareils plus ou moins compliqués, n'est pas d'une grande efficacité parce qu'elle est influencée d'une façon inévitable par la répar-
15 titution granulométrique des particules. Le temps nécessaire pour prélever l'échantillon est également obligatoirement long et les filtres eux-mêmes peuvent être une source d'erreurs analytiques du fait qu'ils peuvent contenir eux-mêmes les éléments qui sont à déterminer.

20 L'analyse est compliquée par ce que la matière enrichie, prélevée par l'appareil collecteur, doit être transférée à l'appareil d'analyse après un quelconque traitement intermédiaire nécessaire.

Une analyse effectuée par les procédés ci-dessus est
25 généralement faiblement reproductible et contient des erreurs systématiques quand les opérateurs sont obligés d'effectuer une série d'opérations qui, naturellement, impliquent la possibilité d'erreurs.

Le procédé conforme à la présente invention consiste à
30 déposer la poussière contenue dans le gaz à analyser directement sur les parois intérieures d'une cavité, au centre de laquelle se trouve un conducteur électrique soumis à un courant continu sous haute tension, et à travers laquelle on fait passer le gaz à analyser.

35 Les parois de la cavité sont reliées au pôle opposé du générateur électrique ou à la terre.

Dans une réalisation préférée, la cavité est constituée par l'intérieur d'un corps cylindrique creux construit en une matière électriquement conductrice, résistant à la température,

et le conducteur central est de forme allongée et peut engendrer un champ électrique élevé par unité de surface.

Le champ électrique ainsi engendré permet une collecte très efficace qui n'est pas effectivement influencée par la
5 répartition granulométrique des particules. Sous ce rapport, il est possible de recueillir une quantité suffisante de poussière en très peu de temps qui ne dépasse pas quelque cent secondes.

La matière recueillie dans la cavité répartie sur sa
10 surface intérieure est analysée quantitativement en mesurant l'absorption par le procédé d'absorption atomique électrothermique. Ce procédé consiste à élever la température de la cavité entre 1000° et 2500°C pendant qu'elle est placée sur le trajet optique d'un spectromètre d'absorption atomique dans
15 lequel la source pour l'analyse de l'élément chimique à déterminer est inséré.

Le procédé de dosage selon la présente invention est extrêmement avantageux du fait qu'il n'est pas effectivement influencé par la répartition granulométrique de la poussière,
20 et peut fournir rapidement des résultats quantitatifs reproductibles.

Il n'est pas nécessaire de manipuler les particules prélevées car la même cavité sert à collecter et à analyser, sans avoir à faire d'opérations intermédiaires sur la matière
25 recueillie.

On va décrire maintenant le procédé et un type d'appareil de la présente invention en se référant au dessin ci-annexé, sur lequel la figure 1A représente un corps creux cylindrique
30 1 de section transversale circulaire dans lequel un élément électriquement isolant 2, agissant comme une fermeture et un support pour l'électrode 3, est introduit.

L'élément 2 comprend une ouverture 4, pour la sortie du gaz à analyser qui circule dans la cavité 5 et rase la partie allongée de l'électrode 3.

35 Au moyen des connexions électriques 6 et 7 au générateur 8 de courant continu sous haute tension, une différence de potentiel élevée allant de 800 à 5000 V est maintenue entre 1 et 3 quand l'interrupteur 9 est fermé.



Cette gamme de tension est la gamme préférée bien qu'il soit possible d'opérer avec des tensions en dehors de cette gamme, mais avec un rendement plus faible.

La durée pendant laquelle le gaz reste dans l'appareil, est comprise entre 0,02 et 2 secondes, de préférence entre 0,1 et 0,5 seconde, le rapport de la longueur au diamètre de la cavité se situant entre 5 et 50, et de préférence entre 8 et 20.

Quand l'accumulation de poussière nécessaire a été obtenue dans la cavité 5, la connexion 6 est coupée, les éléments 2 et 3 sont enlevés et l'appareil prend l'aspect montré sur la figure 1B.

L'élément cylindrique 1 est porté à température élevée afin que la matière déposée se vaporise, diffuse dans la cavité et en sorte. La température requise est généralement comprise entre 1000° et 2500°C et, dans une réalisation préférée de la présente invention, cette température est obtenue en branchant l'élément cylindrique 1 sur le générateur de courant 12 à l'aide des connexions 10 et 11, et en fermant l'interrupteur 13.

A cause de la résistance de l'élément cylindrique 1, celui-ci s'échauffe par effet Joule jusqu'à la température exigée.

La lampe 14 à cathode creuse engendre un faisceau lumineux qui traverse la cavité 1 dans laquelle la vapeur atomique développée produit une réduction de l'intensité qui est décelée par le monochromateur photomultiplicateur 15 qui donne les résultats analytiques exigés, par rapport à la quantité de gaz analysé qui a circulé à travers la cavité 5 pendant le stade de l'accumulation.

