

اصطناع العينات الزجاجية المحتوية على البزموت واستخدامها في تحليل الجمل المعقدة عالية الناقلية

الدكتور محمد معروف*

(قبل للنشر في 1996/2/19)

□ الملخص □

يتطلب تصنيع السيراميك من النوع HTSC على أساس Bi, Sr, Ca, Cu, O زمناً طويلاً ويشمل مراحل عديدة، وقد يؤدي إلى فقدان المكونات الأولية منه. كما يؤدي حدوث أي اختلاف بسيط لهذه المركبات عن التركيب القياسي إلى حدوث تبدلات مفاجئة في الخواص الفيزيائية له. يستدعي ذلك استخدام تقنيات فعالة وسريعة التحليل لـ HTSC على أساس Bi, Sr, Ca, Cu, O وذات دقة جيدة، فعلى الرغم من دقة طرق التحليل الحجمي فإنها تحمل العديد من السلبيات في كونها أيضاً تتطلب زمناً أطول لإنجاز التحليل، تستخدم في الوقت الحاضر الطرائق الفيزيائية والفيزو-كيميائية لتحديد التركيب القياسي للسيراميك HTSC. لكن هذه الطرائق تحتاج إلى إجراء معايرة أولية للإشارة التحليلية ويشترط عند إنجاز هذه المعايرة وجود عينات عيارية ذات خواص تطابق خواص المادة المراد تحليلها.

* مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

Synthesis of Glass Samples to Containing of Bismuth Used for Composition Analysis of High Conductors

Dr. M. MAAROUF*

(Accepted 19/2/1996)

□ ABSTRACT □

Fabrication of Bi, Sr, Ca, Cu, O base HTSC ceramics requires a long time, includes several stages, and may involve a loss of initial components. On the other hand, even a slight deviation from the stoichiometric composition leads to abrupt changes in the physical properties of HTSC. For this reason, elaboration of rapid and reliable methods of analysis of Bi, Sr, Ca, Cu, O base HTSC with good metrological parameters is an important task. Despite the high accuracy of titrimetric and the possibility for obtaining absolute concentrations of the components, these methods have a number of disadvantages, e.g. they are destructive and require a long time. Therefore, physicochemical and physical methods are used in the present time for the determination of stoichiometric composition of HTSC ceramics. However, the latter methods require preliminary calibration of analytical signal. The calibration may be accomplished provided there are reference specimens whose properties correspond to those of the materials.

* Lecturer at Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

1- العمل التجريبي:

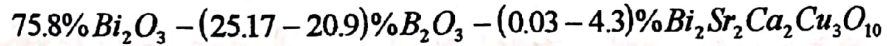
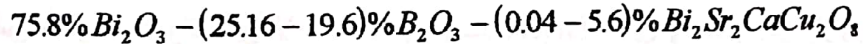
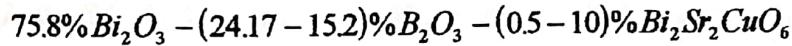
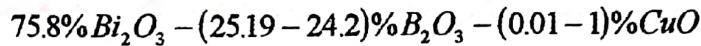
تم تصنيع السيراميك من النوع HTSC وعينات زجاجية باستخدام أكسيد البزموت النقي وأكسيد البور والنحاس وكربونات الكالسيوم والسترنسيوم النقية كيميائياً. تمتص هذه الأكاسيد الرطوبة من الجو أثناء الحفظ. لذلك عملنا على تعريض أكسيد البور لعملية إعادة الصهر بالتفريغ وكذلك قمنا بعملية تليدين الأكاسيد الأخرى في درجة حرارة 1000k لمدة ثلاث ساعات على الأقل، وذلك لتفادي حدوث أخطاء نظامية أثناء عملية تصنيع العينات العيارية الزجاجية. ثم أدخلت المواد إلى خلاط. استخدمنا هذه المواد لتصنيع السيراميك HTSC وهي في الحالة الصلبة، وأجرينا التحليل باستخدام طيف الفلورة لأشعة X بواسطة مقياس الطيف من النوع VRA-30. جرى تحديد كل من Ca, Sr, Cu عند الخط الطيفي Ka والعنصر Bi عند الخط الطيفي L وكان مهبط أنبوب رونتجن من معدن الكروم ذي

الكومون 35kv والتيار 30mA، وكانت البلورة المحللة من النوع LiF(200) التي تم عندها الكشف عن كافة العناصر الموجودة في السيراميك HTSC.

