eman ta zabal zazu

Universidad del País Vasco
Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Analitikoaren Esperimentazioa

Gorka Arana Momoitio
Alberto de Diego Rodriguez
Nestor Etxebarria Loizate
Irantzu Martinez Arkarazo
Aresatz Usobiaga Epelde
Olatz Zuloaga Zubieta

EUSKARA ETA ELEANIZTASUNEKO ERREKTOREORDETZAREN SARE ARGITALPENA

Liburu honek UPV/EHUko Euskara eta Eleaniztasuneko Errektoreordetzaren dirulaguntza jaso du

AURKIBIDEA:

LABORATEGIKO SEGURTASUN-ARAUAK

1.1 Laborategiko segurtasun-arauak 7

1.2 Segurtasun-elementuak 7

1.3 Segurtasun-neurriak 8

LABORATEGIKO MATERIALA ETA ERREAKTIBOAK

2.1 Laborategiko materiala 11

2.2 Erreaktiboak eta etiketak 21

2.3 Laborategiko materiala eta erreaktiboen erabilera egokia lantzeko praktikak 28

LABORATEGIKO LANEN AURKEZPENA

3.1. Metodo analitikoa 31

3.2. Estatistika 34

3.3. Lanen aurkezpena 44

ANALISI KUALITATIBOA

4.1 Sarrera 57

4.2 Katioien analisi kualitatiboa: karbonatoaren martxa analitikoa 58

4.3 Anioien analisia 60

4.4 Praktikak 62

ANALISI KUANTITATIBOA

5.1 Sarrera 67

5.2 Bolumetriak 67

5.3 Grabimetriak 69

5.4 Praktikak 71

ANALISI KUANTITATIBO INSTRUMENTALA

6.1 Sarrera 95

6.2 Metodo optikoak 95

6.3 Metodo elektrokimikoak 96

6.4 Praktikak 99

BANAKETA-TEKNIKA KROMATOGRAFIKOAK

7.1 Sarrera 141

7.2 Likido-kromatografia 143

7.3 Praktikak 147

7.4 Gas-kromatografia 156

7.5 Praktikak 158

1.1 LABORATEGIKO SEGURTASUN-ARAUAK

Laborategi kimikoa leku arriskutsua da, bertan erabiltzen diren materialak toxikoak, korrosiboak edo sukoiak izan baitaitezke eta, askotan, sua edo suteak eragin dezaketen gailuak daudelako. Ikasleen laborategian erreaktibo oso arriskutsuak erabiltzen ez badira ere, ikasleen esperientzia falta eta masifikazioa arazo dira. Hori dela eta, zenbait arau edo oinarrizko prozedura gogoan izan behar da laborategian aritzerakoan.

Edozein produktu kimiko kontzentratu arriskutsua izan daiteke kontrakorik aipatzen ez den bitartean. Beraz, garrantzitsua da lanean hasi aurretik produktuaren ezaugarriak ezagutzea behar bezala manipulatu ahal izateko. Bestalde**, produktu bat arrunta izateak ez du esan nahi arazorik sortuko ez duenik**. Ontzi komertzialek produktuaren arriskua adierazten duten etiketak dituzte, baita arrisku (R esaldiak) eta segurtasun (S esaldiak) adierazpenak ere. Esaldi horiek laborategiko erreaktiboak aurkezten dituen gaian azalduko dira.

Istripuren baten aurrean, behar-beharrezkoa da dagokion tratamendua lehenbailehen aplikatzea. Erantzun azkar batek kalteak ekidin edo minimizatu egiten ditu, erreaktibo askok denbora behar dutelako garrantzizko lesioak sortzeko. Beraz, istripuen aurrean ahalik eta azkarren irakaslearengana jo beharra dago.

1.2 SEGURTASUN-ELEMENTUAK

Lanean hasi aurretik, laborategia eta segurtasun-elementu hauek ezagutu beharra dago:

I. Irteeren kokapena
II. Segurtasun-elementuen kokalekua: begiak garbitzekoak, dutxak, su-itzalgailuak, mantak eta botikina.
III. Hondakinak biltzeko ontzien kokalekua.
IV. Hondakinak biltzeko/ezabatzeko prozedurak.
V. Lanean jarduteko arau orokorrak.
VI. Istripuen aurrean zer egin behar den eta zer ez den egin behar.

1.3 SEGURTASUN-NEURRIAK

LABORATEGIKO ARROPA

I. Ezinbestekoa da bata erabiltzea, eta lotuta egon behar du.

II. Hobe da zapata itxiak eramatea.

III. Praka luzeak erabiltzea komeni da, eta galtza edo galtzerdi sintetikoak ez dira gomendagarriak.

IV. Ile luzea lotuta eramatea komeni da.

BEGIEN BABESA

I. Segurtasun-betaurrekoak beharrezkoak dira, kolpeen kontrako kristaldunak eta alboetako babesak dituztenak. Ohiko betaurrekoak ez dira erabilgarriak.

