



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00784

(22) Data de depozit: 25/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• INCDO-INOE 2000, FILIALA INSTITUTUL
DE CERCETĂRI PENTRU
INSTRUMENTAȚIE ANALITICĂ
CLUJ-NAPOCA, STR.DONATH NR.67,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

(72) Inventatori:
• TANASELIA LEON - CLAUDIU,
STR.TEILOR, NR.4, SC.1, AP.2,
SAT FLOREȘTI, CJ, RO;
• SIMEDRU DORINA, STR.JUPITER, NR.17,
BL.I, AP.47, SAT BACIU, COM.BACIU, CJ,
RO;
• CADAR OANA - ALINA, STR. OAȘULUI,
NR.340M, CLUJ - NAPOCA, CJ, RO

(54) NOUA METODĂ SPECTOMETRICĂ DE DETERMINARE
A CONȚINUTULUI DE METALE DIN DEȘEURI DIN
ECHIPAMENTE INFORMATICE ȘI DE TELECOMUNICAȚII

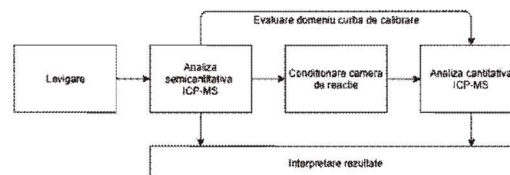
(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă spectrometrică de determinare a conținutului de metale din deșeurile echipamentelor informatice și de telecomunicații cu ajutorul căreia se poate determina rapid, direct și simplu, conținutul de metale la nivel de urmă și ultraurme. Metoda spectrometrică de măsurare conform invenției are loc în doi pași:

1) extracția prin levigare a metalelor într-o soluție de apă ultrapură și

2) determinarea spectrometrică prin tehnică ICP - MS a conținutului metalelor As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se și Zn din soluția lichidă obținută prin levigare, metoda prezentând următoarele caracteristici de performanță: limita de detecție este între 0,1 $\mu\text{g/L}$ pentru Cr și 0,6 $\mu\text{g/L}$ pentru Zn, incertitudinea este între 6,25% pentru Hg și 8,33% pentru Zn, domeniul de lucru este cuprins între 1...100 $\mu\text{g/L}$ cu posibilitate de extindere spre concentrații mai mari prin diluții corespunzătoare, liniaritatea privind coeficientul de determinare al curbelor de calibrare r^2 este mai mare decât ținta impusă de 0,998 iar gradul de recuperare este între 88% pentru Zn și 103% pentru Cu.

Revendicări: 1
Figuri: 1



| |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |
| Cerere de brevet de invenție |
| Nr. a 2019 00785 |
| Data depozit 25.11.2019 |

**NOUA METODA SPECTROMETRICA DE DETERMINARE A CONTINUTULUI DE
METALE DIN DESEURI DIN ECHIPAMENTE INFORMATICE SI DE
TELECOMUNICATII**

DESCRIERE

Invenția se referă la realizarea unei noi metode spectrometrice de determinare a continutului de metale din deseurile rezultate din echipamente informatice si de telecomunicatii, cu scopul final de a determina continutul de metale la nivel de urma si urtrurme intr-un mod rapid, direct si simplu si simplu.

Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel international:

Elaborarea si realizarea de metode spectrometrice pentru determinarea continutului metalelor din solutii lichide reprezinta, in prezent, una din preocuparile principale in domeniul chimiei analitice, odata cu impunerea pe piata, in ultimii 25 de ani (1-4), a spectrometriei de masa cu plasma cuplata inductiv (1-8). Determinarea continutului de metale din solutii apoase de levigare reprezinta inca o problema datorita concentratiilor mici ale metalelor in solutiile respective, semnalului relativ scazut si prezentei interferentelor care pot influenta negativ rezultatul final. Folosirea unei camere de reactie presurizate (2,8) poate asigura minimizarea efectului intereferentelor, dar si scaderea timpului de analiza (sau alocarea unui interval de timp marit unui anumit element, fara a prelungi prea mult timpul final de analiza), printr-o viteza mai mare a ionilor, accelerati la o diferenta de potential superioara (3,5,6).

Camera de reactie nu asigura doar posibilitatea de a introduce un gaz de reactie pentru minimizarea interferentelor, dar asigura si un parcurs mai rapid al ionilor si o selectie primara a acestora (2), fiind dotata un un cuadropol care are posibilitate de filtrare grosiera (bandpass). Camera de reactie poate fi presurizata sau folosita in modul *rf-only*, prin care ionii parasesc intr-un timp mai scazut incinta camerei.

