

3. [3] Prohaska JR. Long-term functional consequences of malnutrition during brain development: copper. Nutrition. 2000. – № 16. – P. 502–504.

4. [4] А.Е. Конкабаева, М.Ю. Ишмуратова. Оценка накопления тяжёлых металлов в почве, воде и растениях промышленных регионов Карагандинской области: монография. – Караганда: Полиграфист, 2016. – 112 с.

5. [5] А.Е. Конкабаева, Б.А. Канафина, Б. Толеш, Р.А. Колосов. Динамика поведенческих реакций у крыс при длительном кормлении овощами, выращенными в дачных массивах промышленных регионов Центрального Казахстана: конференция «Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке», София, 2017.

Комерист Е.В., Баранников Р. В. Карагандинский государственный университет имени академика Е.А. Букетова, химический факультет, гр. ХТНВ-42, студенты.
(Научный руководитель-к.х.н., доцент Фомин В. Н.)

СОВМЕСТНОЕ ОСАЖДЕНИЕ СУКЦИНАТОВ В СИСТЕМЕ SR-BA-HG-CU

Многоэлементные оксиды, содержащие Sr-Ba-Hg-Cu являются известными сверхпроводящими системами, обладают другими ценными электро-физическими свойствами. Получение таких многоэлементных оксидов возможно с помощью химического соосаждения. Нам представлялось интересным изучить в качестве осадителя янтарную кислоту, поскольку произведения растворимости большинства сукцинатов неизвестно и сильно зависит от большого количества различных внешних факторов, в том числе в присутствии других ионов в системе. Для изучения зависимости состава осадка раствора нужно прибегнуть к планированию эксперимента, который позволяет обеспечить необходимые нам результаты в кратчайшие сроки: получить математические формулы зависимости состава осадка от состава и условий осаждения реакционной смеси.

В соответствии с планом эксперимента были проведены 16 опытов при различных соотношениях, получены осадки, проведен химический анализ, с помощью атомно-эмиссионного спектрофотометра определили количественный состав осадка. Данные по соотношению элементов в осадке использовались для получения формул связывающих исходные соотношения конечными, получены 3 формулы. Одновременное решение этих трех уравнений позволяет математически вычислить условия необходимые для получения осадка заданного состава.

Вычисленные математические уравнения для системы Sr-Ba-Hg-Cu

$$\frac{Cu}{Ba} = \frac{136,7e^{-20,75X_2} X_1^{1,18} * 1,323e^{-0,2999X_2} X_2^{1,694}}{1,9909} \times$$

$$\times \frac{3,044e^{-0,7708X_3} X_3^{0,6325} \frac{1}{0,8146 - 0,009925X_4}}{1,9909}$$

$$\frac{Cu}{Sr} = \frac{0,02988e^{10,4X_1} X_1^{-1,207} * 0,9284e^{0,5162X_2} X_2^{-0,9007}}{3,5319} \times$$

$$\times \frac{0,4046e^{0,9401X_3} X_3^{0,4519} * 0,7144e^{0,7572X_1} X_4^{-1,168}}{3,5319}$$

$$\frac{Cu}{Hg} = \frac{10,25e^{-5,751X_1} X_1^{0,7518} * 0,7828e^{0,1679X_2} X_2^{-0,1878}}{0,8287} \times$$

$$\times \frac{1,03e^{-0,08233X_3} X_3^{0,077686} * 0,5518e^{0,07686X_4} * X_4^{0,6125}}{0,8287}$$

Значимости коэффициентов нелинейной множественной корреляции во всех случаях превышают 2, что говорит о возможности использования полученных уравнений. Одновременное решение этих уравнений методом перебора значений переменных было выполнено на ЭВМ с помощью специально разработанной программы. В результате

было установлено, что для всех выбранных линий интенсивность, близкая к максимальной, наблюдается уже при энергии лампы 17 Дж. Дальнейшее повышение энергии лампы приводит к увеличению интенсивности линий бария, но на других элементах сказывается незначительно.

Методика совместного осаждения сукцинатов.

При проведении совместного осаждения сукцинатов в изучаемых системах было необходимо добиться одновременного начала выпадения осадка всех добавляемых в реакционную смесь катионов. Чтобы обеспечить реализацию этого требования, реакцию проводили сливанием двух растворов: смеси нитратов металлов и смеси янтарной кислоты с аммиаком, составленных в соотношениях, требуемых планом эксперимента. Для предотвращения поочередного выпадения сукцинатов раствор солей металлов вливали в 1М раствор янтарной кислоты, рН которого предварительно доводили до 7.0 раствором аммиака.

