



Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

NIKEL-BAINUETAKO HIPOFOSFITOAREN DETERMINAZIOA ULTRAMORE IKUSGAI
ESPEKTROFOTOMETRIAREN BITARTEZ

Egilea: Mikel Gutierrez Beitialarrangoitia

Zuzendariak: Miren Ostra Beldarrain eta Maider Vidal Postigo

Donostia, 2021ko Martxoa

Esker-ematea

Lehenik eta behin, eskerrak eman nahi dizkiet nire zuzendariei eta Gorka Albizuri, nire gida izan baitira. Izan ere, beren ezagutza eta laguntzarekin, proiektu honen etapa bakoitzean gidatu naute. Era berean, Kimika analitikoko taldeko kide guztiei ere eskerrak eman nahi dizkiet emandako laguntza eta aholkuengatik.

Aurkibidea

1. Laburpena/ <i>Abstract</i>	1
2. Sarrera.....	3
2.1. Nikel-bainuak.....	3
2.1.1. <i>Electroless plating vs Electroplating</i>	4
2.1.2. Bainu azidoak eta alkalinoak.....	5
2.1.3. Bainu azidoko Ni-P estalduren propietateak.....	6
2.1.4. Nikel-bainuen osagai nagusiak.....	7
2.2. Nikel-bainuko osagaien eragina prozesuan eta hauen analisirako metodoak.....	7
2.2.1. Hipofosfitoa.....	8
2.2.2. Fosfitoa.....	9
2.2.3. Nikel-bainuetako hipofosfitoaren eta fosfitoaren analisirako ohiko metodoak.....	11
2.2.3.1. Ioi kromatografia.....	11
2.2.3.2. Balorazioa.....	12
2.2.4. Metodo alternatiboa: Analisisirako metodo zinetiko espektrofotometrikoa.....	17
2.3. Kimiometria.....	21
2.3.1. Datuen aurretratatamendua.....	21
2.3.2. Aldagai anitzeko kalibraketa.....	22
2.3.2.1. Minimo karratu partzialen bidezko erregresioa (<i>Partial Least Squares Regression, PLS</i>).....	23
2.3.2.2. Aldagai anitzeko kalibratio-modeloen eraketa.....	24
3. Helburuak.....	26
4. Esperimentala.....	27
4.1. Nikel-bainua.....	27
4.1.1. Bainuaren prestaketa eta materiala.....	27
4.1.2. Disoluzioak.....	29
4.1.3. Plaken nikeleztatzea.....	30
4.1.4. Bainuaren mantenua.....	31
4.1.5. Laginak.....	33

4.2. UM-Ikusgai espektrofotometria.....	34
4.2.1. Softwareak eta ekipoa.....	34
4.2.2. Disoluzioak.....	35
4.2.3. Metodoaren optimizazioa eta balidazioa.....	36
4.2.4. Kalibraketa.....	37
4.2.5. Laginak.....	38
4.3. Ioi kromatografia.....	38
4.3.1. Softwareak eta ekipoa.....	38
4.3.2. Disoluzioak.....	39
4.3.3. Kalibraketa.....	39
4.3.4. Laginak.....	39
4.3.5. Hipofosfitoaren eta fosfitoaren aldibereko determinazioa.....	40
4.4. Balorazioa.....	41
4.4.1. Disoluzioak.....	41
4.4.2. Prozedura.....	42
5. Emaitzak eta hauen eztabaida.....	45
5.1. Hipofosfitoaren determinazioa um-ikusgai espektrofotometria erabiliz. Metodoaren optimizazioa eta balidazioa.....	45
5.2. Ioi kromatografia.....	49
5.3. Hipofosfitoaren determinazioa nikel-bainuan.....	50
5.4. Emaitzak azaltzeko egindako proba gehigarriak.....	52
6. Ondorioak/ <i>Conclusions</i>	56
7. Bibliografia.....	58

1. LABURPENA

Lan honetan, metodo zinetiko bat garatu da nikel ez-elektrolitikoeko bainuetako hipofosfitoa kuantifikatzeko, ultramore ikusgaiaren espektrofotometriaren bidez. Horretarako, aldagai anitzeko kalibrazio-eredu bat sortu da eta kalibraziorako, barne-balidaziorako (*Cross Validation*) eta predikziorako lortutako erroreak %3,19, %5,89 eta %2,71 izan dira. Prezisorako eta zehaztasunerako lortutako balioak %15 baino txikiagoak dira eta detekzio-muga 0,08 mM-koa da.

Kalibrazio-eredua lortu ondoren, nikel-bainuko 9 laginetan determinatu da hipofosfitoa. Aurreikuspen horiek erreferentziazko teknika baten bidez lortutako balioekin alderatu dira, ultramore ikusgaiaren espektrofotometriaren metodo berria balidatzeko. Erreferentziazko teknika ioi kromatografia izan da. Era berean, balorazio bitartez determinatu da hipofosfitoa eta hau ere erreferentziazko teknikarekin alderatu da.

Hiru teknikekin lortutako emaitzak aztertuz, ondorioztatu da proposatutako teknikarekin auresandako kontzentrazioak kromatografia ionikoarekin lortutakoak baino txikiagoak direla orokorrean, binakako t proba batean desberdintasuna adierazgarria izanik.

ABSTRACT

In this study, a kinetic method has been developed for the quantification of hypophosphite in electroless nickel baths using visible ultraviolet spectrophotometry. For this purpose, a multivariate calibration model has been created with calibration errors, internal validation (Cross Validation) and prediction of 3,19%, 5,89% and 2,71% respectively. The values obtained for precision and accuracy are under 15% and the detection limit is 0,08 mM.

Once the calibration model has been obtained, the hypophosphite has been determined in 9 samples of nickel bath. The results have been validated with the values obtained by a reference technique. The reference technique has been the ion chromatography. Likewise, the hypophosphite in 9 samples has been determined by titration and this has been contrasted with the reference technique as well.

Analysing the results obtained with the three techniques, it has been concluded that the concentrations predicted with the proposed technique are generally lower than those obtained with ion chromatography, being significant the difference in a test t by pairs.

2. SARRERA

2.1. NIKEL-BAINUAK

Inguruan ditugun eta gure gizartean egunerokotasunean erabiltzen diren objektu asko oso garestiak diren materialekin eraiki dira. Objektu horiek tresna simple batetik makina edo eraikinetara joan daitezke. Hauek, zehatz-mehatz eta zehaztasunez eraikitzen dira. Kasu gehienetan, material hauek balio-bizitza mugatua izaten dute, gehienetan kanpoko faktoreen eraginez, hala nola, elkarrekintza mekanikoen edo erreazio kimiko edo elektrokimikoen eraginez, eta horrek azalera kaltetzen du eta, ondorioz, balio-bizitza murriztu.

Gainazal hori, bere egitura atomikoagatik, zaugarria edo sentikorra da eraso horiek jasateko, eta, horregatik, garrantzitsua da gainazal horri estaldura bat aplikatuz babestea. Hala, objektuaren bizitza erabilgarria luzatu egin daiteke. Kasu gehienetan, behar bezala tratatu eta garbitu behar da estaldura hobetzeko.

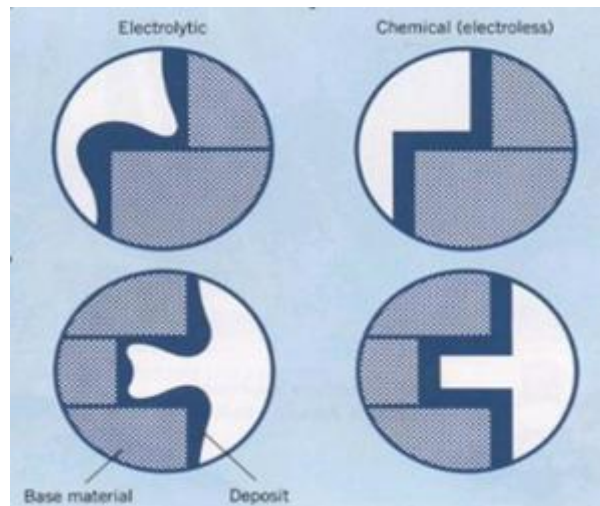
Nikela trantsizio-metal da, naturan dago eta mineral batzuen parte da. Elektrizitatearen eroalea da eta urradurarekiko eta eraso kimikoekiko oso erresistentea^[1,2]. Hortaz gain, nikel purua oso gogorra, harikorra eta distiratsua da^[3]. Oxidazio egoera arruntena eta egonkorrena nikel (II) da eta urtean, mundu osoan, 150.000 tona nikel-estaldura ezartzen dira. Nikelaren propietateak materialak hobetzeko aprobeza daitezke hainbat metalekin aleazioak eginez, baina estaldura gisa ere aplika daiteke. Horrela, askoz metal garestiagoak erabiliz soilik lor daitezkeen ezaugarriak dituen objektu bat lortzen da. Metal honen estaldurak erabilienak dira korrosioarekiko erresistentzia handiari eta arrazoi estetiko edo apaingarriari esker, eta, gainera, nikelak propietate ferromagnetikoak dituen, estalitako altzairuek propietate magnetikoak mantentzen dituzte^[1]. Era berean, erresistentzia du airearekiko, urarekiko, azidoekiko eta disoluzio alkalino diluituekiko. Hala ere, azido nitrikoarekiko, azido klorhidrikoarekiko eta amoniako kontzentratuarekiko ez du erresistentziarik. Nikelen estaldurek zilar-kolora dute eta kromozko estaldurek baino itxura kaxkarragoa (distira txarragoa, argi-puntuak izateko aukera), korrosioarekiko erresistentzia txikiagoa eta erresistentzia mekaniko txikiagoa dute, baina merkeagoak dira. Hala ere, nikela asko erabiltzen da, kromaketan erabiltzen diren produktu kimikoak oso toxikoak baitira^[4,5]. Automobilgintzan, elektronikan eta bitxigintzan bezalako industrietan erabiltzen da^[1].

2.1.1. ELECTROLESS PLATING VS ELECTROPLATING

Nikelezko estalketak lortzeko era desberdinak daude. Ohikoenean, *electroplating* edo galbanoplastia izenekoa, ioi metalikoak egoera metalikora erreduzitu eta katodoan metatzen dira energia elektrikoaren bidez. Estaldura kimikoa edo xaflatze ez-elektrolitikoa (*electroless plating*), ordea, erredukzio kimikoko prozesu bat da, non ur-disoluzio batean aurkitzen den ioi metaliko baten erredukzio katalitikoa ematen den agente erreduzitzaile baten bitartez. Horrela, metala jalkitzen da energia elektrikorik gabe.

Nikel ez-elektrolitiko prozesu modernoek sistema egonkortzaile guztiz desberdina erabiltzen dute, kontrol erraza eta ekonomikoki bideragarria izateko diseinatuta dago. Sistema berri horrek metal opakoen gainean egiten du distira, eta 100 m-ko edo gehiagoko lodiera eraikitzen du, lazturarik eta ahurtasunik sortu gabe. Bainuaren osagaiak ez dira hausten 95 °C-ko funtzionamendu-tenperaturaraino. Askotariko erreduzitzaileak aurki daitezke egungo merkatuan. Hala ere, sodio hipofosfitoa da erabiliena, eta Ni-P motako aleazioak sortzen ditu, estalduraren azken propietateak baldintzatuz^[6,7].

Estaldura kimikoa erredukzio kimikoko prozesu bat denez, lortutako estaldurak lodiera uniformekoak dira, xaflatutako objektu osoan. Disoluzioaren konposizioa, pH-a eta funtzionamendu-tenperaturak, egoki hautatzen badira, jalkitze-tasa 20-25 mm/h bezain handia izan daiteke, industria-aplikazioetarako behar bezain azkarra dena. Nikel ez-elektrolitikoaren sisteman egin diren aurrerapenek oso metakin distiratsuak eskaintzen dituzte, nikel galbanizatuarekin konpara daitezkeenak, eta lodieraren uniformetasunaren abantailak mantentzen dituzte, batez ere geometria konplexua duten pieza edo produktuentzat. Estaldura kimikoa duen beste abantaila bat pieza ez-eroaleak estaltzeko aukera da, *electroplating*-aren bitartez ezinezkoa dena^[6]. 1. irudian sistema elektrolitikoekin eta ez-elektrolitikoekin lortzen diren estalketa motak ikus daitezke.



1. irudia: Estalketa elektrolitikoaren eta ez-elektrolitikoaren bitartez lortutako estalketak. Teknika bakoitzarekin lortutako estaldurak desberdinak dira, estalketa ez-elektrolitikoaren bitartez lortutakoa uniforme da piezaren oinarri guztian^[4].

2.1.2. BAINU AZIDOAK ETA ALKALINOAK

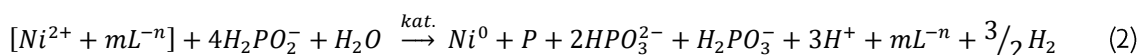
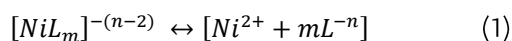
Bi motatako bainuak aurki daitezke, azidoak zein alkalinoak. Bainu azidoek abantailak dituzte bainu alkalinoekin konparatuz gero. Nikel ez-elektrolitikoazko bainu azidoak estaldura nahiko lodiak metalen gainean metatzeko erabiltzen dira. Era berean, lortutako estaldurak kalitate hobegokoak dira, eta bainuaren disoluzioa egonkorragoa da. Disoluzio alkalinoaren desabantaila nagusia 90 °C-tik gorako tenperaturan duen ezegonkortasun handia da. Tenperatura horretan, bainuaren pHa bat-batean jaisten da amoniakoa galtzen delako. Hala ere, tenperatura baxuko bainu alkalinoek abantaila dute. Izan ere, nikela plastikoen gainean metatzen da modu egokian.

Bainu azido baten funtzionamendu-baldintzak pH 5-6 eta 85-95 °C-ko tenperatura dira, eta horrek 25 µm/h-ko jalkitze-tasa ematen du. Bainu alkalinoetan, ordea, pH 8-9 eta 30-40 °C-ko tenperaturan 8 µm/h-ko jalkitze-tasa dauka eta , pH 8-10 eta 80-90 °C-ko tenperaturan 10 µm/h-ko jalkitze-tasa. Bainu alkalinoaren bidez lortutako propietateak okerragoak dira: korrosioarekiko erresistentzia txikiagoa, altzairuarekiko atxikidura txikiagoa eta aluminioa prozesatzeko zailtasuna nabarmentzen dira, pH-balio handiak direla eta.

Jalkitze-abiadura, neurri handi batean, tenperaturaren araberakoa da, eta, beraz, bainu alkalinoak erabilera industrial gutxi izan zuen estaldura lodiak jalkitzeko. Hipofosfito bidez

erreduzitutako bainu azido beroak maizago erabiltzen dira altzairua eta beste metal batzuk xaflatzeko. Hipofosfito alkalinozko bainu beroak, ordea, plastikoak eta ez-metalak xaflatzeko erabiltzen dira^[7,8].

Lan honetan, bainu azidoa erabili da eta erreduzitzaile moduan hiposfosfitoa. Hemendik aurrera azalduko dena horren guztiaren arabera da, hau da, bainu azidoetako Ni-P aleazioen arabera. Honela erreakzionatzen du nikelak hipofosfitoarekin ingurune azidoan^[9]:



non $[NiL_m]^{-(n-2)}$ nikel konplexua den eta mL^{-n} aske dagoen ligandoa.

2.1.3. BAINU AZIDOKO Ni-P ESTALDUREN PROPIETATEAK

Lehen esan den bezala, azken metakina ez da metalikoa soilik, aleazio bat baizik. Metalaren ondoan pilatzen den elementua agente erreduktoretik dator, eta agente horrek, bere izaera eta kontzentrazioagatik, estalduren azken propietateak determinatuko ditu. Nikelezko bainu kimikoetan hipofosfitoa da agente erreduktorerik ohikoena, eta hiru estaldura mota bereizten dira^[7]:

- Fosforo-eduki gutxiko estaldurak: %3-5 P
Erresistentzia bikaina higadurarekiko eta korrosioarekiko ingurune alkalioan.
- Fosforo-eduki ertaineko estaldurak: %6-9 P.
Korrosioarekiko eta urradurarekiko erresistentziak nahiko onak dira aplikazio askotarako.
- Fosforo-eduki handiko estaldurak: %10-14 P.
Estaldurak harikorak dira eta korrosioarekiko erresistenteak. Bereziki, korrosioarekiko erresistentzia dute kloruroen eta aldi bereko estres mekanikoaren aurrean.

2.1.4. NIKEL-BAINUEN OSAGAI NAGUSIAK

1. taulan nikel-bainuetako osagaiak adierazten dira, bakoitzaren funtzioa eta ezaugarriak azalduz.

1. taula: nikel-bainuko osagaiak^[6,7,10]

Funtzioa	Osagaiak	Ezaugarriak
Nikel iturria	NiSO ₄ eta NiCl ₂ . Zenbait kasutan (Ni(CH ₃ COO) ₂) eta (Ni(SO ₃ NH ₂) ₂) ere.	Nikel katioiak eman
Agente erreduzitzaileak	Konposatu erabilienak fosforatuak (NaH ₂ PO ₂)	Nikel ioiak erreduzitu eta nikelarekin aleazioa sortu
Konplexatzaileak	Azido zitrikoa, zitratoa, azetatoa...	Bainuaren bat-bateko deskonposizioa ekidin
Egonkortzaileak	Metalikoak (Pb, Sn, Mo...), organikoak (sufre konposatuak) eta abar.	Bainua egonkortu eta bizi-iraupena handitu
Azeleratzaileak	Konposatu organikoak (glizina, zisteina...)	Erreakzio abiadura areagotu
Bufferra edo pH doitzzaileak	H ₂ SO ₄ , NH ₄ OH, K ₂ CO ₃ ...	pH doitu eta mantendu

2.2. NIKEL-BAINUKO OSAGAIEN ERAGINA PROZESUAN ETA HAUEN ANALISIRAKO METODOAK

2. erreakzioaren arabera, gutxienez 5 aldagaiek eragina dute hauspeatze erreakzioan: Ni²⁺ eta H₂PO₂⁻ erreaktiboak eta H⁺, H₂PO₃⁻ eta L⁻ⁿ produktuak. 5 aldagai hauei, gehitu behar zaizkie gutxienez: tenperatura eta egonkortzailea(k). Beraz, gutxienez 7 aldagai kontrolatu behar dira xaflatze prozesu honetan. Ikusten da bainuaren konposizioak berebiziko garrantzia duela eta aldagai kopuruak adierazten du disoluzioaren lan-jardueraren eta mantentze-lanaren konplexutasuna. 2. taulan azaltzen da pHaren aldaketak prozesuan duen eragina.