Les éléments 14 et 15 peuvent être remplacés par des spectromètres d'absorption atomique des types connus dans la technique.

La présente invention est illustrée par l'exemple descriptif et non limitatif ci-après.

Les mesures sont effectuées en utilisant un appareil du type décrit sur les figures 1A et 1B, la cavité 1 étant sous la forme d'un cylindre de graphite, creux, de 35 mm de longueur, 4,6 mm de diamètre extérieur et 3 mm de diamètre intérieur.

Le dosage du plomb est effectué dans un environnement fermé du laboratoire de Chimie Analytique de l'Université de Bari qui est situé à environ 50 m d'une route urbaine supportant une circulation automobile intense. Les dosages du zinc et du cuivre sont effectués en plaçant l'appareil dans un atelier de mécanique où ces métaux sont travaillés.

Le système est étalonné en plaçant des quantités connues de l'élément à doser dans la cavité au moyen de volumes connus de solution ayant une concentration connue de l'élément à doser, puis en appliquant le procédé de dosage par absorption atomique électrothermique.

Les trois éléments précités sont placés en insérant les parties 2 et 3 dans 1 et en faisant passer le gaz à prélever à travers 5 en aspirant une quantité connue de gaz à travers 4 au moyen d'une pompe à vide. Le débit utilisé dans les mesures est de $8,2 \times 10^{-4}$ Nl/seconde.

La tension appliquée sur 1 en courant continu est de 1500 V.

La durée d'accumulation varie selon la concentration mais en aucun cas ne dépasse pas 10 minutes.

Après l'opération d'accumulation, les contacts électriques sont coupés et les parties 2 et 3 sont enlevées, et un dosage par absorption atomique est ensuite effectué selon le procédé requis pour l'élément à doser.

Les résultats analytiques sont obtenus en mesurant la hauteur du pic d'absorption ou sa surface. Une mesure de surface donne une valeur plus exacte.

Les graphiques d'étalonnage obtenus en mesurant la surface sont linéaires jusqu'à 10^{-11} g pour le plomb et le zinc, tandis que dans le cas du cuivre les valeurs sont déjà non-linéaires à ce niveau.

Dans le cas du plomb les valeurs déterminées se trouvent entre 0,1 et 0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pour le zinc entre 1 et 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et pour le cuivre entre 0,01 et 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les analyses sont répétées et on voit que les valeurs sont pleinement reproductibles.

La durée nécessaire pour un dosage est d'environ 5 à 20 minutes. La théorie de la précipitation électrostatique impose

que la précipitation totale que l'on peut obtenir soit une valeur asymptotique que l'on peut atteindre en augmentant la tension, en réduisant le débit ou en allongeant le cylindre. La précipitation obtenue dans les conditions précitées est
5 celle correspondant à la valeur asymptotique.

A titre comparatif, des dosages sont effectués en interposant des filtres, ayant une porosité moyenne de $0,2 \mu\text{m}$, dans le courant gazeux, ces filtres étant ceux normalement utilisés pour le prélèvement par les procédés analytiques de l'art
10 antérieur.

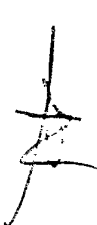
En aval de ces filtres, des valeurs d'absorption de 10 à 20% par rapport à l'atmosphère non filtrée sont encore obtenues. Ceci montre que même avec les meilleurs filtres disponibles, 10 à 20% sont perdus, et les analyses effectuées
15 par les moyens connus contiennent des erreurs de cet ordre de grandeur.

Comme on peut le voir d'après la description donnée ci-dessus, le procédé selon la présente invention est simple et rapide tandis que l'appareil qui s'y rapporte a un encombrement
20 limité, et est peu coûteux pour la simple raison que des matières chères ne sont pas exigées.

Pour le cylindre creux 1, qui nécessite une bonne conductibilité électrique, une bonne résistance mécanique, une inertie chimique et une bonne résistance à la température, le
25 graphite s'est révélé particulièrement approprié d'autant mieux qu'il peut être chauffé par l'effet Joule.

Si d'autres systèmes de chauffage sont utilisés, cette matière pourra être remplacée par un métal ayant un point de fusion élevé, tel que tungstène, tantale, molybdène, ou métal
30 analogue.

Pour des raisons de simplicité, la description donnée ci-dessus concerne le procédé appliqué à l'analyse d'un seul élément à la fois, aussi est-il nécessaire d'utiliser un type particulier de lampe 14 à cathode creuse pour chaque élément re-
35 cherché. Toutefois, si plusieurs éléments doivent être dosés simultanément, il faut utiliser des lampes à cathode creuses multi-éléments en 14, et des polychromateurs appropriés en 15.