II. Lentillak ez dira erabili behar inguruneko lurrinez kontamina baitaitezke. Gainera, edozein zipriztinen ondorioz zikinduz gero, garbitzea oztopatzen dute eta erantzun-denbora handitu.

LAN EGITEKO JARRERA EGOKIENA

Ohitura gisa, lan egiten den mahaia garbi mantendu behar da, eta ezer zikintzen bada, berehala garbitu behar da eskuragarria den paper edo zapiarekin. Horrez gain, erabiltzen den beirazko tresneria garbitu egin behar da, eta gainerakoa —erabiltzen ez dena, hain zuzen— toki garbi eta lehorrean gorde behar da. Horrekin batera, lan egiteko ingurua (mahaia, aulkia, apalak, etab.) ez da tresnaz beteta egon behar, esperimentuan erabili behar direnek soilik egon behar dute eskueran. Prestatzen diren disoluzioak edo bitartekoak errotuladorez edo etiketaz izendaturik egongo dira behin betiko, inolako ezbeharrik ez gertatzeko.

Segurtasunari dagokionez, hauek dira, laburbildurik, arau nabarmenenak:

I. Laborategian ezin da erre, jan edo edan.

II. Ezin da inongo produktu kimikorik dastatu, are gutxiago irentsi.

III. Ezin da produktu kimikorik usaindu.

IV. Larruazalaren eta produktuen arteko kontaktua ekidin behar da, beharrezkoa denean eskularru egokiak erabiliz.

V. Pipetak erabiltzerakoan udareaz bete behar dira. Sekula ez ahoarekin!

VI. Lurrin toxikoak edota mingarriak sortzen badira, bitrinetan lan egin behar da.

VII. Suak ez dira inoiz bakarrik utzi behar, batez ere disolbatzaile sukoiak erabiltzen badira.

VIII. Labetan dauden arragoak edo ontziak matxarden bidez hartu behar dira.

IX. Edozein gertaera jakinarazi behar zaio laborategiko arduradunari, batez ere zauri edo erredurak gertatzen badira.

X. Ontziak ez dira gainezka bete behar; are gutxiago lekuz aldatu beteta daudenean.

XI. Beirazko tresneria garbitzeko azido sulfuriko/potasio dikromato nahastura (edo beste edozein) erabiltzen bada, kontu handia izan behar da oso arriskutsua eta korrosiboa baita.

ISTRIPUAREN AURREAN EGIN BEHARREKOA

Aipatu den modura, lehenbailehen erantzun behar da istripu baten aurrean.

ERREDURAK: 15 minutuz ur hotzetan erredura garbitu. Erredura txikia izanez gero, erreduren kontrako kremaren bat aplika daiteke. Erredura garrantzitsua bada, medikuarengana joan behar da.

AZIDOEK SORTUTAKO ERREDURAK: 15 minutuz ur hotzetan erredura garbitu. Arropa azidoz zikindu bada, kendu berehala, eta gorputzean erredurarik izanez gero, erabili dutxa. Erredura txikia izanez gero, erreduren kontrako kremaren bat aplika daiteke. Erredura garrantzitsua bada, medikuarengana joan behar da.

Erredura azido sulfuriko kontzentratuak sortu badu, uretan sartu aurretik azidoa xurgatzeko paperaz sikatu beharra dago azido sulfurikoaren eta uraren arteko erreakzioa exotermikoa delako.

Azidoaren aztarnak base ahul diluitu batez (sodio bikarbonatoa % 5)neutraliza daitezke.

ALKALIEK SORTUTAKO ERREDURAK: azidoen tratamendu bera erabili behar da, baina alkaliaren aztarnak azido ahul diluitu batez (azido azetikoa % 1) neutraliza daitezke.

PRODUKTU EZ-KORROSIBO BAINA TOXIKOEN ZIPRIZTINAK: 15 minutuz ur hotzetan erredura garbitu. Xaboia erabiltzea komenigarria da, gehienbat produktu organikoen kasuan. Erredura garrantzitsua bada, medikuarengana joan behar da.

ZIPRIZTINAK BEGIETAN: azkartasuna ezinbestekoa da; normalean, beharrezkoa da 10 segundo baino lehenago ibiltzea.

15 minutuz ur hotzetan garbitu. Ahal bada, begiak garbitzeko iturria erabili eta, atzamarren laguntzaz, eutsi begiari zabalik. Medikuarengana joan, eta produktua zein den jakinarazi.