2. Taula: pHaren aldaketak disoluzioan eta estalketan duen eragina

Aldaketa	Eragina disoluzioan	Eragina estalketan
pHa igo	Jalkitze-tasa handitu Fosfitoaren disolbagarritasun txikiagoa	Fosforo-edukiaren beherakada Altzairuan itsaspena okertu
pHa jaitsi	Jalkitze-tasa txikitu Fosfitoaren disolbagarritasun handiagoa	Fosforo-edukiaren gorakada Altzairuan itsaspena hobetu

Bainuan hipofosfitoaren eta fosfitoaren presentzia oso garrantzitsua da eta lan honetan hauen azterketa burutuko da. Hori dela eta, jarraian azalduko da bi konposatu hauek bainuan duten eragina.

2.2.1. HIPOFOSFITOA

Gutzeit-ek eta Krieg-ek^[11] ikusi zuten xaflatze-baldintza optimoak lortzeko hipofosfitoaren kontzentrazio estua eta mugatua behar dela. Era berean, ikusi zuten $\text{Ni}^{2+}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$ erlazio molarra 0,25etik 0,60ra bitarteko tarte mugatuan mantendu behar dela, tarte hoberena 0,30etik 0,45era izanik.

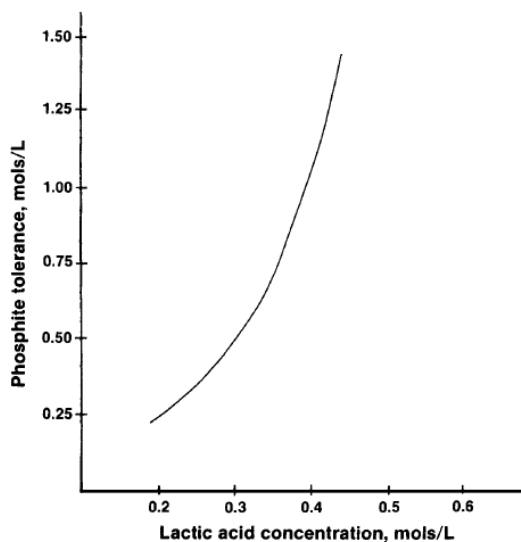
Nikel ez-elektrolitikoetako bainu azido komertzialen (pH 4-6) nikel kontzentrazioa 4,5 eta 11 g/L (0,08M-tik 0,19M-ra) bitartekoa da. Nikel kontzentrazio tartean eta nikel-hipofosfito erlazio molar egokienean oinarritutako kalkuluek sodio hipofosfitoarentzako kontzentrazio molar tarte bat sortu dute, 0,18M-etik 0,27M-era doana. Industria-aplikazio gehienetan erabiltzen den bainu ez-elektrolitikoetan nikel kontzentrazioa $6,5 \pm 1,0$ g/L (0,09Mtik 0,13Mra) izaten da.

Bainuetan Ni-P metaketen fosforo-edukian nikel-kontzentrazioak eragina du nikel-kontzentrazioa 0,1 M baino txikiagoa denean bakarrik. Nikel-kontzentrazioa 0,5 M-tik (5,8 g/L) gora handitzen bada, fosforo edukia aldaezina mantenduko da, betiere hipofosfito-kontzentrazioa konstante mantentzen bada.

2.2.2. FOSFITOA

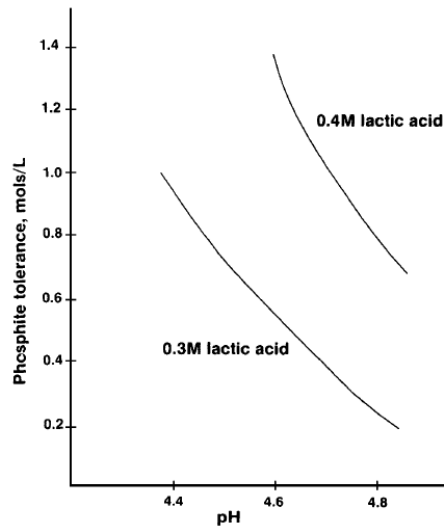
Fosfito anioia hipofosfitoaren oxidazioak sortzen du xaflatze-erreakzioan (ikus 2. ekuazioa). Metalera erreduzitutako nikel-ioi bakoitzeko, hiru fosfito-ioi inguru sortzen dira. Edo, erreduzitutako Ni^{2+} gramo bakoitzeko, lau bat gramo fosfito sortzen dira. Bainuaren etengabeko funtzionamendurako, hipofosfito agortua (baita nikela ere) bete egin behar da. Beraz, fosfitoa etengabe metatzen da bainuan. Denborarekin, fosfitoa disoluzio-osagai garrantzitsu bihurtzen da. Fosfito-kontzentrazioa handitu ahala, nikel-ioientzako agente konplexatzailearekin lehiatzen hasiko da. Fosfito-kontzentrazioa 30 g/l-ra iristen denean gertatzen da hori. Nikel fosfitoa nahiko disolbaezina da, eta disolbagarritasunaren alderantzizko fenomenoak erakusten du. Hau da, nikel fosfitoa disolbagarriagoa da tenperatura baxuetan tenperatura altuetan baino.

Nikel fosfitoa lehen aldiz sortzen dela ikusten denean, gehiegizko agente konplexatzailea gehitzeak disolbatu egingo du konposatua eta ez da prezipitatuko. Azido hidroxikarboxilikoak (laktikoak eta hidroxiazetikoak) oso eraginkorrak dira nikel fosfitoaren prezipitazioari aurrea hartzeko. 2. irudian ageri da fosfito-tolerantziaren eta azido laktikoaren arteko aldaketa.



2. irudia: Bainuaren fosfito-tolerantzia azido laktikoaren kontzentrazioaren funtzio gisa

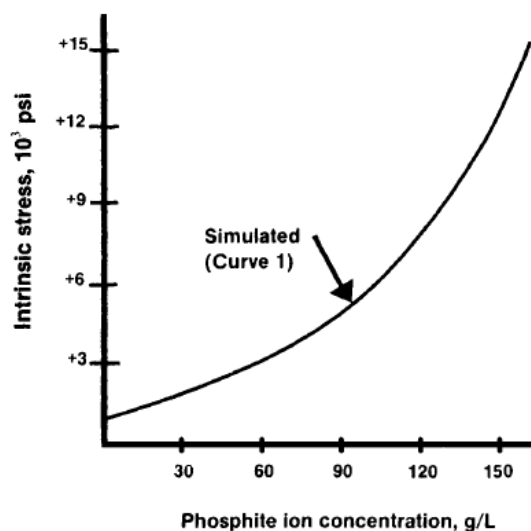
Azkenik, fosfito-ioen kontzentrazioa hain da handia, agente konplexatzailearen gehitzeak ezin duela saihestu nikel-fosfitoaren prezipitazioa. Puntu horretan, bainua baztertu egiten da. Nikel-fosfitoa pH balio baxuagoetan disolbagarriagoa denez, batzuetan eraginkorragoa izan daiteke bainua pH balio baxuagoetan erabiltzea, adibidez, 4,6 5,0-ren ordean. 3. irudian ageri da fosfitoaren disolbagarritasuna bainuko pHarekiko, bi azido laktikoren kontzentrazioentzat.



3. irudia: Fosfito-tolerantzia vs bainuko pHa

Nikel-fosfitoaren prezipitazioa bainuan fosfitoa pilatzearen ondorio kaltegarri bakarra kontsideratu zen. Hala ere, disoluzioan fosfitoa egotearen ondorio larriagoa badago. Fosfito-kontzentrazioaren eta Ni-P metaketen estres intrintsekoaren arteko korrelazioa, Baldwin-ek eta Such-ek^[12] ikusi zutena, eta, ondoren, beste batzuek^[13] egiaztatua.

Fosfito-kontzentrazioak Ni-P metaketen barne-estres intrintsekoan duen eragina ageri da 4. irudian. Bainu batzuk beste batzuk baino fosfito-kontzentrazio hobek onartzeko gai dira. Hori bainuaren formulazioaren eta agente konplexatzailearen izaeraren arabera da. 60 g/L inguruko fosfito-kontzentrazioak bainu batzuen xaflatze-tasa pixka bat gutxitzea besterik ez du ekarriko. Beste bainu batzuetan, berriz, kontzentrazio hori nabarmen jaisten da xaflatze-tasan. Nikel-bainu ez-elektrolitiko baten bizitza luzatzeko, ezinbestekoa da fosfitoa disoluziotik kentzea edo, gutxienez, maila onargarri batera murriztea. Bainuetatik fosfitoa kentzeko metodoak urte askoan ikertu dira, hala nola, Gorbunovak eta Nikiforovak^[14] proposatutako metodoa, non metatutako fosfitoa hauspeatzeko burdin trikloruroa (FeCl₃) erabiltzea proposatzen duten^[9].



4. irudia: Estres intrintsekoaren aldaketa fosfito ioien kontzentrazioarekin

2.2.3. NIKEL-BAINUETAKO HIPOFOSFITOAREN ETA FOSFITOAREN ANALISIRAKO OHIKO METODOAK

Aurreko atalean aipatu bezala, bainuaren konposizioak garrantzia handia dauka, eta hipofosfito eta fosfito kontzentrazio ezagutzea beharrezkoa da estalketa egokiak lortzeko. Hauen determinazioa eta beste hainbatena (Ni^{2+} adibidez) burutzeko metodo desberdinak daude, hala nola, balorazioa, ioi kromatografia eta abar.

2.2.3.1. IOI KROMATOGRAFIA

Kromatografia banatze teknika bat da eta nahaste bateko osagaiak bereizten ditu bi faseren bitartez: fase geldikorra, geldirik dagoena; eta fase mugikorra, fase geldikorraren zehar mugitzen dena. Ioi kromatografia ioien determinaziorako erabiltzen den teknika oso erabilia da eta trukaketa ionikoan oinarrituta dago, hau da, fase geldikorreko partikula kargatuen eta disoluzioan aurkitzen diren ioien arteko erakarpenean. Trukatzaile anionikoen kasuan, fase geldikorrean positiboki kargatutako taldeek solutuko anioiak erakartzen dituzte. Trukatzaile kationikoan, alderantziz. Hortaz, trukatzailerik anionikoak talde positibo finkoak dituzte eta kationikoak talde negatiboak.

Teknika honetan fase geldikorra erretxina bat da. Hauek, materia organikozko partikula amorfoak (ez kristalinoak) dira. Disoluzioan dauden ioiak fase geldikorrarekiko duten afinitatearen arabera aterako dira. Horrela, detektorera iritsi baino lehen banatu egingo dira.

Afinitatea orekaren selektibitate koefizienteak adierazten du. Hau zenbat eta handiagoa izan, orduan eta afinitate handiagoa izango du. Era berean, zenbat eta afinitate handiagoa, orduan eta beranduago aterako da zutabetik, erretentzio denbora handiagoa izango du.

Nagusiki erabiltzen diren detektagailuak konduktibitatea neurtzen dutenak izaten dira, ioi guztiei erantzuten baitiete. Zutabetik eluitzailea soilik pasatzen denean, detektoreak neurtuko duen konduktibitatea konstantea izango da. Eluitzailearekin batera analitoa badoa, konduktibitatea aldatu egingo da eta aldaketa horrek seinalea emango du, ioiaren kontzentrazioarekiko zuzenki proportzionala dena^[15].

2.2.3.2. BALORAZIOA

Industrian bainuen konposizioa kontrolatzeko gehien erabiltzen den teknika balorazioa da. Bertan, analitoari errektiboaren disoluzioa (baloratzaila) gehitzen zaio erreazioa amaitu arte. Erabilitako baloratzaila kopurutik abiatuta, lagineko analito kantitatea kalkula daiteke. Erreakzioak baldintza nagusi batzuk bete behar ditu balorazio baten oinarri izan dadin, hala nola, oreka-konstantea handia izatea eta erreazioa azkar ematea.

Baliokidetzapuntua esaten zaio gehitutako baloratzaila kantitatea analitoarekin estekiometrikoki erreazionatzeko behar dena denean. Balorazio batean lortu nahi den emaitza ideala (teorikoa) baliokidetzapuntua da. Benetan neurtzen den amaiera-puntua da, disoluzioaren propietate fisiko baten bat-bateko aldaketak adierazten duena. Bi puntu hauen arteko desberdintasunari balorazio-errorea deritzo, ia saihestezina dena. Hala ere, lor daiteke amaiera-puntua baliokidetasun-puntutik oso gertu egotea, aukeratuz erraz ikusi daitekeen propietate fisiko baten aldaketa.

Teknika desberdinak daude analitoa noiz kontsumitu den determinatzeko. Adibidez: elektrodo pare baten arteko tentsio- edo korrante-aldaketa bat-batean antzematea; adierazlearen kolore-aldaketa behatzea; eta argiaren xurgapenaren jarraipena egitea. Lan honetan, aipatutako bigarren teknika erabili da, adierazlearen kolore-aldaketa behatzea.

Adierazlea propietate fisiko bat (normalean kolorea) duen konposatu bat da, eta bat-batean aldatzen da baliokidetzapuntuaren inguruan. Aldaketa analitoa desagertzeak edo baloratzaila gehiegi agertzeak eragiten du.

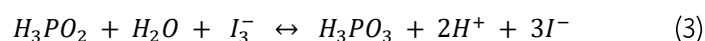
Emaizta analitiko baten baliotasuna erabilitako errektibo baten kantitatea jakitearen araberakoa da. Baloratzaileraren kontzentrazioa ezagutuko da disoluzio-bolumen ezagun batean errektibo puruaren kantitate ezagun bat disolbatzen bada. Kasu horretan, errektiboari patroi primario deritzo, pisatzeko eta zuzenean erabiltzeko nahikoa purua delako. Patroi primario batek %99,9ko edo gehiagoko purutasuna izan behar du. Ez da deskonposatu behar biltegitratze-baldintza normaletan, eta egonkorra izan behar du beroaren eta hutsaren aurrean, lehortu egin behar baita, atmosferatik adsorbatutako uraren aztarnak kentzeko.

Erabilitako baloratzailer askotatik ez dago patroi primarioirik. Horren ordez, erabiltzen da gutxi gorabeherako kontzentrazioa duen disoluzio bat, eta patroi primario batekin baloratzen da. Prozesu honi estandarizazioa deitzen zaio eta analisi baterako baloratzaileraren kontzentrazioa zehazten da. Orduan esaten da baloratzailer disoluzio estandarra dela^[16].

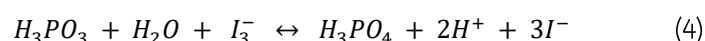
HIPOFOSFITOAREN ETA FOSFITOAREN DETERMINAZIO BOLUMETRIKOA

Aurretik azaldu bezala, bainuetan berebiziko garrantzia dute hipofosfito eta fosfito anioiek. Hauen balorazioa burutzeko iodoa erabiltzen da, errebox balorazio bat emanez. Analito erreduktore bat zuzenean iodoarekin baloratzen denean iodimetria esaten zaio. Iodometria batean, analito oxidatzaile bat ioduro (I⁻) soberakinari gehitzen zaio iodoa sortzeko, eta gero tiosulfatozko disoluzio estandarren bidez baloratzen da

Hipofosfitoak honela errektionatzen du gehitzen den triioduroarekin:



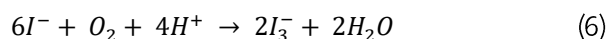
Eta fosfitoak honela:



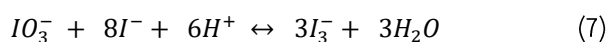
Triioduroa (I₃⁻) sortu daiteke iodoa (I₂) ioduro (KI) soberakinean disolbatuz. I₂ sublimatua nahikoa purua da patroi primario bat izateko, baina gutxitan erabiltzen da patroi gisa, pisatzen den bitartean lurruntzen baita. Hori dela eta, triioduroaren disoluzioa estandarizatu egiten da As₄O₆-kin edo Na₂S₂O₃-kin.



Triioduro disoluzio azidoak ezegonkorak dira, aireak ioduro soberakina oxidatu egiten baitu poliki-poliki:

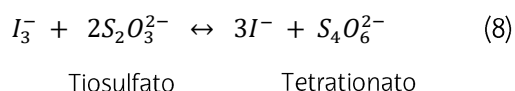


Hala ere, badago triioduroa prestatzeko beste modu bat, potasio iodato (patroi primarioa) puruaren kantitate zehatza gehituz KI soberakinari eta gehiegizko azido sendoa gehitzean (pH ≈ 1 izateko), triioduroa sortzen da dismutazioaren alderantzizko erreakzio kuantitatibo baten ondorioz:



Horrela, triioduro-disoluzio estandarra sortzen da, patroi primario batekin prestatua izan baita. Hori horrela, erabil daiteke tiosulfatoa estandarizatzeko. Berehala erabili behar da triioduroa; bestela, aireak oxidatu egiten du. Potasio iodatoaren desabantaila bakarra masa molekular txikia izatea da, onartzen duen elektroi kopuruarekin alderatuta. Propietate horrek nahi baino pisatze-akats erlatibo handiagoak eragiten ditu disoluzioak prestatzean^[17].

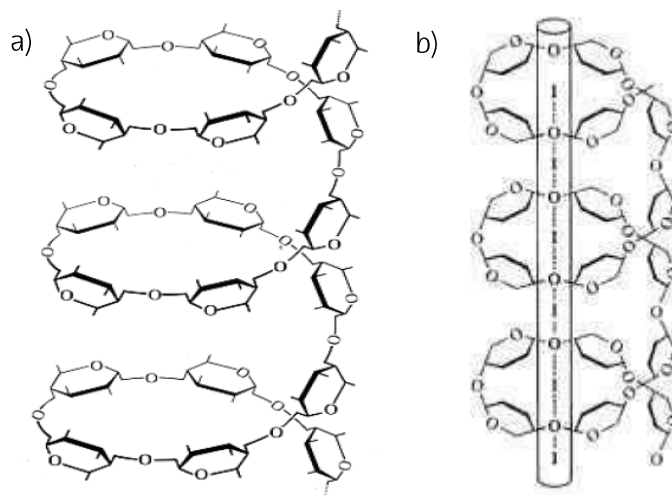
Sodio tiosulfatoa triioduroaren baloratzailerik unibertsala da. Disoluzio neutro edo azidoetan, triioduroak tiosulfatoa tetratioato bihurtzen du:



Tiosulfatoaren ohiko forma, Na₂S₂O₃·5H₂O, ez da nahiko purua patroi primarioa izateko. Hori dela eta, estandarizatu egiten da. Horretarako, triioduroa erabiltzen da, 7. erreakzioaren bitartez prestatua. Hortaz gain, tiosulfatoa iluntasunean gorde behar da, albo-erreakzioen bitartez degradatu egiten baita. Era berean, sodio karbonatoa (Na₂CO₃) gehitzen zaio pHa balore optimoan mantentzeko eta kloroformo tanta batzuk bakterio-hazkuntza ekiditeko.

