

УДК 614.7, 628.5

М. Слободяник, д-р хім. наук,
І. Лабунська, ст. наук. співроб.,
К. Брігден, канд. хім. наук

ВИЗНАЧЕННЯ РЕЧОВИН, ЩО ПОТРАПЛЯЮТЬ ДО НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА В МІСЦЯХ ПЕРЕРОБКИ ВІДХОДІВ ЕЛЕКТРОНІКИ. ЧАСТИНА 1. МЕТАЛИ

Отримано кількісні результати аналізу на вміст металів у зразках об'єктів навколишнього середовища в Китаї та Індії в місцях переробки відходів електроніки. Виявлено високі рівні токсичних металів, що використовуються в секторі електроніки, у зразках пилу з робочих місць, ґрунтів навколо переробних цехів та в донних відкладах водних об'єктів. Надзвичайно високі концентрації зафіксовані для свинцю, олова, міді та кадмію. Концентрації барію, хрому, кобальту, золота, ртуті, нікелю, срібла й цинку були також відносно високими в багатьох зразках.

The results of the quantitative metal analysis of the environmental samples associated with electronic wastes processing in China and India were obtained. High levels of toxic metals which known to have extensive use in the electronics sector were found around workplaces, surrounding soils and water courses. Extremely high levels of lead, tin, copper and cadmium were registered. The levels of barium, chromium, cobalt, gold, mercury, nickel, silver and zinc were also relatively abundant in many samples.

Вступ. З кожним роком зростає світове виробництво електричного та електронного обладнання [5]. Водночас терміни використання деякого обладнання стають усе коротшими, наприклад, комп'ютери тепер використовують приблизно три роки, тоді як на початку 1980-х рр. їх використовували не менше ніж десять років. Це сталося через постійне вдосконалення технологій, що привело до "морального старіння" попередніх моделей. Подібна ситуація спостерігається й у виробництві мобільних телефонів, які замінюються в середньому кожні два роки [4]. Результатом зростання обсягу виробництва та асортименту електричного й електронного обладнання та зменшення терміну їхнього використання стало збільшення відходів цієї продукції.

Це є дуже значною проблемою, оскільки деяке обладнання, у тому числі комп'ютери й мобільні телефони, містить важкі метали та інші хімічні речовини, які є небезпечними і, відповідно, становлять загрозу для навколишнього середовища та здоров'я людини. Більшість із цих електронних відходів потрапляє до звичайних муніципальних відходів, які захоронюють або спалюють. Узагалі відходи електричного та електронного обладнання є найбільшим джерелом важких металів і органічних забруднювачів у муніципальних відходах [4]. Їх також визнано як найшвидше зростаючий потік відходів [3].

У матеріалах ЮНЕП [19] підкреслюється: "Кожного року від 20 до 50 млн тонн відходів електричного та електронного обладнання утворюється в усьому світі, що може викликати серйозну загрозу. Водночас тільки в одному Китаї щорічно знімається з використання 4 млн комп'ютерів".

Для подолання проблеми з утилізації відходів були запропоновані проекти з вилучення деяких важких металів і пластмас із відходів. У 1990-х рр. уряди Європейської Співдружності, Японії та декілька штатів США запровадили проекти з утилізації електронних відходів. Так, у Німеччині [20], Швейцарії [13] і на Тайвані [15] було введено в дію законодавство, яким передбачено, що виробник повертає до себе електричні та електронні вироби після закінчення терміну використання їх.

У країнах Європейської Співдружності були запроваджені дві директиви – Директива Європейського Парламенту та Європейської Ради з відходів електричного та електронного обладнання (WEEE), а також Директива з обмеження використання деяких небезпечних речовин в електричному та електронному обладнанні (RoHS). У цих документах поставлено вимогу, щоб Члени Угоди були відповідальними за організацію переробки та утилізації відходів виробниками [9]. Крім того, вони також пови-

нні забороняти використання деяких небезпечних речовин у виробництві електричного та електронного обладнання.

Однак багато країн не може вирішити проблему утилізації великої кількості електронних відходів і вилучення небезпечних компонентів. Тому ці держави експортують відходи до країн Азії, де законодавство як із забезпечення повернення відходів до виробника, так і з екологічно чистої переробки та утилізації є ще нерозв'язаним. У таких країнах електронні вироби розбирають на складові частини, деякі речовини утилізують, а надлишок скидають на ґрунти та до водоймищ.