ZAURIAK: 15 minutuz ur hotzetan garbitu. Zauria txikia bada eta odoletan gelditu gero, ur-xaboiaz garbitu, barruan partikularik ez dagoela egiaztatu eta tapatu. Zauria handia bada edo odoletan gelditzen ez bada, medikuarengana joan.

PRODUKTU KIMIKOAK ARNASTEA: normalean ez du garrantzi handirik, eta nahikoa da aireztatutako gune batean egotea.

PRODUKTU KIMIKOAK IRENSTEA: normalean ez da irensterik gertatzen, baina, gertatuz gero, lesioak ahoan sortzen dira. Kasu horretan, larruazaleko erreduren kasuko tratamendu bera aplikatu behar da.

SUA LABORATEGIAN: laborategia ahalik eta lasterren hustu, eta denak kanpoan daudela egiaztatu.

Sua txikia bada, su-itzalgailuekin amatatu edo tamaina egokiko ontzi batekin tapatu. Produktu sukoiak ingurutik kendu. Disolbatzaile batek su hartzen duenean, ez erabili ura sua itzaltzeko.

Sutea garrantzizkoa bada, isolatu eta su-itzalgailuekin amatatzen saiatu behar da. Beharrezkoa balitz, suhiltzaileei deitu.

SUA GORPUTZEAN: arropak su hartzen badu, laguntza eskatu beharra dago; lurrean etzan, eta biraka ibili sua itzaltzen saiatzeko. Ingurukoek lagundu egin behar dute: manta gainera botaz, dutxara eramanez (gertu egonez gero) edo biraka ibiltzen lagunduz.

Ez erabili egundo su-itzalgailua pertsona baten gainean.

Sua amatatuta, medikuarengana joan.

2.1 LABORATEGIKO MATERIALA

Lehendabizi, azpimarratu behar da prozedura analitikoen urrats guztiek ez dutela zehaztasun-maila bera. Ez da beharrezkoa izaten, adibidez, pipetak erabiltzea probetak, tanta-kontagailuak edo beste tresnekin lan egin badaiteke.

Laborategiko segurtasunari buruzko atalean aipatu den modura, lan egiten den mahaia garbi mantendu behar da, eta ezer zikintzen bada berehala garbitu behar da eskueran den paper edo zapiarekin. Horrez gain, erabili beharreko beirazko tresneriak garbi egon behar du, eta gainerakoa toki garbi eta lehorrean gordeta. Horrekin batera, lan egiteko inguruak (mahaia, aulkia, apalak, etab.) ez du tresnaz beteta egon behar, soilik esperimentuan erabili beharrekoek egon behar dute eskueran. Prestatzen diren disoluzioak edo bitartekoak errotuladorez edo etiketaz izendaturik egongo dira behin betiko, inolako ezbeharrik ez gertatzeko.

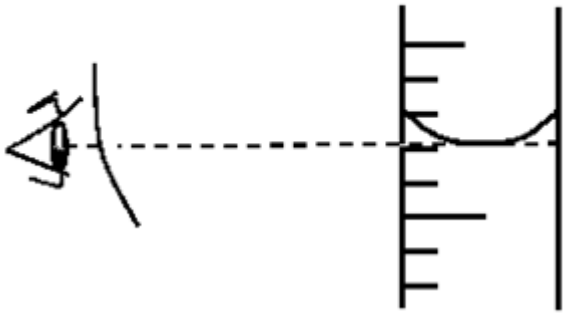
Edozein baldintzatan oinarria beti da bera: ***esperimentua ulertu egin behar da egin baino lehen.*** Jakin behar da edozein aldaketa kimiko, urrats bakoitzaren arrazoia eta oinarria, erreaktiboen ezaugarriak eta baita noiz izan behar den arreta berezia. Era horretan, ez da bakarrik denbora aurrezten, baizik eta, gertatzen ari dena ezaguna izango da eta, ezer gertatuz gero, zer egin asmatzeko moduan egongo da. Azken batean ***pentsatzeko gai den kimikaria trebatu behar da, eta ez soilik errezetak ondo jarraitzen dituen morroia***.

Gai honetan laborategiko oinarrizko eragiketak bilduko dira, eta eragiketa horiek egiteko beharrezkoa den materiala ere deskribatuko da.

2.1.1 LIKIDOEN NEURKETA

Likidoak, oro har, bolumenak determinatzeko neurtzen dira. Horretarako, neurketa esperimentalak eskatzen duenaren arabera, zehaztasun desberdineko beirazko materiala erabiltzen da. Oro har, analisi kuantitatiboan zehaztasun handiko materiala beharko da, eta analisi kualitatiboan gutxi gorabeherako bolumenak neurtzeko materiala erabil daiteke.

Bolumena neurtzeko, likidoaren maila eta graduazio-markak konparatzen dira. Horretarako, likidoaren meniskoak begien parean egon behar du (ikusi 2.1 irudia) eta egiaztatu behar da ez dela burbuilarik gelditzen.