В таблице 1 представлен пятифакторный план эксперимента с переменной концентрацией меди. Выбор диапазона варьирования соотношения концентраций металлов был сделан с учётом того, что в большинстве изученных на сегодняшний день многоэлементных купратов с ценными электрофизическими и другими свойствами соотношение меди к каждому из остальных металлов лежит в пределах от 2:1 до 0,75:1.

Таблица 1 - Пятифакторный план экспериментов с переменной концентрацией меди

№ опыта	C(Cu), моль/л	Мольные соотношения Cu/Me			Вакантный фактор
1	0.05	0.75	2	0.75	1
2	0.05	1	1.5	1	2
3	0.05	1.5	1	1.5	3
4	0.05	2	0.75	2	4
5	0.07	0.75	1.5	1.5	4
6	0.07	1	2	2	3
7	0.07	1.5	0.75	0.75	2
8	0.07	2	1	1	1
9	0.09	0.75	1	2	2
10	0.09	1	0.75	1.5	1
11	0.09	1.5	2	1	4
12	0.09	2	1.5	0.75	3
13	0.11	0.75	0.75	1	3
14	0.11	1	1	0.75	4
15	0.11	1.5	1.5	2	1
16	0.11	2	2	1.5	2

Общая концентрация металлов в реакционной смеси ограничивается растворимостью самой малорастворимой соли. Во всех рассматриваемых системах наименее растворимой солью является нитрат бария – около 0,3 моль/л. Концентрация меди была выбрана таким образом, чтобы во всем диапазоне соотношения концентраций нитрат бария растворялся полностью.

Реакционную смесь перемешивали в течение трёх часов при комнатной температуре и оставляли на сутки до завершения выпадения осадка. Перед фильтрованием измеряли рН раствора с помощью иономера, и электропроводность раствора с помощью TDS-метра. Осадок отделяли фильтрованием на взвешенной фильтровальной бумаге в воронке Бюхнера, промывали несколькими порциями дистиллированной воды и высушивали до постоянной массы при 90°C. Из высушенных осадков отбирались образцы массой 100 мг для количественного анализа. Частные зависимости соотношений представлены на рисунке 1.

