



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00068**

(22) Data de depozit: **05/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2020 BOPI nr. 9/2020

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIILOR-INFLPR RA,
STR.ATOMIȘTIILOR NR.409, P.O.BOX
MG-36, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ACHIM CRISTINA-MIHAELA,
STR.MILCOV NR.112, PARTER, AP.1,
MĂGURELE, IF, RO;**

• **BRATU ANA-MARIA, STR.FIZICIENILOR
NR.17, BL.L3, SC.1, ET.1, AP.11,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **BERCU MIOARA-ELENA, STR.FLORILOR
NR.2-6, ET.1, AP.1.4, MĂGURELE, IF, RO;**
• **DUMITRAȘ DAN CONSTANTIN,
BD.UNIRII NR.61, BL.F3, SC.4, ET.4,
AP.408, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUȚU DORU CONSTANTIN ADRIAN,
DRUMUL TABERII 92, BL.C7, SC.E, AP.184,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

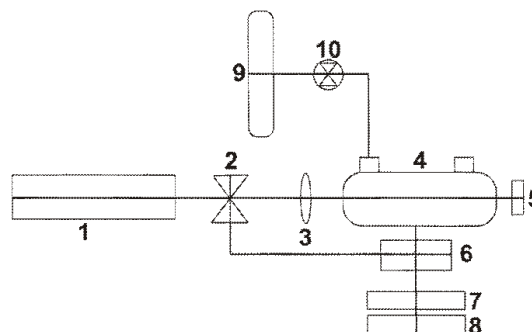
(54) **PROCEDEU PENTRU ANALIZA CONCENTRAȚIEI
DE ETILENĂ DIN AMESTECURILE DE GAZE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru analiza concentrației de etilenă dintr-un amestec de gaze, prin aplicarea efectului fotoacustic. Procedeu conform invenției constă din emiterea, de către o sursă (1) de radiație în infraroșu, a unui fascicul laser care este apoi modulată în frecvență sau amplitudine de un modulator (2), după care este focalizat și direcționat cu ajutorul unei lentile (3) într-o cavitate (4) acustică în care se află amestecul de gaze pentru care urmează să fie determinată etilena, cavitatea (4) acustică fiind prevăzută cu ferestre la ambele capete, pentru a stoca în interiorul cavității doar energia absorbită de probă și cu niște microfoane pentru detecția semnalului fotoacustic, semnal care este ulterior transmis unui montaj electronic cuprinzând un amplificator (6), pentru amplificarea semnalului menționat, și un sistem (7) de achiziție și un calcula- tor (8) pentru înregistrarea și afișarea semna lului, în care determinarea etilenei în interiorul cavității (4) acustice se face prin absorbția radiației de către etilenă care crează un semnal dependent de presiune ce este detectat de micro-

foanele din interiorul cavității (4) acustice, semnalul rezultat fiind direct proporțional cu coeficientul de absorbție și puterea absorbită pe unitatea de volum.

Revendicări: 2
Figuri: 1





(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2019 00068**

(22) Data de depozit: **05/02/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2020 BOPI nr. 9/2020

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE FIZICA
LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIĂȚIILOR-INFLPR RA,
STR.ATOMIȘTIILOR NR.409, P.O.BOX
MG-36, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **ACHIM CRISTINA-MIHAELA,
STR.MILCOV NR.112, PARTER, AP.1,
MĂGURELE, IF, RO;**

• **BRATU ANA-MARIA, STR.FIZICIENILOR
NR.17, BL.L3, SC.1, ET.1, AP.11,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **BERCU MIOARA-ELENA, STR.FLORILOR
NR.2-6, ET.1, AP.1.4, MĂGURELE, IF, RO;**
• **DUMITRAȘ DAN CONSTANTIN,
BD.UNIRII NR.61, BL.F3, SC.4, ET.4,
AP.408, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUȚU DORU CONSTANTIN ADRIAN,
DRUMUL TABERII 92, BL.C7, SC.E, AP.184,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