2.1 irudia. Bolumena neurtzeko modu egokia.

ZEHAZTASUN HANDIKO NEURKETAK

BURETAK

Ohiko buretak beirazko hodiak izaten dira; bolumenak markaturik daude, eta giltza bat izaten dute adizioa kontrolatzeko (2.2 irudia). Bureta erabilienak 25 edo 50 ml-koak izaten dira, eta, A mailako kalitatekoak badira, irakur daitekeen bolumenaren ziurgabetasuna % 0,1 izaten da. Buretak prestatzerakoan, oso ondo garbitzeaz gain, eman behar den lehen urratsa giltza egokitzea da. Beirazko giltza bada, buretatik atera daiteke eta duen koipe edo olio zaharra garbitu egiten da, batez ere kanala edo zuloa askatuz. Ondoren, koipe berriaz igurzten da, zuloa ez ezik, azalera gehiena estaliz, eta, bere tokian jarri eta gero, erabilera egokia probatu behar da. Teflonezko giltza badu, ez da koiperik behar izaten; halere, probatu behar da fluxua giltzaren bidez kontrola daitekeela.

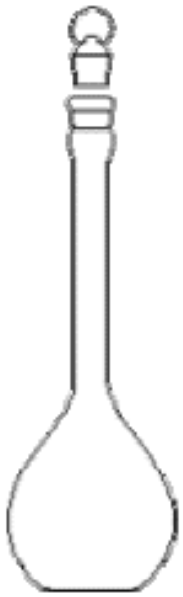
Edozein arazo dela-eta buretaren neurketak ez-egokiak badira, berrestandarizazioa egin dakioke, tenperatura konstante eta ezagunetan ur destilatuaren pisua neurtuz eta dagokion bolumena ezagutuz.

2.2 irudia. Bureta

MATRAZEAK

Disoluzio bat bolumen zehatzetan prestatu nahi bada, ezinbestekoa da matrazea erabiltzea (ikusi 2.3 irudia). Matrazeak 1 ml-5.000 ml bitartekoak dira. Euren lepoa inguratuz marka bat dute, noraino bete behar diren adierazteko. Betetzeko prozedura egokiena hauxe litzateke: disoluzioa prestatu edota diluitu ondoren, matrazera pasatzen da, eta azpiko gorputzaren erdiraino ur destilatuz betetzen da. Ondoren, disoluzioa irabiatzen da homogeneoa izateko, eta ur gehiago gehitzen da markaren azpitik 1cm-raino. Une horretan tapoiaz itxi eta buruz behera jartzen da matrazearen gainazal osoa disoluzioaz bustitzeko eta ur tantak, baleude, batzeko. Ondoren, pare bat minutuan uzten da ohiko posizioan, eta Pasteur pipetaren bidez betetzen da guztiz 1. irudian adierazi den modura.

Disoluzio basikoak ez dira uzten matrazetan, beirari erasotzen baitiote. Hala ere, edozein disoluzio prestatu ondoren botilatan gordetzea komenigarria izaten da oso.



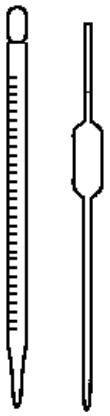
2.3 irudia. Matrazea.

PIPETA

Bi eratako pipetak daude (2.4 irudia): bolumetrikoak eta graduatuak. Lehen erakoak bolumen zehatzak husteko erabiltzen dira soilik. Horrek, berez husten den bolumena esan nahi

du, eta ez pipetaren edukia. Hori dela eta, pipetek, oso garbiketa berezia izan behar dute. Era horretako pipeta gehienek marka bakarra dute goiko aldean, eta, udareak erabiliz, bertaraino bete behar izaten dira. Bete ondoren, atzamarraz baliatuz markaraino doitzen da eta, azpiko muturra garbitu ondoren, aukeratu den ontzian hustu egiten da. Azken prozedura horri ez zaio lagundu behar, azken tantei putz eginez, adibidez.

Pipeta graduatuak buretaren antzekoak dira, baina giltza gabekoak. Erabiltzeko arauak aurrekoaren parekoak dira, nahi den bolumena gehitzeko, marka bi doitu behar direla kontuan izanik.



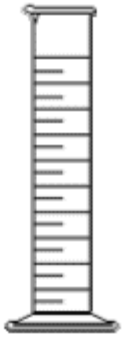
2.4 irudia. Pipeta graduatua eta bolumetrikoa.

Laborategiko segurtasun-arauetan azaldu den modura, pipetak beti udareaz erabili behar dira, eta ez da sekula likidoa ahoarekin xurgatu behar.