Spectrometria de masa cu plasma cuplata inductiv este suficient de versatila pentru a fi utilizata intr-o multitudine de domenii (inclusiv in evaluarea riscului unui continut ridicat de metale grele -6,7,9) si folosind avantajele camerei de reactie (2,8,9) a unui spectrometru cu cuadropol, domeniul de aplicare poate fi extins spre alte domenii de interes care necesita determinarea continutului de metale grele din probe lichid.



Prezentarea stadiului tehnicii in momentul actual la nivel national:

Pe baza informatiilor din literatura de specialitate detinute, in momentul actual, la nivel national, nu exista referinte bibliografice privind determinarea continutului de metale grele (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn) prin spectrometrie de masa cu plasma cuplata inductiv din deseuri rezultate din echipamentele informatice si de telecomunicatii.

Scopul inventiei: dezvoltarea unei noi metode spectrometrice pentru determinarea continutului de metale, intr-un mod direct si rapid, din deseuri rezultate din echipamente informatice si de telecomunicatii, in vederea implementarii principiilor economiei circulare si anume: dezvoltarea ulterioara a unor metode de recuperare, gasirea de solutii pentru depozitarea/valorificarea superioara a deseurilor rezultate, implementarea unor noi concepte de proiectare a echipamentelor electronice si de telecomunicatii in vederea reutilizarii componentelor.

Probleme tehnice pe care prezenta inventie doreste sa le rezolve:

Obtinerea informatiilor despre continutul de metale grele din deseuri poate ajuta in dezvoltarea unor abordari mai eficiente privind reciclarea, recuperare sau stocarea pe termen lung a deseurilor rezultate din echipamente informatice si de telecomunicatii. Determinarea cantitativa a metalelor grele, chiar si la nivel de urme si ultraurme din deseuri rezultate din echipamente informatice si telecomunicatii expirate/deteriorate va sta la baza elaborarii unor programe de mediu fundamentate stiintific. Probleme tehnice care pot fi rezolvate de inventia propusa:

- probleme datorate interferentelor izobare prezente in determinarea spectrometrica clasica;
- controlul interferentelor poliatomice care pot afecta determinarile prin tehnica spectrometriei de masa a metalelor grele;
- scaderea timpului de analiza, prin optimizarea parametrilor spectrometrului de masa utilizat in determinarea de metale grele.

Caracteristici de performanta ale metodei:

- Limita de detectie: intre 0.1 $\mu\text{g/L}$ (Cr) ... 0.6 $\mu\text{g/L}$ (Zn)
- Incertitudine: intre 6.25% (pentru Hg) și 8.33% (pentru Zn)
- Domeniu de lucru: 1 $\mu\text{g/L}$ – 100 $\mu\text{g/L}$ (cu posibilitate de extindere spre concentratii mai mari, prin dilutii corespunzatoare)



- Liniaritate: coeficientul de determinare al curbelor de calibrare (r^2) este mai mare decât ținta impusă, de 0.998
- Gradul de recuperare: între 88% (Zn) și 103% (Cu)

Avantajele aduse de prezenta inventie la metoda de analiza metalelor prin spectrometrie de masă cu plasmă cuplată inductiv:

- *Determinare directa si simultana a unui numar relativ ridicat de metale;*

Una dintre caracteristicile spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv este analiza simultană a unui număr ridicat de elemente chimice, care se poate realiza prin variația rapidă a parametrilor filtrului de masă (cuadropol) și ajustarea corespunzătoare a parametrilor detectorului. Prin noua metoda propusa As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn pot fi determinate simultan.

- *Limite de detectie scazute*

În funcție de elementul chimic care este analizat, limita de detecție poate să fie în domeniul 0.1 - 0.4 $\mu\text{g/L}$ comparativ cu tehnicile clasice de analiza (unde limita de detecție este $>10 \mu\text{g/L}$)

- *Timp redus de pregatire a probelor.*

Pentru determinarea simultană a metalelor As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, timpul de analiză nu depășește trei minute/probă.

Noutate si originalitate metoda propusa:

- controlul interferentelor poliatomice care pot afecta determinarile prin spectrometria de masa a metalelor grele (*prin folosirea unui gaz de reactie adecvat, atunci cand corectiile numerice nu sunt suficiente si prin conditionarea corespunzatoare a camerei de reactie*)
- scaderea timpului de analiza prin optimizarea parametrilor spectrometrului de masa utilizat in determinarea de metale grele (*printr-o analiza semicantitative preliminara, necesara pentru a identifica intervalul de concentratii si de a stabili astfel timpii de asteptare si timpii de integrare ai metodei*)

Mod de aplicare

Modul de lucru pentru determinarea continutului de metale prezente in deseurile din echipamente informatice si de telecomunicatii este ilustrat in fig. 1. Echipamentul utilizat:

spectrometru de masa cu plasma cuplata inductiv, camera de reactie, filtru de masa cu quadrupol si un singur detector.