Метою даного дослідження було кількісне визначення небезпечних токсичних металів та ідентифікація органічних забруднювачів з подальшим кількісним визначенням тих органічних сполук, які належать до класу токсичних речовин, на робочих місцях у деяких промислових районах Китаю та Індії, де проводиться переробка відходів електроніки, та в місцях захоронення залишків після переробки цих відходів. Понад 70 зразків було відібрано поблизу міста Гуію у провінції Гуангдонг на півдні Китаю та в передмісті Нью Делі в Індії, включаючи промислові відходи, пил усередині приміщень, ґрунти, річкові донні відклади, ґрунтові води в типових місцях, що представляють всі головні фази демонтажу, переробки та подальшого захоронення відходів електроніки в обох країнах. У даній публікації наведено результати дослідження пилу, ґрунтів і донних відкладів, які були відібрані представниками наукового підрозділу Грінпіс і проаналізовані на вміст металів у Дослідницьких лабораторіях Грінпіс, розташованих в Університеті м. Екстер, Велика Британія.

Реагенти та апаратура. Усі хімічні реагенти були кваліфікації Aristar, BDH, Велика Британія (найвищої чистоти, придатні для аналізу слідових кількостей речовин). Весь хімічний посуд спочатку мили в розчині детергенту Deson 90, потім промивали водопровідною та деіонізованою водою, замочували в розчині 10 %-вої нітратної кислоти на 10–12 год, знову промивали деіонізованою водою та висушували при температурі 105°C. Аналіз зразків після відповідної підготовки (див. нижче) проводився методом плазмової спектроскопії із застосуванням спектрометра Varian MPX. Наступні метали вимірювали прямим методом: стибій (Sb), арсен (As), барій (Ba), берилій (Be), вісмут (Bi), кадмій (Cd), хром (Cr), кобальт (Co), мідь (Cu), галій (Ga), германій (Ge), золото (Au), індій (In), свинець (Pb), манган (Mn), ртуть (Hg), молибден (Mo), нікель (Ni), паладій (Pd), платина (Pt), селен (Se), срібло (Ag), тантал (Ta), олово (Sn), ванадій (V), ітрій (Y) та цинк (Zn). Розчин багато-

елементного калібрувального стандарту був приготовлений за концентрації 10 мг/л, матриця була така сама, що й у зразків (15 %-ва хлоридна кислота та 5 %-ва нітратна кислота – за об'ємом). Перевірку валідності калібрування проводили із застосуванням стандарту для контролю якості, який був приготований за концентрації 8 мг/л, використовуючи інші, додаткові вихідні розчини. Зразки, концентрація яких виходила за межі діапазону калібрування, були відповідно розбавлені, аналіз (у дублікаті) був проведений повторно.

У зразках з низькою концентрацією ртуті аналіз також проводили із застосуванням метода Cold Vapor Generation ICP-AES. Для цього іони ртуті, Hg(II), були відновлені до елементарної ртуті, Hg(0), застосовуючи 0.6 %-вий розчин борогідриду натрію, 0.5 %-вий розчин гідроксиду натрію та 10 М хлоридну кислоту. Пари елементарної ртуті транспортувались до спектрометра з потоком аргону. Два калібрувальні розчини були приготовані за концентрацій 10 мкг/л та 100 мкг/л, матриця була така сама, що й у зразків (15 %-ва хлоридна кислота та 5 %-ва нітратна кислота). Перевірку валідності калібрування проводили із застосуванням стандарту для контролю якості, який був приготований за концентрації 80 мкг/л, використовуючи інші, додаткові вихідні розчини. Зразки, концентрація яких виходила за межі діапазону калібрування, були відповідно розбавлені та проаналізовані повторно.