ZEHAZTASUN TXIKIKO NEURKETAK

PROBETA

Bolumen desberdineko probetak daude (10 ml-4.000 ml bitartekoak, alegia), eta % 1eko ziurgabetasuna dute. Gehienetan, ez da kontu berezia izan behar, eta disoluzioen bolumena gutxi gorabehera neurtzeko erabili ohi dira (2.5 irudia).



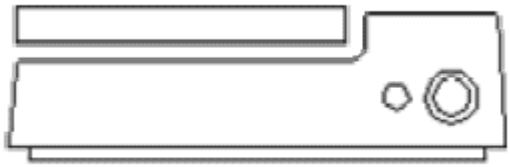
2.5 irudia. Probeta.

2.1.2 SOLIDOEN NEURKETA

Pisaketan behar den zehaztasunaren arabera, bi eratako balantzak daude:

BALANTZA GRANATARIOA

Balantza honek ± 0,1 g edo ± 0,01 g-ko ziurgabetasunarekin ematen ditu pisaketen balioak (2.6 irudia). Prestatu beharreko disoluzioak estandarizatu behar direnean (hots, patroi primarioak ez direnean) erabiltzen da.



2.6 irudia. Balantza granatarioa

Erabili aurretik zeroan dagoen eta orekan dagoen egiaztatu behar da, eta sekula ezin da pisatu balantzaren platertxoaren gainean zuzenean; beraz, beharrezkoa izaten da 2.7 irudian bildu diren moduko arragoak edo erloju-beirak erabiltzea.

2.7 irudia. Arragoa eta erloju-beira.

Bestalde, solidoak hartzeko espatulak erabili beharra dago (ikusi 2.8 irudia).

2.8 irudia. Espatulak

BALANTZA ANALITIKOA

Balantza mota hau erabiltzearen helburua, edozein konposaturen pisu (masa) zehatza hartzea izaten da, kasu gehienetan, ± 0,0001 g-ko ziurgabetasunarekin. Hori dela eta, arau hauek gogoratu behar dira:

- Balantza orekatuta dagoela egiaztatu.
- Balantzaren kontrolak (palankak edo botoiak) astiro eta leunki erabili behar dira.
- Balantza gehienek bi egoera dituzte pisuak hartzeko: pisu zehatzak neurtzeko aldea eta pisu hurbila ematen duena. Lehen egoera ez da erabiltzen pisu zuzenetik 0,1 g-ko aldea ez dagoen bitartean. Era berean, balantza gaineko ontziak ez dira kentzen irakurketa egonkorra ez den bitartean. Balantza berrienek, aldiz, pisatze zuzena bermatzen dute.
- Ezer pisatu baino lehen, hutsaren edo zeroaren egoera kontrolatu behar da.
- Pisatu nahi denak balantzaren tenperatura berdinean egon behar du.
- Atzamarrak garbi eta lehor ez badaude, matxardak edo paper-tirak erabiltzen dira.
- Ontziak balantzaren erdi-erdian kokatzen dira.

- Kontu berezia izan behar da zipriztin edo jausitako edozein konposaturekin. Hori gertatuz gero, berehala garbitu behar da balantzaren ingurua.
- Konposatu lurrunkorrak ontzi itxietan pisatzen dira.
- Balantzaren platertxoaren gainean ez da ezer zuzenean pisatzen. Horretarako, hauspeatze-ontzia, erlenmeyerra, erloju-beira edo papera erabiltzen dira.
- Irakurketa zehatza egin baino lehen, aldameneko atetxoak itxi behar dira.
- Konposatu likidoak eta erasokorrak (azido mineralak, esaterako) behar-beharrezkoa denean soilik pisatuko dira.
- Pisatu eta garbitu ondoren, balantza itxita, egoera finkoan eta zeroan itxi behar da.

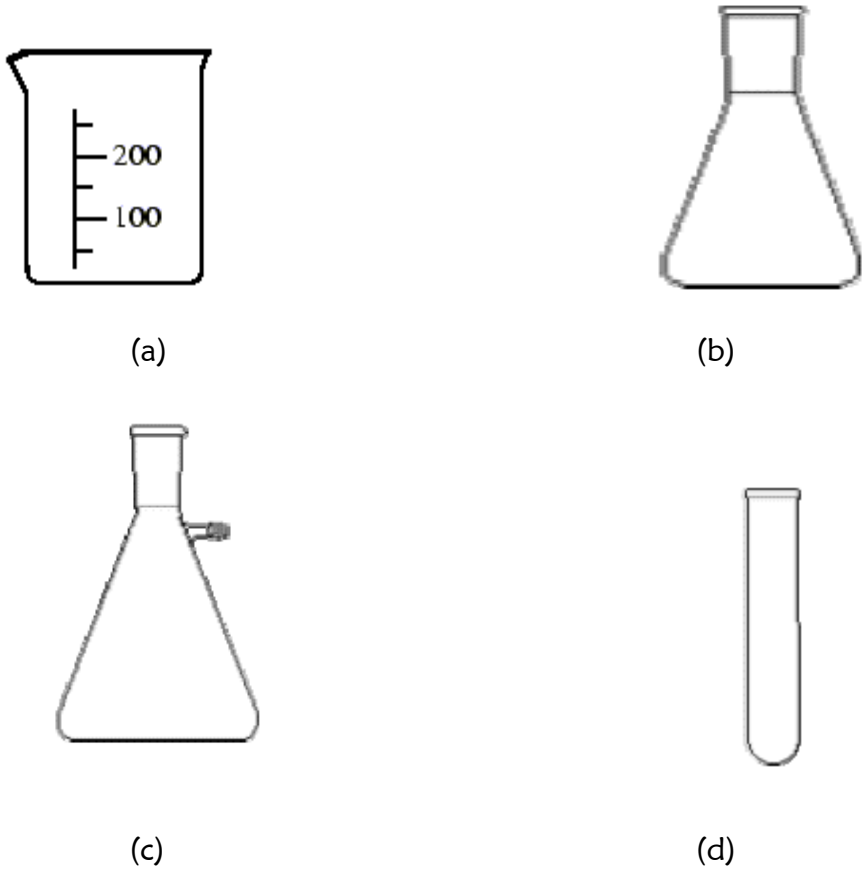
2.1.3 ONTZI-ALDAKETA KUANTITATIBOAK

Askotan, disoluzioak, solidoak edo bestelako laginak lekuz edo ontzi batetik bestera aldatu behar dira, galerak gertatu gabe. Hori ahalik eta egokien egiteko, prozedura hauek gogoratu behar dira:

DISOLUZIOEN TRANSFERENTZIA

Disoluzioak ontzi batetik bestera pasatzerakoan, normalean egiten den modura husten badira, zenbait tanta erabat galtzen dira kanpora doazelako edo ontzietan geratu direlako. Hori dela eta, beirazko hagatxoa erabil daiteke hustuketa bideratzeko, azkenean bai jatorrizko ontzia eta baita hagatxoa ere ur destilatuarekin garbiturik. Oro har, garbiketa hiru-lau bider errepikatu behar izaten da. Transferentzia matrazera egitekoa bada, askoz erabilgarriagoa izaten da inbutuaren bidez egitea.

Beirazko material ugari erabil daiteke; 2.9 irudian, ohiko materiala ikus daiteke:



2.9 irudia. (a) Hauspeatze-ontzia, (b) erlenmeyer matrazea, (c) kitasato matrazea, (d) saiohodia

SOLIDOAK

Solidoen ontzi-aldaketa ez da zuzenean inoiz egiten. Aurretik ur destilatuaz disolbatzen da edo, gutxienez, guztiz disolbatu gabe, uraz laguntzen da. Disolbatzeko prozesua oso exotermikoa bada, lehenik hauspeatze-ontzian disolbatu behar da eta giro-tenperaturara heldu arte bertan gorde. Kasu horretan ere, beirazko hagatxoa eta inbutua (ikusi 2.10 irudia) erabili eta urez pasatzen dira solido guztia ondo biltzeko.

2.10 irudia. Inbutua.

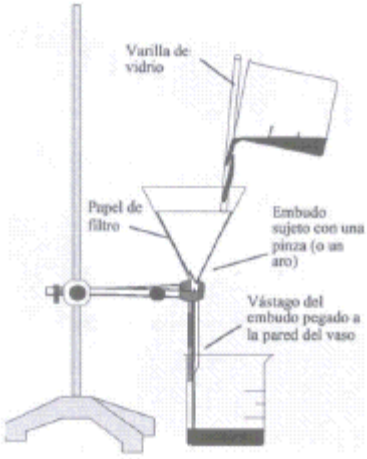
HAUSPEAKINA IRAGAZTEA

Ontzietan sortutako hauspeakinak ez dira gehienetan oso erraz transferitzen, hormetan geratzen baitira.

Bi prozedura erabil daitezke.