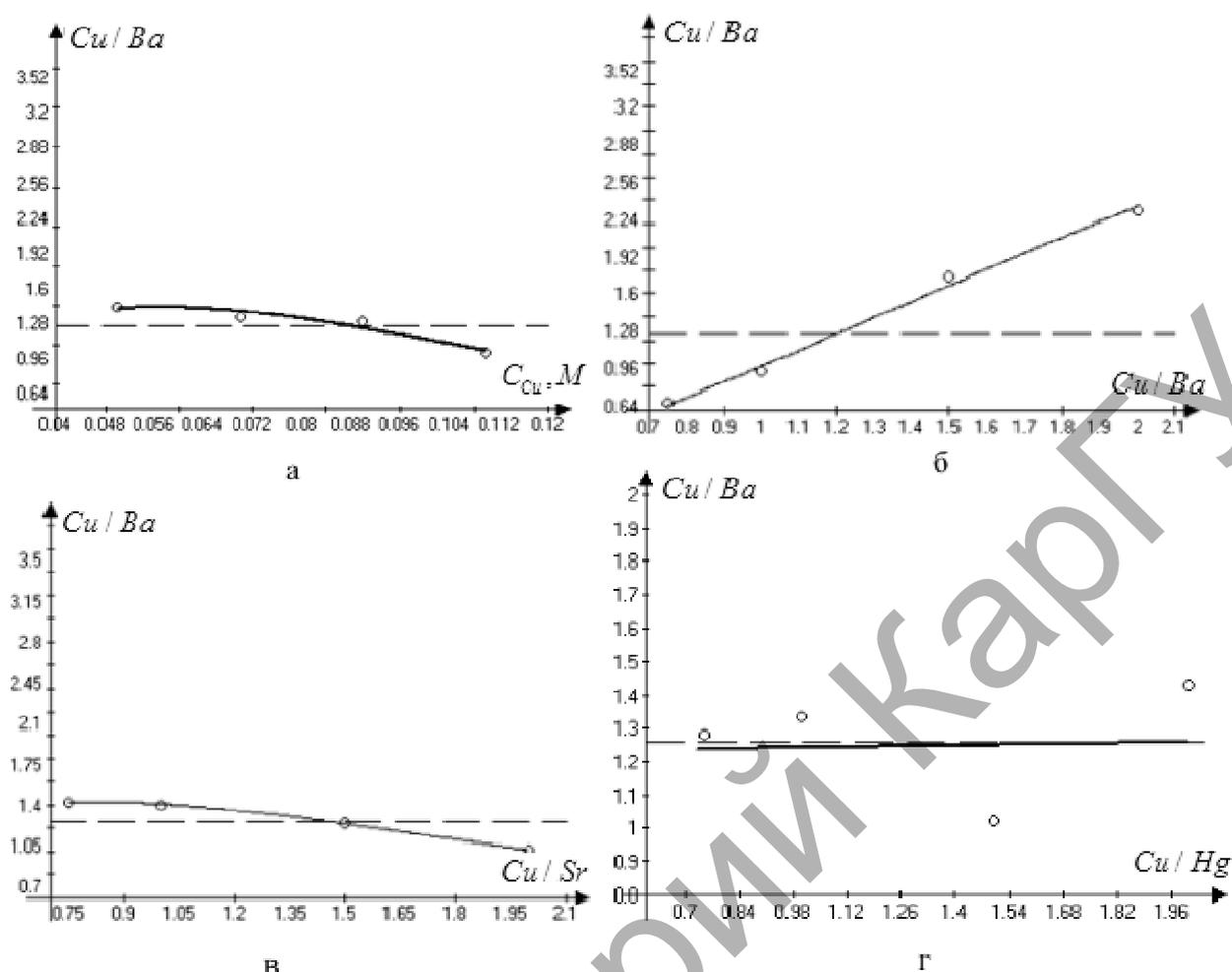


Рисунок 1 - Частные зависимости соотношения медь/барий в осадке от начальной концентрации меди (а), соотношения концентраций медь:барий (б), медь:стронций (в), медь:ртуть (г).

Мы провели семнадцатый опыт, смешав реагенты в соотношениях, которые были получены по расчетам и видим, что на 99% результаты совпали с математическим планированием.

Заключение

Резюмируя вышеизложенное можно заключить, что работы, запланированные научно-исследовательской работой, проведены в полном объеме. Изучены процессы совместного осаждения сукцинатов в системах, содержащих медь, стронций, барий, а также ртуть в качестве четвертого элемента.

Всего исследовано шестнадцать систем, для каждой из которых получены по 3 уравнения, связывающие молярные соотношения металлов в осадках с условиями проведения совместного осаждения.

Обобщение данных, полученных в ходе экспериментов по совместному осаждению сукцинатов, показывает, что наиболее полное извлечение металлов в большинстве случаев проходит при высоких начальных концентрациях реакционных смесей и значении рН, близком к 4.

Полученные математические модели показывают, что существует определённое взаимное влияние совместно осаждаемых сукцинатов на остаточные концентрации элементов, вызванные явлением соосаждения ионов с близкими радиусами или же образованием полимерных и комплексных сукцинатов, в частности усиление перехода бария и стронция в осадок в присутствии некоторых металлов.

Усовершенствованная методика проведения эксперимента и расчётов позволяет напрямую вычислять молярные соотношения металлов в осадке.

В целом, процесс осаждения происходит быстрее, чем в случае оксалатов в тех же системах. Осадок получается мелкокристаллический и визуально и микроскопически однородный. Наблюдаемые зависимости находят объяснение с позиций современных представлений о процессах осаждения.

В таблице 2 представлены данные планов и результатов экспериментов по осаждению сукцинатов в системе Sr-Ba-Hg-Cu.

Таблица 2- План и результаты эксперимента по осаждению сукцинатов в системе Sr-Ba-Hg-Cu

№ Опыта	C_{Cu}, M	C_{Cu}/C_{Ba}	C_{Cu}/C_{Sr}	C_{Cu}/C_{Hg}	Вак	Cu/Ba	Cu/Sr	Cu/Hg
1	0,05	0,75	2	0,75	1	0.632	6.938	0.508
2	0,05	1	1,5	1	2	0.917	2.300	0.629
3	0,05	1,5	1	1,5	3	1.934	1.108	0.973
4	0,05	2	0,75	2	4	3.721	0.669	1.405
5	0,07	0,75	1,5	1,5	4	0.623	1.913	1.087
6	0,07	1	2	2	3	0.972	3.411	1.463
7	0,07	1,5	0,75	0,75	2	1.783	0.740	0.556
8	0,07	2	1	1	1	2.978	1.091	0.782
9	0,09	0,75	1	2	2	0.711	1.054	1.704
10	0,09	1	0,75	1,5	1	0.901	0.666	1.243
11	0,09	1,5	2	1	4	1.677	2.992	0.805
12	0,09	2	1,5	0,75	3	2.570	1.901	0.639
13	0,11	0,75	0,75	1	3	0.695	0.751	0.820
14	0,11	1	1	0,75	4	0.933	0.972	0.642
15	0,11	1,5	1,5	2	1	1.638	1.672	1.742
16	0,11	2	2	1,5	2	2.398	2.504	1.217