Методика підготовки зразків. Зразки, висушені на повітрі до постійної маси, були гомогенізовані у ступці та просіяні через сито з діаметром пор 2 мм. Потім зразки пилу були просіяні через сито з діаметром пор 63 мкм. Приблизно 0.5 г зразка було перенесено у 100-мілілітрову реагентну пробірку й визначено його точну масу. Після того у пробірку добавляли 10 мл деіонізованої води, 7.5 мл концентрованої хлоридної кислоти та 2.5 мл концентрованої нітратної кислоти. Суміш витримували при кімнатній температурі 15–18 год, після чого поміщали в комірку Gerhardt Kjeldatherm, з'єднану з газопромивною колонкою Gerhardt Turbosog, наповнену 10 %-вим розчином гідроксиду натрію. Зразки були дефлегмовані при 130 °C протягом 4 год. Таку ж процедуру підготовки зразків було застосовано й для аналізів на вміст ртуті, але при температурі 90 °C. Після охолодження отримані розчини фільтрували, розбавляли деіонізованою водою до об'єму 50 мл і добре перемішували. У кожній серії один із десяти зразків був проаналізований двічі для перевірки відтворюваності методу. Додатково проводили аналізи холостих зразків і сертифікованих стандартних зразків, які включали: жовто-червоний ґрунт GBW07406, сертифікований China National Analysis Centre for Iron and Steel, Beijing, China; глину 7004, сертифіковану Czech Metrological Institute; річкові донні відклади GBW8301, сертифіковані State Bureau of Metrology of The People's Republic of China; донні відклади з водотоку GBW07311, сертифіковані China National Analysis Centre for Iron and Steel, Beijing, China; пил із приміщень 2583, сертифікований US National Institute of Standards and Technology, і морські донні відклади PACS-2, сертифіковані National Research Council of Canada.

Відбір зразків. Виробничі об'єкти, на яких переробляють відходи електроніки в Китаї та Індії, дуже часто являють собою незалежні невеликі цехи. Як правило, на цих об'єктах не існує контролю (або він присутній у примітивній формі) над матеріалами, що переробляються, процесами переробки, а також викидами твердих або рідких відходів. У Китаї зразки відбирали на об'єктах, розташованих навколо міста Гуїю, поблизу Шан Тоу Сіті, провінції Гуангдонг на півдні країни. В Індії відбір зразків

проводили в м. Нью Делі, в основному в районі східного Делі. Матеріали, що перероблялись на цих об'єктах, здебільшого були комп'ютери та їхнє периферійне устаткування (монітори, клавіатура, принтери), які розбирали на складові частини та вилучали первинну сировину (наприклад, пластик, мідь). Зразки були відібрані з різних секторів переробки відходів електроніки. Ці сектори були схожими для обох країн, але в деяких випадках реальні технологічні процеси, які використовувалися в цих секторах, були різними для Китаю та Індії. Сектори переробки включали такі операції:

1. Розділення, переробка та утилізація пластмас.
2. Ручний демонтаж електронних приладів.
3. Вилучення припоїв, використовуючи нагрівання.
4. Кислотна екстракція металів з багатокомпонентних сумішей.
5. Спалювання відходів для видалення горючих пластиків та вилучення металів.

6. Вилучення скла з катодно-променевих трубок

Усього для проведення аналізу було відібрано 19 зразків пилу, 17 зразків ґрунтів і 14 зразків донних відкладів. У Китаї вісім зразків пилу (П01-П08) були відібрані з трьох різних цехів переробки відходів електроніки (подрібнення та гарячого пресування пластику; переробки друкованих плат і видобутку припоїв; ручного демонтажу принтерів), а також три зразки пилу відібрали з приватних будинків робітників, два з яких працюють у цеху, де видобувають припої (П09-П10), а третій не зайнятий у сфері переробки відходів електроніки. Зразки пилу з Індії відібрали на шести об'єктах, що включали цехи переробки друкованих плат та інших компонентів (П12-П15), переробки батарей (П16-П17), механічного подрібнення пластмас (П19), а також склад катодно-променевих трубок (П18). Зразки ґрунтів були відібрані в Китаї з двох районів (у поселенні Лонганг і поблизу поселення Нанянг), що розташовані біля міста Гуїю. Обидва райони мають цехи кислотної переробки відходів електроніки, де були відібрані зразки Г01 Г06. У поселенні Лонганг також відібрали зразки ґрунтів у промисловій зоні, де розміщений цех подрібнення пластику (Г07) та на місці спалювання відходів електроніки (Г08). Зразок ґрунту Г09 був відібраний з подвір'я біля цеху ручного демонтажу принтерів у поселенні Нанянг. В Індії відібрали вісім зразків ґрунту з різних районів м. Нью Делі: Г10-Г12 – на території цехів переробки комп'ютерних компонентів та вилучення припоїв; на трьох різних вулицях, дві з яких мають цехи переробки відходів електроніки (Г13-Г14), а третя (Г15) знаходиться в житловому районі, де немає промислових підприємств; Г16-Г17 – на території двох різних приміщень для складування катодно-променевих трубок. Зразки донних відкладів були відібрані тільки в Китаї: Д01-Д09 – з водотоків поселень Лонганг, Хуамей та Нанянг, в які надходять стічні води з цехів кислотної переробки відходів електроніки; Д10 – з невеликої річки, яка не протікає через промислову зону; Д11-Д14 – з водотоків, що зазнали впливу з цехів демонтажу відходів електроніки та їхнього механічного подрібнення.