Iodoa erabiltzen den balorazioetan adierazle egokiena almidoia da. Izan ere, iodoarekin kolore urdineko konplexua eratzen du. Almidoia ez da erredox adierazlea, iodoaren presentziari erantzuten baitio bereziki, ez potentzial-aldaketari. Iodometrietan (I₃⁻-en balorazioak), triioduroa balorazio guztian zehar aurkitzen da eta ez da gehitu behar baliokidetzaren puntura baino zertxobait lehenagora arte (I₃⁻-en dekolazioz begi-bistaz antzematen da). Izan ere, iodo

kantitate txiki batek joera dauka almidoiari itsatsita mantentzeko baliokidetzapuntura iritsi ondoren^[17]. 5. irudian ikus daiteke almidoiaren eta iodoaren arteko koordinazioa.

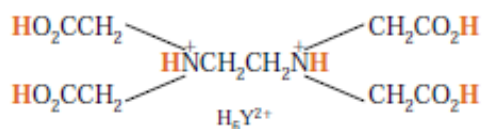


5. irudia: a) almidoiaren egitura; b) iodoa almidoiari koordinatuta.

NIKELAREN DETERMINAZIO BOLUMETRIKOA

Bainua kontrolatzeko nikelaren determinazioa burutzen dela aipatu da. Hau balorazio bitartez egiten da. Kasu honetan, ez da triioduroa erabiltzen, EDTA baizik. EDTA azido etilendiaminotetraazetikoaren laburdura da eta ioi metaliko ia guztiekin 1:1 konplexu sendoak osatzen dituen konposatua da. Ioi metalikoak Lewis azidoak dira eta elektroi emaleak diren ligandoen elektroi pareak onartzen dituzte. Hauek, era berean, Lewis baseak dira. Ligandoak ioi metalikora atomo baten bitartez koordinatzen badira estekatzailer monodentatuak deitzen zaie eta atomo bat baino gehiagoren bitartez koordinatzen badira estekatzailer polidentatuak edo kelatoak deitzen zaie. Trantsizio metalen ioi gehienak ligandoaren 6 atomotatik koordinatzen dira. Nikelak EDTArekin konplexua osatzen du eta konplexuen eraketan oinarritutako balorazioei balorazio konplexumetrikoak deritze.

Ligando polidentatuek efekto kelatoa sortzen dute. Hau ligando polidentatuek soilik duten gaitasuna da, non ioi metalikoekin sor ditzaketen konplexuak ligando monodentatuek sor ditzaketen baino egonkorragoak diren. EDTA sistema hexaprotikoa da, H_6Y^{2+} eran izendatu daitekeena. Metalarekin konplexua osatzean hidrogeno azidoak galtzen ditu, 6 galdu dezake gehienez^[18]. 6. irudian EDTAren egitura azaltzen da.



6. Irudia: EDTAren egitura.

6. irudian laranja markatutako H-ak metalarekin konplexua osatzen galtzen direnak dira. Lehenengo galtzen dituen hidrogeno azidoak protoi karboxilikoak dira eta ondoren amoniokoak.

EDTA duten disoluzio alkalinoetako metal asko baloratzeko, agente konplexatzaile laguntzaile bat erabiltzen da. Metalari hidroxido gisa hauspeatzea eragozteko behar den indarrarekin lotzen zaion ligandoa da, baina nahikoa ahula EDTA gehitu ahala metaletik askatzeko. Adibidez, amoniakoak agente konplexatzaile laguntzaile bezala jokatzen du. Izan ere, ioi metalikoarekin konplexu bat sortzen du EDTA gehitu arte.

EDTArekin egiten diren balorazioen amaierako-puntua detektatzeko modurik ohikoena ioi metalikoen adierazleak erabiltzea da. Hala ere, badaude beste modu batzuk, hala nola, merkuriozko elektrodoa erabiltzea edo elektrodo ioi selektiboa erabiltzea. Ioi metalikoen adierazleak ioi metalikora koordinatzean kolore aldaketa jasaten duten konposatuak dira. Adierazle bat erabilgarria izan dadin, EDTAk baino indar gutxiagorekin lotu behar zaio metalari.

Mota honetako adierazle asko ere azido-base adierazleak izaten dira. Adierazle askearen kolorea pH-aren arabera denez, adierazle gehienak pH tarte jakin batzuetan soilik erabil daitezke. EDTA duen ioi metaliko baten balorazioan adierazle bat erabilgarria izan dadin, adierazleak ioi metalikoa EDTAri utzi behar dio. Horrela ez bada, esaten da metalak adierazlea blokeatzen duela. Lan honetan nikelaren determinaziorako adierazle bezala murexida (MX) erabili da.

Nikelak EDTAren honela erreazionatzen du, murexidarekin konplexatu ondoren^[18]:



2.2.4. METODO ALTERNATIBOA: ANALISIRAKO METODO ZINETIKO ESPEKTROFOTOMETRIKOA

Hipofosfitoaren eta fosfitoaren determinazio bolumetrikotan denbora asko behar da, eta baita errektiboen eta laginen bolumen handiak ere. Hori dela eta, metodo hauen alternatibak bilatzea oso garrantzitsua da industria kimikoarentzako. Prozesuaren kontrola denbora errealean egiteko aukera ematen duten metodo berri azkar eta sinpleak garatzea berebizikoa da. Lan honetan, UM-lkusgaiko espektrofotometria erabiliz hipofosfitoa determinatzeko metodo zinetiko bat garatzea proposatzen da.

Analisi-metodo zinetikoen teoria erreazioen zinetikaren legeetan oinarrituta dago. Lege horietatik eratortzen diren erlazio kuantitatibok erreazio-abiaduraren eta erreazionatzaileen kontzentrazioen arteko mendekotasuna zehazten dute. Determinazio-metodo horien garrantzia handitu da arrazoi hauengatik:

- Dauden espezie kimikoen kantitate txikiak zehazteko aukera.
- Hobeto ezagutzea erreazio-mekanismoak eta prozesu kimikoak.
- Aurrerapen handia teknika instrumentaletan (automatizazioa eta konputarizazioa).

Hobekuntza horiek guztiak direla eta, hobeto ezagutzen dira determinazio-metodoak oinarritzen dituzten prozesuak, baita prozesuan eragiten duten osagai kimikoak. Gainera, konputarizazioari esker, garapen instrumentalari esker lortutako informazio guztia aprobetxatu eta informazio analitikora itzul daiteke^[19].

Metodologia zinetikoaren abantailarik garrantzitsuenak orekakoekin alderatuz, honakoak dira:

- Oreka oso mantso lortzen den edota azken produktua kuantitatiboki sortzen ez den sistemetan, hobe da metodo zinetikoak erabiltzea, orekakoak ezin baitira aplikatu edo nekez aplikatzen baitira.
- Oso mantso erreazionatzen duten sistemetan, intereseko prozesua eragozten duten erreazio akoplatuak izatea ez da arazoa.

- Aztarna-mailetan dauden espezieak zehaztu daitezke, batez ere erreakzio katalizatuen bidez, detekzio-muga txikiak eta sentikortasun handia lortuz.
- Antzeko edo lotura estua duten konposatuen nahasteak konpontzeko aukera, erreaktibo komun batekin erreakzio-abiadura desberdina erabiliz (metodo diferentzialak edo osagai anitzeko determinazioak).

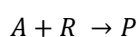
Bestalde, metodo zinetikoek oreka-metodoen aldean duten desabantailarik handiena da erreakzio-baldintzak zehatzago kontrolatu behar direla: denbora, tenperatura, azidotasuna, indar ionikoa, etab.

Espezie kimikoak zehazteko dauden metodo zinetiko desberdinekin sartu aurretik, nabarmendu behar da erreakzio guztiak abiadura finitu batean gertatzen direla, zenbait baldintzaren arabera: tenperatura, presioa, espezie erreakzionatzaileen kontzentrazioa, katalizatzaileak (aktibatzaileak eta inhibitzaileak) eta abar.

Erreakzio-abiadura eta abiadura horretan erreakzio-baldintzek duten eragina aztertzearen ondorioz, zinetika kimikoa oso garrantzitsua da kimika analitikoan. Izan ere, sistema jakin baten zinetika ezagututa, espezie batek edo gehiagok sisteman duen eragina zehaztu daiteke, eta parte hartzen duten espezien kontzentrazioei buruzko ondorioak atera daitezke.

Espezie kimiko bat metodo zinetiko baten bidez zehazteko, erreakzio-abiadura zuzenean edo zeharka neurtzen da, hau da, produktuaren edo erreaktiboaren kontzentrazioaren (edo kontzentrazioarekin lotutako aldagai instrumentalen baten) aldaketa neurtzen da denboran zehar. Neurtutako abiadura, oro har, parametro zinetikoa, ekuazio zinetikoaren bidez intereseko espeziearen kontzentrazioarekin erlazionatzen da.

Suposatuz hurrengo erreakzioa:



non A erreakzionatu behar duen analitoa den, R erreaktibo den eta P erreakzioaren produktua den

t denborako erreakzio-abiadura erreakzioan dagoen edozein espeziaren kontzentrazioaren aldaketa denborarekiko da:

$$\text{abiadura} = \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} \quad (10)$$

Adibidez, produktuaren agertze-abiadurari jarraitzen bazaio, (10) ekuazioa honela adieraz daiteke:

$$\text{abiadura} = \frac{d[P]}{dt} = k [A]^m [R]^n \quad (11)$$

Aztertutako erreakzio kimikoari dagokion abiaduraren ekuaziorako adierazpena da, non k abiadura-konstantea den eta espezie erreakzionatzaileen kontzentrazio-unitateko erreakzio-abiadura adierazten duen. m eta n , hurrenez hurren, A eta R espeziekiko erreakzio-ordena dira. Erreakzio-orden orokorra, kasu honetan, m - eta n -ren batura da, parametro enpiriko experimental bat dena. Ez da zertan zenbaki oso bat izan behar eta ez du zertan bat etorri behar erreakzioko estekiometriarekin^[20].

Hauek dira disoluzioetako erreakzioen abiaduran eragiten duten faktore nagusiak:

- **Temperatura:** abiadura-konstanteak aldagai honekiko duen menpekotasuna Arrheniusen ekuazioak adierazten du.

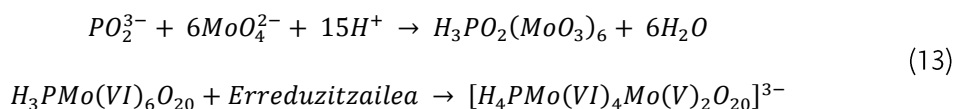
$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

non: E_a aktibazio-energia den, R gas idealen konstante unibertsala den, A faktore aurre-esponentziala den eta T temperatura absolutua den.

- **Kontzentrazioa:** kontzentrazioek erreakzio-abiadurari nola eragiten dioten abiadura-ekuazioak (11) adierazten du. Zinetikarekin zerikusia duten ikerketetan, abiadura-konstante handia duten erreakzioetan errektiboek kontzentrazio txikiak erabiltzen dira, eta abiadura-konstante txikiak dituzten erreakzio motelak azkartzeko, errektiboek kontzentrazio handiak erabiltzen dira.
- **Disolbatzailea:** disolbatzailearen aldaketak edo honen kontzentrazioaren aldaketak erreakzio-abiadura eraldatu dezake.
- **Indar ionikoa:** orokorki, aldagai honen garrantzia kontuan hartutakoetatik txikiena da. Abiaduran duen eragina espezie ionikoen jardura-koefizienteen bidez ematen da, Debye-Hückel ekuazioaren bitartez indar ionikoarekin erlazionatzen direnak. Erreakzionatzen duen espezie bat kargatuta ez badago, indar ionikoaren eragina oso txikia izango da.

Askotan analisi-metodo zinetikoak espektrofotometriari oinarrituta daude. Horrek esan nahi du zinetikan parte hartzen dituzten espezieak espektrofotometriaren bitartez kontrolatzen direla. Espektrofotometria substantzia edo material baten xurgapen edo igorpen propietateen neurketa kuantitatiboa da. Xurgapenak edo igorpenak erradiazio elektromagnetikoak materiarekin interakzionatzen duenean ematen dira^[21].

Lan honetan ultramore ikusgaiko espektroskopiaren bitartez hipofosfitoaren eta fosfitoaren determinazioa burutzeko, molibdeno urdinaren erreakzioa erabili da. Honen bitartez, molibdenoarekin errektiboa den fosforo frakzioa determinatzen da, fosfomolibdato konplexu bat osatuz ingurune azidoan. Kasu honetan, erreakzio hau ematen duen espezie bakarra hipofosfitoa da, fosfitoak ez baitu erreakzionatzen. Konplexu hau erreduzitzean molibdeno urdina izeneko konposatu urdin bat sortzen da.



Molibdeno urdina terminoak ez dio soilik espezie bati erreferentzia egiten, molibdato erreduzitu konposatu familia bati baizik. Erreakzioa bi urratsetan ematen da, lehenik ioi heteropoliazido bat sortzen da analitoaren inguruan, eta ondoren, azido honen erredukzioa gertatzen da kolore urdin sakona duen produktua lortzeko.

Erreakzio guztiek azido sendoa, Mo (VI) iturria eta erreduzitzalea behar dituzte. Azidoaren eta molibdatoaren kontzentrazioak garrantzia handia dute heteropoliazidoaren sorrerarako eta honen erredukzioa kontrolatzeko. Erreduzitzale desberdinak erabil daitezke, metalikoak zein organikoak. Erreakzio hauek pH 0 eta 1 artean burutzen dira kolore intentsitate hoberena lortu ahal izateko. Kolorearen egonkortasuna 3 faktoreren menpe dago: erredukzioaren neurria, produktuaren egonkortasuna eta erreduktore soberakinaren erabilgarritasuna (produktua oxidaziotik babesteko disolbatutako oxigenoaren ondorioz)^[22].

2.3. KIMIOMETRIA

Ultramore ikusgaien erreakzio baten zinetika ikertzean datu asko lortzen dira, eta tratamendu konplexua behar dute informazio interesgarria lortzeko. Oro har, metodo berriak garatzean, modernoagoak, datu ugari lor daitezke, eta horretarako tresna bereziak erabili behar dira, kimiometria, esaterako.

Kimiometria matematika-ezagutzak (orokorrean estatistikoak) prozesu kimikoei aplikatuz, datu esperimentaletatik ahalik eta informazio gehien ateratzea eta sistema kimikoaren ezagutza zabaltzea lortzen duen diziplina da. Datu guztiak informazioa ez direla kontsideratuz, kimiometriaren bidez informazio guztia edo gehiena ateratzea lortzen da, hasierako datuak murriztuta, informazio garrantzitsua eta interes txikiagoko beste bat bereiziz.

Tresna konplexua da, ekipo eta software espezializatuak behar dituena. Honek, analisi tradizionalarekin konparatuz, aldagai bakarra erabiltzen duena (aldagai bakarreko datuak), aldagai batekin baino gehiagorekin lan egiteko aukera ematen du (aldagai anitzeko datuak).

Esaterako, espektrofotometriaren bidez konposatu batek lagin batean duen kontzentrazioa determinatzeko, aldagai bakarreko analisia erabil daiteke, aukeratuz absorbantzia analitoaren absortzio-koefizientea maximoa den uhin-luzeran. Baina laginean konposatu bat baino gehiago badaude eta euren espektroak gainezarri egiten badira, konposatu bati beste konposatuaren presentziak eragiten dio uhin-luzera maximoko absorbantzian. Hau konpondu daiteke espektroko tarte zabalago bat aukeratuz (uhin-luzera bat baino gehiago) eta ondoren tresna kimiometrikoak aplikatuz. Horretarako, datuen matrize bat sortzen da, non zutabe bakoitza aldagai bati dagokion eta lerro bakoitza lagin bakoitzari dagokion. Horrela, kalibrazio-eredu sendoa sortzen da^[19,20].

2.3.1. DATUEN AURRETRATAMENDUA

Edozein eragiketa egin aurretik (PCA, PCR edo PLS), datuak aurretratatzen dira. Izan ere, aldagaietako batek beste unitate batzuk baditu edo magnitude desberdina badu, eredu desitxuratu egin daiteke. Hau aldagai batek aldakortasun-maila handiagoa duenean ematen da (bariantza handiagoa), eragin handiagoa izan baitezake eremuan. Aurretratamendua eragiketa matematikoak egitean datza. Horietako bat zentratua da, eta dagokion aldagaiaren balioen batezbestekoa kentzen zaio datu bakoitzari. Horrela, aldagai guztien erdigunea zero da.

Zentratuarekin batera, aurreprozesatze oso erabilia autoeskalatua da, non datuak zentratu ondoren, aldagaiaren balioen desbideratze estandarren bidez zatitzen diren^[20,23].

Zentratze- eta eskalatze-eragiketek datuak jatorriz eta ardatzez hornitutako espazio abstraktuan dituzte, eta ez dute esanahi fisikorik ez kimikorik. Datuak lagin-espektroak badira, interesgarria izan daiteke datuak ez eskalatzea, zeren eta, eskalatzean, garrantzi bera ematen zaie xurgatze txikiko aldagaiei edo xurgapen maximokoei. Datuen jatorria absorbantzia uhin-luzera bakar batean eta denboran zehar bada, eskalatzea irtenbide egokia izan daiteke, garrantzi bera ematen baitzaie denbora guztiei. Datuak denbora desberdinetan erregistratutako espektroak badira, agian bi tratamendu motak probatu beharko dira. Hala ere, kasu orokorretan, ez da komeni eskalatzea. Izan ere, datuak eskalatzean, nahi ez den baldintza aldakorreko sentikortasuna sartzen da kalibrazioan^[19].

2.3.2. ALDAGAI ANITZEKO KALIBRAKETA

Algoritmo matematikoak dituzten metodo ugari eta askotarikoak daude nahasteetan analitoak aldi berean determinatzeko. Horietako askotan eredu zinetikoa eta abiadura-konstanteak ezagutzea eskatzen dute, eta ezin dira aplikatu ondorio sinergikoak edo ez-linealak dituzten sistemetan. Desabantaila hauek konpondu daitezke aldagai anitzeko kalibraketa metodoak aplikatuz, osagai nagusietan oinarritzen baitira. Metodo hauekin ez da ekuaziorik doitu behar, ezta abiadura-konstanteen balioak ezagutu ere. Aldagai anitzeko kalibraketa kimiometriaren barnean kokatzen da eta kimikan 1960. urtearen inguruan barneratu zen, datuen analisisen prozesuan ordenagailuak erabiltzen hasi zirenean. Ehunka datu esperimental aztertu eta modelatzeko gai dira, eta aldi berean osagai interesgarri ugari zehazten dituzte. Kimika analitikoan aplikatutako aldagai anitzeko kalibrazio-metodo nagusiak hauek dira: osagai nagusien bidezko analisisa (PCA, *Principal Component Analysis*), osagai nagusien bidezko erregresioa (PCR, *Principal Component Regression*) eta minimo karratuen bidezko erregresio partziala (PLS, *Partial Least Squares Regression*). Metodo hauek nagusiki metodo linealak dira, hala ere, ez-linealtasunak ere doi ditzakete.