Выработаны рекомендации по получению шихты методом совместного осаждения сукцинатов, которые сводятся к следующему:

- 1) Осаждение следует проводить при pH около 4.
- 2) Совместное осаждение следует проводить при как можно более высоких концентрациях катионов и осадителя для уменьшения различий в соотношениях катионов в растворе и в осадке.

По итогам работы были найдены значения переменных X1, X2, X3, и X4, при которых достигались соотношения концентраций металлов для системы CuSrHgBa в следующих значения:

В системе CuSrHgBa для соотношения 1/1/1 необходимы значения переменных: X1=0.06686, X2=0.86875, X3=0.9425, X4=2.

Литература:

1. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. - Алма-Ата: Изд-во «Наука», 1977. – 37 с.
2. Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // В сб. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. – Алматы, 2008. - Т.9 Информационные технологии в минерально-сырьевом комплексе. Глава 8. – С. 599-633
3. Коган В.Н. и др. «Справочник по растворимости». Т.1 кн.1. Из-во Акад. Наук СССР, Москва, 1961г. 960С.
4. Баранов А.В. ЗАО «Спектроскопические системы», Москва // Аналитика, №4(17), 2014., С.36-38

5. Succinates of Some Rare-Earth Elements // J Russian Journal of General Chemistry, Vol. 73, No. 7, 2003, P.1005-1009

6. Lima L.S. et al, Synthesis, characterization and thermal behaviour of solid-state compounds of light trivalent lanthanide succinates // Thermochimica Acta. – 2010. - Vol.501 P.50-54

Кошевой А.О., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, физико-технический факультет, гр. ФПР-407, студент
(Научные руководители – доктор PhD Афанасьев Д.А., к.т.н. Гладкова В.К.)

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

В настоящее время исследователи обращают все больше внимания на получение и изучение свойств наноструктурированных материалов [1-3]. Этот интерес обусловлен большими возможностями практического применения таких материалов для создания элементов молекулярной электроники [4], элементов оптоэлектроники [5], фотовольтаических ячеек [6]. Одним из перспективных материалов на основе которого возможно получить различные наноструктуры, является оксид цинка ZnO [7]. Однако для полученных наноструктур необходимо знать не только их структурные свойства, но и оптические и электрические характеристики. Поэтому в данной работе приведены данные по изучению оптических и электрических свойств наностержней ZnO, полученных методом гидротермального синтеза.

Синтез наностержней ZnO гидротермальным методом состоял из двух этапов. Первый этап – нанесение затравочного слоя и второй этап – синтез наностержней на подложке с затравочным слоем гидротермальным осаждением. Второй - осаждение массива наностержней. Подробно, методика синтеза наностержней ZnO описана в работе [8].

Для полученных пленок измерены спектры поглощения и люминесценции пленок. Регистрация спектров поглощения пленок производилось при помощи спектрофотометра AgilentCary 300. Спектры флуоресценции измерялись на спектрофлуориметре CaryEclipse. Измерения удельного сопротивления и эффекта Холла проводились на измерительной установке методом четырех зондов [9].

Для синтезированных пленок определялись толщина и размер стержней. Для пленки, полученной гидротермальным методом в течении 10 ч, толщина составила 2,9 мкм. Внешний вид стержней приведен на рисунке 1. Средний диаметр стержней составил 150 нм (рисунок 1).

Проводилось исследование кристаллической структуры синтезированных пленок. Данные по свойствам пленок ZnO подробно описаны в работе [10].

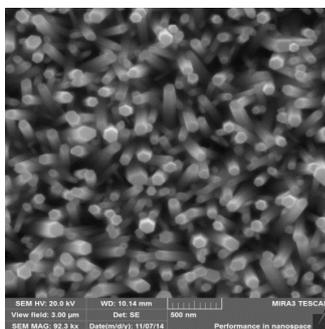


Рисунок 1 - СЭМ изображение образцов, полученных гидротермальным методом