Результати та їх обговорення. Концентрації всіх досліджуваних металів у холостих зразках не перевищували ліміту визначення методу. Помилка визначення металів у сертифікованих стандартних зразках не перевищувала 10 % залежно від елемента. Деякі метали, на вміст яких проводили аналіз, не були присутні в зразках у кількостях, вищих за ліміт визначення методу. Значення ліміту визначення методу для цих металів наведені в табл. 1. Дані аналізу на вміст металів у зразках пилу навколо робочих місць та будинків, ґрун-

тів навколо місць переробки відходів електроніки та донних відкладів з водоймищ, які були забрудненні рідкими відходами, показано в табл. 2 і 3.

Таблиця 1. Метали, рівні яких у зразках не перевищували ліміт визначення

Метал	Ліміт визначення, мг/кг сухої ваги
Галій	<20
Германій	<30
Індій	<20
Паладій	<10
Платина	<10
Селен	<30
Тантал	<10

Разом з тим необхідно підкреслити, що рівні вмісту цих металів у зразках об'єктів навколишнього середовища також можуть з часом зростати внаслідок постійного впливу викидів з промислових підприємств, що переробляють відходи електроніки. Це призводить до поширення зони розсіювання металів як за рахунок біогенного переносу, так і внаслідок фізичних і фізико-хімічних процесів.

Надзвичайно високі концентрації міді, свинцю, олова та цинку визначили в багатьох зразках пилу, що були відібрані з місць переробки відходів електроніки в Китаї та Індії. Максимальні визначені рівні цих металів становили

відповідно 25400, 76000, 293000 та 9345 мг/кг для Китаю. Більш того, рівні міді, свинцю та особливо олова були в декілька разів вищими у зразках пилу з будинків робітників, які працюють у секторі переробки електронних відходів, ніж у зразках з будинку, мешканці якого у цьому секторі не працюють.

Подібна картина спостерігалась і в зразках пилу з приміщень цехів переробки в Індії, в яких максимальні рівні вмісту міді, свинцю, олова та цинку становили 6805, 88100, 17400 та 21100 мг/кг відповідно. Типові рівні, що спостерігаються у зразках пилу в місцях, що не зазнали промислового впливу, не перевищують 200 мг/кг для міді й олова, 500 мг/кг для свинцю та 1500 мг/кг для цинку [6; 8]. Концентрація стибію була підвищена в 10 зразках пилу з Китаю з максимумом 1330 мг/кг, кадмію – у 5 зразках з максимумом 104 мг/кг, вісмуту – у 4 зразках з максимумом 296 мг/кг, нікелю – у 6 зразках з максимумом 1020 мг/кг. У зразках пилу з Індії максимальний рівень вмісту стибію був ще вищим (574 мг/кг), аномально висока концентрація кадмію досягла 20000 мг/кг в одному із семи зразків, що мали завеликі рівні цього металу. Вміст ртуті та нікелю були перевищеними у 2 та 5 зразках з максимумом концентрації 460 та 47900 мг/кг відповідно. Ці метали зазвичай містяться в значно менших кількостях у зразках пилу з незабруднених приміщень (15 мг/кг для стибію, 5 мг/кг для кадмію, 10 мг/кг для вісмуту та 100 мг/кг для нікелю) [1; 6; 8; 15; 17].

Таблиця 2. Концентрація металів (мг/кг сухої ваги) у зразках ґрунтів з місць переробки відходів електроніки, Китай

	G01	G02	G03	G04	G05	G06	G07	G08	G09
Sb	1590	1245	839	1300	1280	1670	30	979	405
As	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20
Ba	513	142	407	62	118	61	166	1845	467
Be	0.5	1.3	1.5	0.4	0.5	0.7	0.3	0.2	<0.2
Bi	33	99	<20	108	49	43	<20	<20	<20
Cd	<0.5	20	3.2	3.5	2.8	<0.5	1.6	70.4	32.3
Cr	11	11	66	15	20	12	31	429	66
Co	3	8	9	23	12	3	5	20	86
Cu	229	3295	6640	15200	2770	613	777	17550	15600
Au	<10	36	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Pb	2560	5395	3600	3710	2540	246	163	1593	2460
Mn	81	226	239	72	107	104	321	349	289
Hg	1.2	0.7	1.4	0.8	3.0	4.7	0.7	<0.2	33.1
Mo	8	<2	<2	6	8	<2	3	24	21
Ni	27	316	241	707	469	44	118	931	198
Ag	631	1920	82	945	577	153	6	26	43
Sn	3590	1690	2720	1280	1750	716	98	320	422
V	8	9	21	3	8	12	9	30	14
Y	4	33	14	1	2	7	10	3	17
Zn	39	241	648	230	237	31	443	3055	2690