Analisi-metodo zinetikoak metodo instrumentalak dira eta analitoen kontzentrazioa estimatzeko beharrezkoa da neurketa fisikoa konposizio ezaguneko patroi multzoarekin alderatzea, kalibrazio-funtzioa deritzonaren bitartez. Prozesu honek bi etapa ditu^[19,24]:

- Kalibrazio-etapa: bertan, metodoaren ezaugarriak ikertzen dira, bi aldagai-multzoren $[y=f(x)]$ portaera-eredua aurkitzeko helburuarekin, non y menpeko aldagaia den eta x

aldagai askea. Kalibrazio-funtzioa eredu matematiko bat esperimentu-baldintza berdinetan lortutako datu-multzo bati doituz ezartzen da.

- Balidazio-etapa: lagin baten edo batzuen menpeko aldagaiak esperimentalki lortzean datza, eta, kalibrazio-ereduaren bidez, erregresio-koefizienteak ez ezik aldagai independenteen balioak aurreikusteko aukera ere ematen dute.

2.3.2.1. MINIMO KARRATU PARTZIALEN BIDEZKO ERREGRESIOA (*Partial Least Squares Regression*, PLS)

Minimo karratu partzialen bidezko erregresioa erregresio lineal anizkoitzaren (*Classical Least Squares*, CLS) eta osagai nagusien bidezko erregresioaren (*Principal Component Regression*, PCR) arteko hitzarmen gisa har daiteke. CLS erregresio lineal anizkoitz klasikoa da, erregresio lineal anizkoitzen artean gehien erabiltzen den teknika. Honek, datuak (adibidez, profil zinetikoak) pisuekin (hasierako kontzentrazioak) erlazionatzen dituen faktore bakarra aurkitzen du. PCRak datuen aldaketa X matrizean hobekien deskribatzen duten faktoreak aurkitzen ditu. PLSa PCRaren antzekoa da, baina Y matrizearen informazioa, hau da, kontzentrazioen informazioa, erabiltzen da X matrizea, datuena, deskonposatzeko. Deskonposizioan aldagai latente batzuk bilatzen dira, PCRan osagai nagusien antzera, kontzentrazioekin lotutako bariantza hobekien deskribatzen dutenak. Deskonposizioa horrelakoa da^[20]:

$$X = TP^T + E \quad (14)$$

$$Y = UQ^T + F \quad (15)$$

non T datuetarako *scores*-matrizea den, P datuetarako *loadings*-aren matrizea den, U menpeko aldagaietarako (kontzentrazioak) *scores*-matrizea den eta Q menpeko aldagaietarako (kontzentrazioak) *loadings*-aren matrizea den.

X matrizearen deskonposizioan Y matrizearen informazioa erabiltzen da hurrengo ekuazioaren bidez:

$$U = TW \quad (16)$$

U eta T matrizeak iterazio bidez kalkulatu dira korrelazio maximoa lortzeko eta errore-matrizeak, E eta F , minimizatzeko.

2.3.2.2. ALDAGAI ANITZEKO KALIBRAZIO-MODELOEN ERAKETA

Aldagai anitzeko kalibratio-metodoen helburua kalibratio-modeloak ezartzea da, seinale analitikoaren erregistratu zaien lagin berrientzat aztertutako propietatearen balioa aurreratzeko gai izango direnak.

Aldagai anitzeko kalibratio-modeloa eraikitzean egin beharreko lehen urratsa kalibratio-laginen multzoa definitzea da. Kalibratio-multzoak kontzentrazio-tarte osoaren eta eman daitezkeen interferentzien adierazgarri izan behar du. Erregistratutako espektroan eragina izan dezaketen aldaketa kimikoko nahiz fisikoko iturriak kontuan hartu behar dira. Lagin horiek izango dira modelo sortzeko erabiliko direnak, zenbait barne-balidazio metodo aplikatu dakizkiekeenak. Lan honetan erabilitako barne-balidazio metodoa *Cross Validation* da. Bertan, modu desberdinetan definitutako lagin-multzoak erabiltzen dira kalibratio-modeloaren predikzio-gaitasuna ebaluatzeko. Kalibratio-laginen multzoa zenbait bloke edo segmentutan banatzen da. Modeloak segmentuetako bat datu-multzo gisa gordetzen du emaitzak egiaztatzeko, eta gainerakoa modelo eraikitzeko. Aukeratutako segmentu-kopuru adina aldiz errepikatzen da prozesua, eta aldi bakoitzean segmentu bat erabiltzen da modelo egiaztatzeko, eta gainerakoa modelo eraikitzeko. Azkenean, segmentu guztiak erabili dira modelo eraikitzeko eta balidatzeko.

Balidatze-multzoa definitzen duten laginak zeharka erabili dira modelo eraikitzeko. Beraz, normalean, hirugarren lagin-multzo bat erabiltzen da, eta horri kanpo-balidazioa edo predikzioa deritza. Lagin-multzo hori modelo lagin berriak aurreratzeko orduan duen portaera egiaztatzeko erabiltzen da^[19,20].

- Modeloaren aurreratzeko gaitasuna ebaluatzeko irizpideak:

Kalibratio mota hori erabiltzen denean, MSE (*Mean Squared Error*) lagin-multzoen bariantza kalkulatu daiteke (batez besteko errore koadratikoa, askatasun-graduen bidez zuzendua):

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{n} \quad (17)$$

non n multzoko lagin-kopura den (kalibratio-koa, *cross validation*-ekoa edo kanpo-balidazio-koa), MSE aplikatzen zaionaren arabera.

Balio horretako erro karratua ere erabiltzen da (RMSE, *Root Mean Squared Error*), haren unitateak kontzentraziokoen berdinak baitira.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{n}} \quad (18)$$

Kalibrazio- edota predikzio-akatsak kalkulatu nahi direnean, erabilgarria da edozein analitorako definitutako errore erlatiboa:

$$ER(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - Y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i)^2}} \times 100 \quad (19)$$

non batukaria multzoko n laginetara hedatzen den. \hat{Y}_i modeloak auresandako kontzentrazioa da eta Y_i prestatutako disoluzioan ezarritako kontzentrazioa da. Parametro hori banakako kontzentrazio-mailekiko independentea da, eta, beraz, kontzentrazio desberdineko analitoen arteko erroreak alderatu ahal izango dira. ER ((19) ekuazioa), berez, hondarren neurri erlatibo bat da, eta balore honek modeloaren zehaztasuna definituko du. RMSE hondarren batez besteko balioa da, baina ez da erlatiboa, eta, beraz, kontzentrazioen balio absolutuaren menpe dago.

Modeloaren prezisioa edo doitasuna determinatzeko, desbideratze estandar erlatiboa (RSD) kalkulatu da^[20,25]:

$$RSD (\%) = \frac{S_x}{\bar{X}} \times 100 \quad (20)$$

non S_x eta \bar{X} neurketan errepikatuen desbideratze estandarra eta batez bestekoa diren.

Modeloen ezaugarriak determinatzeko erabiltzen den beste parametro bat detekzio-muga (LOD) da. Hau metodo analitiko jakin baten bidez fidagarritasunez detekta daitekeen substantzia baten kantitate edo kontzentrazio minimoa da. PLS erregresio bidezko modeloen kasuan hainbat proposamen daude detekzio muga kalkulatzeko moduari buruz eta gaur egun ez dago erabateko adostasunik erabili beharreko prozeduraren inguruan. Lan honetan proposamen horietako bat erabili da, hain zuzen ere modeloak auresandako kontzentrazioa eta kontzentrazio teorikoaren arteko irudiari dagokion erregresioaren parametroak erabiltzen dituen^[26]. Prozedura honen arabera, PLS modeloarekin kalibrazioko laginentzat auresandako kontzentrazioa kontzentrazio teoriakoaren aurrean irudikatu eta lortutako erregresio zuzenaren parametroak erabiltzen dira detekzio muga kalkulatzeko:

$$C_{LD} = \frac{3.3S_{y/x}}{b_1} \quad (21)$$

non $S_{y/x}$ eta b_1 erregresioaren ohiko errorea eta malda diren.

3. HELBURUAK

Lan honen helburua nikel-bainu ez-elektrolitikoetako hipofosfitoa zehaztasun onargarriarekin determinatzeko metodo zinetiko erraz eta azkar bat garatzea da, ultramore-ikusgaiaren espektrofotometria erabiliz. Horretarako, aldagai anitzeko kalibraketa erabiliko da eta modelo egokiena sortzeko baldintzak zehaztuko dira. Lortutako metodoa balidatuko da metodoaren kalitate parametroak neurtuz. Azkenik, nikel-bainu batetik laginak hartu eta laginean hipofosfito kontzentrazioa determinatuko da proposatutako metodoarekin eta baita erreferentziako metodoekin ere.

4. ESPERIMENTALA

4.1. NIKEL-BAINUA

4.1.1. BAINUAREN PRESTAKETA ETA MATERIALA

Bainuaren prestaketarako MacDermid Española, S.A. konpainiaren NIKLAD 1000 produktuaren prozedura erabili da. Prestatutako bainua 1,6 L-koa izan da eta honako pauso hauek jarraitu dira:

1. Estalketa ontzi erdia ur destilatuarekin bete.
2. Gehitu prestatu behar den bolumenaren %6,5 NIKLAD 1000 AM, ondo nahastu. NIKLAD 1000 AM nikel iturria da. Kasu honetan, bainua 1,6 L-koa izangoenez, honela kalkulatzen da gehitu beharreko bolumena:

$$1,6 L \times \frac{6,5}{100} = 0,104 L = 104 mL$$

3. Gehitu prestatu behar den bolumenaren %15 NIKLAD 1000 B (240 mL), ondo nahastu. NIKLAD 1000 B konplexatzailea eta tanpoia da. Honela kalkulatzen da:

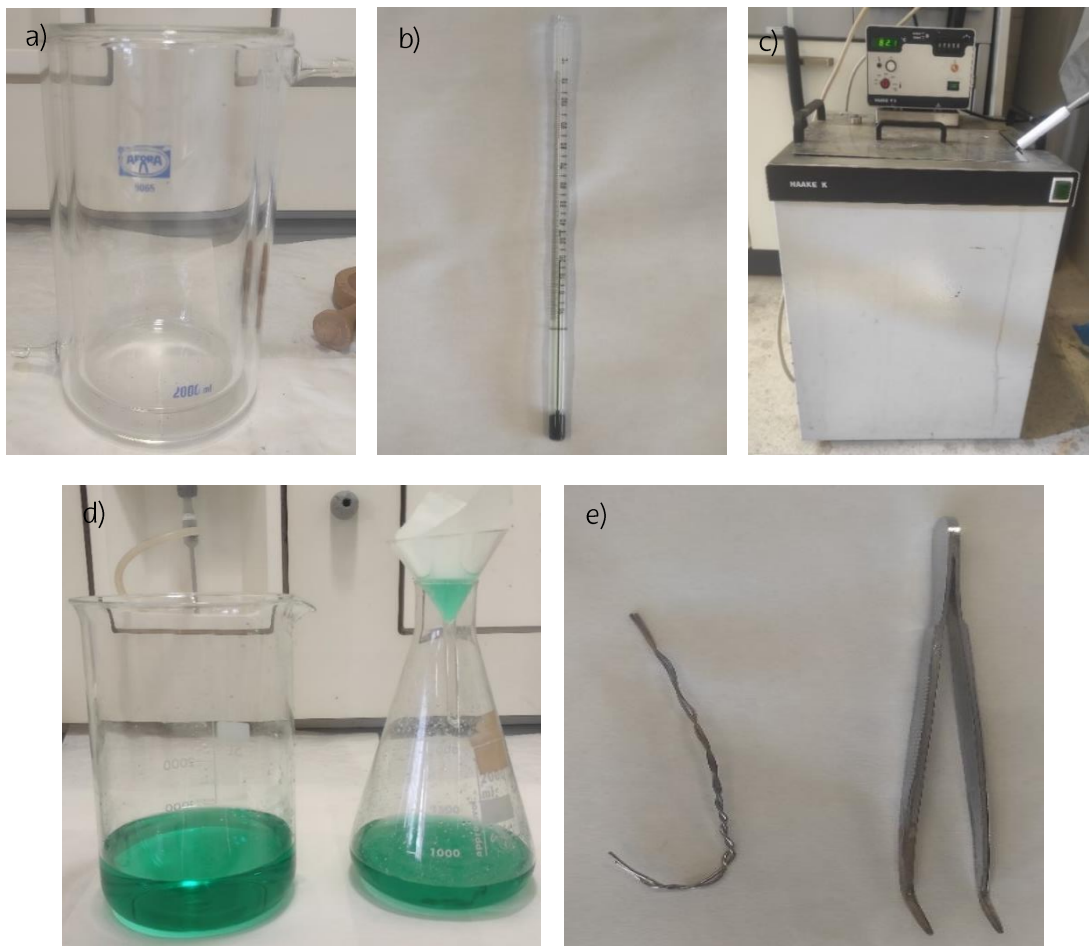
$$1,6 L \times \frac{15}{100} = 0,240 L = 240 mL$$

4. Doitu amaierako bolumenera ur destilatuarekin eta nahastu.
5. Bainua berotu 80-90°C artean, bainu termostatikoaren bitartez.
6. Finkatu pHa 4,5-ean pH-metroaren bitartez, NaOH %10 edo H₂SO₄ %25 gehituz.



7. irudia: Laborategian prestatutako nikel-bainua.

7. irudian ikus daiteke erabilitako bainua. Nikel-bainurako erabilitako ontzia 2 L-ko estalketa ontzia izan da, ur-alkandora batekin. Era berean, bainuaren berotze-prozesua kontrolatzeko bainu termostatikoa eta merkuriozko termometroa erabili dira. Bainua filtratzeko 5 L-ko hauspeakin-ontzia, 2 L-ko erlenmeyerra eta inbutu konikoa erabili dira. Hortaz gain, balorazioak egiteko 25 mL-ko bureta eta 250 mL-ko erlenmeyerra erabili dira, eta plaken estalketarako pintza eta burdinazko gantxoak erabili dira. Bainuaren mantentzeko bi disoluzio erabili dira: NIKLAD 1000 AM eta HE. NIKLAD HE erreduzitzailea eta amonio gabeko pH zuzentzailea da. 8. Irudian ikus daiteke aipatutako materiala.



8. irudia: Erabilitako materiala: a) estalketa-ontzia; b) termometroa; c) bainu termostatikoa; d) 5 L-ko hauspeakin-ontzia, 2 L-ko erlenmeyerra eta inbutu konikoa; e) pintza eta gantxoia.

4.1.2. DISOLUZIOAK

Bainuaren pHa mantentzeko 2 disoluzio prestatu dira:

- 100 mL NaOH %10 prestatzeko pisatu dira 10 g NaOH (Panreac) eta doitu da ur destilatuarekin 100 mL arte, disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 100 mL H₂SO₄ %25 prestatzeko hartu dira 26 mL H₂SO₄ (Panreac) %96-tik eta eraman da ur destilatuarekin 100 mL arte. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.

Bainuko nikelaren determinazioa burutzeko EDTA baloratzaila prestatu da:

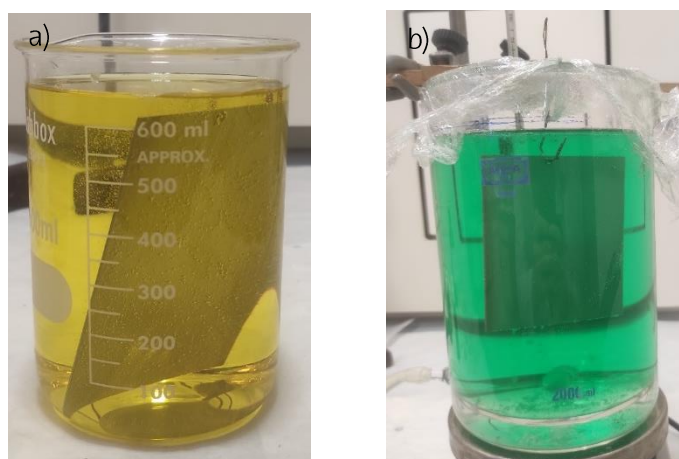
- 100 mL EDTA ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) 0,1 M prestatzeko pisatu dira 3,7233 g EDTA (Panreac) eta doitu da ur destilatuarekin 100 mL arte. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.

Plaken aurretratamendua egiteko HCl %18 prestatu da:

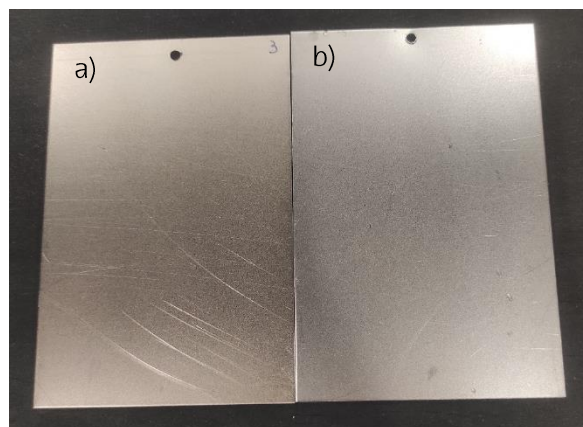
- 600 mL HCl %18 prestatzeko hartu dira 300 mL HCl (Panreac) %37-tik eta eraman da ur destilatuarekin 600 mL arte. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.

4.1.3. PLAKEN NIKELEZTATZEA

Behin nikelezko bainua prest dagoela, altzairuzko plaken estalketarekin hasi da. Erabiltzen diren plakek 11 x 7,4 cm-ko neurriak dituzte eta aurretratamendu bat jasaten dute nikeleztatu aurretik. Lehenik eta behin, urarekin eta xaboiarekin garbitu, eta lehortzen utzi dira. Gero, azaleraren aktibazioa ematen da plaka HCl %18-tan murgilduz minutu batez. Ondoren, plaka pintza batzuen bitartez azidotik atera, ur destilatuarekin garbitu (ahalik eta azkarren) eta bainuan sartzen da ordubetez. Azkenik, plaka bainutik atera, ur destilatuarekin garbitu eta lehortu egiten da paperarekin. 9. irudian ikusten da plaka HCl-tan eta bainuan murgilduta eta 10. irudian nikeleztatutako plaka eta nikeleztatu gabekoa.



9. irudia: a) plaka HCl %18-tan murgilduta; b) plaka bainuan murgilduta.



10. irudia: plaken arteko konparaketa: a) nikelez estalitako plaka; b) nikelez estali gabeko plaka.

4.1.4. BAINUAREN MANTENUA

Plaka guztien nikeleztatzea ez da jarraian egiten, ziurtatu behar da disoluzioak baldintza egokiak betetzen dituela. Izan ere, bainuan beti mantendu behar dira nikel kontzentrazio, pH eta disoluzioaren bolumen berdinak. Plakak nikeleztatzean nikelaren kontzentrazioa txikitzen da eta ura lurrundu egiten da. Era berean, pHaren aldaketa eman daiteke. Hortaz, plaka bat nikeleztatu ondoren bainua doitu egiten da jatorrizko bolumenera (1,6 L) ur destilatuarekin, nikelaren determinazioa burutzen da balorazioaren bitartez eta, azkenik, pH doitzen da.