قمنا بتسجيل بداية ونهاية القمم المميزة للعناصر Bi, Sr, Ca, Cu على مسافات لا تقل عن (1+arc deg) من الدرجة القوسية، حيث حسبنا المتوسط وطرحناه من الإشارة التحليلية.

اخترنا التعريض بطريقة أتاحت لنا تسجيل 10000 نبضة على الأقل. كما زاد من حساسية هذه الطريقة وجود غطاء لحجرة مقياس الطيف، لا يسمح للهواء بالنفوذ مما أدى ذلك إلى زيادة الحساسية بعامل قدره (5) بالنسبة للنحاس[1].

تتلخص طريقة تحضير العينات الزجاجية العيارية فيما يلي: سحقنا أكسيد البور ثم قمنا بتشكيل مزائج متعددة من $Bi_2O_3-B_2O_3$ والمادة المدروسة[2] والمؤلفة من النسب التالي:



حرارتها 1173k ثم تركت البوتقة بعد انصهار المزيج لمدة (30-40) دقيقة مع التحريك المستمر للمزيج المصهور. قمنا

قمنا بسحق كل مزيج على حدة لمدة /15/ دقيقة على الأقل ونقلناه بعدئذٍ إلى بوتقة، أدخلنا البوتقة إلى مرمدة كهربائية درجة

2- النتائج والمناقشة:

يعتبر تحويل المواد المدروسة إلى محاليل صلبة أو محلول سائل من الطرائق المجدية في تحضير العينات للتحليل بواسطة طيوف رونتجن المفلورة والتي تضمن تجانساً كافياً لا يظهر فيه أي تأثير على شدة الفلورة عند التبدلات الطيفية[4].

تم الحصول على المحاليل الصلبة بصهر المادة المدروسة داخل مزيج لعناصر ذات أعداد ذرية صغيرة. تمثل إذاً عملية تحضير مواد مشعة ثابتة أمام التأثيرات الخارجية في تحويل المزائج المكونة للزجاج إلى زجاج. تستخدم الأكاسيد المكونة للزجاج في تحضير العينات العيارية بالإضافة إلى مواد أخرى مكونة للزجاج. تشير هنا إلى الدور الهام الذي يلعبه أكسيد البور وبعض المركبات المشتقة منه في تصنيع العينات العيارية الزجاجية، يمتلك أكسيد البور قدرة عالية على تشكيل الزجاج الذي يتميز بشفافية عالية لأشعة X، كما يؤدي إلى صهر المواد المدروسة بدرجات حرارة أخفض من درجة انصهار السيليكات والفوسفات والجيرمانات. لكن درجة اللزوجة العالية لأكسيد البور B_2O_3 تجعلنا نستخدم أكسيد البزموت Bi_2O_3 الذي يخفض من لزوجة المزيج المصهور المشكل للمادة الزجاجية. تم اختيار نسبة Bi_2O_3/B_2O_3 بالاعتماد على المخطط الطوري لأكسيد جملة ثلاثية. كان محتوى أكسيد البور B_2O_3 الموافق

بعد ذلك بصب المزيج المصهور في قوالب بورسلان ذات أوجه سفلية مسطحة، تم تسخينها مسبقاً وتركناه عرضة للهواء المباشر حتى تشكل الزجاج. عالجت العينات الزجاجية الناتجة عند الدرجة 573k ولمدة (12-16) ساعة بهدف تليدينها وتخفيف التوترات الداخلية وزيادة مقاومتها للعوامل الخارجية. أجرينا تحديد محتوى النحاس بطريقة التحليل الطيفي الضوئي بعد إجراء عملية تدقيق للعينات العيارية وجعلها ذات ثخانة واحدة ثم صقلناها[3].