Відомо [14], що всі ці метали використовуються у виробництві електронних приладів. Дослідження, які публікують рівні вмісту металів у пилу, зазвичай не містять даних для золота, але природні рівні золота в навколишньому середовищі дуже низькі. Ґрунти, наприклад, містять тільки 0,001–0,02 мг/кг золота [1]. Рівні вмісту цього металу в зразках з Індії були в межах <10–107 мг/кг, у зразках із Китаю – <10–36 мг/кг, що в деяких випадках набагато перевищувало природні рівні. Золото використовують в електронній промисловості при виготовленні контактних деталей [14]. Рівні срібла були перевищені в 6 зразках пилу з Китаю (з максимумом 1170 мг/кг), а в Індії – у 5 зразках (з максимумом 343 мг/кг). Задokumentовані рівні вмісту срібла у зразках пилу внутрішніх приміщень не перевищують 6 мг/кг [6; 18].

Особливе занепокоєння викликають високі концентрації свинцю, що були знайдені у зразках пилу. Свинець є високотоксичним для людей і тварин. Потрапляючи

до організму через органи дихання з пилом, він накопичується та може приводити до ряду токсичних ефектів, багато з яких необоротні (наприклад, ушкодження нервової системи) [2; 7].

Зразки ґрунтів, що відбирались поблизу місць переробки відходів електроніки в обох країнах, також мали дуже високі рівні вмісту багатьох металів порівняно з природними, що особливо стосувалося зразків з Китаю (табл. 2). Як і для зразків пилу, найбільше перевищення рівнів спостерігалось для міді, свинцю та олова. Природні рівні у ґрунтах для міді та свинцю становлять 30 мг/кг, олова – 10 мг/кг [6]. Концентрація міді, визначена у зразках ґрунтів з Китаю, коливалась у межах 229–17550 мг/кг. Таким чином, концентрація міді перевищувала природні рівні в усіх зразках ґрунтів з Китаю в межах 7–500 разів. Деяко нижчі рівні вмісту цього металу (у порівнянні з пробами ґрунтів із Китаю) були визначені в ґрунтах з Індії, але деякі з них все одно мали

високі значення з максимумом 414 мг/кг, що майже в 14 разів вище, ніж природні рівні. Велика різниця у рівнях стибію у ґрунтах виявлена для Китаю та Індії. Якщо концентрація стибію в усіх зразках ґрунтів з Китаю перевищувала природний рівень (який становить 10 мг/кг) у 3–167 разів, то в ґрунтах з Індії поблизу місць переробки відходів електроніки її рівні були в межах природних. Причиною такої різниці може бути різний тип електроніки, що приймається до переробки. Відомо, що сполуки стибію використовуються у напівпровідниках і як інгібітори горіння у пластиках та інших полімерних матеріалах [11], як правило, у комбінації з іншими, бромованими інгібіторами горіння. Сتيبій також використовується у виробництві батарей на основі свинцю та як складова частина припоїв [12]. Рівні вмісту свинцю та олова у пробах із Китаю коливались у межах 163–5395 та 98–3590 мг/кг відповідно, що перевищує природні рівні у 5–18 та 9–359 разів. Рівні цих металів у зразках ґрунтів з Індії були загалом дещо нижчими порівняно з ґрунтами з Китаю, але в деяких випадках також були

високими, досягаючи рівнів 1580 мг/кг для свинцю та 2020 мг/кг для олова. Концентрації срібла у зразках ґрунтів з Китаю були дуже високими в деяких випадках, що не було характерним для ґрунтів з Індії. Необхідно відзначити, що концентрації міді та свинцю були в межах природних рівнів тільки в одному зразку, який був відібраний з однієї з вулиць Нью Делі, де немає цехів, що переробляють електронні відходи.