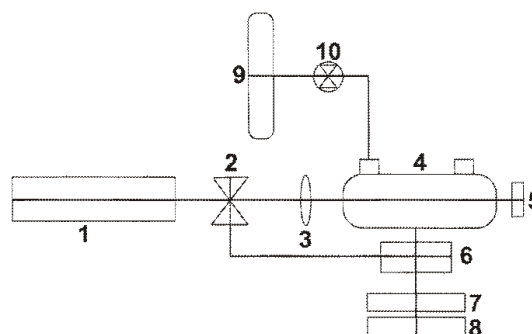
(54) **PROCEDEU PENTRU ANALIZA CONCENTRAȚIEI
DE ETILENĂ DIN AMESTECURILE DE GAZE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru analiza concentrației de etilenă dintr-un amestec de gaze, prin aplicarea efectului fotoacustic. Procedeu conform invenției constă din emiterea, de către o sursă (1) de radiație în infraroșu, a unui fascicul laser care este apoi modulată în frecvență sau amplitudine de un modulator (2), după care este focalizat și direcționat cu ajutorul unei lentile (3) într-o cavitate (4) acustică în care se află amestecul de gaze pentru care urmează să fie determinată etilena, cavitatea (4) acustică fiind prevăzută cu ferestre la ambele capete, pentru a stoca în interiorul cavității doar energia absorbită de probă și cu niște microfoane pentru detecția semnalului fotoacustic, semnal care este ulterior transmis unui montaj electronic cuprinzând un amplificator (6), pentru amplificarea semnalului menționat, și un sistem (7) de achiziție și un calcula- tor (8) pentru înregistrarea și afișarea semna lului, în care determinarea etilenei în interiorul cavității (4) acustice se face prin absorbția radiației de către etilenă care crează un semnal dependent de presiune ce este detectat de micro-

foanele din interiorul cavității (4) acustice, semnalul rezultat fiind direct proporțional cu coeficientul de absorbție și puterea absorbită pe unitatea de volum.

Revendicări: 2
Figuri: 1



Descrierea Invenției

TITLU: PROCEDEU PENTRU ANALIZA CONCENTRAȚIEI DE ETILENĂ DIN AMESTECURILE DE GAZE

Prezenta invenție se referă la un procedeu pentru obținerea etilenei din amestecurile de gaze prin aplicarea efectului fotoacustic.

Procedeeul conform invenției permite determinarea etilenei prin absorbție de radiație electromagnetică sub formă de fotoni sau particule fără masă care conțin energie ce este emisă dintr-o sursă de lumină cu undă continuă și direcționată prin fereastra unei cavități acustice.

Procedeele existente utilizate pentru analiza gazului etilenă, au la bază cromatografia de gaze, senzorii electrochimici, senzorii electrocatalitici, sau spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier.

Sunt cunoscute mai multe procedee și tehnici recente pentru determinarea etilenei, un exemplu regăsindu-se în **Sensors 2017(17) 2283** prin care se analizează etilena prin cromatografia de gaze, utilizând aerul ambiental cu rol în gaz de transport sau în documentul **RO 112791 B1** prin care se analizează o serie de hidrocarburi cu ajutorul spectroscopiei în infraroșu cu transformata Fourier. În documentul **RO 106458 B1**, este descrisă o metodă pentru determinarea cantităților de gaze din amestecurile de gaze, folosindu-se periodic lumina monocromatică cu cel puțin două lungimi de undă, pentru transmisia gazului care generează niște semnale electrice, care conțin componente armonice cel puțin ale unei frecvențe Fourier impare, a perioadei de emisie, a cărei amplitudine este proporțională cu concentrația în amestecul de gaze, a gazului care urmează să fie determinat.

Aceste procedee ce au la bază diferite tehnici, prezintă o serie de dezavantaje, acestea fiind în prezent prea scumpe sau cu o rezoluție temporală și sensibilitate scăzută.

În **ACS Appl. Mater. Interfaces 2017 (9) 1173-1177**, este prezentat un procedeu de analiză a etilenei ce are la bază utilizarea unui tranzistor cu efect de câmp cu un detector de gaze cu o limită de detecție de 25 ppm –părți per milion.

În **Proceedings of the IEEE SENSORS 2016, 1-3**, este prezentat un procedeu pentru detecția etilenei ce are la bază spectroscopia nedispersivă cu infraroșu iar sistemul detectează o concentrație de etilenă de ordin 20 ppm. Obținerea concentrației de etilenă la nivel ppb (părți per miliard) sau chiar sub-ppb este încă de actualitate și în studiu.

Scopul acestei invenții este de a prezenta un procedeu de detectare a etilenei dintr-un amestec gazos, astfel încât dezavantajele de mai sus să fie înlăturate.