Nikelaren balorazioa, aurretik aipatu bezala, Ni^{2+} -en eta EDTAren arteko erreakzioan datza. Horrela, nikelaren kontzentrazioa determinatzen da bainuan. Hau horrela, kalkulatu da bainura gehitu beharreko bolumena. Bainuan 8 g/L Ni^{2+} egon behar dira plakak nikeleztatzeko. Kontzentrazio horretatik behera dagoen g/L bakoitzeko 8 mL/L NIKLAD 1000 AM eta 16 mL/L NIKLAD 1000 HE gehitu behar da. Prestatutako bainuak 1,6 L dituzenez, g/L bakoitzeko 12,8 mL NIKLAD 1000 AM eta 25,6 mL NIKLAD 1000 HE gehitu dira. NIKLAD 1000 HE poliki-poliki gehitu da, gasa askatzen baita.

Suposatu nikela baloratu dela eta determinatu da 7,45 g/L daudela bainuan. Hortaz, honela kalkulatu da gehitu beharreko NIKLAD 1000 AM eta HE kopurua:

- NIKLAD 1000 AM:

$$(8 - 7,45) \times 12,8 = 7,04 \text{ mL gehitu}$$

- NIKLAD 1000 HE:

$$(8 - 7,45) \times 25,6 = 14,08 \text{ mL gehitu}$$

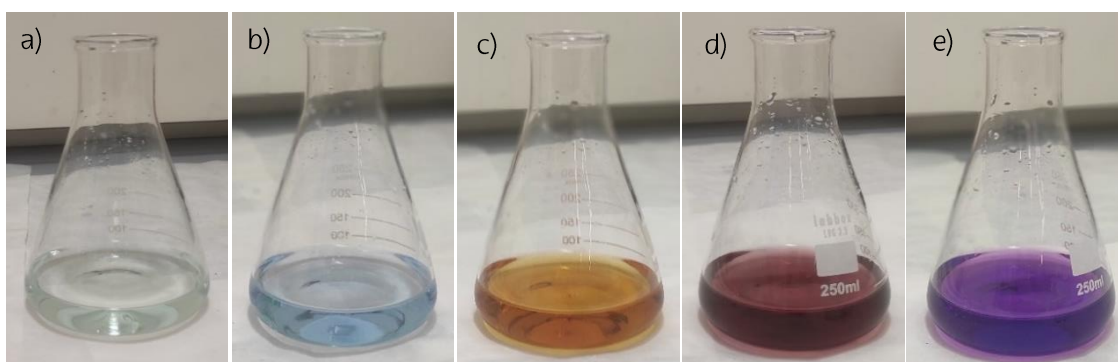
Plaken estalketa burutzerako orduan, egunaren hasieran bainua iragazten da grabitatez, sortutako ezpurutasunek arazoak sor ez ditzaten. Iragazi ondoren aurretik aipatutako prozedura jarraitzen da: urarekin doitu, nikela determinatu, NIKLAD 1000 AM eta HE gehitu, urarekin berriz doitu, pHa finkatu eta azkenik plaka sartu^[27].

Ni²⁺-REN DETERMINAZIOA:

Nikelaren determinazio bolumetrikoa egiteko pauso hauek jarraitu dira:

1. 5 mL lagin (giro tenperaturan)
2. H₂O
3. ~ 20 mL NH₃
4. Murexida (espatula punta bat)
5. Baloratu EDTA 0,1 M-kin

11. irudian ikus daiteke nikelaren determinazioan ematen diren disoluzioaren kolore aldaketa guztiak.



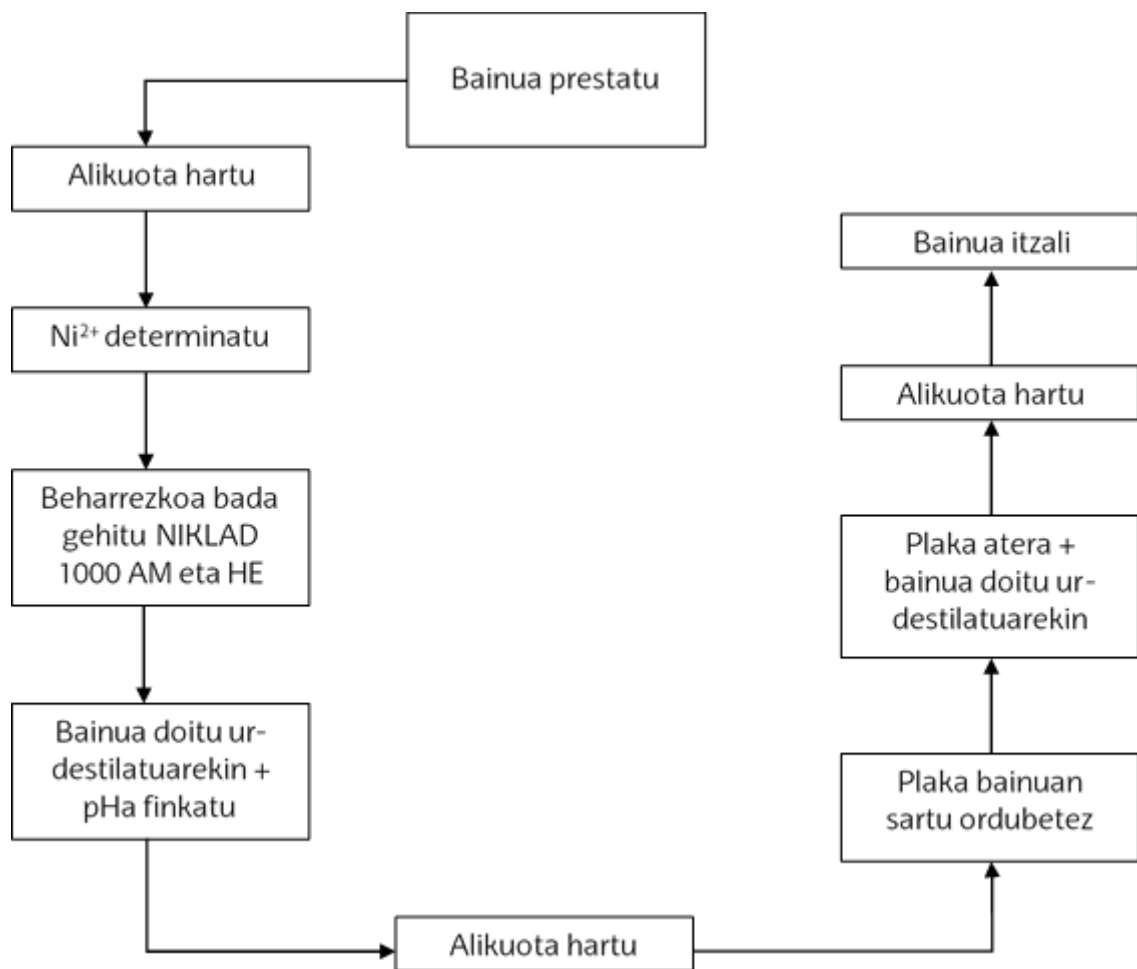
11. irudia: nikelaren determinazioan ematen diren kolore aldaketak: a) laginarekin eta urdestilatuarekin lortutako kolorea; b) NH₃ gehitzean lortutako kolorea; c) murexida gehitzean lortutako kolore; d) balorazio hasieran EDTA gehitzean lortzen den kolorea; e) baliokidetzapuntuan lortzen den kolorea.

4.1.5. LAGINAK

Guztira 11 plaka nikeleztatu dira 3 egunetan zehar, bainua 2 aldiz iragazi da eta 25 alikuota hartu dira:

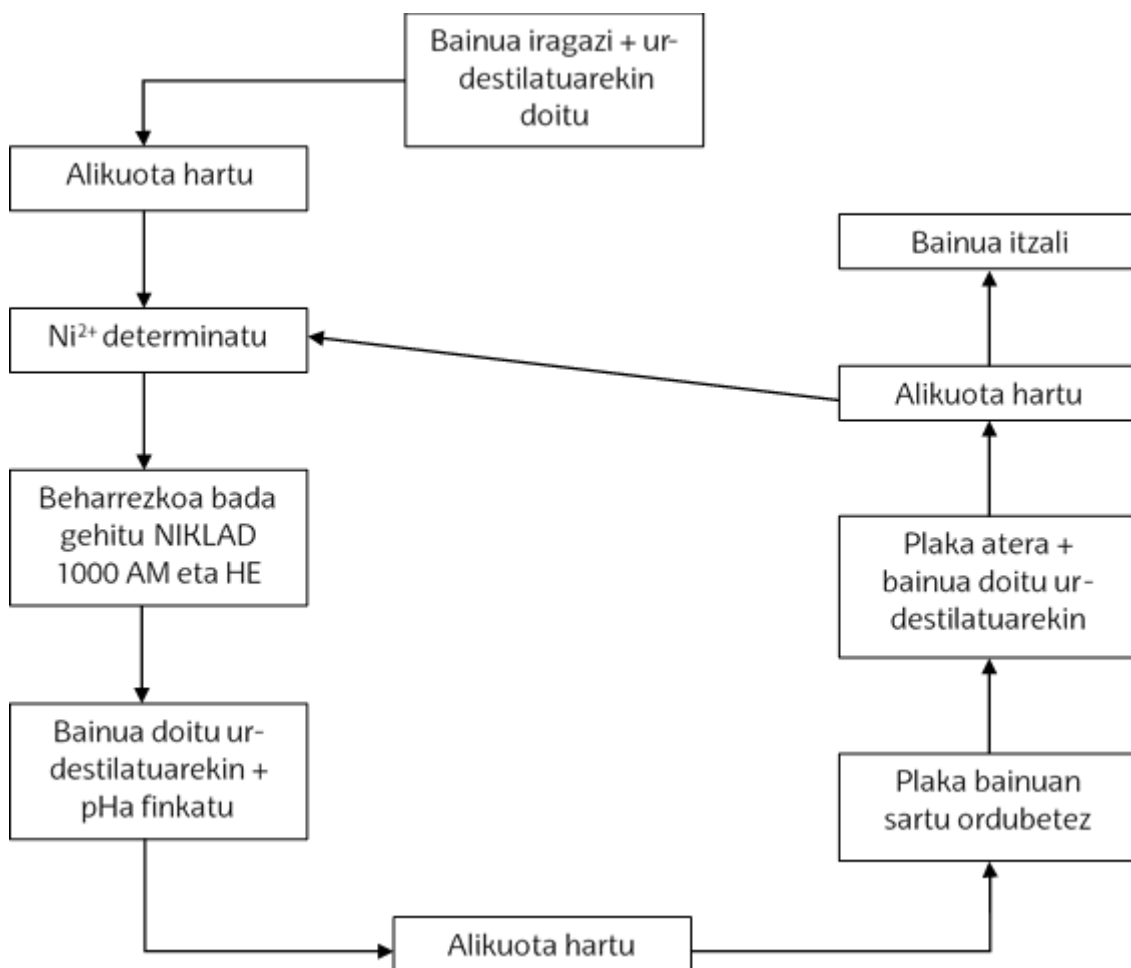
- Alikuota 1 bainua prestatzean (D0)
- 2 alikuota bainua iragazi ondoren (DF izenarekin)
- 11 alikuota plaka estaltzen hasi baino lehen (A izenarekin)
- 11 alikuota plaka estali ondoren (D izenarekin)

Lehenengo egunean plaka 1 nikeleztatu zen. 12. irudian azaltzen da jarraitutako prozeduraren eskema.



12. irudia: lehenengo eguneko prozeduraren eskema.

Beste 2 egunetan zehar 10 plaka nikeleztatu ziren, 5 plaka egun bakoitzean eta egun bakoitzaren amaieran bainua itzali zen. 13. irudian ikus daiteke egun bakoitzean jarraitutako prozeduraren eskema.



13. irudia: gainontzeko egunetan zehar jarraitutako prozeduraren eskema.

4.2. UM-IKUSGAI ESPEKTROFOTOMETRIA

4.2.1. SOFTWAREAK ETA EKIPOAK

Erabilitako espektrofotometroa Agilent 8453 UV-Visible spectrophotometer izan da eta softwarea HP UV-Vis Win System. Bertan lortutako absorbantzia datuak Microsoft Office Excel 2013 eta MatLab R2013b (The Mathworks, Inc. Natick, MA) programekin tratatuak izan dira. Hortaz gain, The Unscrambler X 10.3 (Camo, Trondheim, Noruega) programa erabili da PLS modeloak eraikitzeko. Era berean, zinetikak neurtzeko beti erabili da kuartzozko kubeta (ikus 14. irudia).



14. irudia: zinetikak neurtzeko erabilitako kuartzozko kubeta.

4.2.2. DISOLUZIOAK

Aurretik aipatu bezala, molibdeno urdinaren metodoa erabiliko da erreakzioaren zinetika neurtzeko. Horretarako, ama disoluzio desberdinak prestatu dira:

- 100 mL HCl 3 M: hartu dira 25 mL HCl (Panreac) %37-tik eta eraman dira 100 mL-ra ur destilatuarekin. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 100 mL Mo 0,28 M: 5 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Panreac) disolbatu dira ur destilatuarekin eta 100 mL-ra eraman. Berotu behar izan da guztia disolbatzeko. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 100 mL SO_3^{2-} 1,2 M: 15 g Na_2SO_3 (Panreac) disolbatu dira ur destilatuarekin eta 100 mL-ra eraman. Berotu behar izan da guztia disolbatzeko. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da. Na_2SO_3
- 100 mL H_2PO_2^- 10 mM: 0,1041 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Probus) disolbatu dira ur destilatuarekin eta 100 mL-ra eraman. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 100 mL HPO_3^{2-} 45 mM: 0,9786 g $\text{Na}_2\text{HPO}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) disolbatu dira ur destilatuarekin eta 100 mL-ra eraman. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.

4.2.3. METODOAREN OPTIMIZAZIOA ETA BALIDAZIOA

Kalibratua sortu aurretik, optimizatu egin da metodoa. Horretarako, proba desberdinak burutu dira, zinetikaren baldintzak zehazteko. Erreakzioen zinetikan eragin nabarmena duen aldagai bat definitu da, tenperatura. Neurtu dira zinetikak 22 °C eta 50 °C-tan, eta ikusi da zinetikaren abiadura azkarregia zela tenperatura altuenean. Hori dela eta, zinetikak 22 °C-tan egitea erabaki da. Hortaz gain, zinetikaren denbora zehaztu da 10 minututan, eta 40 espektro aterako dira, hau da, espektro bat 15 segunduro.

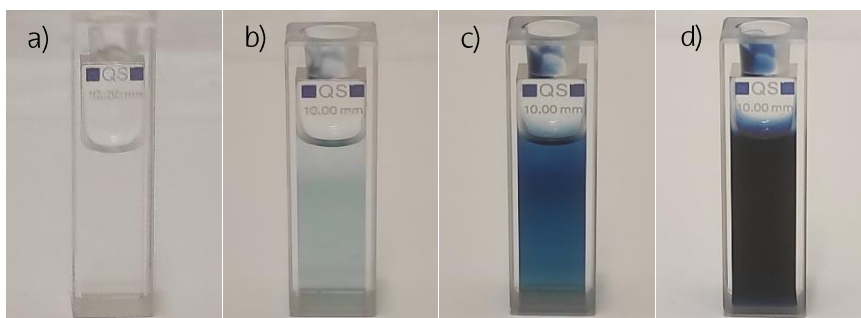
Kubetan 2,6 mL-ko nahastea izango da eta zinetika guztiei molibdeno, azido klorhidriko eta sulfito kantitate berdina gehitu zaie beti:

- [Mo] = 918 μ L
- [HCl] = 433 μ L
- [SO₃²⁻] = 260 μ L

Zinetika bakoitzarekin erreaktiboaren gehikuntza beti orden berdinean egin da:

1. H₂PO₂⁻ edota HPO₃²⁻ / Lagina
2. HCl
3. Mo
4. H₂O destilatua
5. SO₃²⁻ (erreduzitzailea)

1. pausoko bolumena aldakorra da, kubetan jarri nahi den kontzentrazioaren arabera, eta ondorioz, 4. pausoko bolumena kubeta 2,6 mL-ra iristeko falta dena izango da. Kasu guztietan, zinetika guztiak denbora berdinean hasteko, molibdenoa gehitu eta 90 segundo pasatu ondoren gehitu da sulfitoa (5. pausoa). Azken pausoa burutu bezain laster zinetika neurtzen hasi da. 15. irudian ikus daiteke denbora aurrera joan ahala nola aldatzen den disoluzioaren kolorea.



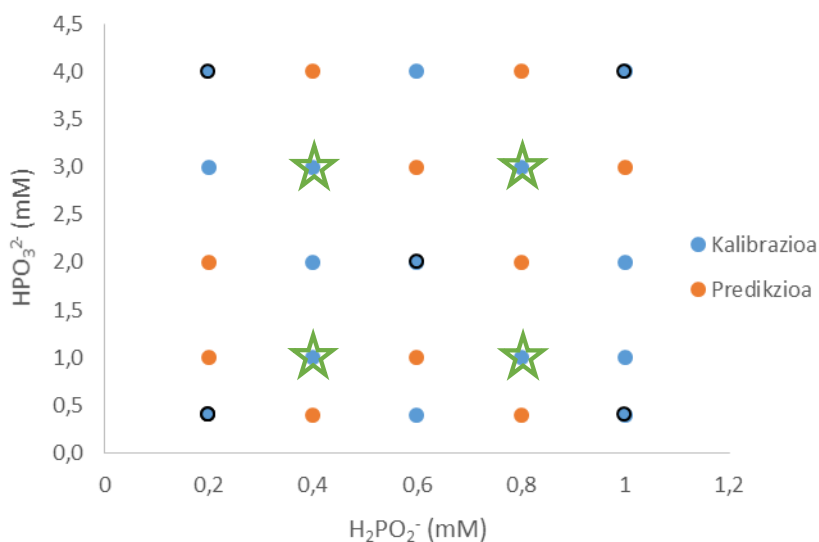
15. irudia: disoluzioaren eboluzioa denborarekin: a) 1-4. pausoak gehitzean lortutako disoluzioa; b) 5. pausoa gehitu eta 50 segundora lortutako kolorea; c) 5 minutu ondoren lortutako kolorea; d) 15 minutu ondoren lortutako kolorea.

Era berean, zinetikaren zuria izango dena definitzea erabaki da. Hainbat proba burutu ondoren erabaki da zinetika bakoitzaren aurretik neurtzea, erreduzitzailea (5. pausoa) gehitu aurretik neurtzea, hau da, gehitzea 1-4 pausoak (H_2PO_2^- eta HPO_3^{2-} ; HCl ; Mo ; H_2O destilatua) eta zuria neurtzea.