Зразки донних відкладів були відібрані тільки в Китаї, з тих водних об'єктів, що знаходились в основному поблизу цехів кислотної переробки, демонтажу та механічного подрібнення відходів. Результати аналізу наведено в табл. 3. Зразки з невеличких річок і струмків, куди потрапляють рідкі відходи з цехів кислотної переробки, мали схожий профіль підвищених рівнів вмісту металів з тими, що були знайдені у ґрунтах поблизу цих цехів (див. табл. 2). Рівні стибію, міді, свинцю та олова були знайдені у високих концентраціях, які досягали 1290, 9530, 2690 та 2350 мг/кг відповідно, що в багато разів перевищує природні рівні вмісту цих металів.

Таблиця 3. Концентрація металів (мг/кг сухої ваги) у зразках донних відкладів з місць переробки відходів електроніки, Китай

	Д01	Д02	Д03	Д04	Д05	Д06	Д07	Д08	Д09	Д10	Д11	Д12	Д13	Д14
Sb	14	346	356	26	21	190	1290	1100	105	<10	1750	2150	1390	1800
As	<20	24	25	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	58	70	42
Ba	107	139	141	95	76	99	129	141	146	83	2770	1670	1890	4460
Be	2.8	3.8	3.8	8.3	3.8	1.0	1.4	1.1	7.3	2.0	<0.2	<0.2	1.1	0.4
Bi	<20	<20	<20	<20	<20	12	71	48	<20	<20	126	24	71	250
Cd	0.9	12.3	12.3	<0.5	<0.5	0.9	2.8	<0.5	<0.5	<0.5	13.5	19.5	31.0	85.2
Cr	19	43	43	56	29	37	39	18	49	29	92	32	53	189
Co	11	82	83	58	21	19	20	5	14	8	38	15	39	95
Cu	474	4570	5080	1850	9530	1520	3210	149	1690	28	30100	9520	9980	45900
Au	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Pb	130	362	350	632	2690	161	83	137	195	44	12000	4505	10000	44300
Mn	537	280	284	187	83	116	132	101	240	193	4440	1780	3860	8750
Hg	0.2	6.1	8.2	20.1	8.0	1.3	3.8	2.1	3.1	0.5	2.0	7.1	18.1	41.9
Mo	<2	10	10	238	171	6	24	3	4	<2	28	7	22	126
Ni	29	929	940	320	138	388	829	21	436	13	850	149	349	2060
Ag	<2	27	27	60	26	13	79	130	35	<2	258	115	312	739
Sn	104	672	639	1480	780	237	2350	1560	295	34	5310	4560	9830	33000
V	27	27	27	40	23	28	24	18	34	38	10	16	23	21
Y	46	48	49	22	5	5	5	6	48	31	3	6	31	7
Zn	187	832	839	2120	2470	138	204	49	225	62	5250	2005	3710	13700

Концентрації таких металів, як нікель, срібло, ртуть та цинк також були високими. Разом з тим, рівні вмісту цих металів у донних відкладах з річки, куди не скидають рідкі відходи, були в межах природних. Надзвичайно високі рівні багатьох елементів, що використовуються у виробництві електроніки, було знайдено у зразках донних відкладів, відібраних із каналів, куди скидають відходи з цехів, що займаються демонтажем і подрібненням відходів електроніки. Ці елементи включали стибій, кадмій, кобальт, мідь, свинець, ртуть, нікель, олово та цинк. В одному з таких каналів концентрації вищезазначених елементів були представлені в концентраціях, що були одними з найвищих серед всіх зразків, проаналізованих у даному дослідженні. Вміст стибію в цьому зразку досягав концентрації 2150 мг/кг, кадмію – 85.2, кобальту – 95, міді – 45900, свинцю – 44300, ртуті – 41.9, нікелю – 2060, олова – 33000 і цинку – 13700 мг/кг.

Що стосується впливу на навколишнє середовище, багато з металів, визначених у високих дозах в цьому дослідженні, є токсичними для багатьох рослин та живих організмів. Майже всі рідкі відходи, що скидають із цехів кислотної переробки відходів у різноманітні водотоки, мали високу кислотність, яка в деяких випадках досягала рН 1. Відомо, що в кислому середовищі підвищується мобільність багатьох токсичних металів [10],

що полегшує їхню доступність для рослин і акватичних організмів. Більш того, вони здатні акумулювати метали. Потрапляючи до харчового ланцюга, можуть загрожувати здоров'ю людини.