Procedura prezentă, conform invenției, elimină dezavantajele menționate, prin aceea că, în scopul sesizării prezenței etilenei din amestecul gazos se folosește o unitate de detecție ce include o cavitate acustică, o sursă de lumină, manipularea gazelor și electronicele necesare determinării etilenei cu o sensibilitate ridicată și un cost relativ scăzut.



Procedeu, conform invenției, prezintă următoarele avantaje valoroase dovedite:

- selectivitate ridicată ce permite obținerea unor concentrații de etilenă de ordin ppb sau chiar sub-ppb;
- siguranța în funcționare bazată pe o construcție simplă cu un cost scăzut;
- timpul de răspuns foarte scurt;
- calibrare ușoară;
- determinări continue asupra amestecurilor de gaze, cu o rezoluție temporală mult mai bună decât cea furnizată de cromatografie în fază gazoasă.

Procedeu, conform invenției, constă în reprezentarea schematică a acesteia dată de Figura 1, compusă din: (1) sursa de radiație în infraroșu, (2) modulator, (3) lentilă, (4) cavitate acustică, (5) radiometru, (6) amplificator, (7) sistem de achiziție, (8) calculator, (9) amestec gazos, și (10) debitmetru de gaz.

În varianta din Figura 1, amestecul gazos (9) este compus din etilenă și azot iar sursa (1) furnizează radiație în domeniul infraroșu îndepărtat acesta fiind un laser cu CO₂, care prezintă absorbție în domeniul spectral 9-11 μm.

Radiația va fi modulată, în frecvență sau amplitudine, de către un modulator (2), după care este focalizată și direcționată cu ajutorul unei lentile (3) în cavitatea acustică care conține amestecul gazos (1). Radiația laser (1) trece prin cavitatea acustică (4) aceasta având ferestre la ambele capete, acest lucru fiind necesar pentru a stoca, în interiorul cavității, doar energia absorbită de probă. În interiorul cavității acustice (4) are loc detecția semnalului fotoacustic cu ajutorul microfoanelor după care semnalul este transmis electronicii, unde este amplificat cu amplificatorul (6), afisat și înregistrat cu sistemul de achiziție și calculatorul (7, 8). Radiometrul (5) indică valoarea instantanee a puterii laser, pentru a putea norma valorile semnalului la puterea laser efectivă.

Sensibilitatea ridicată a procedurii este obținută prin utilizarea unor tehnici care să permită amplificarea undelor acustice, în interiorul cavității acustice, aspect care este realizat cu ajutorul frecvenței de modulație a fasciculului care coincide cu frecvența de rezonanță a cavității acustice. Absorbția radiației de către etilenă, creează un semnal dependent de presiune, care este detectat de microfoanele plasate în interiorul cavității acustice. Semnalul rezultat, prelucrat de detectorul sensibil la fază, este direct proporțional cu coeficientul de absorbție și puterea absorbită pe unitatea de volum.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției, în legătură cu figura 1 care reprezintă: schema instalației optice de măsurare a etilenei.

Pentru obținerea etilenei, s-a urmat o procedură specială ce constă mai întâi în calibrarea absolută a cavității acustice prin umplerea acesteia cu 0, 96 ppmV, etilenă în azot pur (9) la presiune atmosferică.

Conform Fig.1, un laser (1) cu undă continuă, al cărui fascicul trece mai întâi prin modulatorul mecanic (2) cu timp de stabilire, la o schimbare totală a frecvenței



de stabilire, la o schimbare de 10 % a frecvenței < 1 s; stabilitatea în frecvență fiind data de valoarea mai mare dintre 0,1 % din turație și 1 Hz , ce funcționează la frecvența de rezonanță optimă a cavității acustice de 564 Hz, fasciculul trece prin zona cu fante și este blocat periodic de zonele opace dintre fante după care este direcționat cu ajutorul unei lentile (3) printr-o cavitate (4) în care se află amestecul de gaze din care urmează să fie determinată etilena. Cavitatea acustică (4) este echipată cu patru microfoane cu sensibilitatea de 20 mV/Pa fiecare cu 54 dB și atenuarea: 564 Hz la 1V/0,1 Pa, fixate într-un cilindru de Teflon și conectate printr-un tub rezonator, prin intermediul unor canale. Cuplajul acustic dintre rezonator și microfoane este realizat prin intermediul a patru orificii cu diametrul de 1 mm.