قدرنا درجة انصهار HTSC وسجلنا درجة تبلور المزيج عند التبريد فكانت درجة حرارة المزيج $74.8 Bi_2O_3$ (HTSC - $25.2 B_2O_3$ - مساوية 1100، عند أعظم كمية من HTSC وباللغة 10%.

قمنا بتسجيل بداية ونهاية القمم المميزة للعناصر Bi, Sr, Ca, Cu على مسافات لا تقل عن $(arc\ deg+1)$ من الدرجة القوسية، حيث حسبنا المتوسط وطرحناه من الإشارة التحليلية.

اخترنا التعريض بطريقة أتاحت لنا تسجيل 10000 نبضة على الأقل، كما أنه قد زاد من حساسية هذه الطريقة وجود غطاء لحجرة مقياس الطيف، والذي لا يسمح للهواء بالنفوذ، وهذا ما زاد الحساسية بعامل قدره (5) بالنسبة للنحاس.

لتشكيل المزيج (25Wt%) وزناً أما نسبة أكسيد البزموت المناسبة لتشكل الطور الزجاجي (70-75%) وزناً. يعمل أكسيد البزموت Bi_2O_3 على خفض نقطة انصهار المزيج مع السماح للعينة بامتصاص أشعة X. إن هذا العامل هام جداً للحصول على العينات ذات المحتوى الضئيل للمادة المراد تحليلها متمتعاً بخصائص جيدة قريبة من المثالية. يؤدي تمديد المادة المدروسة بواسطة المزيج المؤلف من 74.8% B_2O_3 - 25.2% Bi_2O_3 إلى تشكيل مزيج كثيف يمثل البزموت فيه المادة الماصة الرئيسية. تعمل إضافة Bi_2O_3 على إزالة تأثير النحاس والكالسيوم والسترونسيوم، لأن نسبة هذه العناصر لا يتجاوز 1%.

قدرنا درجة تجانس المشعات الزجاجية باستخدام طريقة التحليل بأشعة X على المقياس الطيفي من النوع CAMEBAX ثم استخدمنا التنغستين كمنبع إلكترونات أنبوب رونتجن ذي الكمون (35 Kev) وقطر المسبر الأعظمي 3 mm وشدة التيار 20mA وكانت البلورة المحللة من النوع $LiF(200)$. حددنا تجانس المشعات الزجاجية المكونة من التركيب: Bi_2O_3 - B_2O_3 - $Bi_2Sr_2CuO_6$ من خلال قياس الشدة الإشعاعية المميزة للخط الطيفي $Cu(K\alpha)$, $Bi(L)$ في عشر نقاط مختلفة. حسبنا درجة التجانس من متوسط مربع الفرق بين القمم المقاسة الموافقة لقيمة

توزع احتمالي ($P=0.95$). التي لم تزيد عن 1% بالنسبة البزموت وعن 2% من أجل النحاس. توصلنا من خلال هذه النتيجة إلى أن العينات الزجاجية التي قمنا بتصنيعها ذات تجانس كاف وهي تصلح للاستخدام كعينات، عيارية، لتحديد محتوى العناصر الداخلة في تركيب الخزف من النوع HTSC[5].

أما من أجل الحصول على مخططات المعايرة بطريقة استخدام طيوف الفلورة العيارية هذه هي (0.8-0.005) من أجل النحاس (1.00-0.004) من أجل السترونسيوم (0.25-0.002) و (0.25-0.002) من أجل الكالسيوم. كانت علاقة الإشارات التحليلية بتراكيز كل من النحاس والكالسيوم والسترونسيوم في المزارج:

$Bi_2Sr_2-CuO_6-Bi_2O_3$, $B_2O_3-Bi_2O_3$ - $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}-Bi_2O_3$ - CuO و B_2O_3 , $Sr_2CaCu_2O_8-Bi_2O_3-B_2O_3$ خطية ضمن مجالات التراكيز المذكورة أعلاه.