Висновки. Результати дослідження показують надзвичайне забруднення робочих місць і навколишнього середовища в секторі переробки відходів електроніки низкою токсичних металів у деяких промислових районах Китаю та Індії. Метали, які найчастіше були знайдені в рівнях, які перевищували природний, включали:

- ✓ свинець і олово – надходять, найімовірніше, здебільшого з припоїв та, у випадку свинцю, з батарей;
- ✓ мідь – з проводів і кабелів;
- ✓ кадмій – з різноманітних джерел, таких як батареї та спаяні деталі;
- ✓ стибій – надходить, швидше за все, унаслідок використання триоксиду стибію як інгібіруючої горіння добавки до пластиків та еластиків, а також у припоях.

Результати дослідження також дають уявлення про масштаб проблем у цьому секторі промисловості, як пов'язаних із впливом на здоров'я людей, так і на навколишнє середовище. Дуже часто поводженню з відходами та небезпечними хімікатами, що використовуються під час процесів переробки, приділяється недостатньо уваги. Це є застережною інформацією для кра-

їн, де сектор переробки відходів електроніки також не є достатньо розвиненим і врегульованим і тих, що лише починають або збираються починати налагодження системи поводження з цією постійно зростаючою часткою відходів. Використовуючи дані дослідження можна рекомендувати таким країнам урахувати негативний досвід Китаю та Індії, де продовжується масштабне забруднення об'єктів довкілля внаслідок використання примітивних технологій переробки відходів. Перш за все необхідно вдосконалити технологію виробництва електронних виробів, запроваджуючи безпечні або ж менш токсичні речовини як альтернативу до тих, що традиційно використовуються і є токсичними. По-друге, необхідно законодавчо закріпити за виробником обов'язкове налагодження переробки й утилізації відходів електроніки за екологічно безпечними технологіями, як це вже зроблено в країнах Європейської Співдружності. Це дозволить не тільки уникнути безконтрольного розповсюдження та розповзання токсичних забруднювачів навколишнього середовища, але й допоможе визначити доцільність так званих деяких "виробництв", оскільки шкода, яку вони завдають, є значно більшою, ніж користь від вилучених окремих речовин, у тому числі металів.

1. Alloway B.J. Heavy metals in soils. ISBN 0470215984. – New York, 1990.
2. Bellinger D., Dietrich K.N. Low-level lead exposure and cognitive functioning in children // *Pediatric Annals*. – 2000. – Vol. 23. – P. 600-605.
3. Betram M., Graedel T.E., Rechberger H. та ін. The contemporary European copper cycle: waste management subsystem // *Ecological Economics*. – 2002. – Vol. 42. – P. 43-574.
4. Boghe D. Electronic scrap: a growing resource // *MBM*. – 2001. – June. – P. 21-24.
5. Cui J., Forssberg E. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review // *J. of Hazardous Materials*. – 2003. – Vol. B99 – P. 243-263.
6. Butte W., Heinzow B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination

- // *Rev. in Environment. Contamin. and Toxicol.* – 2002. – Vol. 175 – P. 1-46.
7. Canfield R.L., Henderson C.R., Cory-Slechta D.A. et al. Intellectual impairment in children with blood lead concentrations below 10 μg per deciliter // *New England J. of Medic.* – 2003. – Vol. 348, № 16. – P. 1517-1526.
 8. Culbard E.B., Thornton I., Watt J. et al. Metal contamination in British urban Dusts and soils // *J. of Environment. Quality*. – 1998. – Vol. 17, № 2. – P. 226-234.
 9. Feszty K., Murchison C., Baird J. et al. Assessment of the quantities of waste electrical and electronic equipment (WEEE) in Scotland // *Waste Managem. and Res.* – 2003. – Vol. 21 – P. 207-217.
 10. Gerhardt, A. Review of impact of heavy-metals on stream invertebrates with special emphasis on acid conditions // *Water air and soil pollution*. – 1993. – Vol. 66, № 3-4. – P. 289-314.
 11. Jenkins R.O., Morris T.A., Craig P.J. et al. Evaluation of cot mattress inner foam as a potential site for microbial generation of toxic gases // *Human and Experim. Toxicol.* – 2000. – Vol. 19, № 12. – P. 693-702.
 12. Kentner M., Leinemann M., Schaller K.H. et al. External and internal antimony exposure in starter battery production // *Intern. Archiv. of Occupat. and Environment. Health*. – 1995. – Vol. 67, № 2. – P. 119-123.
 13. E-waste in Switzerland. – *Künzler Bossert & Partner GmbH* – http://www.umwelt-schweiz.ch/buwall/eng/fachgebiete/fg_abfall/abfallwegweiser/eschrott/index.html. – 2001.
 14. OECD. Technical guidance for the environmentally sound management of specific waste streams: used and scrap personal computers. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Working Group on Waste Prevention and Recycling. – 2003. – ENV/EPOC/WGWPR(2001)3/FINAL.
 15. Shih L-H. Reverse logistics system planning for recycling electrical appliances and computers in Taiwan // *Resour., Conserv. and Recycl.* – 2001. – Vol. 32. – P. 55-72.
 16. Rasmussen P.E., Subramanian K.S., Jessiman B.J. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada // *Science of the Total Environment*. – 2001. – Vol. 267, № 1-3. – P. 125-140.
 17. Salomons W., Forstner U. Metals in the hydrocycle. ISBN 3540127550. – Berlin; New York; Tokyo, 1984.
 18. Tong S.T.Y., Lam K.C. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong // *Science of the Total Environment*. – 2000. – Vol. 256. – P. 115-123.
 19. UNEP. E-wastes in Asia and the Pacific // Background document for the regional expert group meeting. Bangkok, June 2004.
 20. Zhang and Forssberg E. Mechanical recycling of electronics scrap – the current status and prospects // *Waste Managem. Res.* – 1998. – Vol. 16, № 2. – P. 119-128.