Cavitatea acustică (4), este utilizată în configurație extracavitate cu laserul (1) cu, frecvența de rezonanță de 564 Hz, responsivitate de 280 cmV/W, cu semnalul pe unitatea de putere de 11,6 mV/4W pentru 0,96 ppmV de etilenă, concentrația de etilenă minim detectabilă este de 0,2 ppbV și factorul de calitate de 16,11 ce corespunde pentru o largime de bandă completă la 0,707 puncte de amplitudine de $\Delta f = 35$ Hz, fiind o celulă rezonantă cu geometrie H formată dintr-un tub rezonant din inox, deschis la capete, cu pereții polisați pe partea interioară, cu lungimea de 300 mm. Caile de circulație ale gazului (intrarea, respectiv ieșirea) sunt plasate în vecinătatea unui capăt al cavității. În interiorul cavității (4) se generează un semnal fotoacustic, ce implică producerea unei variații de temperatură ce duce la formarea undelor acustice. Absorbția energiei de la fasciculul de radiație modulată produce o variație periodică de temperatură în gaz care va produce o variație periodică de presiune sub formă de unde acustice. Pentru înregistrarea și prelucrarea datelor obținute în procedeul de obținere a etilenei, semnalele de la ieșirile amplificatorului lock-in (6) și radiometrului (5) sunt achiziționate, în cel mai scurt timp , cu ajutorul unei interfețe specializate (7), controlată de un program dezvoltat sub software specific, ce deservește placa de achiziție. Programul este conceput să ruleze, fără limite de timp, pe toată durata efectuării măsurătorilor fotoacustice, acesta asigurând în interfața grafică configurabilă de utilizator, atât reprezentarea funcție de timp a concentrației gazului și a puterii laser, cât și medierea acestor parametri din lotul de eșantioane achiziționat cu: 300-1000 de achiziții periodice. Valoarea absolută a coeficienților de absorbție a fost calculată prin medierea mai multor determinări independente. Un coeficient de absorbție, ce corespunde fiecărei linii laser, a fost determinat de două seturi de 50 de măsurători diferite. Fiecare set de măsurători a fost inițiat de stabilizarea în frecvență a unei linii laser date. De la un set de măsurători la altul, bucla închisă a circuitului de stabilizare în frecvență a fost întreruptă, laserul fiind acordat din nou (la maximul curbei de câștig) și apoi stabilizarea în frecvență a fost setată și verificată, prin stabilitate pe termen lung. Pentru un singur set, au fost efectuate 50 de măsurători independente, la o rată de 1/s, pentru a verifica reproductibilitatea. De la o măsurătoare la alta, eroarea de măsurare a fost calculată ca raportul dintre diferența maximă (valoarea maximă minus valoarea minimă) și valoarea medie. Valoarea finală a coeficientului de absorbție este dată de media aritmetică a celor două seturi de măsurători, în timp ce eroarea este dată de valoarea cea mai mare dintre cele două seturi de măsurători. Pentru fiecare coeficient de absorbție al etilenei, a fost aplicată aceeași procedură, interfața software fiind modificată astfel încât a permis înregistrarea puterii laser, a semnalului fotoacustic și a coeficientului de absorbție calculat, în funcție de timp sau număr de măsurători.



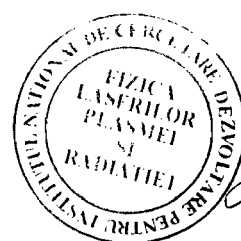
Exemplul a fost realizat folosind următorul amestec gazos: etilenă 0.96 ppmV , $\pm 5\%$ diluată în azot 5.0 cu puritate 99.999% și azot 5.0 cu puritate 99.999%. Pe linia 10P(14) la 10,532088 μm se înregistrează cel mai puternic coeficient de absorbție al etilenei de 30.4 $\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ la 949.479 cm^{-1} . Pe liniile alăturate 10P(12) și 10P(16) etilena are un coeficient de absorbție mai slab de 4.36 $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ la 951.192 cm^{-1} , respectiv 5.10 $\text{cm}^{-1}\text{atm}^{-1}$ la 947.742 cm^{-1} . Absorbția se determină după ce cavitatea acustică a fost vidată apoi curățată cu flux de azot și umplută cu etilenă, la presiune atmosferică. Pentru a determina coeficienții de absorbție ai etilenei pentru liniile de emisie ale laserului, am efectuat măsurători ale absorbției etilenei pentru 55 linii de emisie laser, din ramurile P și R, cu lungimi de undă cuprinse între 9.2 μm și 10.8 μm . Debitul a fost reglat la o valoare mică cuprinsă de obicei între 30 și 100 sccm pentru a elimina zgomotul acustic introdus de fluxul de gaz și toate măsurătorile au fost efectuate cu celula acustică umplută la presiune atmosferică.