للحكم على طريقة التحليل المستخدمة اتبعنا طريقة المعيار الداخلي وطريقة المعيار الخارجي وعرضنا النتائج في الجداول (1-3). تزيد طريقة المعيار الداخلي من إمكانية تكرار النتائج وتعمل على تحسين المعاملات القياسية للإشارات التحليلية. قمنا بالتأكد من صحة النتائج عن طريق حساب قيمة المعامل t وطريقة

وضمن مجال أشعة UV (280nm) تتزايد قمة الفلورة خطياً مع ازدياد تركيز البزموث المحصور بين % (58-68) وزناً في العينات الزجاجية. وتبين لنا مبدئياً بأن النحاس يغطي فلورة زجاج (بورات-بزمونات) في درجات الحرارة المنخفضة. تكون آلية التفريق عن طريق تخفيض درجة الفلورة دون التعرض لتغيير القمة المميزة ($\lambda=540\text{nm}$). تكون العلاقة $I=f(c)$ خطية فقط حتى التركيز % 0.25 للنحاس، لكن مع استمرار تزايد النحاس يستمر الاختلاف بمعدل بسيط الشكل (1). يتحول ليمر في نهاية عظمى (عتبة).

لقد تمكنا بالاعتماد على المعلومات المتوفرة لدينا تطبيق طريقة تحديد النحاس في السيراميك HTSC باستخدام عينات عيارية من النوع $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ والتي تحتوي على نسبة وزنية للنحاس % (0.008-0.025). واستخدمنا الطريقة المعيارية لتحديد النحاس بواسطة المطيافية الضوئية بحدود كشف % 0.03 وزناً.

تملك العينات العيارية الزجاجية $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ حد امتصاص مساو 380nm الذي له الطبيعة نفسها التي نجدها في أكاسيد البزموث الأخرى. من حيث التأثير المتبادل بين الإشعاع المؤثر (إشعاع الإثارة) ومراكز الامتصاص Bi^{+3} .

تؤدي إضافة النحاس إلى تغيير في حد الامتصاص فيضيق مجاله كما نلاحظ

(الكمية المضافة) من عينات تضم أكسيد النحاس $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6, \text{CuO}$ أو سيراميك من النوع $\text{HTSC-Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

يتضح من النتائج استخدام المعامل t بأن الاختلاف بين التراكيز الحقيقية والتراكيز المستحصل عليها نتيجة تحليل العناصر ضئيل نسبياً (بتوزع احتمالي $P=0.95$). تؤكد هذه النتائج عدم وجود أخطاء نظامية. لقد حددناها بالاعتماد على مخططات المعايرة للمشعات الزجاجية من النوع $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3]$.

يشكل أكسيد البزموث الجزء الأساسي في العينة وهو الذي يؤثر بشكل كبير على خواص العينات الزجاجية، حيث أنه من المعروف بأن العينات المنصهرة الحاوية على القسم الأساسي من Bi_2O_3 يقوم هذا الأخير بالاحتفاظ وهي في الحالة الصلبة بوحدات بنيوية ثابتة لذلك يجب أن نتوقع بأن الخواص البصرية للزجاج تكون مماثلة لعدد من الخواص التي يتميز بها البزموث نفسه.

تبين المعلومات المطيافية الناتجة عن البلورات الوحيدة $\text{Bi}_4 \text{Ge}_3 \text{O}_{12}$ في درجة حرارة (4-400K) بأن هذا المركب يمتلك فلورة ذاتية بواسطة التراخي أثناء الإثارة في مجال الإثارة المرئية والاتحاد من خلال الأيونات Bi^{+3} وتبين لنا أيضاً بأن زجاج (بورات-بزمونات) قد تغلور في المجال الضوئي ($\lambda_{\text{MAX}}=530\text{nm}$) عند الدرجة (77 K).

يمكن أيضاً قياس محتوى النحاس في عينات السيراميك HTSC باستخدام قفزات قمم 1R. نذكر مثلاً المجال $\lambda=3330$ nm فيتضح لنا من الشكل (3) تناقص القفزة مع ازدياد تركيز النحاس بنسبة خطية تصل إلى 0.03%.