REVENDECATIONS

1. Procédé pour la détermination quantitative de métaux finement dispersés dans un gaz consistant à faire passer
5 ledit gaz dans une cavité où est logé un conducteur électrique central parcouru par un courant continu pour obtenir une grande différence de potentiel entre le conducteur et la cavité, à recueillir les particules sur les parois de ladite cavité sous l'action du champ électrostatique ainsi engendré,
10 à chauffer ladite cavité à une température élevée pour vaporiser les particules ainsi recueillies, et à déterminer quantitativement la matière vaporisée par le procédé d'absorption atomique électrothermique ou par des procédés spectrométriques équivalents

2. Procédé pour la détermination quantitative de métaux
15 finement dispersés dans un gaz selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la cavité qui sert à recueillir les particules à analyser est chauffée par l'effet Joule.

3. Procédé pour la détermination quantitative de métaux finement dispersés dans un gaz selon les revendications 1 et 2,
20 caractérisé par le fait que la cavité qui a servi à recueillir les particules à analyser est chauffée, avant d'être insérée dans le trajet optique entre une lampe à cathode creuse et un monochromateur photomultiplicateur.

25 4. Procédé pour la détermination quantitative de métaux finement dispersés dans un gaz selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que la durée de séjour du gaz dans la cavité, pendant le stade où l'on recueille les particules, est comprise entre 0,02 et 2 secondes, et de
30 préférence entre 0,1 et 0,5 seconde.

5. Appareil pour la détermination quantitative de métaux finement dispersés dans un gaz selon le procédé décrit dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que la cavité, servant à recueillir les particules pour les
35 analyser, est de forme cylindrique allongée, et que le conducteur électrique central est de forme allongée et placé dans l'axe de la cavité, et est isolé électriquement de la cavité.

6. Appareil selon la revendication 5, caractérisé par le

fait que le rapport de la longueur au diamètre de la cavité cylindrique est compris entre 5 et 50, et de préférence entre 8 et 20.

5 7. Appareil selon les revendications 5 et 6, caractérisé par le fait que la durée de séjour du gaz dans la cavité pendant le stade où l'on recueille les particules est comprise entre 0,02 et 2 secondes, et de préférence entre 0,1 et 0,5 seconde.

10 8. Appareil selon les revendications 5 et 6, caractérisé par le fait que la cavité est en graphite.

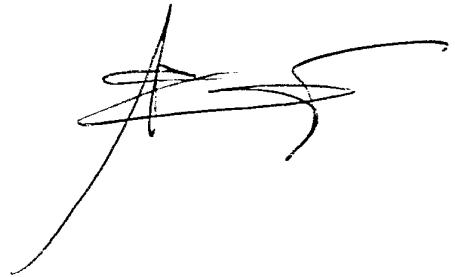
A large, stylized handwritten signature or mark, possibly a name, written in dark ink. It features a prominent vertical stroke on the left and several sweeping, curved lines extending to the right.

Fig.1A

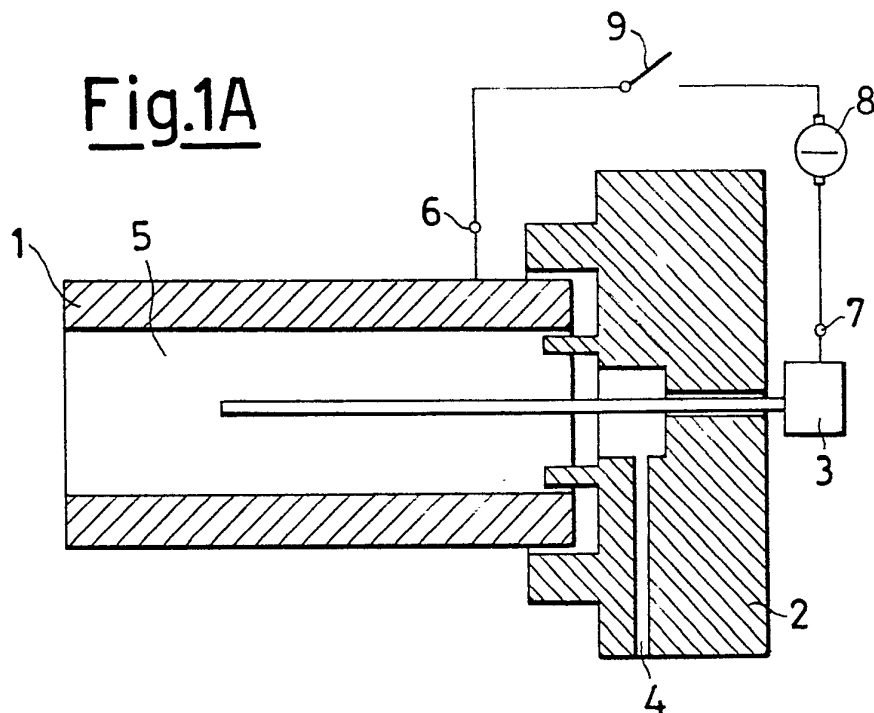


Fig.1B