Azkenik, jakinda fosfitoak eragina izan dezakela bainuan, erabaki da hipofosfitoaren kalibratua presentean egon behar dela. Hori dela eta, matrize karratu bat diseinatuko da patroiekin eta definitu da izango den fosfito kontzentrazio tartea. Bi tarterekin egin da proba: 2,0-10,0 mM eta 0,4-4,0 mM. Bainuan espero den fosfito kontzentrazioa tarte hauen barruan omen dago. Kimiometria aplikatuz ikusi da 0,4-4,0 mM tartek emaitza hobek ematen dituela (ER txikiagoak predikzioarako), hau da, bigarren matrizea NIKLAD 1000 bainuan gerta daitezkeen baldintzetara hobeto egokitzen dela. Hortaz, kalibratuaren fosfito kontzentrazio tartea 0,4-4,0 mM izango da.

4.2.4. KALIBRAKETA

Aurretik esan bezala, matrize bat sortzea erabaki da hipofosfitoarekin eta fosfitoarekin, 5x5eko matrizea alegia. Bertan, hipofosfito kontzentrazioa 0,2-1,0 mM artekoa izan da eta fosfitoarena 0,4-4,0 mM artekoa. Matrizeko 5 punturekin erreplikak burutu dira. Hortaz, guztira 30 puntu lortu dira. 16. irudian azaltzen da sortutako matrizearen eskema.



16. irudia: Matrizaren eskema: beltzez markatutako puntuak erreplikei dagozkie; izar batekin markatutakoak prezisioa eta zehaztasuna neurtzeko erabilitako kontzentrazioei dagozkie.

Beste neurketa errepikatuak burutu dira prezisioa eta zehaztasuna kalkulatzeko. 4 nahaste prestatu dira, matrizeko erdialdeko puntuekin eta 3 erreplika burutu dira bakoitzarekin. Guztira 12 neurketa. Hau guztia, 3 egunetan errepikatu da. 16. irudian markatuta ikus daitezke zehaztasuna eta prezisioa neurtzeko neurtutako puntuak.

4.2.5. LAGINAK

Lehenik eta behin, erabaki da laginetatik hartu beharreko bolumena kubetan egongo den kontzentrazioa kalibratuko erdialdean ($\pm 0,6$ mM) egoteko. Gutxi gorabehera bainuan aurkitzen den H₂PO₂⁻ kontzentrazioa 0,2-0,4 M tartekoa da, eta kubetan 2,6 mL egongo direnez, erabaki da laginetatik 8 eta 6 μ L hartzea.

4.3. IOI KROMATOGRAFIA

4.3.1. SOFTWAREAK ETA EKIPOAK

Erabilitako kromatografoa 883 Basic IC plus Metrohm izan zen. Erabiltzen den zutabea Metrosep A Supp 4 da, alkohol polibinilikozko anioiak dituena, PEEK bidez estalitako amonio kuarternarioko taldeekin, 250 x 4 mm-koa da. Detektagailu gisa eroankortasun-detektagailu bat erabili da, eta kromatogramak lortzeko eta analizatzeko MagIC Net 3.2 softwarea. Ioi kromatografiaren bitartez hipofosfitoaren determinazioa burutzeko Methrom-eko aplikazio bat

erabili da, IC Application Note No. S-247 hain zuzen ere. Zutabearen fluxua 0,8 mL/min-koa izan da.

4.3.2. DISOLUZIOAK

- 250 mg/L H_2PO_4^- 100 mL prestatzeko pisatu dira 0,0425 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Panreac) eta eraman da milli-Q urarekin 100 mL arte. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 2,6 mM Na_2CO_3 + 2,4 mM NaHCO_3 1L prestatzeko pisatu dira 0,2701 g Na_2CO_3 (Panreac) eta 0,2116 g NaHCO_3 (Panreac), disolbatu dira milli-Q urarekin. Azkenik, 1L-ra doitu da.
- 200 mL HCl %10 prestatzeko hartu dira 54 mL HCl (Panreac) %37-tik eta eraman da milli-Q urarekin 200 mL arte. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.

4.3.3. KALIBRAKETA

Erabiliko den zutabea (Metrosep Supp 4) ez da Methrom-eko aplikazioaren berdina. Hala ere, hipofosfitoaren determinaziorako ez dago inongo arazorik. Erabili den fase mugikorra 2,6 mM Na_2CO_3 + 2,4 mM NaHCO_3 izan da, sortu den kalibratua 0,5-80 mg/L tartekoa. 11 puntu (0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 80,0) sortu dira, gutxi gorabehera 250 mg/L dituen H_2PO_4^- ama disoluziotik abiatuz. Patroi bakoitza 2 aldiz prestatu eta pintxatu da. Hortaz gain, prezisioa eta zehaztasuna determinatzeko 3 patroi-disoluzio (2,0; 8,0; 45,0) prestatu dira, bakoitza 3 aldiz pintxatu dena. Hau, 3 egunetan errepikatu da, guztira 27 neurketa errepikatu lortuz.

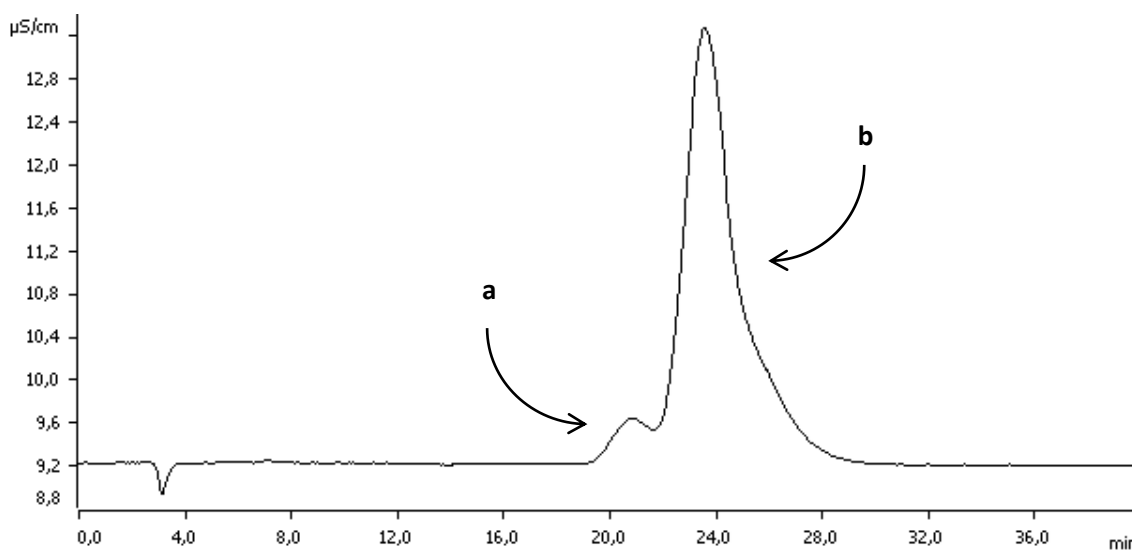
4.3.4. LAGINAK

Laginei dagokionez, No. S-247 aplikazioa jarraitu da hauek prestatzeko. Alikuota bakoitzetik 25 μL hartu eta 25 mL-tara eraman dira milli-Q urarekin (ur ultrapurua), 1:1000 diluzioa lortuz. 1. atalean azaldu bezala, bainuan karga positiboak eta negatiboak konposatuak ageri dira. Anioiak dira interesekoak baina katioiak ez. Hortaz, katioiak kendu behar dira kromatografoan lagina sartu aurretik. Horretarako, Methrom-eko katioi ezabatzailea erabili da, bertan adierazitako jarraibideak jarraituz. Hau, protoi formako katioien kartutxo edo filtro trukatzailea da. Bertan, kartutxoan dauden protoiak trukatu egiten dira lagineko katioiekin eta horrela katioiak laginetik kanporatzea lortzen da. Lagin bakoitza 3 aldiz pintxatu da.

4.3.5. HIPOFOSFITOAREN ETA FOSFITOAREN ALDIBEREKO DETERMINAZIOA

Lan honetan, hipofosfitoaren determinazioaz gain, saiatu da H_2PO_2^- eta HPO_3^{2-} aldiberean determinatzen ioi kromatografia erabiliz. Horretarako, Hipofosfitoaren determinazioa burutzeko erabili den Methrom-eko (IC Application Note No. S-247) aplikazio berdina erabili da. Aplikazio hau jarraituz, bi konposatu hauek bereizi daitezke, aplikazioak adierazitako baldintzak erabiliz (zutabe, eluitzaile, fluxu, supresorea...).

Lan honetan erabilitako zutabea, Metrosep Supp 4, ez da aplikazioaren berdina. Hori dela eta, proba desberdinak burutu dira ziurtatzeko ea aplikazioaren baldintzekin hipofosfito eta fosfito bereizi daitezkeen. Hipofosfitoak eta fosfitoak erretentzio-denbora oso desberdinak dituzte, baina oxalatoek eta sulfatoek fosfitoen antzeko erretentzio-denborak dituzte. Lehenengo, probatu da aplikazioko fase mugikor berdina (1,3 mM Na_2CO_3 eta 2,0 mM NaHCO_3) erabiltzea, eta fosfitoaren seinalea gainezarri egiten da sulfatoenarekin eta oxalatoenarekin (ikus 17. Irudia).



17. irudia: fosfitoarekin, azido sulfurikoarekin eta azido oxalikoarekin lortutako kromatograma: a) fosfitoaren seinalea; b) oxalatoaren eta sulfatoaren seinalea.

Hori horrela, probatu da eluitzailearen kontzentrazioak eta bikarbonato-karbonato proportzioa aldatzea. Probatu diren fase mugikor desberdinak:

- 1,8 mM Na_2CO_3 + 1,7 mM NaHCO_3
- 2,6 mM Na_2CO_3 + 2,4 mM NaHCO_3

- 3,6 mM Na₂CO₃ + 3,4 mM NaHCO₃
- 6 mM Na₂CO₃ + 5,1 mM NaHCO₃

Egin diren proba guztiek emaitza bera dute, seinaleen gainezarmena. Beraz, erabilitako baliabideekin eta baldintzekin (zutabea, eluitzailearen kontzentrazioa...) ezin daiteke nikel-bainuko laginetan aurkitzen den hipofosfitoa eta fosfitoa aldiberean determinatu ioi kromatografiaren bitartez, lagineko beste konposatu batzuekin gainezartzen baitira.

4.4. BALORAZIOA

4.4.1. DISOLUZIOAK

- 500 mL HCl %50 prestatzeko hartu dira 250 mL HCl (Panreac) %37-tik eta eraman da ur destilatuarekin 500 mL arte, disoluzioa anbar-botila batean gorde da
- 500 mL HAc %50 prestatzeko hartu dira 251 mL HAc (Panreac) eta eraman da ur destilatuarekin 500 mL arte, disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 500 mL NaHCO₃ 50 g/L prestatzeko pisatu dira 25 g NaHCO₃ (Panreac) eta eraman da ur destilatuarekin 500 mL arte, disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 1 L Na₂S₂O₃·5H₂O 0,1 M prestatzeko pisatu dira 24,7915 g Na₂S₂O₃·5H₂O (Panreac) eta gehitu dira 0,1 g Na₂CO₃ (Panreac) eta 3 tanta CHCl₃ (Panreac). Azkenik, ur destilatuarekin 1 L arte eraman da guztia. Disoluzioa anbar-botila batean gorde da.
- 1 L I₃⁻ 0,05 M: pisatu dira gutxi gorabehera 12,6 g I₂ (Panreac) eta 19,9 g KI (Panreac), eta ur destilatuarekin disolbatu dira (iodo solido kopuru handi bat ez da disolbatu). Gero, iragazi egin da disoluzioa grabitatez. Azkenik, ur destilatuarekin 1 L arte eraman eta anbar-botila batean gorde da.
- 100 mL Almidoi %1: pisatu dira gutxi gorabehera 1 g almidoi (Panreac) eta disolbatu dira gutxi gorabehera 100 mL ur destilatu berokin (oso beroa egotea komeni da guztia ondo disolbatzeko). Anbar-botila batean gorde da disoluzioa.

4.4.2. PROZEDURA

2.2.3.2. atalean ikusi da modu bat baino gehiago dagoela triioduroa sortzeko, *in situ* (iodato + ioduro) edo aurretik prestatua (iodo solidoa + ioduro). Erabaki da bigarren aukera erabiltzea. Hortaz, iodometriarako prestatuko den triioduro disoluzioa ez da patroï primarioa eta $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disoluzio bezala estandarizatu egin behar da. Bi disoluzio hauek egunero estandarizatu dira, laginen balorazioak burutzen hasi aurretik. Sodio tiosulfato disoluzioa estandarizatzeko patroï primarioarekin (KIO_3) sortutako triioduroa erabili da eta prestatutako triioduroa estandarizatzeko estandarizatu den tiosulfato disoluzioa.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ren ESTANDARIZAZIOA:

Hauek dira estandarizazioa burutzeko jarraitu beharreko pausoak:

1. 10 mL KIO_3 0,016 M
2. 0,25 g KI disolbatuta
3. 10 mL HCl %50 bolumenean
4. Baloratu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -kin (~ 0,1 M). Kolore hori-gardena lortzean gehitu almidoia

I_3^- -aren ESTANDARIZAZIOA:

Hauek dira estandarizazioa burutzeko jarraitu beharreko pausoak:

1. 10 mL I_3^-
2. H_2O
3. Baloratu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -kin. Kolore hori-gardena lortzean gehitu almidoia

Behin triioduroa eta tiosulfatoa estandarizatu direla, laginen balorazioa burutu da, bakoitzarekin bi errepikapen. Hipofosfitoaren balorazioaz gain, azkeneko laginaren fosfitoaren balorazioa egin da. Hipofosfito eta fosfito kontzentrazioa determinatzeko iodometria erabili da. Honako pausoak jarraitu dira:

H_2PO_2^- -EN DETERMINAZIOA:

Hauek izan dira jarraitutako urratsak:

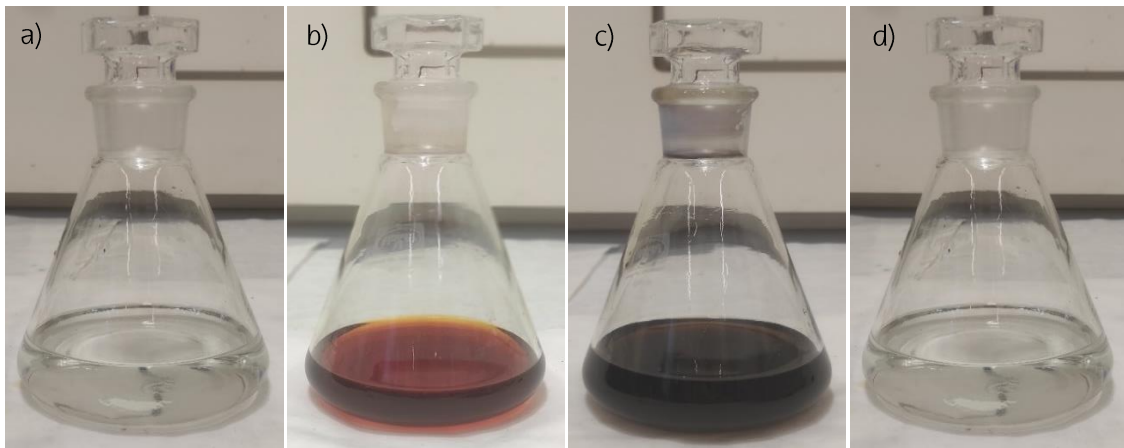
1. 5 mL lagin
2. 25 mL HCl %50 bolumenean
3. 1,5 mmol I_3^-
4. 30 minutu iluntasunean
5. Baloratu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M-kin. Kolore hori-gardena lortzean gehitu almidoia

HPO_3^{2-} -EN DETERMINAZIOA:

Hauek izan dira jarraitutako urratsak:

1. 1 mL lagin
2. 20 mL H_2O
3. 50 mL NaHCO_3 50 g/L
4. 1,5 mmol I_3^-
5. 30 minutu iluntasunean
6. 60 mL HAc %50
7. Baloratu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M-kin. Kolore hori-gardena lortzean gehitu almidoia

Erabaki da gehitzea 1,5 mmol triioduro uste baita nahikoa dela laginetako hipofosfito guztiarekin erreakzionatzeko. 18. irudian azaltzen da hipofosfitoaren eta fosfitoaren balorazioan ematen diren kolore aldaketak.

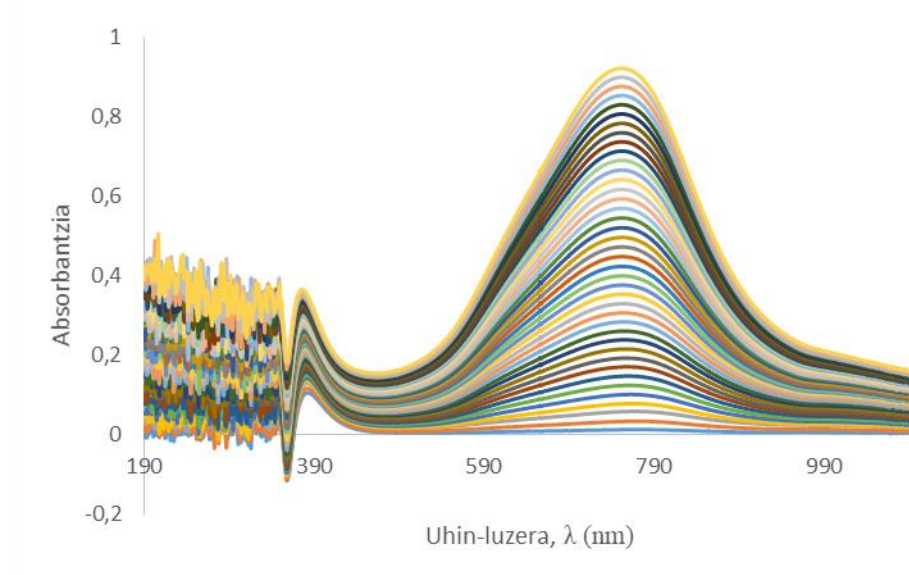


18. irudia: hipofosfitoaren eta fosfitoaren determinazioen kolore aldaketak: a) I_3^- gehitu aurretik lortutako disoluzioa; b) I_3^- gehitu ondoren lortutako disoluzioaren kolorea; c) almidoia gehitu ondoren lortutako disoluzioaren kolorea; d) baliokidetzeta-puntuan lortutako disoluzioa.

5. EMAITZAK ETA HAUEN EZTABAIDA

5.1. HIPOFOSFITOAREN DETERMINAZIOA UM-IKUSGAI ESPEKTROFOTOMETRIA ERABILIZ. METODOAREN OPTIMIZAZIOA ETA BALIDAZIOA

Aldagai anitzeko kalibraketa burutzeko orduan, modeloak sortzeko era asko daudela ikusi da. Erabakitzeko zein den modelo sortzeko modurik egokiena modu desberdinean sortutako modeloak osatu eta konparatu dira. 19. irudian patroï batekin lortutako zinetika baten espektroa azaltzen da.



19. irudia: patroï batekin lortutako zinetikaren espektroa: hipofosfito kontzentrazioa 0,6 mM; fosfito kontzentrazioa 2,0 mM; molibdeno kontzentrazioa 100 mM; azido klorhidriko kontzentrazioa 0,5 M; sodio sulfito kontzentrazioa 119 mM; Uhin-luzera tartea 190-1100 nm; Denbora tartea 6,2-591,8 s.

Modeloak sortzeko ez dira erabili uhin-luzera guztiak, uhin-luzera tartek baizik. Izan ere, 350 nm inguruan (ikus 19. irudia) zarata dago. Lau uhin-luzera tarte aztertu dira: 350-1000 nm, 350-1100 nm, 400-1000 nm eta 400-1100 nm. Hortaz gain, erabili den datu kopuruaren arabera, 3 mota sortu dira: datu guztiekin (10 min), 7,5 minutu artekoekin eta 5 minutu artekoekin. Hauei, tratamendu desberdin batzuk aplikatu zaie, hala nola, autoeskalaketa, aldagai hautaketa eta zentratzea (*Mean Center*). Azkenik, kalkulatu da modelo bakoitzarentzako faktore kopuru bakoitzarekin lortutako kalibrakzio, barne-balidazio (*Cross Validation*) eta predikzio RMSE, erabakitzeko zein den modelo bakoitzarentzako faktore kopuru egokiena (3. Taula).

Behin modeloak sortu direla, konparatu dira uhin-luzera tarte bakoitzeko modeloak euren artean, modelo bakoitzaren kalibrazioekin, barne-balidazioekin eta predikzioekin lortutako RMSE balioei erreparatuz. Lortu diren emaitzek adierazi dute 5 minutu arteko datuekin eta eskalatzearekin sortutako modeloak RMSE handienekoak direla, baztertu egin dira. Era berean, konparatu dira gainerako modeloak, ER-ri, RMSE-ri, aldagai kopuruari eta detekzio-mugari (LOD) erreparatuz. Horrela, erabaki da uhin-luzera tarte bakoitzarentzat sortu den modelorik egokiena. Azkenik, aukeratutako 4 modeloetatik (uhin-luzera tarte bakoitzeko bat) bat aukeratu da, batez ere predikzioko RMSE-ri begiratuz.

3. Taula: Aldagaien optimizazioan kalkulaturako modeloen ezaugarriak eta lortutako erroreak.

Aldagaiak		PLS	RMSE		
Uhin luzerak	Denbora		Kal	CV	Pred
350-1000 nm	7.5 min	Mc + A.h. 3 LV	0,03	0,041	0,017
	10 min	Mc 3 LV	0,028	0,035	0,018
350-1100 nm	7,5 min	Mc 3 LV	0,031	0,039	0,022
	10 min	Mc + A.h. 3 LV	0,028	0,037	0,022
400-1000 nm	7,5 min	Mc 4LV	0,022	0,04	0,017
	10 min	Mc + A.h. 3 LV	0,029	0,038	0,019
400-1100 nm	7,5 min	Mc + A.h. 3 LV	0,032	0,042	0,024
	10 min	Mc + A.h. 4 LV	0,021	0,039	0,022

Mc: Mean Center

LV: Faktore kopurua

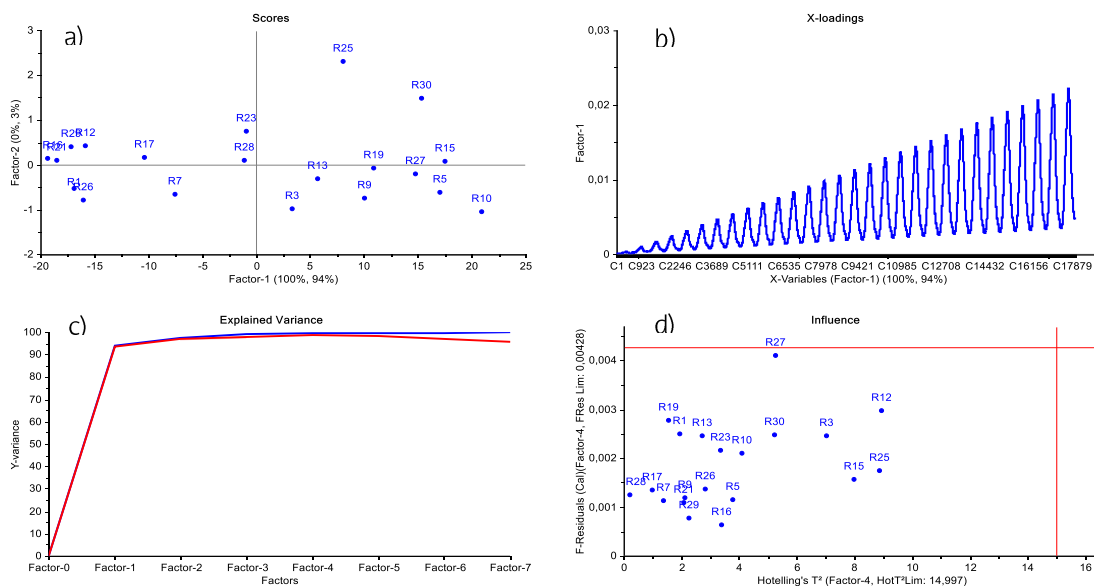
CV: Cross validation

A.h.: Aldagai hautaketa

Kal: Kalibrazioa

Pred: Predikzioa

Hipofosfitoarentzat aukeratutako modeloa 400-1000 nm uhin-luzera tartekoa izan da, 7,5 minutu arteko datuekin, zentratzearekin (*Mean Center*) eta 4 faktorekin sortua. "7,5 min MeanCenter" bezala izendatu da (3. taulan laranja azpimarratu dena). Ondorengo irudian (20. irudia) ikus daitezke modelo honen scores eta loadings irudiak eta baita azaldutako bariantzari dagokion irudia ere. Modelo honen ezaugarriak 4. taulan ikus daitezke.



20. irudia: a) *scores* irudia; b) *loadings* irudia; c) bariantzaren irudia; d) *residuals and influence* irudia.

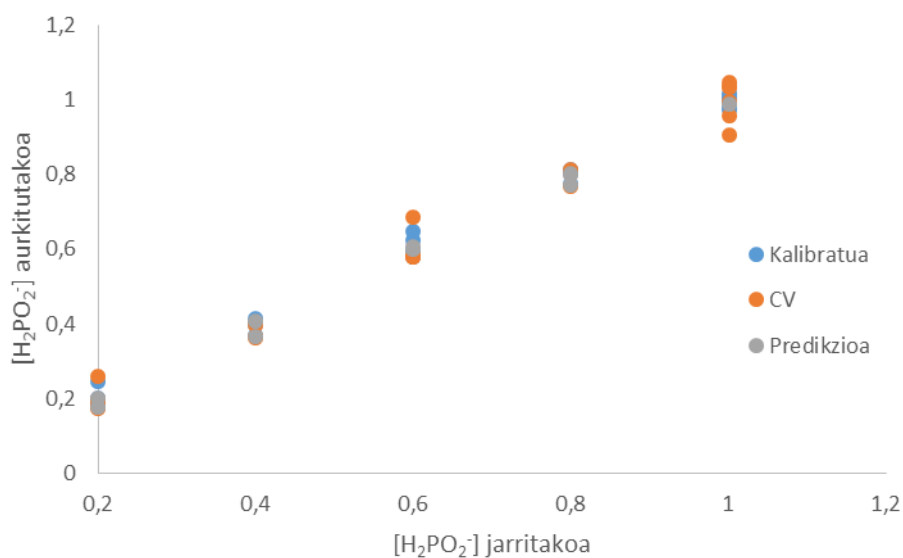
20. irudiari erreparatu, *scores* irudian ezkerretik eskuinera hipofosfito kontzentrazioa handitzen doa, gainera irudiak adierazten du datuen %100 eta kontzentrazioen %94 deskribatzen dela lehenengo osagai nagusiarekin. *Loadings* irudiari dagokionez, espektro-datuak daudenean *loadings*-ak ez dira irudikatzen osagai nagusi bat bestearen aurrean (LV1 vs LV2), osagai nagusi bakoitza zuzen moduan irudikatzen da. Kasu honetan, lehenengo osagai nagusiaren *loadings*-ak soilik irudikatu dira, guztietatik argiena delako eta honek adierazten du zinetika aurrera joan ahala datuek garrantzia edo pisu gehiago hartzen dutela. Bigarren osagai nagusiak ez du informazio handirik eskaintzen. Azkenik, *residuals and influence* irudiaren arabera, The Unscrambler programak ezarritako mugen barnean daude patroi guztiak, eta hortaz ez dago *outlier*-ik.

4. Taula: 400-1000 nm artean eta 7,5 minutuz 15 segundoko neurtutako espektroekin egindako PLS modeloari dagozkion emaitzak. Modeloa zentratua eta 4 LVrekin egina dago.

	Lagin multzoa		
	Kal	CV	Pred
RMSE	0,022	0,04	0,017
ER	3,2	5,9	2,7
R ² *	0,995	0,985	0,996
LOD**	0,08 mM		

*Aurkitutako kontzentrazioa kontzentrazio teorikoaren aurrean irudikatzean lortzen den erregresioari dagokio (ikus 21. irudia).

**PLS modeloarentzat kalkulaturako detekzio muga, 21. irudiko erregresioaren parametroekin kalkulaturakoa.



21. irudia: aurkitutako kontzentrazioa vs kontzentrazio teorikoa hiru lagin multzoentzat (kalibratua, cross validation eta predikzioa).

4. taulan azaltzen diren ER-erregresioak, balore txikiak dira (% 5 baino txikiagoak ia kasu guztietan). Hortaz gain, erregresioak onak dira bai kalibraziorako eta baita predikziorako ere. Garrantzitsuen predikzioaren ER baxua izatea da, modelo honen bitartez lortu dena. 5. taulan prezisioarentzat eta zehaztasunarentzat lortutako emaitzak ikus daitezke.

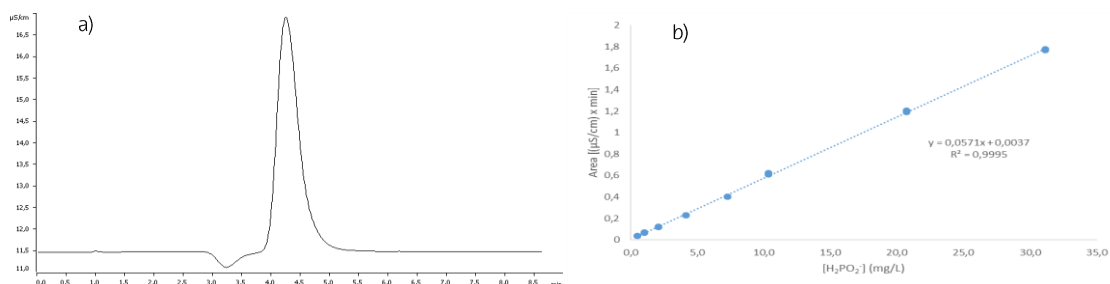
5. Taula. Aukeratutako modeloarekin prezisioarentzat eta zehaztasunarentzat lortutako emaitzak. Lagin bakoitza 3 bider neurtu zen 3 egunetan (n=36).

[H ₂ PO ₂ ⁻] + [HPO ₃ ²⁻] jarritakoa	[H ₂ PO ₂ ⁻] aurkitutakoa	ER (%)	RSD (%)
0,4 mM + 1,0 mM	0,45 mM	12,2	4,3
0,8 mM + 1,0 mM	0,73 mM	11	10
0,4 mM + 3,0 mM	0,41 mM	6,33	7,8
0,8 mM + 3,0 mM	0,68 mM	16,5	17

Emaitzei erreparatuz, modeloak orokorrean prezisio handiagoarekin aurreratu ditugu hipofosfito 0,4 mM-ko patroiak 0,8 mM-koak baino. Era berean, modeloak zehaztasun handiagoa erakusten du 0,4 mM-ko patroiekin.

5.2. IOI KROMATOGRAFIA

22. irudian ikus daitezke hipofosfitoaren kromatograma eta honen kalibratio zuzena.



22. irudia: a) kalibratuko puntu baten kromatograma: hipofosfitoaren seinalea; b) hipofosfitoaren kalibratio zuzena.

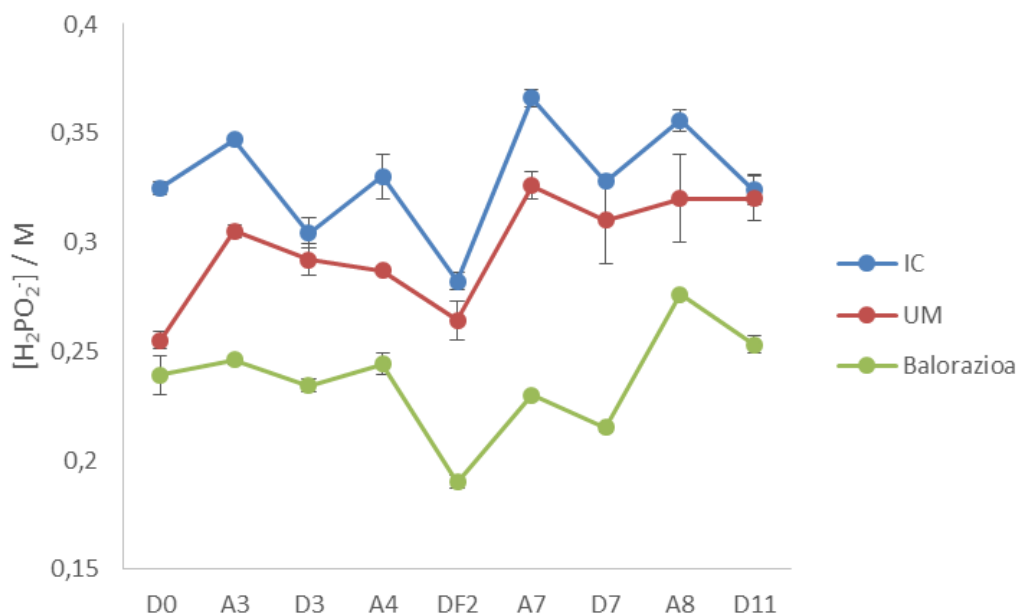
Hipofosfitoaren kalibratua sortzeko bi aukera daude: seinaleen azalera edo altuera erabiltzea. Altuerak azalerearekiko desabantaila bat aurkezten du, aldakorragoa dela. Hori dela eta, kalibratua seinale bakoitzaren azalera erabiliz sortu da. Kalibratua 0,5-30 mg/L bitarteko puntuekin sortu da (22. irudia) eta honekin batera hainbat parametro analitiko. Prezisioari eta zehaztasunari dagokionez, emaitza onak lortu dira, bientzat gutxi gorabehera %5-ko balioak lortuz (RSD % 5,7 eta ER % 5,3). Hortaz gain, korrelazioa 0,9995-koa izan da eta detekzio-muga 0,019 mg/L-koa. Lortutako kalibratuaren korrelazio altuari erreparatuz esan daitezke zuzena oso ona dela.

5.3. HIPOFOSFITOAREN DETERMINAZIOA NIKEL-BAINUAN

Atal esperimentalean deskribatu den bezala, nikel-bainu bat martxan jarri da laborategian, nikel-estaldurak lortu eta bainutik alikuotak hartuz prozesuan zehar hipofosfitoaren determinazioa egiteko helburuarekin. Guztira 11 estaldura burutu dira eta 25 lagin hartu dira bainutik. Lagin horietatik 9 aukeratu dira hipofosfitoaren determinazioa burutzeko proposatutako metodo espektrofotometriko zinetikoarekin. Horrez gain, D11 laginarentzat fosfito kontzentrazioa determinatu da balorazio bidez eta 0,1503 M-eko kontzentrazioa lortu da. Kontzentrazio hau matrizeko patroieta erabilitako kontzentrazio txikiena baino txikiagoaenez, esan daiteke lagin hauetan fosfitoaren interferentziarik ez dela egon. 6. taulan eta 23. irudian ikus daitezke hartutako laginentzat lortutako hipofosfito kontzentrazioen balioak.

6. taula: Nikel-bainutik hartutako 9 laginentzat auresandako hipofosfito kontzentrazioa metodo desberdinekin.

Lagina	[H ₂ PO ₄ ⁻] / M		
	UM	Balorazioa	IC
D0	0,255 ± 0,004	0,239 ± 0,009	0,325 ± 0,003
A3	0,305 ± 0,003	0,246 ± 0,002	0,347 ± 0,001
D3	0,292 ± 0,007	0,234 ± 0,003	0,304 ± 0,007
A4	0,287 ± 0,001	0,244 ± 0,005	0,33 ± 0,01
DF2	0,264 ± 0,009	0,190 ± 0,003	0,282 ± 0,004
A7	0,326 ± 0,006	0,230 ± 0,001	0,366 ± 0,004
D7	0,31 ± 0,02	0,215 ± 0,002	0,328 ± 0,001
A8	0,32 ± 0,02	0,276 ± 0,001	0,356 ± 0,005
D11	0,32 ± 0,01	0,253 ± 0,004	0,324 ± 0,007



23. irudia. Nikel-bainutik hartutako alikuotentzat erabilitako hiru metodoekin lortutako hipofosfito kontzentrazioak.

Laginen hipofosfito kontzentrazioarentzat lortutako emaitzak aztertuz, ikus daiteke metodo bakoitzaren artean alde nabarmena dagoela. Hau, gehienbat balorazioaren eta ioi kromatografiaren artean ematen da. Hala ere, ultramorearen eta ioi kromatografiaren artean ere aldea dagoela argi ikusten da. Egia da ez dela kontzentrazio berdina aurratsen hiru metodoekin, baina 23. irudiari erreparatuz gero ikus daiteke joera bat mantentzen dutela metodo guztiek. Datuen konparaketa estatistikoa egiteko bikotekako t proba bat eginez gero ikusten da kasu guztietan desberdintasuna adierazgarria dela.

Balorazioari dagokionez, alde nabarmena edukitzea izan daiteke erabilitako metodoaren ondorioz, hau da, iodometriaren ondorioz. Izan ere, iodoa erabiltzen da, eta, aurretik aipatu bezala, erraz lurruntzen da. Egia da balorazioak egin aurretik estandarizatu egin dela, baina erraz lurruntzen bada honen galera emateko aukera handia da balorazio batetik bestera, errorea handiagotuz. Hortaz gain, errorea eman daiteke triioduro gutxiegi (1,5 mmol) gehitzearen, hipofosfitoarekin erreakzionatzeko aukera txikiagotzen baita. Era berean, adierazlea (almidoia) azkarregi gehitzeak akatsa eman lezake, triioduroa momentu guztietan baitago disoluzioan eta hau adierazlearekin koordinatuta gelditzeko aukera dago. Horrela bada, triioduro gutxiago egongo litzateke disoluzioan, hipofosfitoarekin erreakzionatzeko aukera oraindik gehiago txikiagotuz.

Ultramoreari erreparatuz, ER-ak handiak izatea arrazoi desberdinen ondorio izan daiteke. Alde batetik, modeloa sortzeko erabilitako espektro kopuru (modeloa 7,5 minutu arteko datuekin egin), tratamendu, faktore kopuru eta aldagai kopuru desegokiak hautatzea. Beste aldetik, modeloari lagineko zerbaitek nolabaiteko interferentzia eragitea.

loi kromatografiari dagokionez, ustez modurik egokienean osatu da kalibratua, seinaleen azalerak erabiliz. Baina izan daiteke egokiagoa altuera erabiltzea.

5.4. EMAITZAK AZALTZEKO EGINDAKO PROBA GEHIGARRIAK

Lortutako emaitzak zergatik eman diren ezagutzeko, metodo bakoitzarentzat proba bat burutu da. loi kromatografiako kalibratua modu egokian sortu den edo ez determinatzeko, egun desberdinetan prestatutako 2 patroien (P1 eta P2) hipofosfito kontzentrazioa auresan da, azalerarekin eta altuerarekin. Hau lortzeko, seinaleen altuerarekin sortutako kalibratua osatu behar da. Horretarako, azalerarekin eraikitako kalibratuko seinaleen altuerak erabili dira. Hortaz gain, lagin baten (A11) determinazioa burutu da. Emaitzak 7. taulan ikus daitezke.

7. taula: loi kromatografiarekin lortutako emaitzak P1 eta P2 patroientzat eta A11 laginarentzat.

	[H ₂ PO ₂ ⁻] teorikoa (M)	Altuera		Azalera	
		[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %	[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %
P1	0,3343	0,3176	5,0	0,3207	4,1
P2	0,3000	0,2789	7,0	0,2922	2,6
A11	-	0,3050	-	0,3176	-

7. taulako altuerarekin eta azalerarekin lortutako patroien ER-ak aztertuz, argi gelditzen da kalibratua modu egokienean (azalerarekin) sortu dela, honekin lortutako errore erlatiboak txikiagoak baitira.

Balorazioarentzat probatu da nola aldatzen den hipofosfitoaren determinazioa triioduro kantitate handiagoa gehituz. Hemen, P2 patroia eta A11 lagina erabili dira. Emaitzak 8. taulan daude adierazita. Kasu honetan, laginaren (A11) hipofosfito kontzentrazio teorikoa ioi kromatografiaren bitartez lortutako azalerarekin auresandakoa dela erabaki da, erreferentziatzko teknika baita, eta horrela konparaketak egin ahal izateko. Emaitzei erreparatuz, gehitutako triioduro kantitatearen arteko desberdintasuna nabarmena da, ER-ak askoz txikiagoak dira 2,5 mmol-kin, bai patroiarekin eta baita laginarekin (betiere suposatuz laginarena

zuzena dela) ere. Hortaz, erabilitako prozeduran akatsa dagoela argi gelditzen da, eta 9 laginentzat auresandako hipofosfito eta fosfito kontzentrazioak zuzenak ez direla ere.

8. taula: balorazioaren proba P2 patroientzat eta A11 laginentzat.

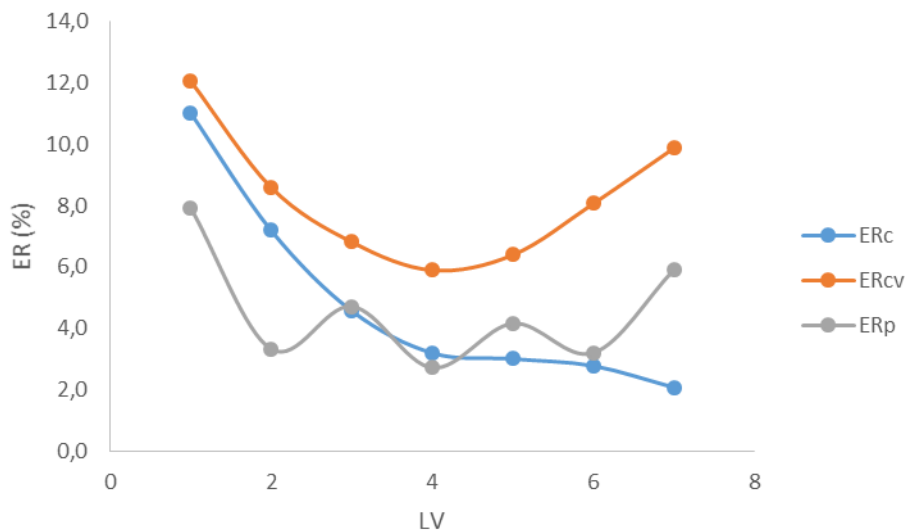
	[H ₂ PO ₂ ⁻] teorikoa (M)	1,5 mmol I ₃ ⁻		2,5 mmol I ₃ ⁻	
		[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %	[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %
P2	0,3000	0,2436	18,8	0,2871	4,3
A11	0,3176	0,2537	20,1	0,3083	2,9

Ultramore-ikusgaiko espektroskopiari dagokionez, auresan dira 2 patroien eta A11 laginaren hipofosfito kontzentrazioa laginentzat erabilitako modeloarekin (7,5 min MeanCenter) eta desberdin sortutako beste modelo batekin (Osoa Ald. haut.), ziurtatzeko erabilitako metodoa hoberena dela. Erabilitako beste modelo datu guztiekin (10 minutu), zentratzearekin eta aldagai hautaketarekin sortu da. Aldagai hautaketa The Unscrambler programak zehazten du, berak aukeratutako aldagaiak erabili dira. Emaitzak 9. taulan azaltzen dira.

9. taula: Modeloen konparaketan lortutako emaitzak.

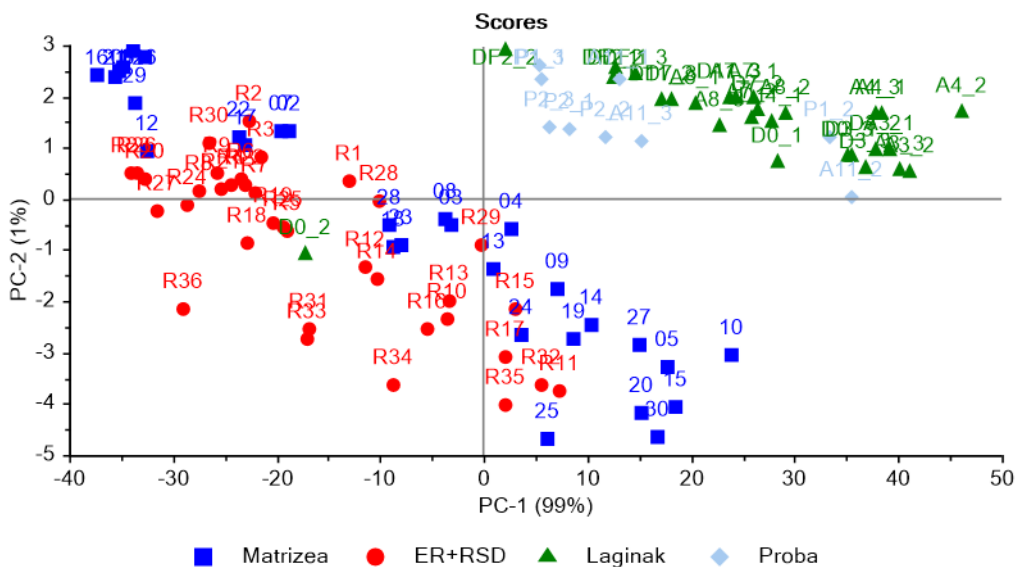
	[H ₂ PO ₂ ⁻] teorikoa (M)	7,5 min MeanCenter 2 faktore (LV 2)		7,5 min MeanCenter 4 faktore (LV 4)		Osoa Ald. haut. 3 faktore (LV3)	
		[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %	[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %	[H ₂ PO ₂ ⁻] (M)	ER %
P1	0,3343	0,2381	28,8	0,2026	39,4	0,1818	45,6
P2	0,3	0,3046	1,5	0,2577	14,1	0,2289	23,7
A11	0,3176	0,3351	5,5	0,2892	8,9	0,266	16,2

Kontzentrazioak auresateko, modelo bakoitzarentzat egokiena den faktore kopurua erabili da. Hemen ere, laginaren (A11) kontzentrazio teorikoa ioi kromatografiarekin determinatutakoa da. Modelo bakoitzarekin lortutako ER-ak konparatuz, garbi ikusten da modelo egokiena 7,5 min MeanCenter dela, errore erlatiboan balioak txikiagoak baitira. Hala ere, erroreak handiak dira, batez ere patroientzat. Gainera, 7,5 min MeanCenter modeloko faktore kopuru desberdinekin lortutako ER-ei erreparatuz argi gelditzen da faktore kopuru gutxiago erabiliz predikzioa egokiagoa dela bai patroientzat eta baita laginentzat ere (suposatuz laginarena zuzena dela). Hau ikusi eta gero, irudikatu da kalibratzioko, barne-balidazioko eta predikzioko errore erlatiboak faktore kopuruaren menpe (ikus 24. irudia) eta PCA bat sortu da espektrofotometroan erabilitako nahaste guztiekin (ikus 25. irudia).



24. irudia: 7,5 min MeanCenter modeloa: ER vs LV (faktore kopurua).

24. irudiak baieztatu beharko luke faktore kopuru txikiagoa erabiltzea egokiagoa den suposizioa, baina ez da horrela. Joera bat dagoela ikus daiteke eta 24. irudiaren arabera egokiagoa da 4 faktore erabiltzea, baina ikusi da 9. taulan emaitza okerragoak lortzen direla. Patroien kasuan, 24. irudia aztertu ondoren ez da ulergarria zergatik aurrez aurretik hobeto hipofosfito kontzentrazioak 2 faktorekin 4 faktorekin baino.



25. irudia: Ultramore-ikusgaien erabilitako nahaste guztiekin egindako PCA: Matricea: modeloa sortzeko erabilitako nahasteak (30 puntu); ER+RSD: prezisioa eta zehaztasuna kalkulatzeko erabilitako nahasteak (36 puntu); Laginak: aukeratutako 9 laginak (27 puntu); Proba: emaitzak azaltzeko egindako probetan erabilitako nahasteak eta lagina (9 puntu).

25. irudiari erreparatuz, bigarren osagai nagusiaren (PC-2) goialdean dauden nahasteak fosfito kontzentrazio txikikoak dira eta behekoak kontzentrazio handiagokoak. Era berean, ikusten da lau multzoak (matrizea, ER+RSD, laginak eta proba) ez daudela eremu berean, matrizea eta ER+RSD multzoak gutxi gorabehera eremu berean daude eta laginak eta proba multzoak ere eremu berean. Kalibratua 0,4-4,0 mM fosfito kontzentrazio tartearekin sortu da eta laginetan eta proban erabilitako nahasteetan fosfito kontzentrazio minimoa (0,4 mM) baino kontzentrazio txikiagoa dago. Horregatik, 25. irudian multzo hauek ez dira azaltzen eremu berean. Hortaz, laginak eta proba puntuen hipofosfito kontzentrazioa aurrerantzeko estrapolatu egin da, eta honek, erroreak areagotu ditzake. Honek guztiak azal dezake, alde batetik, zergatik lortu diren emaitza hobeak "ER+RSD"-ren patroiekin eta ez "proba"-ko patroiekin (ER+RSD matrizearen eremu berean dagoelako eta proba ez), eta, bestetik, zergatik den hain desberdina laginekin aurrerandako hipofosfito kontzentrazioa erreferentzia-teknikarekin konparatuta (laginak matrizearen eremu desberdinean dagoelako).

Egindako probekin argi dago proposatutako metodoak errore sistematiko bat duela eta errore horren ondorioz modeloak eman beharrekoa baino hipofosfito kontzentrazio baxuagoak ematen dituela. Errore sistematiko honen iturria zein den eta nola ekidin daitekeen aurrerantzeko egin beharreko lana izango da. Besteak beste, aztertu beharko dira: kalibratua eta laginak neurtu bitartean pasatuko denboraren eragina eta laginetan dagoen fosfito kontzentrazioa kalibratuko patroietan dagoena baino baxuagoa izateak eduki dezakeen eragina. Dena den, garrantzitsua da azpimarratzea proposatutako prozedura egokia dela nikel estaldurako prozesuan zehar hipofosfito kontzentrazioa jarraitzeko eta hasierako hipofosfito edukia nola aldatzen den jakiteko.

6. ONDORIOAK

Lehenik eta behin, ikusi da hipofosfitoa iodometriaren bitartez modu egokian determinatu ahal izateko behar-beharrezkoa dela triioduro kantitate handia gehitzea. Horrela ez bada, hipofosfito guztiak ez du erreakzionatzen eta errorea ematen da, 8. taulan ikusi den bezala. Hortaz gain, erabilitako prozeduran errorea sortu dezaketen beste hainbat faktore daude, hala nola, triioduroaren disoziazioa, almidoia gehitzearen unea eta abar. Hori dela eta, egokiagoa izan daiteke triioduroa *in situ* prestatzea potasio iodatoa den patroi primario baten bitartez, erroreak minimizatzeko.

Bigarrenik, ziurtatu daiteke ioi kromatografiaren bitartez hipofosfitoa modu onargarrian determinatu daitekeela, ikusita lortutako kalibratuaren korrelazio-, prezisio- eta zehaztasun-balioak.

Azkenik, argi gelditu da ultramore-ikusgaiko espektrofotometriaren bitartez metodo zinetiko bat garatzeko hainbat parametro zein baldintza kontuan hartu behar direla. Garrantzitsua da erreakzioen baldintzak berdinak izatea zinetika guztientzat. Hortaz gain, proposatutako metodo espektrofotometrikoak errore sistematikoa duela ikusi da, laginen hipofosfito kontzentrazioaren predikzioa kaltetzen duena. Honen iturrietako bat izan daiteke matrizean erabilitako fosfito kontzentrazio txikiena baino kontzentrazio txikiagoa edukitzea laginetan. Beraz, metodo zinetiko egokiago bat garatu ahal izateko, nahitaezkoa da errore sistematikoaren iturria zehatz-mehatz aztertzea.

CONCLUSIONS

In the first place, it has been observed that to be able to determine the hypophosphite by titration in a proper way through the iodometry it is necessary to add a lot of triiodide. If not, it can happen that not all the hypophosphite reacts and error is given as seen in Table 8. In addition, it has been observed that in the procedure used there are other factors that can generate error, such as the dissociation of the triiodide, the time of adding starch, etc. Therefore, it may be more appropriate to prepare triiodide *in situ* by using a primary pattern of potassium iodine to minimize errors.

In the second place, it is possible to ensure that hypophosphite can be determined in an acceptable way by ionic chromatography, considering obtained calibration regression, precision and accuracy results.

Finally, it has been revealed the need to take into account a series of parameters and conditions for the development of a kinetic method by visible ultraviolet spectrophotometry. It is important that the conditions of the reaction are equal for all kinetics. In addition, a systematic error has been detected in the proposed spectrophotometric method, affecting the prediction of the hypophosphite concentration in the samples. One source of it may be that samples have a lower phosphite concentration than the minimum used in matrix. Therefore, in order to develop a more adequate kinetic method, it is necessary to analyse in detail the source of systematic error.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Albizu G. "Determinación de los Compuestos Mayoritarios en un Baño de Níquel Electrolytico por medio del Análisis de Imagen Digital" TFM, 2018.
- [2]. J. Wojciechowski, M. Baraniak, J. Pernak, G. Lota, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 3350 – 3360, 2017.
- [3]. Metrohm AG. "Monitoring Nickel-Plating Baths in Surface Engineering". *AZoM*. <<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12936>>. 28 January 2021.
- [4]. Guojin L., Giovanni Z., "Corrosion resistance of ternary Ni-P based alloys in sulfuric acid solutions" *Electrochimica Acta*, vol. 47: 2969-2979, 2002.
- [5]. Mekicha M.A., de Rooij M.B., Matthews D.T.A., Pelletier C., Jacobs L., Schipper D.J., "The effect of hard chrome plating on iron fines dormation" *tribology International*, vol 142, 2020.
- [6]. K. Hari Krishnan, S. John, K.N. Srinivasan, J. Praveen, M. Ganesan, P.M. Kavimani. "An overall aspect of electroless Ni-P depositions – A review article" *Metallurgical and materials transactions A*, vol. 37A: 1917-1926, 2006
- [7]. Dávila S. "Aplicación del análisis de imagen digital para la determinación de compuestos mayoritarios en baños químicos de níquel" TFM, 2018.
- [8]. J. Sudagar, J. Lian, W. Sha. "Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – A critical review" *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 571: 183-204, 2013.
- [9]. Mallory G.O., Hajdu J.B.. "Electroless plating: fundamentals and applications" American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- [10]. Products Finising. "Controlling Electroless Nickel Baths" 10/1/1998.
- [11]. G. Gutzeit and A. Kreig, U.S. patent 2,658,841 (1953).
- [12]. C. Baldwin and T. Such, *Trans. Inst. Met. Fin.*, 46,73 (1968).
- [13]. G. Mallory and D. Altura, S.A.E. Technical Paper 830693 (1983).

- [14]. K.M. Gorbunova and A.H. Nikiforova, "Physicochemical Principles of Nickel Plating," Acad. Sci. USSR, 1960.
- [15]. Harris D.C., "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman, 8th ed., Chapter 26, 2016.
- [16]. Harris D.C., "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman, 8th ed., Chapter 7, 2016.
- [17]. Harris D.C., "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman, 8th ed., Chapter 16, 2016.
- [18]. Harris D.C., "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman, 8th ed., Chapter 13, 2016.
- [19]. Cámara C., Pérez-Conde C., "Análisis Químico de Trazas" Editorial Sintesis, Cap. 7, 2011.
- [20]. Ostra M. "Propuestas para el desarrollo de nuevos métodos de análisis cinético multicomponente" Tesis, 2002.
- [21]. Harris D.C., "Quantitative Chemical Analysis", W.H. Freeman, 8th ed., Chapter 18, 2016.
- [22]. Berasarte I. "Kolirio laginen fosfato edukiaren determinazioa irudi digitalen analisisa erabiliz" TFG, 2018.
- [23]. Albizu G. "Cuantificación de colorantes alimentarios por análisis de imagen. Determinación de rojo allura en muestras en presencia de tartrazina" TFG, 2017.
- [24]. Esbensen K., Swarbrick B., "Multivariate Data Analysis" 6th ed., 2018.
- [25]. Miller J.C., Miller J.N., "Statistics and chemometrics for Analytical Chemistry", Pearson, 6th ed., 2010.
- [26]. Ortiz M.C., Sarabia L.A., Herrero A., Sánchez M.S., Sanz M.B., Rueda M.E., Giménez D., Meléndez M.E., "Capability of detection of an analytical method evaluating false positive and false negative (ISO 11843) with partial least squares", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 69, 21– 33, 2003.
- [27]. MacDermid Española S.A, "NIK LAD 1000", IP78058.