Revendicări

1. Procedeul de determinare a etilenei cu scopul sesizării prezenței etilenei dintr-un amestec gazos, **caracterizată prin aceea că este utilizată** o unitate de detecție ce include o cavitate acustică, un laser acordabil și stabilizat în frecvență, manipularea gazelor și electronicele necesare determinării etilenei.

2. **Procedeul, conform revendicării 1, este caracterizat prin aceea că** se obține o concentrație de etilenă minim detectabilă de 0,2 ppbV dintr-un amestec de gaze.



Desen explicativ

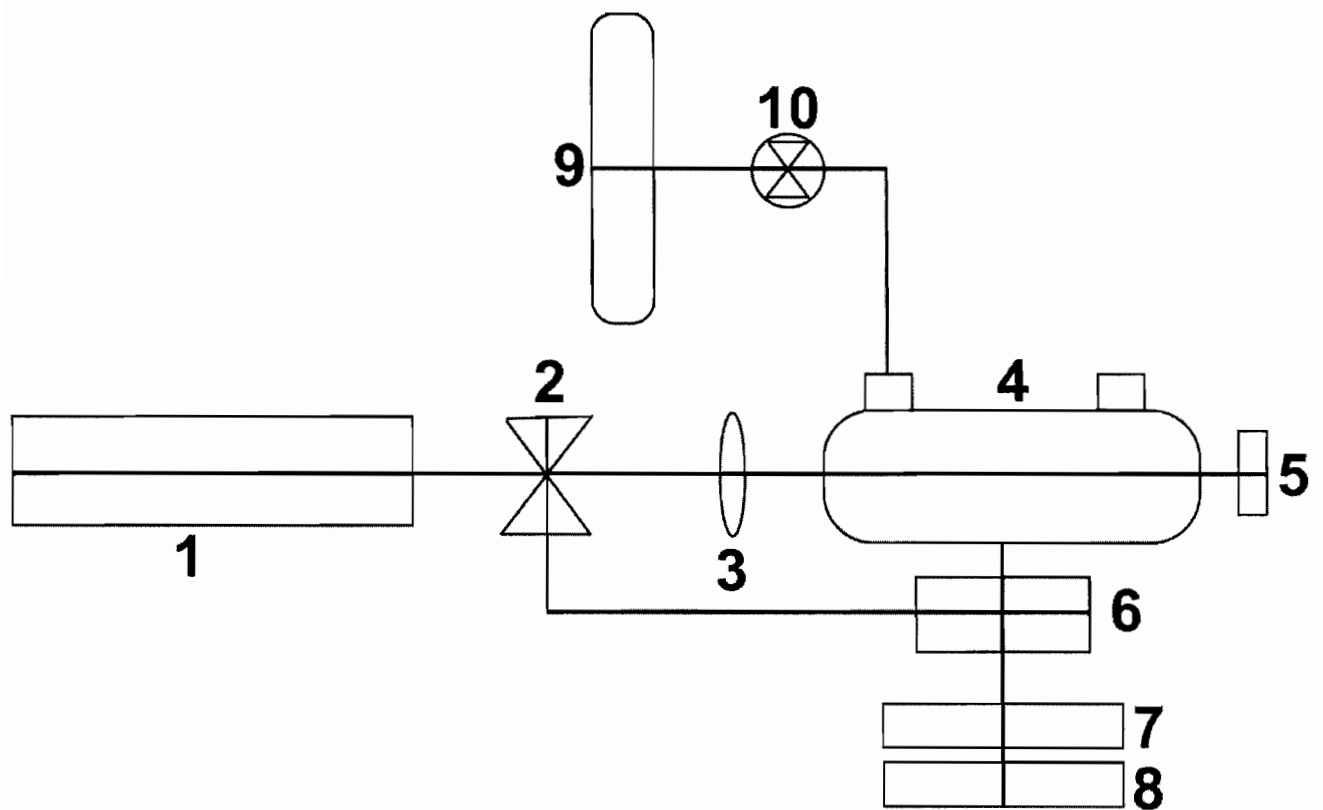


Figura 1