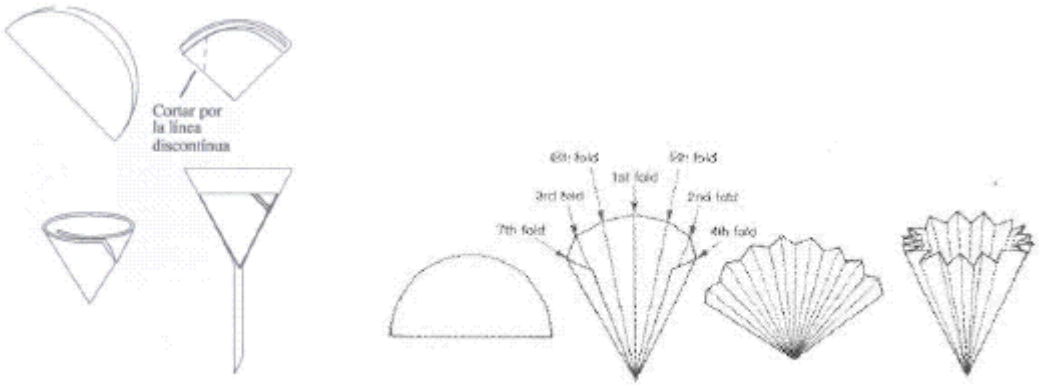
Grabitatearen bidezko iragaztea

2.11 irudian agertzen den eskemari jarraituz egiten da.



2.11 irudia. Grabitatearen bidezko iragaztea egiteko muntatzea.

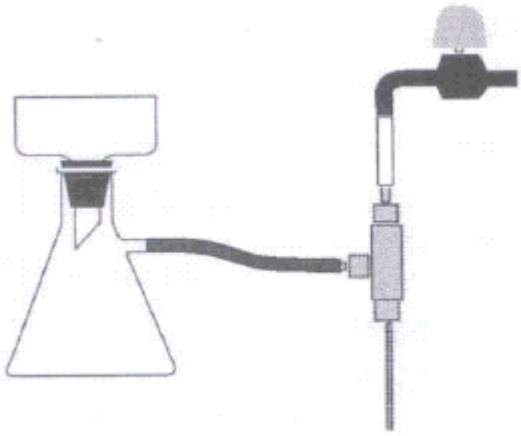
Horretarako, 2.12 irudian adierazi den moduan, iragazpapera tolestu behar da.



2.12 irudia. Iragazpapera tolesteko moduak.

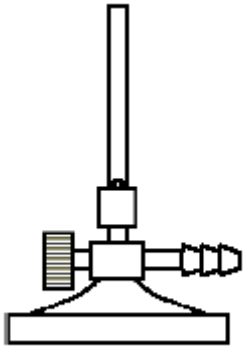
Hutseko iragaztea

Modu honetan egindako iragaztea azkarragoa da, eta lortutako solido motaren arabera oso erabilgarria. 2.13 irudian dagoen eskemari jarraituz egiten da.

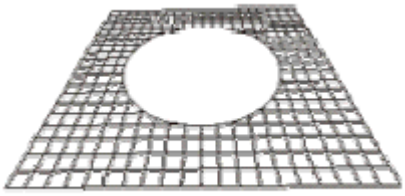


2.13 irudia. Hutseko iragaztea egiteko muntatzea.