بأن لأطياف العينات الزجاجية الحاوية على النحاس قمة امتصاص توافق طول الموجة $\lambda=560$ nm ونلاحظ أيضاً تناقص شدة الإشارة التحليلية مع ازدياد تركيز النحاس الشكل (2).

الجدول (1): نتائج المعالجات الإحصائية لتحديد محتوى النحاس في الجمل المشكلة للزجاج

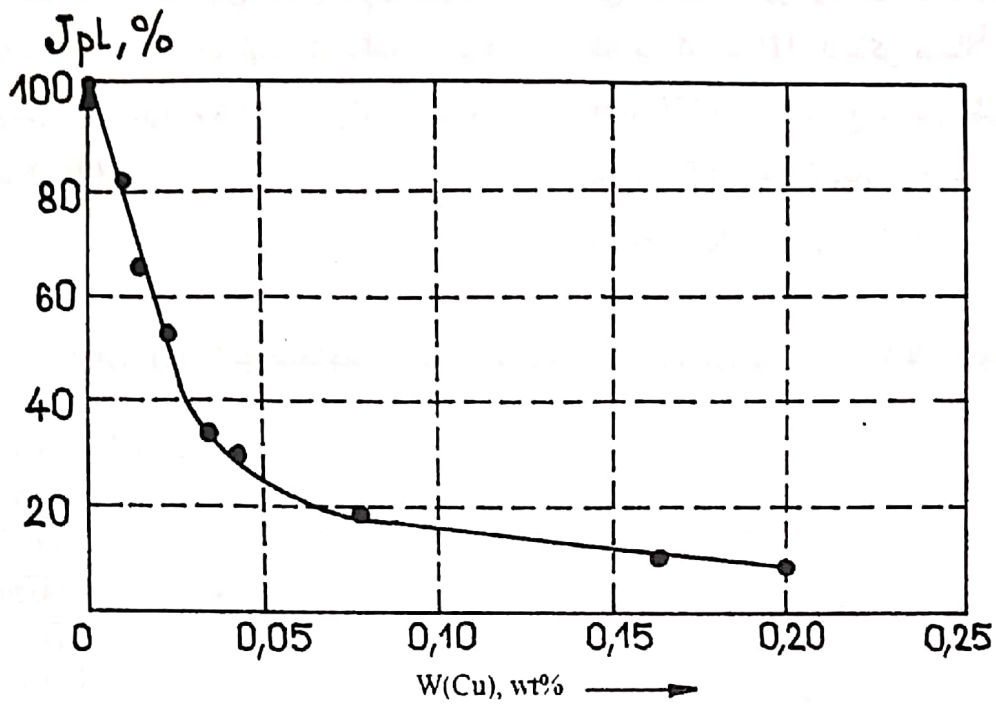
المادة المحللة	طريقة التحليل	العلاقة الخطية	Cmin*10 ²	S _r (A ₁)*10 ²	S _t *10 ²
CuO	المعيار الخارجي	$I_{Cu}=160+9955*C_{Cu}$	4	14	2617
	المعيار الداخلي	$I_{Cu}=4.0*10^{-4}+1.25*C_{Cu}$	0.1	1	0.12
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	المعيار الخارجي	$I_{Cu}=176+1081*C_{Cu}$	2	3	14380
	المعيار الداخلي	$I_{Cu/Bi}=1.0*10^{-2}+1.28*C_{Cu}$	1	2	1.0
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	المعيار الخارجي	$I_{Cu}=68+8802*C_{Cu}$	1	2	13090
	المعيار الداخلي	$I_{Cu/Bi}=1.1*10^{-2}+1.18*C_{Cu}$	1	1	1.2
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	المعيار الخارجي	$I_{Cu}=64+11151*C_{Cu}$	1	2	4320
	المعيار الداخلي	$I_{Cu/Bi}=1.7*10^{-2}+1.21*C_{Cu}$	1	2	1.4

الجدول (2): نتائج المعالجات الإحصائية لتحديد محتوى Sr العنصر الفلزي الإشعاعي

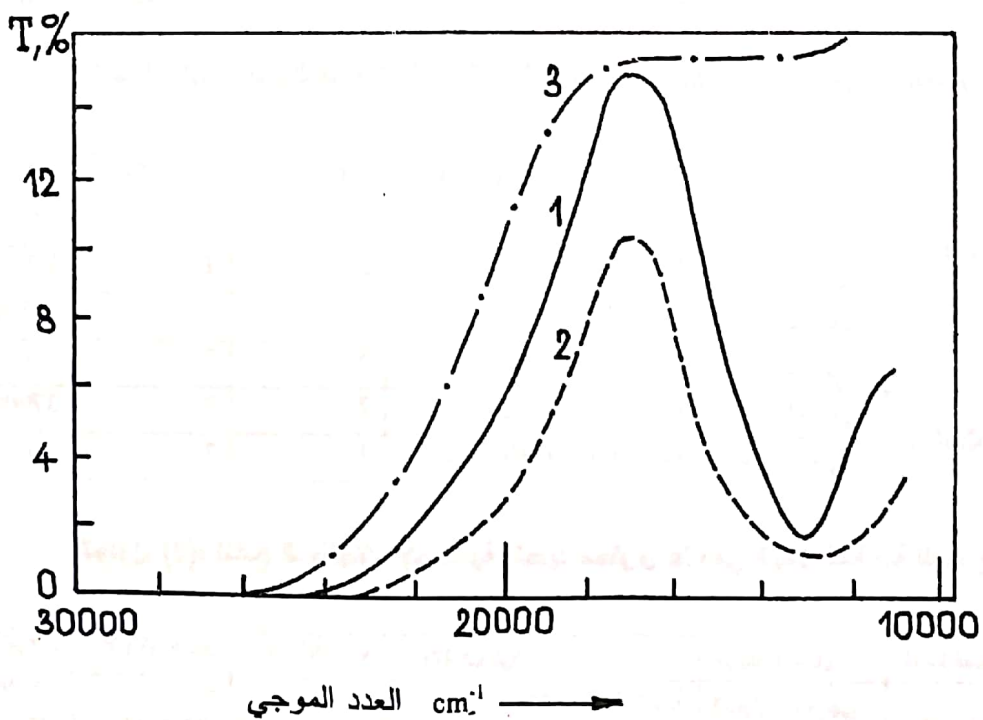
المادة المحللة	طريقة التحليل	العلاقة الخطية	Cmin*10 ²	S _r (A ₁)*10 ²	S _t *10 ²
Bi ₂ Sr ₂ CuO ₆	المعيار الخارجي	$I_{Sr}=80+4235*C_{Sr}$	2	2	61100
	المعيار الداخلي	$I_{Sr/Bi}=3.0*10^{-4}+0.16*C_{Sr}$	2	2	2.3
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	المعيار الخارجي	$I_{Sr}=51+4062*C_{Sr}$	5	3	108200
	المعيار الداخلي	$I_{Sr/Bi}=3.0*10^{-2}+0.16*C_{Sr}$	5	3	3.9
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	المعيار الخارجي	$I_{Sr}=17+4319*C_{Sr}$	2	3	37000
	المعيار الداخلي	$I_{Sr/Bi}=1.9*10^{-3}+0.16*C_{Sr}$	1	3	3.7

الجدول (3): نتائج المعالجات الإحصائية لتحديد محتوى Ca في الجمل المشكلة للزجاج

المادة المحللة	طريقة التحليل	العلاقة الخطية	Cmin*10 ²	S _r (A ₁)*10 ²	S _t *10 ²
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	المعيار الخارجي	$I_{Ca}=91+2557*C_{Ca}$	1	6	273900
	المعيار الداخلي	$I_{Ca/Bi}=1.9*10^{-3}+3.22*C_{Ca}$	0.7	4	5.0
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	المعيار الخارجي	$I_{Ca}=-86+3396*C_{Ca}$	1	5	21520
	المعيار الداخلي	$I_{Ca/Bi}=2.8*10^{-2}+3.63*C_{Ca}$	0.7	4	2.6

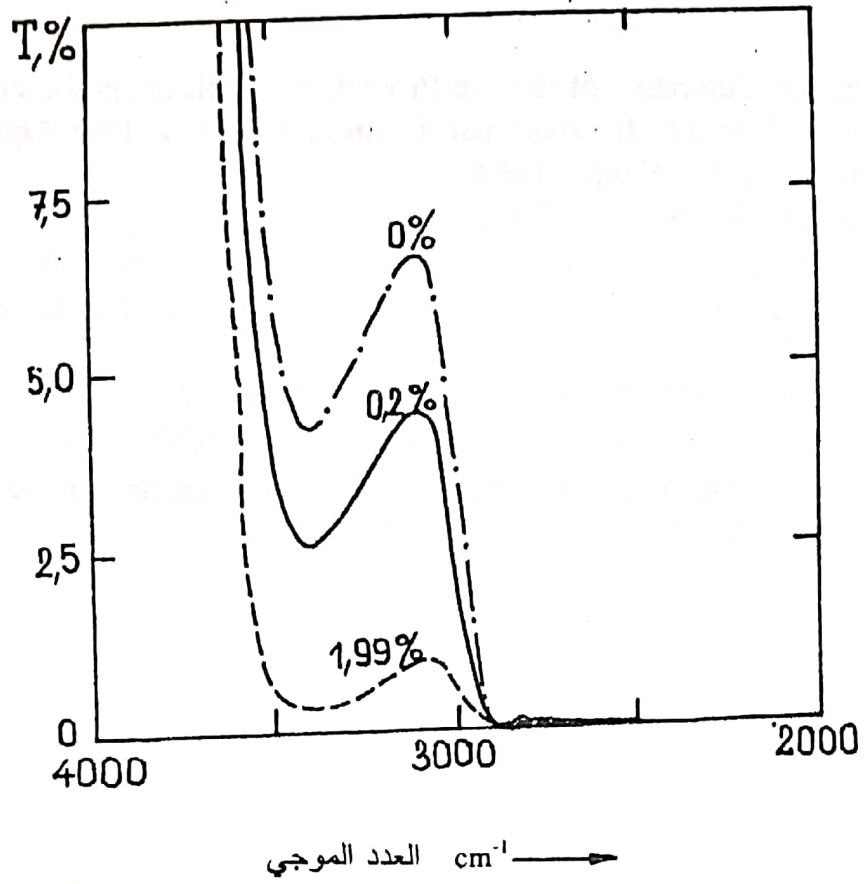


الشكل (1): علاقة الشدة الإشعاعية الضوئية النسبية بتركيز النحاس المئوي.



الشكل (2): تغير طيف الامتصاص بتغير محتوى النحاس المئوي في العينات المعيارية.

1- W(Cu)=0.12 wt%; 2- W(Cu)=0.16wt%; 3- W(Cu)=0



الشكل (3): أطياف IR لعينات HTSC مختلفة التراكيز بالنسبة للنحاس.

REFERENCES

المراجع

- [1] Springer G. Comparison of iterative Procedures in electroprobe correction programs, Seventh International Conference on X-Ray Optics and microanalysis/ M., Nauka, 1964.
- [2] Marouf, dis., M., S., 161., 1990.
- [3] Losev. E.F., Cmagunova R.N., Asnore RFA/ M., Chem., 1982.
- [4] A fonin V.B., Gunycheva T.N. RFA gorne barod and meneralis IIM., Nasuka, 1977.
- [5] V.B. Vacilev, Anal. Chem. Vol2, S.(371-370)M., V.Sh. 1989.
- [6] Belokoneva. E.L., Cemanova., Butaskin. A.V., Milb. B.V., Akagemir Belov N.V., Kristalli cheski ctructurura Ca-Gallogermanat and his analoga II DAN SSSR - 1980 - T.255, No.5 - S.1099-1104.