Надійшла до редколегії 08.05.07

УДК 541.49+546.65

О. Амірханов, асп.,
Р. Смалій, канд. хім. наук,
С. Шишкіна, канд. хім. наук,
В. Овчинніков, канд. хім. наук,
Т. Слива, канд. хім. наук,
І. Фрицький, д-р хім. наук

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НІТРАТУ УРАНІЛУ

З БІС(N, N'-ДИЕТИЛАМІДО) (N"- α -МЕТИЛПІРОЛ-КАРБОКСАМІД)-ТРИАМІДОФОСФАТОМ

Синтезовано й досліджено координаційну сполуку складу $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, де HL – біс(N, N'-диетиламід) (N"- α -метилпірол-карбоксамід)-триамідофосфат. Розшифровано кристалічну структуру синтезованого комплексу. Установлено, що ліганди входять до складу координаційної сфери в нейтральній формі, координуючись монодентатно через атоми кисню фосфорильної групи. Координаційне число центрального атома урану дорівнює 8: 2 O (від лігандів HL) + 4 O (від двох бідентатно циклічно координованих нітратних груп) + 2 O (від оксолігандів). Координаційний полідр можна охарактеризувати як гексагональну біпіраміду.

Coordination compound $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$, were HL – bis(N, N'-diethylamido) (N"- α -methylpyrrole-carboxamido)-triamidophosphate, have been synthesized and investigated. Structure of $\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{NO}_3)_2$ was solved by X-ray diffraction method. It was determined, that ligands are included in coordination sphere of complex in molecular form monodentately via oxygen atom of phosphoryl group. Coordination number of central uranium atom is equal to 8: 2 O (of HL ligands) + 4 O (of two bidantate cyclic coordinated nitrate groups) + 2 O (oxoligands). Coordination polyhedron can be characterized as hexagonal bipyramide.

Вступ. Перші дослідження комплексів d- і f-металів з КАФ лігандами (КАФ – сполуки карбоциламідфосфатного типу, що мають у своєму складі функціональний фрагмент -C(O)NHP(O)-) показали схожість властивостей КАФ сполук, з одного боку, з β -дикетонами [1], а з іншого – з НМРА [2, 3]. Інтерес до координаційної хімії цього класу сполук зумовлений багатьма причинами, найважливішими з яких є наступні:

✓ структурна аналогія КАФ з добре дослідженими β -дикетонами, які широко застосовуються в сучасних технологіях;

✓ біологічна активність, притаманна великій кількості КАФ. Так, їхні етиленіміні похідні застосовуються в клінічній практиці як протипухлинні препарати [4].

Крім того, слід відмітити, що найефективнішими екстрагентами, які тепер використовуються при вилученні й очищенні урану й трасуранієвих елементів, залишаються органічні фосфорилвмісні сполуки. На наш погляд, ліганди КАФ типу є досить перспективними об'єктами дослідження.

Об'єкти й методи дослідження.

Синтез.

Синтез ліганду проводився у дві стадії: