



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ХИМИЧНИ НАУКИ

КАТЕДРА „АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ”

инж. Стела Иванова Георгиева-Кискинова

**ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КИСЛОРОДНАТА СТЕХИОМЕТРИЯ НА
СВРЪХПРОВОДИМИ МЕДНИ ОКСИДИ ОТ ВИДА $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

Научен ръководител: доц. д-р Цветанка Кръстева Неделчева

Научно жури:

1. доц. д-р Латинка Костадинова – председател, рецензент
2. проф. дхн Мариана Митева – рецензент
3. доц. д-р Цветанка Неделчева
4. проф. дхн Янко Димитриев
5. проф. д-р Надка Игнатова

София, 2013

Дисертационният труд е написан на 116 страници, съдържа 44 фигури и 30 таблици. Цитирани са 100 източника.

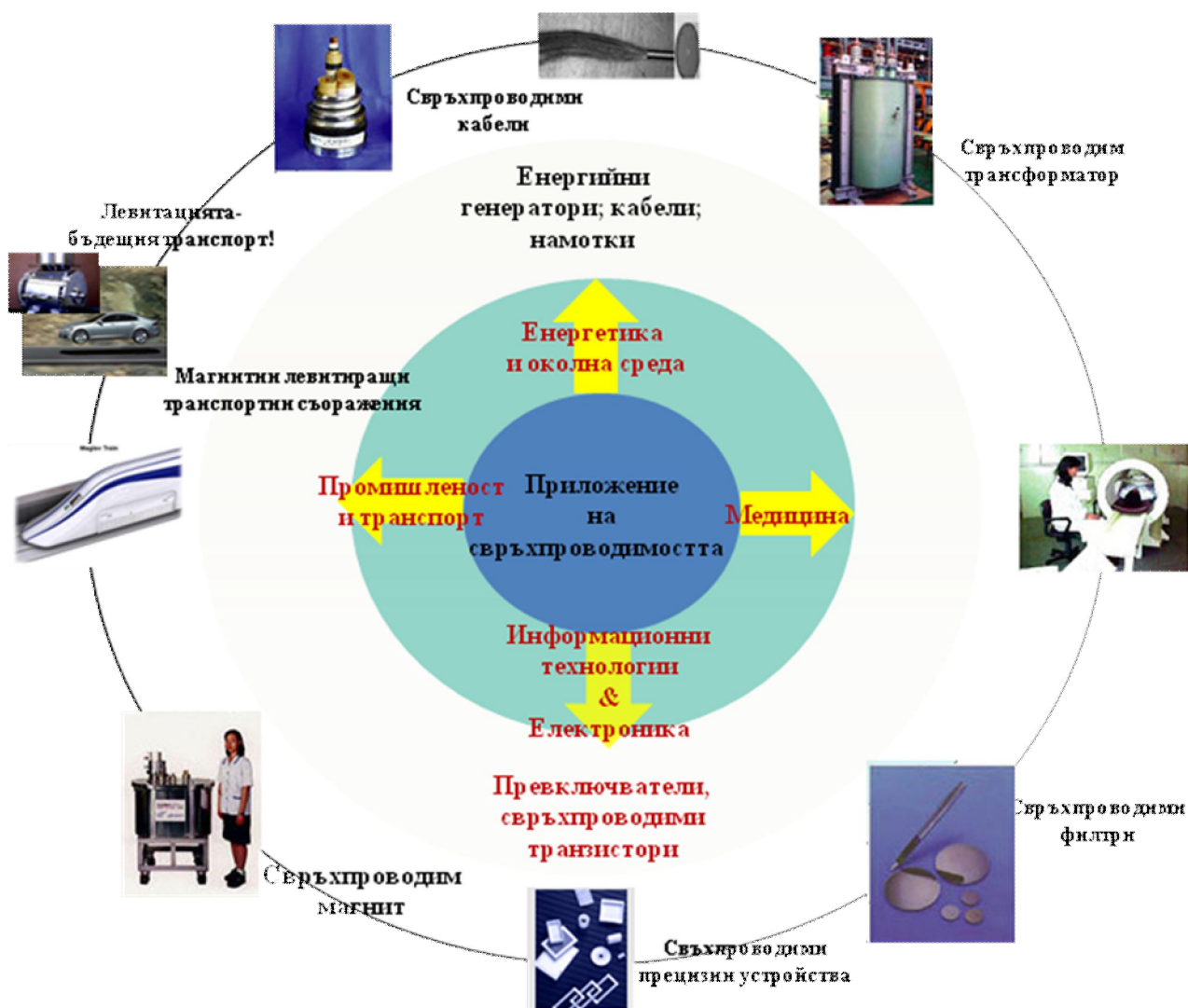
Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Аналитична химия”, състояло се на 19. 11. 2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 04. 03. 2013 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение

Откриването на керамичните свръхпроводими материали в края на 1986г. поставя нови проблеми в развитието на съвременните наука и технологии. Интересът към тези сравнително „нови” материали нараства значително през последното десетилетие. Дължи се на съществените промени, които биха настъпили с въвеждането на свръхпроводимите материали в бита и техниката (Фиг. 1).



Фиг. 1. Приложение на свръхпроводимите материали

Значителни успехи в използването на свръхпроводимите материали вече са постигнати. Конструирани са свръхпроводими транзистор и гравиметър,

влак на магнитна възглавница. Магнити от свръхпроводими $\text{NbTi}^{\text{ВН}}$ намотки са градивна единица на най-голямото свръхпроводимо съоръжение в света – адроновият ускорител (колайдър).

От известните досега свръхпроводими системи, най-добре изучена е купратната система Y-Ba-Cu-O (YBCO) – фаза $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Съединението $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ проявява свръхпроводими свойства при критична температура (T_c) 92 K, която може да се поддържа със сравнително евтиния охладител течен азот. Кислородният коефициент y е сума от стехиометричния кислороден коефициент, чиято стойност е 6,5 и коефициента δ на нестехиометричния (активния) кислород: $y = 6,5 + \delta$. Стойността на δ варира в граници $0 \leq \delta \leq 0,5$. Доказано е, че стойностите на коефициента δ са корелирани със свръхпроводимите свойства на купратните материали, което налага аналитичен контрол на съдържанието на активния кислород.

Методите за определяне на кислородната стехиометрия на свръхпроводимите YBCO материали могат да се разделят на две групи: 1) недеструктивни и 2) деструктивни.

От недеструктивните методи най-често се използва праховата XRD-спектметрия, с помощта на която се доказва монофазността на образеца и се определя кислородният коефициент y .

Към втората група методи принадлежат термогравиметричните и газообемните методи, както и методи с предварително разтваряне на пробата, т.нар. ”мокри” методи.

От мокрите методи приложение намират спектрофотометричните, йодометричните и кулонометричните. Общото за тези методи е, че пробата се разтваря в кисела или слабокисела среда в присъствие на редуктор. Приема се хипотезата за съществуване на Cu(III) в свръхпроводимите материали и определянето на кислородното съдържание се свежда до фазов анализ на мед. Определят се фазите Cu(III) и Cu(II).

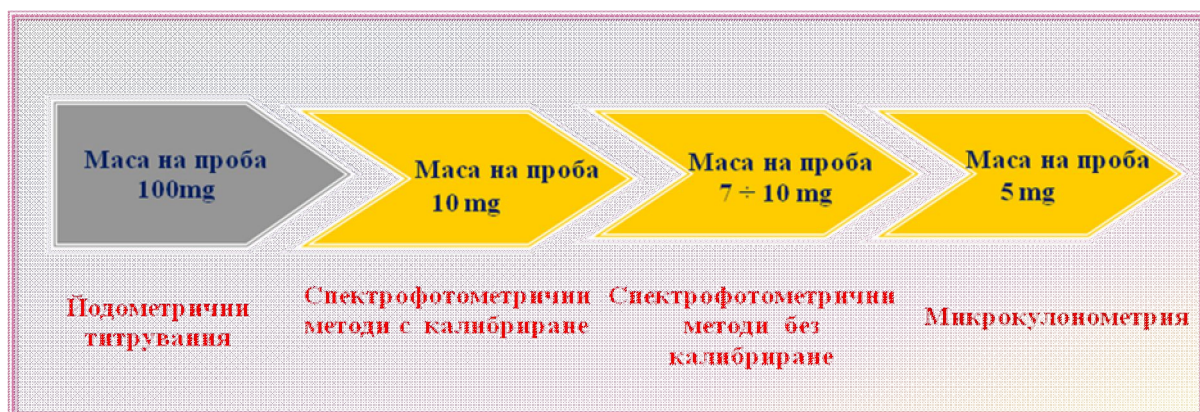
Класика в анализа на кислородното съдържание на YBCO свръхпроводими материали са йодометричните методи. Анализът се провежда

чрез разтваряне в присъствие на йодидни йони и титруване на две отделни проби или чрез две последователни титрувания на една проба (Табл. 1). Последователните титрувания се провеждат в среди с различна стойност на рН. При първото титруване се внася маскиращ реагент за Cu(II) и се определя съдържанието на Cu(III) , а при второто – сумата $\text{Cu(II)} + \text{Cu(III)}$.

По-късно се изследвани възможностите на спектрофотометрията и кулонометрията. Спектрофотометричните методи с редуктор йодидни йони са резюмирани в Табл. 2. От тях с най-добри аналитични характеристики е методът, използващ глицин като лиганд за Cu(II) . Този метод не изисква калибриране и точно измерване на масата. Анализира се една проба и нестехиометричният коефициент δ се намира от отношението на абсорбцията на разтвори, съдържащи комплекса $[\text{I}_3]^-$. Недостатък на метода е летливостта на йода по време на измерване на аналитичния сигнал. Литературната справка показва, че този процес би могъл да се преодолее, ако комплексът $[\text{I}_3]^-$ се свърже в съединение със скорбялата. Образуваното йод-скорбялно съединение е стабилно във времето.

Внимание заслужава и спектрофотометричният метод, при който пробата се разтваря в присъствие на Co(II) и ЕДТА и съдържанието на Cu(III) се изчислява от абсорбцията на комплекса на Co(III) с ЕДТА. Основното предимство на този метод е, че не изисква инертна атмосфера за разтваряне на пробата. Недостатъците на метода са: бавно разтваряне на пробата (2–3 часа) в ацетатен буферен разтвор, необходимост от точно измерване на масата на пробата и използване на вторичния стандарт $\text{K}_9\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2$ за калибриране на аналитичната функция.

Основното предимство на спектрофотометричните и кулонометричните методи пред класическата йодометрия е по-малката маса на пробата за анализ (Фиг. 2).



Фиг.2. Мокри методи и маса на пробата

В последните години свръхпроводимите материали се отлагат под форма на тънки филми върху подложки, в които масата на свръхпроводимия материал е много малка (по-малка от 1 mg) и аналитичният контрол на кислородното съдържание не може да се провежда с известните методи. Малка маса на пробата за анализ би била добро решение и за обемните образци, поради високата им себестойност.

**Таблица 1. Йодометрични методи за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO обемни образци;
m_{проба} = 100 mg**

Разтваряне на пробата	Измерване на аналитичния сигнал	Формула за изчисляване на δ
Две проби в солнокисела среда: (Процедура 1) при атмосферни условия и (Процедура 2) под инертна атмосфера в присъствие на KI [Supercond. Sci. Technol. 6 (1993) 209].	Процедура 1. Йодометрично определяне на общата мед чрез титруване с разтвор на Na₂S₂O₃. Процедура 2. Титруване на отделения йод с разтвор на Na₂S₂O₃.	$\delta = 1,5 \frac{V_2^{\text{ек}} - V_1^{\text{ек}}}{V_1^{\text{ек}}}$
Една проба в солнокисела среда, под инертна атмосфера, в присъствие на KI [Fresenius J. Anal. Chem., 342 (1992) 196].	Две последователни титрувания на I₂ с разтвор на Na₂S₂O₃. Титруване 1. В ацетатна среда (pH 4,8) в присъствие на ЕДТА. Титруване 2. В солнокисела среда след внасяне на допълнително количество H₂SO₄ и KI.	$\delta = 1,5 \frac{V_1}{V_2}$ или $\delta = \frac{M_{\text{YBCO}} C_{\text{st}} V_1}{2m - M_{\text{O}} C_{\text{st}} V_1}$

Таблица 2. Спектрофотометрични методи за определяне на кислородното съдържание на YBCO обемни образци с редуктор йодидни йони; $m_{\text{проба}} \approx 10 \text{ mg}$

Разтваряне на пробата	Измерване на аналитичния сигнал	Калибриране	Формули за изчисляване на δ
В солнокисела среда, под инертна атмосфера, в присъствие на KI [Anal. Chim. Acta, 312 (1995) 223].	Измерва се абсорбцията на комплексите $[I_3]^-$ ($\lambda=430 \text{ nm}$) и $[CuY]^{2-}$ ($\lambda=730 \text{ nm}$) в разтвор, съдържащ ацетатен буфер (pH 4,9) и ЕДТА (H_4Y).	Да	$\delta = 1,5 \frac{(A_1 - a_1)b_2}{(A_2 - a_2)b_1}$ или $\delta = \frac{M_{YBCO} (A_1 - a_1)V}{2mb_1 - M_O (A_1 - a_1)V}$
В солнокисела среда, под инертна атмосфера, в присъствие на KI, внесен с разтвора на солната киселина [Anal. Chim. Acta, 336 (1996) 223].	Измерва се абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$ ($\lambda=430 \text{ nm}$) в два разтвора с pH 4,9, съдържащи едно и също количество проба (5 ml). В единия от разтворите се внася ЕДТА. Абсорбцията на разтвора без ЕДТА се измерва спрямо абсорбцията на разтвора с ЕДТА.	Не	$\delta = 1,5 \frac{A_{\text{ЕДТА}}^5}{A_{\text{без ЕДТА}}^5}$
В солнокисела среда, под инертна атмосфера, в присъствие на KI, внесен в твърдо състояние в съда за разтваряне [Anal. Chim. Acta 437 (2001) 259].	Измерва се абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$ ($\lambda=430 \text{ nm}$) в два разтвора, съдържащи 2 и 5 ml проба. В разтвора с 2 ml проба се внася глицин (Gly). Абсорбцията на двата разтвора се измерва спрямо разтвор с Gly и 2 ml проба.	Не	$\delta = \frac{A_{\text{Gly}}^5}{A_{\text{без Gly}}^2}$

Цел и задачи

Базирайки се на непрекъснато нарастващото значение на свръхпроводимите материали и на постигнатите до момента резултати в анализа на кислородното съдържание, в дисертационния труд са поставени следните цели и задачи.

Цел. Да се разработят методи за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO свръхпроводими материали, които да използват малка маса на пробата за анализ, да не изискват точното ѝ измерване и анализът да се провежда бързо и лесно.

Задачи :

1. В метода, основаващ се на измерване на абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$ да се въведе йод-скорбялната реакция и нестехиометричният кислороден коефициент δ да се изчислява от абсорбцията на образуваното йод-скорбялно съединение.
2. В метода, основаващ се на разтваряне на пробата във въздушна среда и измерване абсорбцията на комплекса на Co(III) с ЕДТА, да се въведат промени, чрез които коефициентът δ да се изчислява без да е необходимо точно измерване на масата на пробата за анализ.

1. Определяне на кислородната стехиометрия на YBCO образци чрез измерване абсорбцията на йод-скорбялното съединение

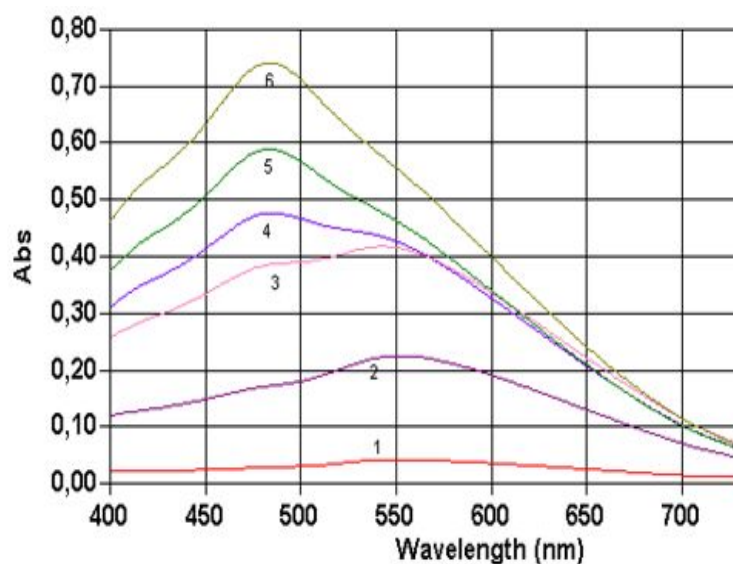
1.1. Изследвания с моделни разтвори

Проведени са експерименти с моделни разтвори на трийодиден комплекс, получен чрез взаимодействие на йодидни йони с Cu(II). Към разтворите е прибавен воден или водно-глицеринов разтвор на скорбяла. Скорбялата взаимодейства с трийодидния комплекс и се образува оцветено съединение. Изследвани са (1) влиянието на калиевия йодид и глицерина върху спектъра на йод-скорбялното съединение; (2) влиянието на скорбялата върху абсорбируемостта на йод-скорбялното съединение; (3) времето за установяване на равновесието по реакцията $[I_3]^- + \text{скорбяла} \rightarrow [I_3]^- - \text{скорбяла}$; (4) валидността на закона на Beer; (5) наличието на линейна зависимост между концентрацията на Cu(II) и абсорбцията, измерена диференциално.

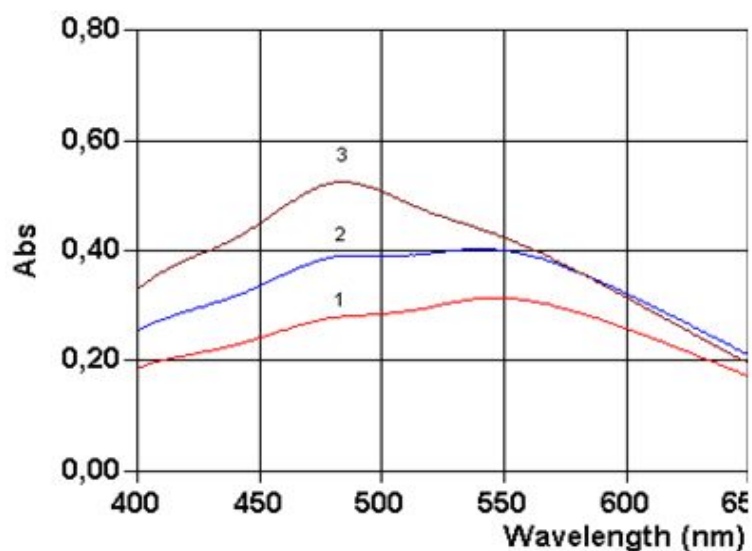
Спектрите на $[I_3]^-$ -скорбялното съединение, регистрирани в присъствие на различна концентрация на KI и в присъствие и отсъствие на глицерин са дадени на Фиг. 3 и Фиг. 4. За разлика от глицерина, калиевият йодид влияе върху формата на спектъра. Наблюдават се един или два максимума, локализирани при дължини на вълните 485 и 545 nm. Когато концентрацията на калиев йодид е по-ниска от 0,19 mol/l, максимумът е един – при $\lambda = 545$ nm. За концентрация на KI, равна на 0,19 и 0,34 mol/l максимумите са два и за концентрация на калиев йодид, по-висока или равна на 0,5 mol/l максимумът отново е един – при 485 nm.

Концентрацията на KI влияе и върху стойността на абсорбцията. С нарастване на концентрацията нараства и абсорбцията на разтвора. Високите концентрации на KI (0,50 и 0,67 mol/l) обаче не са подходящи, поради високата стойност на абсорбцията на сравнителните разтвори, дължаща се на окисление на йодидните йони от кислорода на въздуха.

Добро съчетание между абсорбируемостта на йод-скорбялното съединение и абсорбцията на сравнителния разтвор се наблюдава за концентрации на KI, равни на 0,19 и 0,34 mol/l.



Фиг. 3. Спектри на $[I_3]^-$ - скорбялно съединение: $C_{Cu(II)} = 3,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; 0,08 % скорбяла, внесена с водно-глицеринов разтвор и концентрация на KI в mol/l: (1) 0,034; (2) 0,090; (3) 0,19; (4) 0,34; (5) 0,50; (6) 0,67.



Фиг. 4. Спектри на $[I_3]^-$ - скорбялно съединение: $C_{Cu(II)} = 3,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; 0,08 % скорбяла, внесена с воден разтвор и концентрация на KI в mol/l: (1) 0,084; (2) 0,19; (3) 0,34.

Независимо от малко по-високата абсорбируемост на йод-скорбялното съединение в присъствие на 0,34 mol/l калиев йодид при $\lambda =$

485 nm (Фиг. 3 и 4), се препоръчва **абсорбцията на разтворите да се измерва при 545 nm**. При посочената дължина на вълната промени в концентрацията на KI от 0,19 до 0,50 mol/l не влияят съществено върху абсорбируемостта.

Влиянието на концентрацията на скорбялата върху абсорбируемостта на йод-скорбялното съединение е изследвано за $C_{KI} = 0,34 \text{ mol/l}$. Доказано е, че концентрация на скорбялата от 0,02 до 0,16% в разтвора за измерване на аналитичния сигнал не променя абсорбцията на разтвора и е прието изследванията да се провеждат в **присъствие на 0,08% скорбяла**.

Времето за установяване на равновесието на реакцията на образуване на йод-скорбялното съединение е изследвано чрез измерване абсорбцията на разтвора в продължение на 20 min след приготвянето му. Промени в абсорбцията не бяха наблюдавани и е предложено тя да се измерва **5 min след приготвяне на разтворите**.

Валидността на закона на Beer $A = \epsilon bC$ ($b = 1$) е проверена и доказана за концентрация на Cu(II) от $1 \cdot 10^{-5}$ до $7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ за двете концентрации на KI (0,19 и 0,34 mol/l). Експериментите са проведени чрез внасяне на скорбялата с водно-глицеринов и воден разтвори. Наличието на правопрпорционална зависимост между концентрацията и абсорбцията се потвърждава от стойностите на корелационния коефициент r , дадени в Табл. 3. В същата таблица са дадени и моларните абсорбируемости (ϵ) с доверителните им интервали ($\Delta\epsilon$), намерени с $P = 95\%$ чрез регресионен анализ от n на брой определения. Вижда се, че присъствието на глицерин не влияе върху стойностите на ϵ . Концентрацията на KI обаче оказва влияние. В присъствие на 0,34 mol/l калиев йодид стойностите на ϵ са с около 7 % по-високи от тези в присъствие на 0,19 mol/l KI. Прието бе изследванията да се провеждат с **0,34 mol/l KI** и с **водно-глицеринов разтвор на скорбяла**, поради стабилност на разтвора във времето.

C_{KI} , mol/l	В присъствие на глицерин			В отсъствие на глицерин		
	n	r, %	$(\varepsilon \pm \Delta\varepsilon)10^4$, [cm.mol/l] ⁻¹	n	r, %	$(\varepsilon \pm \Delta\varepsilon)10^4$, [cm.mol/l] ⁻¹
0,19	29	99,9	$1,12 \pm 0,02$	14	99,9	$1,11 \pm 0,02$
0,34	24	99,8	$1,20 \pm 0,02$	16	99,8	$1,20 \pm 0,03$

Таблица 3. Проверка на валидността на закона на *Beer*.

Проверката за наличие на пропорционална зависимост между концентрацията $C_{Cu(II)}$ и абсорбцията, измерена диференциално ($C_{Cu(II)} > C_{ср.р-р}$; $C_{ср.р-р} \leq 0,04$ mmol/l) показва, че стойностите на коефициента k в уравнението $A = a + kC_{Cu(II)}$ съвпадат в границите на случайните грешки (Табл. 4). Това дава основание **да се приложи диференциалният начин на измерване на абсорбцията.**

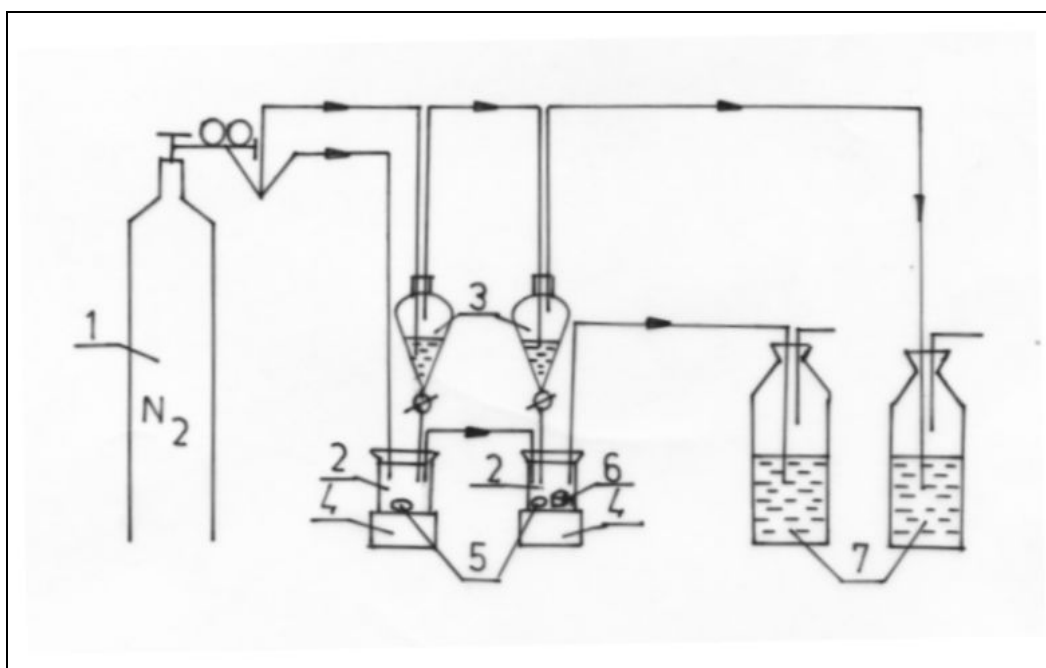
$C_{Cu(II)}$, mmol/l в сравнителните разтвори	Уравнение на регресия $A = a + kC_{Cu(II)}$		
	r, %	$a \pm \Delta a$	$(k \pm \Delta k) \cdot 10^4$ [cm.mol/l] ⁻¹
0	99,7	$0,008 \pm 0,024$	$1,22 \pm 0,05$
0,0130	99,9	$-0,162 \pm 0,012$	$1,24 \pm 0,02$
0,0261	100	$-0,317 \pm 0,011$	$1,26 \pm 0,02$
0,0391	100	$-0,499 \pm 0,015$	$1,28 \pm 0,02$

Таблица 4. Регресионен анализ на зависимостта между $C_{Cu(II)}$ и абсорбцията, измерена диференциално; $C_{KI} = 0,34$ mol/l; $n = 5$; $P = 95$ %.

1.2. Метод за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO свърхпроводими материали

Въз основа на резултатите от експериментите с моделни разтвори е предложен метод, основаващ се на окисление на йодидните йони и

измерване на абсорбцията на йод-скорбялното съединение. Методиката за анализ е подобна на тази, дадена в метода, измерващ абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$. Пробата се разтваря в 0,1 mol/l солнокисел разтвор, под инертна атмосфера, в присъствие на KI. Протичат химични реакции (1) и (2), дадени в Табл. 5. Паралелно през хода на анализа преминава и празна проба. Апаратурата за разтваряне на пробата е дадена на Фиг. 5.



Фиг. 5. Опитна схема на апаратурата за разтваряне на пробата: 1) бутилка с инертен газ; 2) бехерови чаши или колби, обвити с черна хартия; 3) делителни фунии; 4) електромагнитна бъркалка; 5) магнитче; 6) ладийка с проба; 7) дрекселови стъкленици.

В новата методика са променени масата на пробата за анализ, концентрацията и обема на HCl и масата на KI. Поради по-високата абсорбируемост на йод-скорбялното съединение ($\epsilon = 1,2 \cdot 10^4$ [cm.mol/l]⁻¹) в сравнение с абсорбируемостта на комплекса $[I_3]^-$ ($\epsilon = 1,4 \cdot 10^3$ [cm.mol/l]⁻¹), масата на пробата за анализ е от 5 до 10 пъти по-малка. Експериментите показаха, че по-малката маса се разтваря достатъчно бързо в 10 пъти по-

разреден разтвор на солна киселина и около 2 пъти по-малък обем на разтвора. Количеството на KI също е намалено от 7,5 на 2,5 g.

След разтваряне на пробата, стойността на pH на разтвора се повишава до 4,9 чрез внасяне на натриево-ацетатен буфер. За измерване на сигнала се приготвят три разтвора, два от които съдържат глицин (HL), лиганд за Cu(II). В разтворите без лиганд допълнителни реакции не протичат и количеството на комплекса $[I_3]^-$ е еквивалентно на сумата $2Cu(III) + Cu(II)$.

Етапи на аналитичната процедура	Химични аналитични реакции
	$2Cu^{2+} + 7I^- \rightleftharpoons 2[CuI_2]^- + [I_3]^- \quad (1)$
1. Разлагане на пробата	$Cu^{3+} + 5I^- \rightarrow [CuI_2]^- + [I_3]^- \quad (2)$
	Разтвори с лиганд
	$[I_3]^- + 2[CuI_2]^- + 4HL \leftrightarrow 2[CuL_2] + 7I^- + 4H^+ \quad (3)$
2. Приготвяне на разтворите за измерване на сигнала	$2Cu^{3+} + 3I^- + 4HL \rightarrow 2[CuL_2] + [I_3]^- + 4H^+ \quad (4)$
	$[I_3]^- + \text{скорбяла} \rightarrow [I_3]^- - \text{скорбяла} \quad (5)$
	Разтвори без лиганд
	$[I_3]^- + \text{скорбяла} \rightarrow [I_3]^- - \text{скорбяла} \quad (5)$

Таблица 5. Аналитични реакции на метода, основаващ се на образуване на йод-скорбялно съединение.

В разтворите с лиганд протичат реакциите, дадени с ур. (3) и (4) в Табл.5. Съгласно ур. (3), лигандът свързва Cu(II) в стабилен комплекс и изтегля равновесието на реакция (1) наляво като изчерпва количеството на $[I_3]^-$, дължащо се на Cu(II) от пробата. Уравнение (4) е сумарен процес от ур. (2) и (3). Показва, че половината от количеството на $[I_3]^-$, отделено по реакция (2) също взаимодейства с комплекса $[CuI_2]^-$, образувайки

стабилния комплекс $[\text{CuL}_2]$. По този начин в комплекс с лиганда се свързва общото количество мед ($\text{Cu(II)} + \text{Cu(III)}$). В разтвора остава $[\text{I}_3]^-$, чието количество е еквивалентно на съдържанието на Cu(III) , респективно на нестехиометричния кислород в пробата.

Новост в предложената методика е свързването на отделения по горните реакции йод в йод-скорбялно съединение. Така, към аналитичните реакции на метода с измерване на абсорбцията на комплекса $[\text{I}_3]^-$ (уравнения 1 ÷ 4 в Табл. 5) се добавя и реакцията на образуване на йод-скорбялното съединение (ур. 5).

Новост е и измерването на абсорбцията на разтворите при дължина на вълната 545 nm, където абсорбира йод-скорбялното съединение. Диференциалният начин на измерване на абсорбцията се запазва. Използват се кювети с вътрешна дължина 1 cm.

Предложени са два варианта на метода (методика 2;2;5 и методика 1;1;5), различаващи се по обемите от разтворената проба, взети за приготвяне на разтворите за измерване на аналитичния сигнал (Табл. 6).

Разтвори за измерване на сигнала						
Методика	Номер на разтвора	Обеми (ml)				
		Проба	Празна проба	Глицин	H_2O	Скорбяла
2;2;5	1	5	-	2	-	1
	2	2	3	-	2	1
	3 – ср. p-p	2	3	2	-	1
1;1;5	1	5	-	2	-	1
	2	1	4	-	2	1
	3 – ср. p-p	1	4	2	-	1

Таблица 6. Разтвори за измерване на аналитичния сигнал по методики 2;2;5 и 1;1;5.

С методика 2;2;5 се анализират YBCO образци с високо съдържание на активен кислород ($\delta \approx 0,5$). Когато стойността на δ , изчислена по уравнението

$$(6) \quad \delta = \frac{A_{\text{Gly}}^5}{A_{\text{без Gly}}^2}$$

е близка до 0,5, абсорбцията на разтвора с глицин (Gly) е около два пъти по-висока от абсорбцията на разтвора без глицин и двете абсорбции се измерват прецизно.

Приложимостта на методиката е проверена чрез анализ на монофазен образец YBCO-1, синтезиран по класическия метод на твърдофазно взаимодействие между Y_2O_3 , BaCO_3 и CuO . Монофазността е доказана чрез XRD-спектметрия. Средният резултат за коефициента δ , получен от анализ на 14 проби е $0,448 \pm 0,009$ ($P = 95 \%$).

Отсъствието на системни грешки е доказано чрез вариране на обемите, взети за приготвяне на разтворите за измерване на сигнала и със сравнителен метод.

В експеримента с вариране на обемите, бе разтворена проба с три пъти по-голяма маса (около 7,5 mg) в три пъти по-голям обем. Приготвени бяха четири серии разтвори с различни обеми от разтворената проба: 0,4; 0,4; 1,0 (серия 1), 0,8; 0,8; 2,0 (серия 2), 1,2; 1,2; 3,0 (серия 3) и 1,6; 1,6; 4,0 (серия 4). Всяка серия е повторена. Спазено е условието отношението на обемите в трите разтвора на сериите винаги да е 2:2:5. Наличието на линейна корелация ($r > 99,6 \%$) и нулев отрез ($a = 0$) на зависимостта на абсорбцията от обема на пробата е доказателство за отсъствие на постоянна системна грешка в етапите след разтваряне на пробата (Табл. 7).

От абсорбцията на разтворите са изчислени и стойностите на коефициента δ (ур.(6)). Средно аритметичната стойност от осем резултата е $0,46 \pm 0,01$ ($P = 95 \%$).

Функция	Уравнение на регресия $A = a + kV_{\text{пр}}$		
	$r, \%$	$a \pm \Delta a$	$(k \pm \Delta k), \text{ml}^{-1}$
$A_{\text{Gly}} = f(V_{\text{проба}})$	99,6	$-0,002 \pm 0,01$	$0,215 \pm 0,008$
$A_{\text{без Gly}} = f(V_{\text{проба}})$	99,9	$-0,004 \pm 0,01$	$0,492 \pm 0,011$

Таблица 7. Регресионен анализ на функцията $A = a + kV_{\text{пр}}$; $n = 8$.

Стандартните отклонения и средните резултати за коефициента δ , получени чрез анализ на 14 проби и на една проба с 8 (4x2) серии разтвори, са сравнени статистически. Хипотезата $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_0^2$ е проверена с F-критерия на *Fisher*. За проверка на хипотезата за идентичност на средните стойности ($\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$) е приложен t-критерия на *Student*.

Резултатите от статистическата проверка са представени в Табл. 8. Изчислените стойности на критериите са по-ниски от табличните с $P = 95\%$, от което следва, че прецизността и точността на резултатите за коефициента δ са идентични в границите на случайните колебания. От идентичността на дисперсиите на двете серии резултати може да се направи и извода, че грешките, проявяващи се при разтваряне на пробата не са по-големи от грешките, съпътстващи приготвянето на разтворите и измерването на аналитичния сигнал.

Резултати от	s	$\bar{\delta}$	F-критерий	t-критерий
Анализ на 14 проби	0,01544	0,448	$F_{\text{Изч}} = 1,74$	$t_{\text{Изч}} = 1,90$
Анализ на 1 проба с 8 серии разтвори	0,01169	0,46	$F_{\text{Табл}} = 2,92$	$t_{\text{Табл}} = 2,09$

Таблица 8. Статистическа проверка на хипотезите $\sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \sigma_0^2$ и $\mu_1 = \mu_2 = \mu_0$.

Точността на средния резултат е проверена чрез анализ на образеца YBCO-1 със сравнителен метод, основаващ се на измерване на абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$.

Резултатите, получени по предложения и сравнителния методи са обобщени в Табл. 9. Стойността на F-критерия е 2,27, по-ниска от табличната ($F_{\text{табл.}} = 3,41$ за $f_1 = 3$; $f_2 = 13$ и $P = 95 \%$), което показва, че прецизността на двата метода е статистически идентична. Стойностите на коефициента δ също са идентични в границите на случайните грешки.

Метод	n	Стандартно отклонение s	Нестехиометричен коефициент δ
Предложен	14	0,01544	$0,448 \pm 0,009$
Сравнителен	4	0,01024	$0,45 \pm 0,01$

Таблица 9. Сравнителна таблица за резултатите от образец YBCO-1; $P = 95 \%$.

С методика 1:1:5 се анализират образци, независимо от кислородното им съдържание. Стойността на коефициента δ се изчислява по уравнението

$$(7) \quad \delta = 0,375 \frac{A_{\text{Gly}}^5}{A_{\text{без Gly}}^1}$$

Методиката е проверена чрез анализ на четири YBCO образци с различно кислородно съдържание: YBCO-2, синтезиран по твърдофазната технология и YBCO-2a, YBCO-2b и YBCO-2c, в които кислородното съдържание е намалено чрез продухване с аргон. Рентгеноструктурният анализ доказва наличието на фазата $YBa_2Cu_3O_y$ и в четирите образеца.

Образецът с високо кислородно съдържание (YBCO-2) и образецът с ниско кислородно съдържание (YBCO-2c) са анализирани и по методика 2;2;5. Стойностите на абсорбциите са дадени в Табл. 10. Вижда се, че по

методика 2;2;5 отношението на абсорбциите на двата разтвора от образца с ниско кислородно съдържание е около 6, абсорбциите силно се различават и едната или двете не могат да се измерват прецизно. Това се отразява върху прецизността на резултатите за δ коефициента. Както се вижда от стойностите на размаха R и на стандартното отклонение s, дадени в Табл. 11, резултатите за коефициента δ на образца YBCO-2c, получени по методика 2:2:5 са по-разсеяни, отколкото резултатите, получени по методика 1;1;5.

Независимо от разликата в прецизността на резултатите, средните стойности на δ -коефициента, получени по двете методики, се различават в границите на случайните колебания (Табл. 11).

Образец YBCO	m mg	Методика 2;2;5				Методика 1;1;5			
		A_{Gly}^5	$A_{без Gly}^2$	$\frac{A_{без Gly}^2}{A_{Gly}^5}$	δ	A_{Gly}^5	$A_{без Gly}^1$	$\frac{A_{без Gly}^1}{A_{Gly}^5}$	δ
2	1,35	0,272	0,663	2,4	0,410				
	1,64	0,337	0,796	2,4	0,423				
	1,52	0,326	0,780	2,4	0,418				
	1,28					0,372	0,326	1,1	0,428
	1,32					0,356	0,318	1,1	0,420
	1,67					0,463	0,426	1,1	0,408
	1,47					0,426	0,386	1,1	0,414
	1,86					0,543	0,491	1,1	0,415
	1,96	0,152	0,879	5,8	0,173				
	2,10	0,168	0,928	5,5	0,181				
2c	2,01	0,164	0,970	5,9	0,169				
	2,15	0,175	0,946	5,4	0,185				
	2,13					0,230	0,483	2,1	0,178
	2,08					0,228	0,475	2,1	0,180
	2,30					0,272	0,582	2,1	0,175
	2,01					0,213	0,441	2,1	0,181

Таблица 10. Резултати от анализа на образци YBCO-2 и YBCO-2c.

Образец YBCO	Методика 2;2;5			Методика 1;1;5		
	R	s	Средна стойност	R	s	Средна стойност
			δ			Δ
YBCO-2	0,013	0,00656	$0,417 \pm 0,016$	0,020	0,00748	$0,417 \pm 0,009$
YBCO-2c	0,016	0,00730	$0,177 \pm 0,012$	0,006	0,00271	$0,178 \pm 0,004$

Таблица 11. Статистическа оценка на резултатите от анализа, дадени в Табл.10.

Резултатите за общия кислороден коефициент „у”, получени от анализа на всички образци по методика 1;1;5 са обобщени в Табл. 12. Прецизността им е много добра и дава възможност средният резултат да се представи с четири значещи цифри.

Кислородният коефициент “у” на изследваните YBCO образци е определен и с XRD спектроскопия (Табл. 12). Измерва се параметърът „с” на клетката и коефициентът „у” се изчислява по уравнението „ $y = 75,250 - 5,856c$ ”, известно в литературата.

Образец	Спектрофотометричен метод (1:1:5)		XRD – метод		
	n	$y_{\text{сп}} \pm \Delta y^*$	с-клетъчен параметър	y	$\Delta y = y_{\text{сп}} - y_{\text{XRD}}$
YBCO-2	5	$6,917 \pm 0,009$	11,676(5)	6,875	0,042
YBCO-2a	4	$6,772 \pm 0,010$	11,696(5)	6,758	0,014
YBCO-2b	4	$6,704 \pm 0,008$	11,699(6)	6,741	-0,037
YBCO-2c	4	$6,678 \pm 0,004$	11,713(6)	6,659	0,019

* Доверителният интервал е изчислен с $P = 95 \%$

Таблица 12. Резултати, получени по предложения метод (1;1;5) и XRD спектроскопията.

Разликата между стойностите на y от двата метода варира от -0,037 до 0,042. Тъй като отклонение от $\pm 0,005$, което е в границите на прецизността на измерване на параметъра „с“, се отразява във втората цифра след десетичната запетая на стойността на „у“, разликата между стойностите на „у“ не е значима. Потвърждава се приложимостта на XRD-спектрометрията за определяне на коефициента „у“ в свръхпроводими материали от вида YBCO.

1.3. Изводи

1. Разработеният спектрофотометричен метод запазва основните предимства на метода с измерване на абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$: **не се изисква калибриране на аналитичната функция и точно измерване на масата на пробата.**

2. От двата варианта на спектрофотометричния метод (методика 2;2;5 и методика 1;1;5) **се препоръчва методика 1;1;5**, тъй като тя дава добре възпроизводими резултати, независимо от кислородното съдържание на образците.

3. Аналитичните характеристики на метода са:

- **Чувствителност.** Методът е по-чувствителен в сравнение с метода, измерващ абсорбцията на $[I_3]^-$ -комплекса. Моларната абсорбируемост на йод-скорбялното съединение е $1,20 \cdot 10^4 \text{ [cm.mol/l]}^{-1}$, десет пъти по-висока от абсорбируемостта на $[I_3]^-$ -комплекса. Благодарение на по-високата чувствителност, методът използва малка маса на пробата за анализ ($1 \div 2 \text{ mg}$).

- **Прецизност.** Относителното стандартно отклонение за стойности на коефициента δ от 0,2 до 0,5 е около 2 %. Добрата прецизност се постига благодарение на стабилността на йод-скорбялното съединение във

времето, отсъствието на калибриране, както и на създадените условия за прецизно измерване на абсорбцията на двата разтвора.

- **Точност.** Стойностите на коефициента δ , намерени по предложения метод не притежават системни грешки. Отсъствието на системни грешки е доказано чрез анализ на изследваните образци със спектрофотометричния метод, основаващ се на измерване на абсорбцията на $[I_3]^-$ -комплекса.

2. Определяне на кислородната стехиометрия на YBCO образци чрез измерване абсорбцията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с EDTA

2.1. Теоретични изследвания

Изследванията са проведени за стойности на рН от 0 до 7, тъй като по литературни данни пробата се разтваря и аналитичният сигнал се измерва в разтвори с $pH \leq 5$.

Влияние на рН върху стабилността на комплексите на Co(III), Co(II) и Cu(II) с EDTA

За стойности на $pH \leq 7$ етилендиаминтетраоцетната киселина (EDTA; H_4Y) образува с йоните Co(II), Co(III) и Cu(II) комплекси от вида MY и MHY . Логаритмичните стойности на общите стабилитетни константи β на комплексите в разтвори с йонна сила $\mu = 1$ са съответно:

$$\lg\beta_{Co(II)Y} = 16,3; \lg\beta_{Co(II)HY} = 19,5; \lg\beta_{Co(III)Y} = 36; \lg\beta_{Co(III)HY} = 37,3; \lg\beta_{Cu(II)Y} = 18,8;$$

$$\lg\beta_{Cu(II)HY} = 21,8.$$

Хидроксокомплекси не се образуват и върху реакциите на комплексообразуване в изследвания рН интервал влияе само протонирането на Y^{4-} . Количествена оценка на степента на протониране на Y^{4-} е коефициентът $\alpha_{Y(H)}$.

От стойностите на $\lg\alpha_{Y(H)}$ и $\lg\beta$ са изчислени логаритмичните стойности на условните стабилитетни константи на комплексите и представени в Табл. 13.

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	$\lg\beta'$ на комплексите					
		Co(III)HY	Co(III)Y	Co(II)HY	Co(II)Y	Cu(II)HY	Cu(II)Y
0	21,4	15,9	14,6	-	-	0,4	-
1	17,4	19,9	18,6	2,1	-	4,4	1,4
2	13,7	23,6	22,3	5,8	2,61	8,1	5,1
3	10,8	26,5	25,2	8,7	5,51	11	8,0
4	8,6	28,7	27,4	10,9	7,71	13,2	10,2
5	6,6	30,7	29,4	12,9	9,71	15,2	12,2
6	4,8	32,5	31,2	14,7	11,5	17	14,0
7	3,4	33,9	32,6	16,1	12,9	18,4	15,4

Таблица 13. Стойности на $\lg\alpha_{Y(H)}$ на протониране на Y^{4-} и на $\lg\beta'$ на комплексите на Co(III), Co(II) и Cu(II) с ЕДТА.

От данните в Табл. 13 следва, че комплексите на Co(III) с ЕДТА се образуват при $pH = 0$, тези на Cu(II) – при pH най-малко единица и на Co(II) – при стойност на pH , не по-ниска от 2.

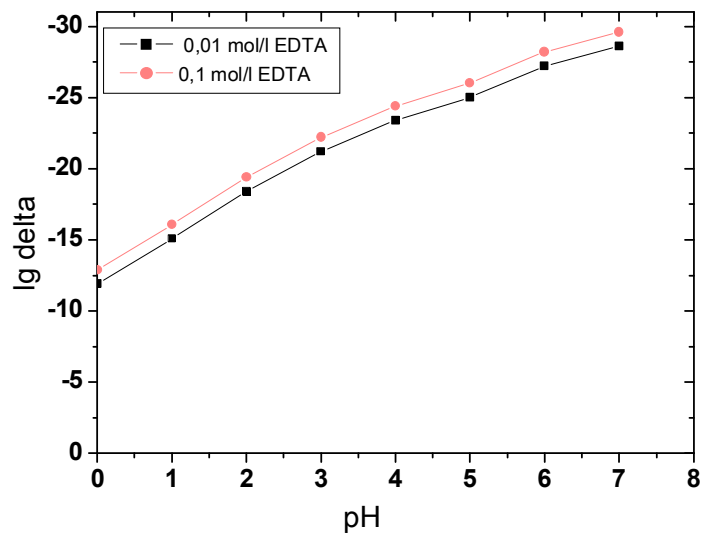
Влияние на pH върху грешката от непълно свързване на йоните

Co(II), Co(III) и Cu(II) в комплекси с ЕДТА

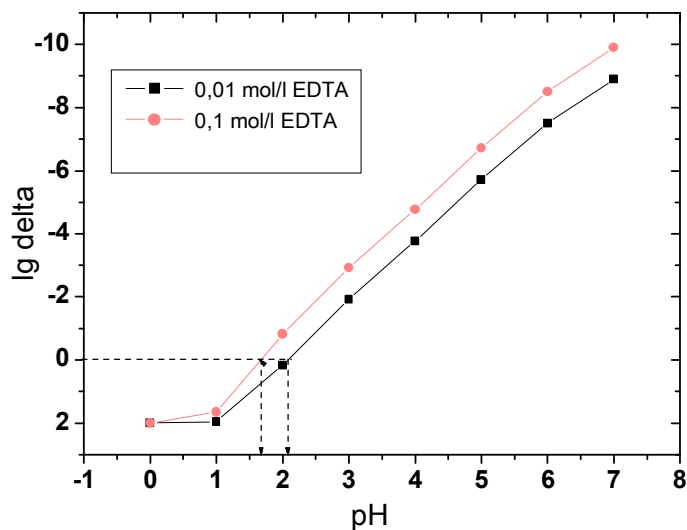
Грешката δC , $\delta C = (\bar{C}_M / C_M) 100$, от непълно свързване на металния йон в комплекси зависи от концентрацията на водородните йони и на лиганда. Представя се с уравнението

$$\delta C \in (1 / (1 + \beta'_{MY} C_{EDTA} + \beta'_{MHY} C_{EDTA} \bar{C}_H)) 100$$

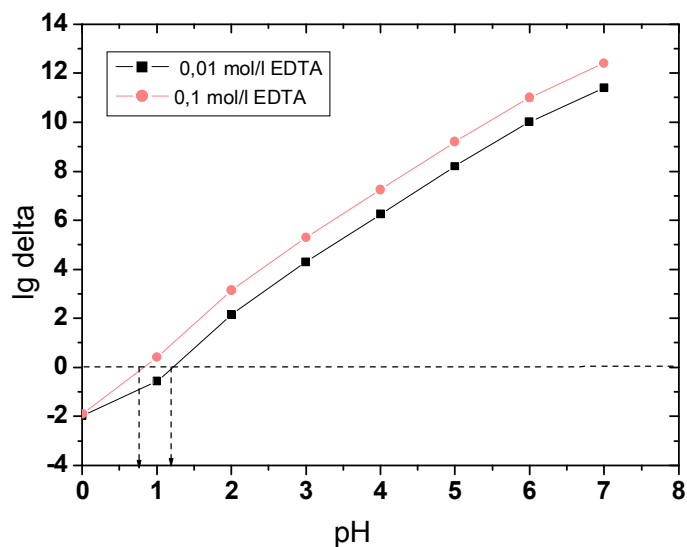
Логаритмичните стойности, изчислени по горното уравнение за рН от 0 до 7 и за две стойности на $C_{\text{EDTA}} = 0,01$ и $0,1 \text{ mol/l}$, са представени на Фиг. 6, Фиг. 7 и Фиг. 8.



Фиг. 6. Зависимост $\lg(\delta C) = f(\text{pH})$ за Co(III) .



Фиг. 7. Зависимост $\lg(\delta C) = f(\text{pH})$ за Co(II) .



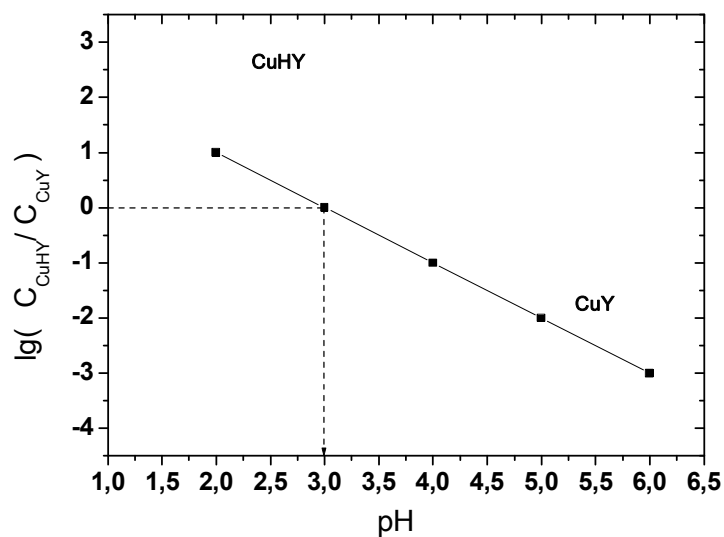
Фиг. 8. Зависимост $\lg(\delta C) = f(pH)$ за $Cu(II)$.

Графичното интерпретиране на резултатите показва, че: (1) грешката от непълно свързване на $Co(III)$, $Co(II)$ и $Cu(II)$ в комплекси в присъствие на $0,01 \text{ mol/l}$ ЕДТА нараства с един порядък в сравнение с грешката в присъствие на $0,1 \text{ mol/l}$ ЕДТА; стойностите на pH , при които грешката δC е една и съща обаче не се различават съществено ($\Delta pH \approx 0,5$); (2) комплексообразователният процес между $Co(III)$ и ЕДТА протича с грешка $< 0,1 \%$ дори и в силно кисели разтвори ($pH < 0$), докато грешката от непълно свързване на йоните $Co(II)$ и $Cu(II)$ е по-малка от 1% за стойности на pH по-високи, съответно от 2 и 1.

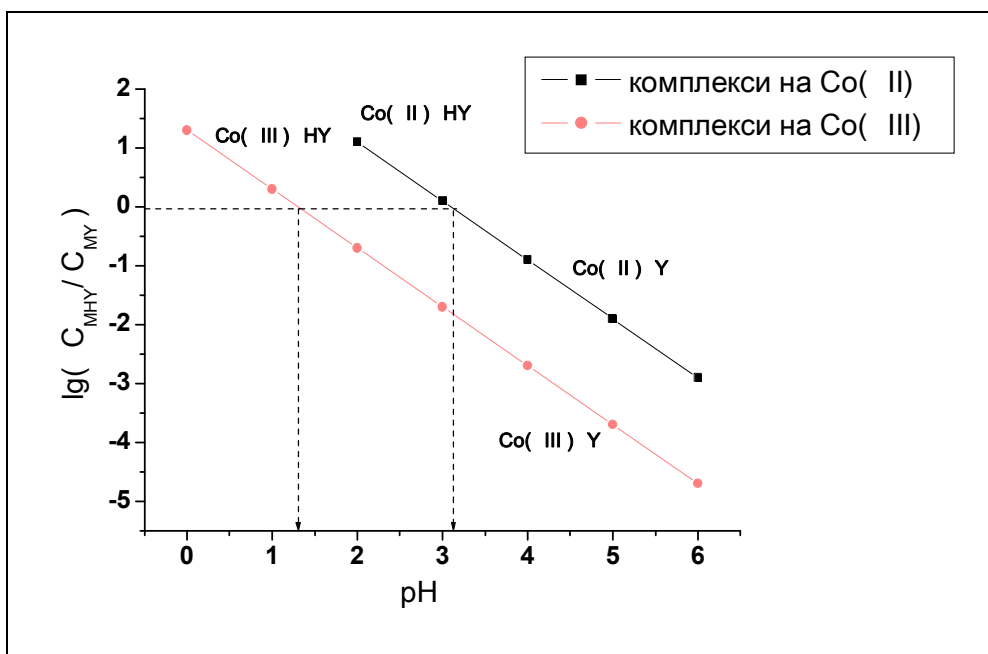
***Влияние на pH върху разпределението на комплексите
MNY и MY (M = Co(II), Co(III), Cu(II))***

Разпределението на комплексите MNY и MY ($M = Co(II), Co(III), Cu(II)$) е представено чрез отношението на равновесните концентрации на MNY и MY ($\bar{C}_{MNY}, \bar{C}_{MY}$) във функция от pH (Фиг. 9 и Фиг. 10). Логаритмичната стойност на отношението се изчислява по уравнението:

$\lg(\bar{C}_{\text{MHY}} / \bar{C}_{\text{MY}}) = \lg K_{\text{MHY}}^{\text{H}} - \text{pH}$ за стойности на pH, при които грешката от непълно свързване на металните йони в комплекси е по-малка от 1 % (виж Фиг. 6 – 8).



Фиг. 9. Зависимост $\lg(\bar{C}_{\text{CuHY}} / \bar{C}_{\text{CuY}}) = f(\text{pH})$

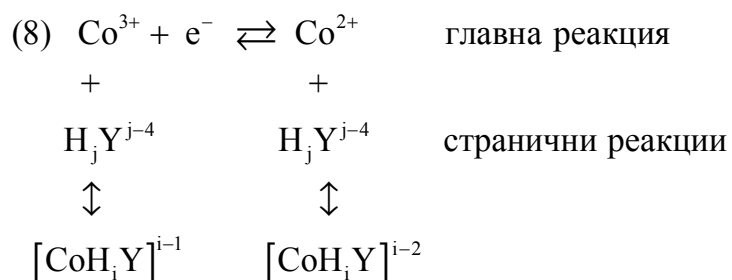


Фиг.10. Зависимост $\lg(\bar{C}_{\text{MHY}} / \bar{C}_{\text{MY}}) = f(\text{pH})$; М е Co(II) или Co(III).

Тъй като $\lg(\bar{C}_{\text{CuHY}}/\bar{C}_{\text{CuY}}) = 0$ при $\text{pH} \approx 1,5$ ($M = \text{Co(III)}$) и при $\text{pH} \approx 3$ ($M = \text{Co(II)}$ и Cu(II)), може да се приеме с 1% грешка, че комплексът Co(III)Y преобладава в разтвори с $\text{pH} > 3,5$, а комплексите Cu(II)Y и Co(II)Y – в разтвори с $\text{pH} > 5$.

Влияние на pH върху стандартния потенциал на двойката Co(III)/Co(II) в присъствие на ЕДТА

В присъствие на ЕДТА йоните Co(III) и Co(II) образуват комплексни съединения и влиянието на комплексообразователните реакции върху окислително-редукционния процес може да се представи със схемата



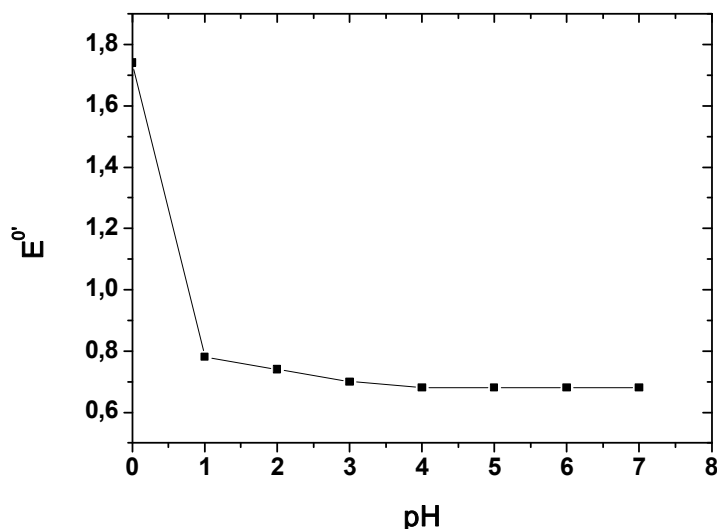
където $j = 1 \div 6$; $i = 0; 1$.

В присъствие на посочените странични реакции стандартният потенциал се дава с уравнението

$$(9) \quad E^{0'} = E^0 + 0,0591 \lg \frac{\alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{Y})}}{\alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{Y})}}$$

$E^{0'}$ е условният стандартен потенциал; E^0 е стандартният потенциал на двойката Co(III)/Co(II) , чиято стойност е 1,84 V; $\alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{Y})}$ и $\alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{Y})}$ са коефициенти на страничните реакции.

Стойностите на $E^{0'}$ са изчислени по ур. 9 и представени графично във функция на pH (Фиг. 11). Вижда се, че с нарастване на pH стандартният потенциал намалява, нараства редукционната способност на двойката. За стойности на $\text{pH} > 3$ стойността на $E^{0'}$ е постоянна и равна на 0,68 V.



Фиг. 11. Влияние на рН върху E° на двойката Co(II)/Co(III).

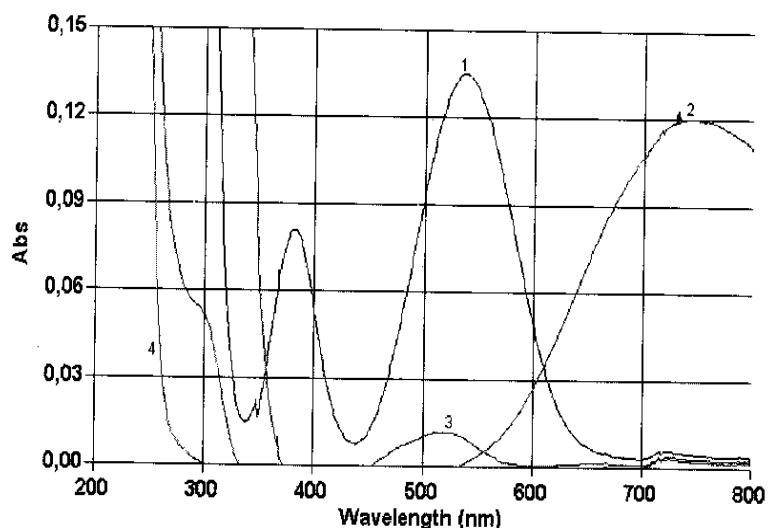
2.2. Експериментални изследвания

2.2.1. Изследвания с моделни разтвори

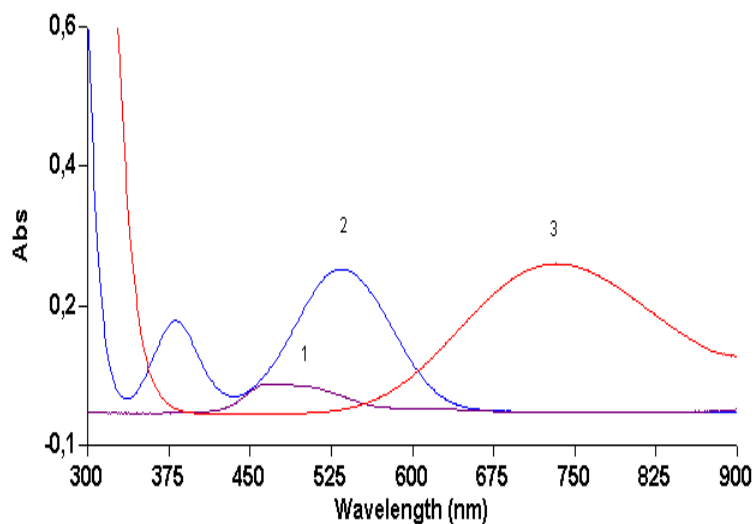
Експериментите са проведени при стойности на рН 2,5 и 5, избрани въз основа на: 1) литературните данни за рН на разтворите, в които се разтварят изследваните проби и се измерва абсорбцията и 2) изводите от теоретичните изследвания.

Регистрирани са абсорбционните спектри на комплексите на Co(II), Co(III) и Cu(II) с ЕДТА в солнокисел разтвор (рН = 2,5; Фиг. 12) и в натриево-ацетатен буфер (рН = 4,9; Фиг. 13). Максималната абсорбция на разтвора на Cu(II) при 730 nm е различна в двете среди, докато тази на разтворите на Co(II) и Co(III) не се различава съществено. Спектърът на хелатното съединение Co(III)Y притежава два максимума при дължини на вълните 335 и 533 nm (криви 1 и 2, съответно от Фиг. 12 и 13). Абсорбируемостта е по-висока при $\lambda=533$ nm, поради което абсорбцията на разтворите се измерва именно при тази дължина на вълната. Трябва да се

отбележи, че комплексите на Co(II) с EDTA също абсорбират при 533 nm (крива 3 от Фиг. 12 и крива 1 от Фиг. 13) и абсорбцията на разтвор, съдържащ комплексите на Co(II) и Co(III) , измерена при $\lambda = 533 \text{ nm}$, е адитивна величина.



Фиг. 12. Абсорбционни спектри на комплексите на: (1) Co(III) , (2) Cu(II) и (3) Co(II) с EDTA в 0,003 mol/l HCl; $b = 1 \text{ cm}$;
 $C_{\text{Co(III)}} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{Co(II)}} = 2,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$



Фиг. 13. Абсорбционни спектри на комплексите на (1) Co(II) , (2) Co(III) и (3) Cu(II) с EDTA в 0,08 mol/l натриево-ацетатен буферен разтвор;
 $b = 1 \text{ cm}$; $C_{\text{Co(II)}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ $C_{\text{Co(III)}} = 2,20 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; $C_{\text{Cu(II)}} = 2,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$;

Законът на *Beer* е проверен при $\lambda = 730 \text{ nm}$ (за Cu(II)) и $\lambda = 533 \text{ nm}$ (за Co(III) и Co(II)) в разтвори с рН 2,5 и 4,9. За да се повиши чувствителността на определенията, аналитичният сигнал е измерван в кювети с вътрешна дължина 5 см. Изчислени са стойностите на коефициента k ($k = \epsilon b$) на функцията $A = \epsilon bC$ и са представени в Табл. 14.

Метален йон	рН	λ , nm	Концентрационен интервал mmol/l	Брой определения n	Корелационен коефициент r, %	$k \pm \Delta k$, mol ⁻¹ l
Cu(II)	2,5	730	0,80 ÷ 3,2	21	99,6	201 ± 5
Cu(II)	4,9	730	0,22 ÷ 1,7	16	99,9	469 ± 4
Co(III)	2,5	533	0,23 ÷ 1,9	24	99,9	554 ± 5
Co(III)	4,9	533	0,23 ÷ 1,5	12	99,9	556 ± 7
Co(II)	4,9	533	2,4 ÷ 7,3	12	99,3	41 ± 2

Таблица 14. Проверка на валидността на закона на *Beer*; $P = 95 \%$; $b = 5 \text{ cm}$.

Наличието на линейна корелация между концентрацията на изследваните йони и абсорбцията ($r > 99,3$) доказва валидността на закона на Веер. Потвърждават се теоретичните изводи за свързване на най-малко 99 % от металните йони в комплекси с ЕДТА при рН > 2.

Стойностите на „ k ” за Co(III) , определени в разтвори с рН 2,5 и 4,9 не се различават съществено, докато тези за Cu(II) , са почти два пъти по-ниски в слабокиселата среда. По-ниската стойност на „ k ” при рН 2,5 може да се обясни с образуването на двата комплекса Cu(II)Y и Cu(II)HY , от които само комплексът Cu(II)Y абсорбира при 730 nm. При рН 5, където преобладава този комплекс, абсорбцията е по-висока. Експерименталните резултати за по-висока абсорбируемост на Cu(II)Y при рН 5 се потвърждават и от литературните данни.

В заключение, проверката на закона на *Beer* показва, че абсорбцията на разтворите трябва да се измерва при $pH = 4,9$.

2.2.2. Изследвания с YBCO проби

Целта на изследванията е да се установи състава на разтвора, стехиометрията на реакцията между $Cu(III)$ и $Co(II)$ и изведе формулата за изчисляване на коефициента δ .

Експериментите са проведени с образец YBCO-3, синтезиран по твърдофазната технология. Проби от образца са разтваряни в присъствие на хлоридни йони ($KCl + HCl$), $CoCl_2$ и ЕДТА. Прибавен е ацетатен буфер с $pH=4,9$ и допълнително количество ЕДТА. Общият обем на разтвора е 15,5 ml.

Абсорбцията на разтвора е измервана при две дължини на вълните: 533 и 730 nm в кювети с $b = 5$ cm. В сравнителния разтвор за измерване на абсорбцията при 533 nm освен хлоридни йони, EDTA и ацетатен буфер е внасян и $CoCl_2$.

Концентрациите на $Cu(II)$ и $Co(III)$ са изчислени по уравненията

$$(10) \quad C_{Cu(II)} = \frac{A_{730}}{k_{Cu(II)}^{730}} = \frac{A_{730}}{469} \quad (11) \quad C_{Co(III)} = \frac{A_{533}}{k_{Co(III)}^{533} - k_{Co(II)}^{533}} = \frac{A_{533}}{556 - 41}$$

$k_{730}^{Cu(II)}$, $k_{533}^{Co(II)}$ и $k_{533}^{Co(III)}$ са коефициентите на калибриране на функциите $A = k_{730}^{Cu(II)} C_{Cu(II)}$, $A = k_{533}^{Co(II)} C_{Co(II)}$ и $A = k_{533}^{Co(III)} C_{Co(III)}$, чиито стойности са съответно 469, 556 и 41 (Табл. 14).

Уравнението за концентрацията на $Cu(II)$ следва директно от закона на Беер. Уравнението за изчисляване на концентрацията на $Co(III)$ е по-сложно, защото съдържащият се в разтвора комплекс $Co(II)Y$ също абсорбира при 533 nm. Извежда се от уравнението на закона на *Beer* за адитивност на абсорбциите, като се отчита и факта, че абсорбцията се измерва спрямо сравнителен разтвор, съдържащ $Co(II)$.

Изследвания за състава на разтвора

Качественият и количественият състав на разтвора е установен чрез разтваряне на пробите под инертна атмосфера (Табл. 15, серии 1, 2, 3 и 4). Варирано е количеството на Co(II) , EDTA и HCl .

Състав на разтвора; n, mmol	
Разтваряне под инертна атмосфера	Разтваряне на въздух
Серия 1 $n_{\text{HCl}}=0,05$; $n_{\text{KCl}}=10$ $n_{\text{CoCl}_2}=0,02$; $n_{\text{EDTA}} = 0,06 + 0,08^*$	Серия 5 $n_{\text{HCl}}=0,05$; $n_{\text{KCl}}=10$ $n_{\text{CoCl}_2}=0,025$; $n_{\text{EDTA}} = 0,15 + 0,1$
Серия 2 $n_{\text{HCl}}=0,05$; $n_{\text{KCl}}=10$ $n_{\text{CoCl}_2}=0,025$; $n_{\text{EDTA}} = 0,15 + 0,10^*$	
Серия 3 $n_{\text{HCl}}=0,05$; $n_{\text{KCl}}=10$ $n_{\text{CoCl}_2}=0,04$; $n_{\text{EDTA}} = 0,15 + 0,10^*$	
Серия 4 $n_{\text{KCl}}=10$; $n_{\text{CoCl}_2}=0,025$; $n_{\text{EDTA}} = 0,15 + 0,10^*$	

* Внасят се в ацетатната среда

Таблица 15. Изследване на състава на разтвора

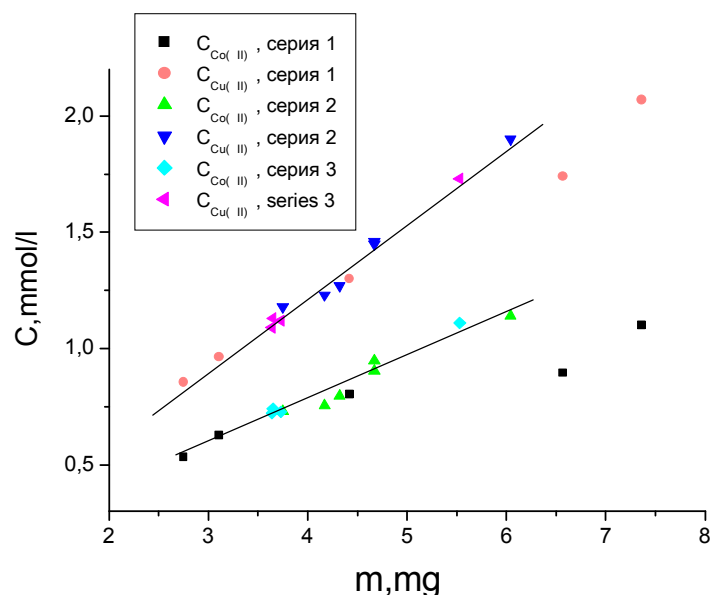
Влияние на количеството на Co(II) и EDTA

Концентрациите на Cu(II) и Co(III) , изчислени от експерименти, проведени в разтвори, съдържащи 10 mmol KCl , 0,05 mmol HCl и различни количества Co(II) и EDTA (Табл. 15, серии 1, 2 и 3), са представени графично във функция от масата на пробата (Фиг.14).

Проверката за линейна регресия на функцията $C_M = f(m_{\text{пр}})$; $M = \text{Co(III)}$, Cu(II) показва, че точките с абсциса до 6 mg оформят права линия. Концентрациите на Co(III) и Cu(II) , изчислени за маси на проби над 6 mg,

разтворени в присъствие на 0,02 mmol Co(II) и 0,14 mmol EDTA не лежат на правата. Вероятно посочените количества на реактивите не са достатъчни за пълно свързване на Co(III), Co(II) и Cu(II) в комплекси с EDTA. Препоръчва се анализът да се провежда в присъствие на: **0,025 mmol Co(II) и 0,25 mmol (0,15+0,10) EDTA.**

Поради малката разтворимост на EDTA в слабокиселата среда, разтворът на EDTA се внася на два пъти: преди разтваряне на пробата (0,15 mmol) и след внасяне на ацетатния буфер (0,10 mmol).

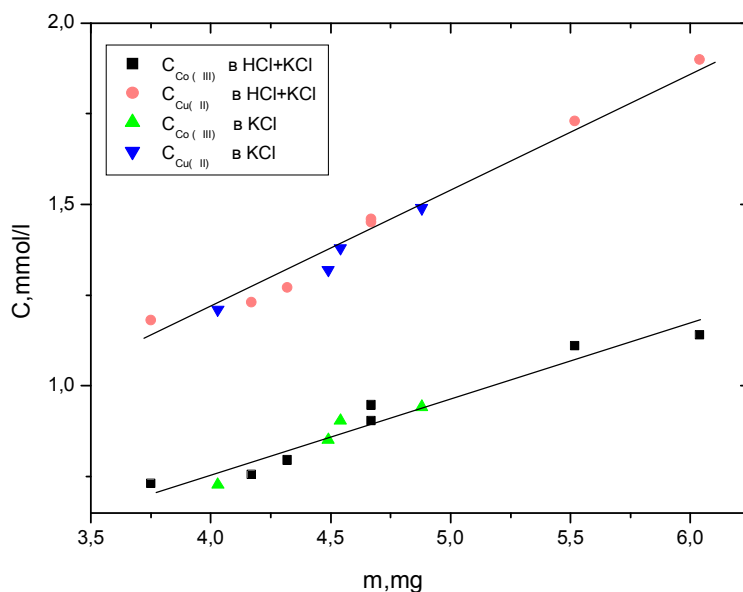


Фиг. 14. Влияние на CoCl_2 и EDTA върху концентрацията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с EDTA; $n_{\text{KCl}}=10 \text{ mmol}$, $n_{\text{HCl}}=0,05 \text{ mmol}$.

Влияние на HCl

На Фиг. 15 са нанесени стойностите на $C_{\text{Cu(II)}}$ и $C_{\text{Co(III)}}$, изчислени от анализите, проведени в присъствие (Табл. 15, серия 2) и в отсъствие (Табл.15, серия 4) на солна киселина. Отсъствието на HCl не се отразява върху линейната регресия ($r \approx 1$) на функциите $C_{\text{Cu(II)}} = f(m_{\text{пр}})$ и $C_{\text{Co(III)}} = f(m_{\text{пр}})$ за всички изследвани проби. Присъствието на малко количество от HCl обаче е

необходимо, *защото в слабокисела среда пробите се разтварят два пъти по-бързо.*

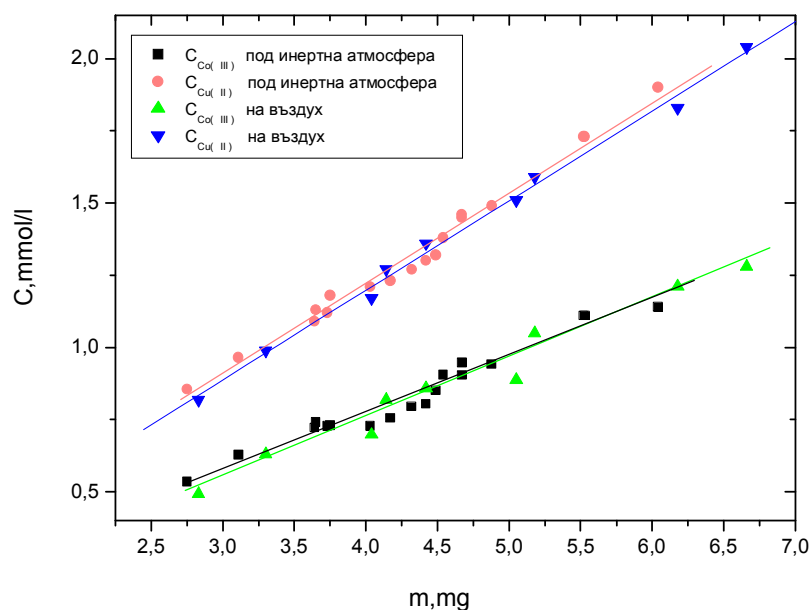


Фиг. 15. Влияние на HCl върху концентрацията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с EDTA; $n_{\text{KCl}} = 10 \text{ mmol}$, $n_{\text{Co(II)}} = 0,025 \text{ mmol}$, $n_{\text{EDTA}} = 0,25 \text{ mmol}$.

Проверка за разтваряне във въздушна среда

Стойностите на концентрацията на Cu(II) и на Co(III), изчислени от анализите, проведени при разтваряне на пробата на въздух в разтвор на 10 mmol KCl, 0,05 mmol HCl, 0,025 mmol Co(II) и 0,15 mmol EDTA (Табл. 15, серия 5), са представени на Фиг. 16. На същата фигура са нанесени и концентрациите, получени чрез разтваряне на пробата под инертна атмосфера (Табл. 15, серии 1, 2 и 3).

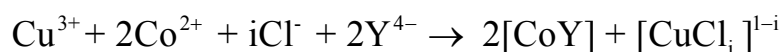
Доказано е наличието на линейна корелация ($r \approx 1$) между масата на пробата и концентрацията на Co(III) или Cu(II). Наблюдава се препокриване на правите линии, получени от анализа на пробите чрез разтваряне в инертна атмосфера и на въздух. Това дава основание да се предложи методика за *разтваряне на пробите без отстраняване на въздуха от разтвора.*



Фиг. 16. Проверка на възможността за разтваряне на пробата на въздух.

Необходимост от внасяне на KCl

Всички проби са разтваряни в присъствие на 10 mmol KCl по две причини: 1) да се създаде висока йонна сила на разтвора, така че да се ускори разтварянето на пробата; 2) високата концентрация на Cl^- стабилизира образуването на CuCl_i^- комплекси и окислително-редукционната реакция между Cu(III) от пробата и Co(II) от разтвора протича по уравнението



Комплексите $[\text{CuCl}_i]^{1-i}$ ($i = 2; 3$) на въздух се разрушават, поради окисление на йоните Cu(I) до Cu(II) и свързване на последните в комплекси с ЕДТА.

Извеждане на уравнение за изчисляване на коефициента δ

От двуелектронния преход на Cu(III) до Cu(I) и окислението на Cu(I) до Cu(II) следват изводите: 1) $n_{\text{Cu(III)}} / n_{\text{Co(III)}} = 1/2$ и 2) по ур. 10 се изчислява общото количество мед $n_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu(II)}} + n_{\text{Cu(III)}}$.

Като се вземат предвид тези зависимости, формулата

$\delta = 1,5(n_{\text{Cu(III)}} / (n_{\text{Cu(II)}} + n_{\text{Cu(III)}}))$ се преобразува до: $\delta = 0,75 \frac{n_{\text{Co(III)}}}{n_{\text{Cu}}}$. Изразена чрез

концентрациите, последната формула приема вида:

$$(12) \quad \delta = 0,75(C_{\text{Co(III)}} / C_{\text{Cu(II)}})$$

За да се провери валидността на ур. 12, е изследвана корелацията между $C_{\text{Cu(II)}}$ и $C_{\text{Co(III)}}$, изчислени от всички анализирани проби. Доказано е наличието на линейна корелация ($r = 0,998$) и е приложен регресионен анализ към уравнението $C_{\text{Co(III)}} = a + k C_{\text{Cu(II)}}$. Уравнението на регресия с $P = 95 \%$ и $f = 26$ е $C_{\text{Co(III)}} = (-0,004 \pm 0,05) + (0,64 \pm 0,02) C_{\text{Cu(II)}}$. Коефициентът на пропорционалност (0,64) се замества в ур. 12 и стойността на δ -коефициента е: $\delta = 0,48 \pm 0,02$. Стойност $\delta = 0,49$ е получена от анализ на същия образец по метода, основаващ се на измерване на абсорбцията на комплекса $[I_3]^-$.

2.2.3. Изводи

1. Кислородната стехиометрия на YBCO образци може да се определя с редуктор Co(II) при следните условия:

- стойност на pH на разтвора за разтваряне на пробата – 2,5;
- състав на разтвора за разтваряне на пробата: 10 mmol KCl; 0,05 mmol HCl; 0,025 mmol Co(II) и 0,15 mmol ЕДТА;
- разтваряне на пробата на въздух;
- измерване на абсорбцията в присъствие на натриево-ацетатен буфер с pH 4,9 и 0,25 mmol ЕДТА, при дължини на вълните 533 (за Co(III)) и 730 nm (за Cu(II)).

2. Доказана е валидността на закона на Беер в изследваните концентрационни интервали на металните йони и са намерени стойностите на коефициента на функцията $A = k C$ ($k = \epsilon b$). С цел повишаване на

чувствителността на определенията, абсорбцията е измервана в кювети с $b = 5$ cm.

3. Изведени са уравненията за изчисляване на концентрациите на Cu(II) и Co(III).

4. Доказана е стехиометрията на реакцията между Cu(III) и Co(II) и е изведено уравнението за изчисляване на δ -коефициента.

2.3. Метод за определяне на активен кислород в YBCO свърхпроводими образци

Въз основа на предварителните изследвания е разработен метод за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO образци, основаващ се на окисление на йоните Co(II) и измерване на абсорбцията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с ЕДТА.

Пробата се разтваря в 11,5 ml разтвор със състав: 10 mmol KCl; 0,05 mmol HCl; 0,025 mmol Co(II) и 0,15 mmol ЕДТА. Към разтвора се добавя натриево-ацетатен буферен разтвор (3 ml) и допълнително количество от разтвора на ЕДТА (1 ml). Абсорбцията се измерва при дължини на вълните 533 и 730 nm в кювети с вътрешна дължина 5 cm спрямо сравнителен разтвор. В сравнителния разтвор за измерване на абсорбцията при 533 nm, освен хлоридни йони, ЕДТА и ацетатен буфер, се внася и CoCl_2 .

Нестехиометричният коефициент δ се изчислява по ур. 12. Концентрациите на Cu(II) и Co(III) се изчисляват съответно по ур. 10 и ур.11.

По предложената методика са анализирани четири образци от вида YBCO с различно кислородно съдържание и получените стойности на δ са представени в Табл. 16. Приложен е критерият на *Bartlett*, за да се докаже хипотезата за идентичност на стандартните отклонения на резултатите от анализиранияте образци и е изчислено стандартното отклонение на метода.

Стойността на s е 0,017 за стойности на δ от 0,28 до 0,49. Възпроизводимостта на метода, оценена в относителни единици е от 3 до 6 %.

Точността на резултатите е проверена чрез спектрофотометричния метод, основаващ се на измерване на абсорбцията на съединението $[I_3]^-$ -скорбяла. Резултатите от сравнителния метод са дадени в Табл. 16. Доказани са хипотезите за идентичност на стандартните отклонения и на средните резултати за коефициента δ , получени по двата метода.

Образец	Метод с редутор Co(II) и измерване абсорбцията на комплексите Co(III)Y и Cu(II)Y			Метод с редутор I ⁻ и измерване абсорбцията на йод-скорбялното съединение		
	n	s	$\bar{\delta} \pm \Delta\delta$	n	s	$\bar{\delta} \pm \Delta\delta$
YBCO-1	5	0,00804	0,456±0,009	14	0,01544	0,448±0,009
YBCO-2a	3	0,00513	0,280±0,013	3	0,00403	0,272±0,010
YBCO-3	14	0,01848	0,486±0,011	5	0,00876	0,489±0,010
YBCO-4	9	0,02092	0,382±0,016	12	0,02476	0,388±0,016

Таблица 16. Резултати от анализа на YBCO образци.

2.4. Изводи

1. Разработеният метод за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO образци може да се прилага за изследване на образци с различно кислородно съдържание.

2. Възпроизводимостта и точността на резултатите е сравнима с аналогичните характеристики на метода, основаващ се на измерване на абсорбцията на йод-скорбялното съединение.

3. Чувствителността на метода не е много по-ниска от тази на метода с измерване на абсорбцията на йод-скорбялното съединение и дава възможност анализът да се провежда с *маса на пробата от 2 до 6 mg*. Дължи се на по-

малкото разреждане при приготвяне на разтворите за измерване на сигнала и използване на кювети с $b = 5 \text{ cm}$.

4. Предимство на метода пред методите с редуктор йодидни йони е ***разтварянето на пробата във въздушна среда***, което улеснява и ускорява провеждането на анализа.

5. Предимствата на метода пред известния в литературата метод с редуктор Co(II) са:

- ***по-бързо разтваряне на пробата*** в слабокиселата хлоридна среда (около 2 min), вместо в ацетатния буфер (2-3 h).
- изчисляване на коефициента δ от отношението на концентрациите на комплексите на Co(II) и Cu(II) с ЕДТА, ***без да е необходимо точно измерване на масата на пробата***;
- ***използване на CuSO_4 и CoF_3 като стандарти*** за калибриране на аналитичната функция, вместо $\text{K}_9\text{Cu}(\text{TeO}_6)_2$.

ОСНОВНИ ПРИНОСИ

1. Разработени са два спектрофотометрични метода за определяне на кислородна стехиометрия на свръхпроводими материали с химична формула $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+\delta}$, основаващи се на:

- окисление на йодидни йони и измерване абсорбцията на йод-скорбялното съединение;
- окисление на Co(II) и измерване абсорбцията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с ЕДТА.

2. Методите са приложени за анализ на обемни образци с различно кислородно съдържание.

3. Методът, основаващ се на измерване на абсорбцията на йод-скорбялното съединение притежава следните предимства:

- сравнително висока чувствителност; за първи път анализът се провежда с малка маса на пробата (от 1 до 2 mg), което е добро решение поради високата себестойност на изследваните материали;
- нестехиометричният кислороден коефициент се изчислява без да е необходимо калибриране на аналитичната функция и точно измерване на масата на пробата.
- може да се използва за определяне на кислородната стехиометрия на YBCO материали, отложени върху ленти и подложки.

4. Предимствата на метода, основаващ се на измерване абсорбцията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с ЕДТА са:

- за първи път пробата се разтваря във въздушна среда за 1 – 2 min, което улеснява и ускорява провеждането на анализа;
- използва се неголяма маса на пробата за анализ (от 2 до 6 mg);
- за първи път се измерва абсорбцията на комплексите на Co(III) и Cu(II) с ЕДТА в един и същ разтвор и от отношението на концентрациите им се изчислява коефициентът δ ; по този начин се избягва точното измерване на масата на пробата;
- използват се първични стандарти за калибриране.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИ И УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

Публикации, отпечатани в наши и международни научни списания

1. T. Nedelcheva, **St. Georgieva**, L. Valdimirova, A. Stoyanova-Ivanova, *“Increasing the sensitivity of the spectrometric determinations of the oxygen content in YBCO superconducting samples using the I_3^- - starch compound”*, **Talanta** 77 (2009) 1745 - 1747. *IF* = 3.522
2. **St. Georgieva**, T. Nedeltcheva, L.Vladimirova, A. Stoyanova-Ivanova, *“A spectrophotometric method for rapid estimation of the oxygen stoichiometry in YBCO superconducting samples”*, **CEJC**, (2012) (in press), *IF* = 1,073.
3. **St. Georgieva**, T. Nedeltcheva, , *“Determination of the oxygen stoichiometry of $Y_1B_2Cu_3O_y$ superconductors with different oxygen content”*, **JUCTM**, 47 (1) (2012) 91 - 96.

Забелязани цитати на публикация номер 1

1. Е. Назърова, **Светът на физиката**, том XXXV, кн. 1, (2012), „История на свръхпроводимостта в България”.

Списък на публикувани резюмета на доклади на научни конференции

1. T. Nedelcheva, **St. Georgieva**, L. Vladimirova, M. Hristova, A. Stoyanova – Ivanova, **Международна конференция 60 години катедра “Физикохимия”, Ноември (2007), ХТМУ,София**, *“Spektrophotometric determination of oxygen stoichiometry in YBCO superconducting samples”*
2. **St. Georgieva**, T. Nedelcheva, **IX Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени, Май (2012), ХТМУ-Sofia, Bulgaria** *“Spectrophotometric method for the determination of the oxygen stoichiometry in YBCO superconducting samples using Co(II) as a reducing agent”*.

УЧАСТИЕ В ПРОЕКТИ

1. Фонд научни изследвания – МОМН на тема *„Разработване на метод за определяне на активния кислород в свръхпроводими купрати”*, ДО 02-300/2008 г.
2. НИС-ХТМУ, София, *„ Определяне на кислородното съдържание в свръхпроводими купрати”*, Договор номер: 10411/ 2007 г.
3. НИС-ХТМУ, София, *„Изследване на възможностите на рентгенодифракционния метод за определяне на кислородното съдържание в свръхпроводими купрати”*, Договор номер: 10765/2010 г.