Proba de deseu propusa pentru analiza se supune unui proces de levigare, fiind scufundata intr-o cantitate de apa (exprimata in litri) de 10 ori mai mare decat masa deșeului ce se dorește a fi analizat (in kilograme). Apa este colectată, omogenizata si analizata ulterior folosind un spectrometru de masa cu plasma cuplata inductiv, calibrat pentru acest tip de proba. Principalii pasi (in ordine cronologica) implicati in procesul de determinare a continutului de metale din deșeurilor din echipamente informatice si de telecomunicatii sunt:

(1) **realizarea solutiei de levigat:** deseul ce se dorește a fi analizat este introdus intr-o cantitate de apa ultrapura (sau bidistilată) de 10 ori mai mare decat masa deseului (cantitatea de apa se exprima in litri, masa deseului in grame)

(2) **analiza semicantitativa:** pentru a putea realiza o curba de calibrare adecvată concentratiilor din probele reale, inainte de analiza propriu-zisa, apa in care a fost introdusa proba in procesul de levigare este analizata folosind o metoda semicantitativa, folosind o calibrare intr-un singur punct, dar folosind o solutie de etalonare cu minim 40 de elemente, in urma careia sunt stabilite limitele curbei de calibrare; daca sunt concentratii mici, sub 10 $\mu\text{g/L}$, limita de detectie poate fi imbunatatita marind timpul de stationare al respectivului element chimic (200-1000 μs)

(3) **conditionarea camerei de reactie:** inainte de analiza probelor, camera de reactie este conditionata cu oxigen/amoniac timp de 30 de minute, la un debit de 1-1.2 ml/min.

(4) **curba de calibrare:** proba de apă este analizată folosind o curbă de calibrare in cel puțin 4 puncte, realizata in urma obtinerii unor raspunsuri preliminare la punctul (2);

(6) **analiza cantitativa:** parametri de lucru: debitul de argon este de 0.96 ml/min, tensiunea pe lentilele ionice de maximum 18 V, iar parametri de excluziune ai camerei de reactie sunt setati astfel: $R_{Pa} = 0$, $R_{Pq} = 0.45$. Timpul de integrare pentru fiecare element este de aproximativ 1-2 secunde (incluzand timpul de stationare 200-1000 μs). Daca in camera de reactie se foloseste oxigen, parametrul R_{Pq} se modifica la valoarea 0.25 si debitul de oxigen va fi setat la 0.8 ml/minut, iar dacă se foloseste amoniac, debitul acestuia este de 0.6 ml/min.

(5) **interpretarea rezultatelor:** dupa analiza probelor, rezultatele sunt interpretate si, daca este cazul, se aplica coeficienti de corectie pentru interferente izobare si poliatonice

Pentru validarea metodei, au fost efectuate analize pe sintetice, folosind si un certificat de referinta (NIST SRM 1643f) pentru a verifica exactitatea metodei. Rezultatele obtinute pentru



certificatul de referinta s-au in scris in abaterea acceptata, conform incertitudinii metodei (combinata cu incertitudinea solutiei de referinta) si sunt prezentate in Tabelul 1.

Tabel 1. Rezultate obținute analizand solutia standard certificata NIST SRM 1643f si folosind metoda spectrometrica propusa pentru brevetare

| Element | Valoare certificată | Valoare măsurată |
|---------|---------------------|------------------|
| | $\mu\text{g/L}$ | $\mu\text{g/L}$ |
| As | 57,42 | 56,9 |
| Ba | 518,2 | 516 |
| Cd | 5,89 | 5,8 |
| Cr | 18,50 | 17,9 |
| Cu | 21,66 | 20,8 |
| Hg | N/A | <LOQ |
| Mo | 115,3 | 116,2 |
| Ni | 59,8 | 59,6 |
| Pb | 18,488 | 18,0 |
| Sb | N/A | 1,2 |
| Se | 11,700 | 12,2 |
| Zn | 74,4 | 72,4 |

Referinte bibliografice:

- 1) Ana González-Antuña María Camacho Luis Alberto Henríquez-Hernández Luis D.Boadao Maira Almeida-González Manuel Zumbado Octavio P.Luzardo, *Simultaneous quantification of 49 elements associated to e-waste in human blood by ICP-MS for routine analysis*, MethodsX, 4, 2017, pp 328-334
- 2) Scott D Tanner, Vladimir Baranov, Dmitry Bandura, *Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 57-9, 2002, pp1361-1452
- 3) Monika Marcinkowska, Izabela Komorowicz, Danuta Barańkiewicz, *Study on multielemental speciation analysis of Cr(VI), As(III) and As(V) in water by advanced*



- hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS. Fast and reliable procedures*, Talanta 144-1, 2015, pp 233-240
- 4) Sonia D'Ilio, Nicola Violante, Costanza Majorani, Francesco Petrucci, *Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review*, Analytica Chimica Acta 698-1/2, 2011, pp6-13
 - 5) Wei Guo, Shenghong Hu, Yanxin Wang, Luyuan Zhang, Zhaochu Hu, Jiangyi Zhang, *Trace determination of selenium in biological samples by CH₄-Ar mixed gas plasma DRC-ICP-MS*, Microchemical Journal, 108, 2013, pp106-112
 - 6) Miroslav Venus, Dinko Puntarić, Vlatka Gvozdić, Domagoj Vidosavljević, Lidija Bijelić, Ada Puntarić, Eda Puntarić, Marina Vidosavljević, Jergović Matijana, Šabarić Jasenka, *Determinations of uranium concentrations in soil, water, vegetables and biological samples from inhabitants of war affected areas in eastern Croatia (ICP-MS method)*, Journal of Environmental Radioactivity, 203, 2019, pp147-153
 - 7) Jinsung An, Junseok Lee, Gyuri Lee, Kyoungphile Nam, Hye-On Yoon, *Combined use of collision cell technique and methanol addition for the analysis of arsenic in a high-chloride-containing sample by ICP-MS*, Microchemical Journal, 120, 2015, pp77-81
 - 8) David E. Nixon, Kenneth R. Neubauer, Steven J. Eckdahl, John A. Butz, Mary F. Burritt, *Comparison of tunable bandpass reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry with conventional inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of heavy metals in whole blood and urine*, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 59-9, 2004, pp1377-1387
 - 9) Wei Han, Guanghai Gao, Jinyao Geng, Yao Li, Yingying Wang, *Ecological and health risks assessment and spatial distribution of residual heavy metals in the soil of an e-waste circular economy park in Tianjin, China*, Chemosphere, 197, 2018, pp325-335



REVENDICARE

Metoda spectrometrica de determinare a continutului de metale din deseuri din echipamente informatice si de telecomunicatii caracterizata prin aceea ca masurarea are loc in doi pasi: (1) extractia prin levigare a metalelor într-o soluție de apă ultrapură si (2) determinarea spectrometrică prin tehnică ICP-MS a continutului metalelor As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Zn din soluția lichidă obținută prin levigare, prezentand urmatoarele caracteristici de performanta: limita de detectie: intre 0.1 ug/L pentru Cr și 0.6 pentru Zn; incertitudine: intre 6.25% pentru Hg și 8.33% pentru Zn; domeniu de lucru: 1 μg/L – 100 μg/L (cu posibilitate de extindere spre concentratii mai mari, prin dilutii corespunzatoare); liniaritate: coeficientul de determinare al curbelor de calibrare (r^2) este mai mare decât ținta impusă, de 0.998; gradul de recuperare: între 88% (Zn) și 103% (Cu).



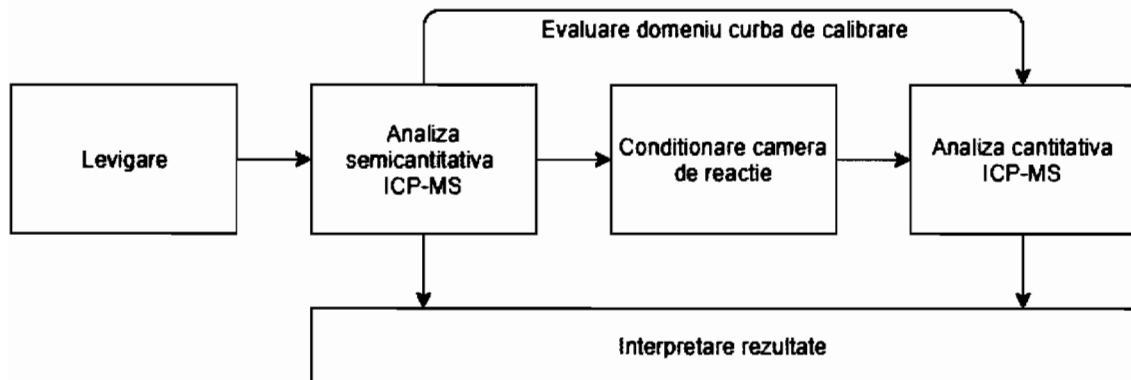
DESENE

Figura 1. Modul de lucru pentru determinarea continutului de metale prezente in deseurile din echipamente informatice si de telecomunicatii