2.1.4 BESTELAKO MATERIALA

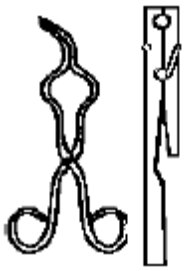


BUNSEN METXEROA

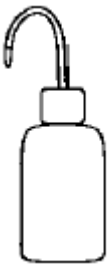


AMIANTOZKO SARETXOA

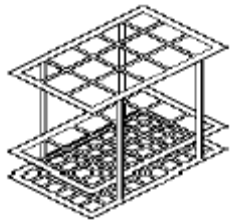
TRIPODEA



MATXARDAK

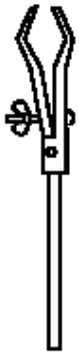


GARBIGAILUA



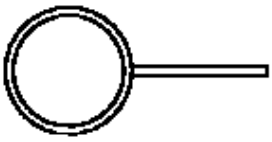
TENTEGAILUA

MORTEROA

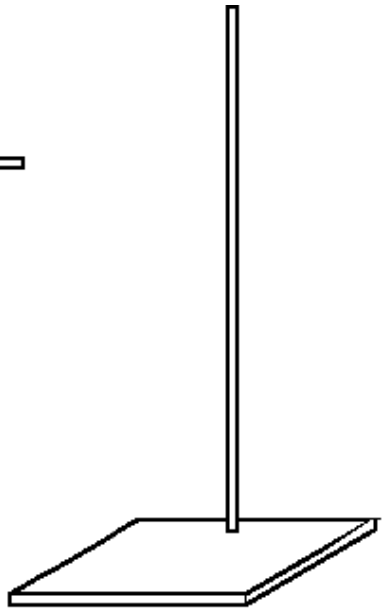


Pinza

Nuez



Aro



Soporte

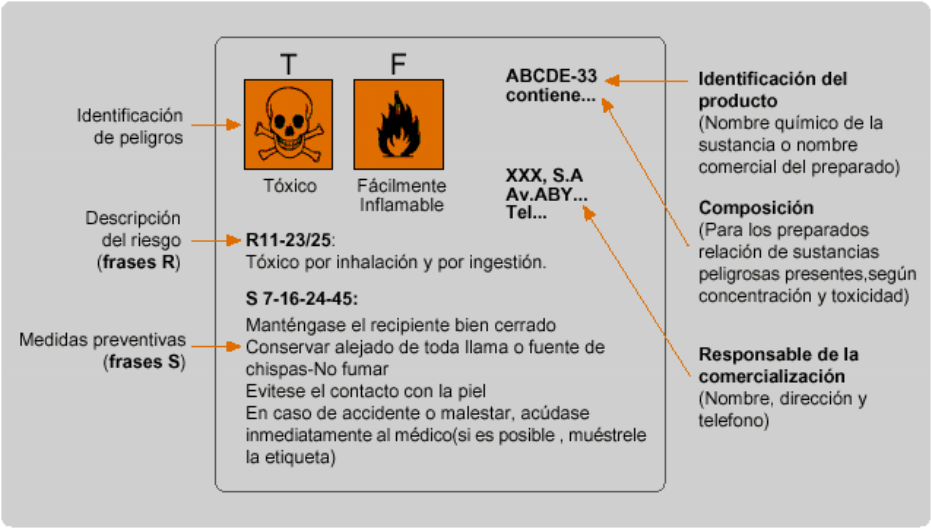
MATXARDAK GILTZAURRA ERAZTUNA EUSKARRIA

2.14 irudia. Bestelako materiala

Ondorio gisa, prozedura kuantitatiboetan aritzerakoan, norberak konturatu behar du nola egin behar dituen prozedurak, emaitzak adierazgarriak izateko.

2.2 ERREAKTIBOAK ETA ETIKETAK

Produktu kimikoen ontzien etiketak, produktuaren izenaz, formula kimikoaz, datu kimikoez eta datu fisikoez gainera, produktuaren arriskuei dagokien beste informazio asko du. Haien artean arrisku-sinboloak (irudi batzuk) eta, R eta S esaldiak (arrisku-esaldiak eta segurtasun-esaldiak) testu modura. Horrelako etiketa bat 2.15 irudian ikus daiteke.



2.15 irudia. Produktu kimikoen ontzietako etiketa.

2.2.1 ARRISKUEN SINBOLOAK

SUBSTANTZIA TOXIKOA

Arnasketa, irenstea edo larruazalarekin kontaktua gertatuz gero, lesio larriak, baita heriotza ere, eragin dezake. Gorputzarekin kontaktua izatea ekidin behar da.

SUBSTANTZIA POZOITSUA

Produktu hauen absortzioz sortutako lesioak larritasun txikiagokoak dira. Gorputzarekin kontaktua izatea ekidin behar da, baita arnastea ere.

SUBSTANTZIA KORROSIBOA

Produktu hauen kontaktuak ehun biziak eta zenbait material deuseztatzen ditu. Ezin dira lurrunak arnastu, eta ekidin behar da larruazalarekin, begiekin eta arropekin kontaktua izatea.

SUBSTANTZIA NARRITAGARRIA/KALTEGARRIA

Larruazalean, begietan eta arnasbideetan narritadurak sor ditzakete. Ezin dira lurrunak arnastu, eta ekidin behar da larruazalarekin eta begiekin kontaktua izatea.

SUBSTANTZIA LEHERKARIA

Zenbait egoeratan substantzia hauek lehertzeko propietatea dute. Talkak, marruskadura, txinpartak eta sua ekidin behar dira.

SUBSTANTZIA ERREGARRIA

Material sukoien su-hartzea faboratu dezakete edota sua mantentzen dute eta amatatzea eragotzi. Material sukoiekiko kontaktua ekidin behar da.

SUBSTANTZIA SUKOIA

Egoera batzuetan sua hartzeko joera duten substantziak. Egoerak: berez sukoiak, gas eta likido sukoiak, hezetasunarekiko sentikorrak.

2.2.2 R ESALDIAK

R 1	Lehor dagoenean, lehergarria.
R 2	Talka, marruskadura, su edo beste su-iturriren baten ondorioz lehertzeko arriskua
R 3	Talka, marruskadura, su edo beste su-iturriren baten ondorioz lehertzeko arrisku handia
R 4	Konposatu metaliko lehergarri eta oso sentikorrak eratzen ditu
R 5	Berotuz gero, lehertzeko arriskua
R 6	Lehertzeko arriskua airearekin nahastuz gero edo kontaktuan egon gabe
R 7	Suteak sorraraz ditzake
R 8	Su-arriskua erregaiekin elkartuz gero
R 9	Lehertzeko arriskua erregaiekin nahastuz gero
R 10	Sukoia
R 11	Oso sukoia
R 12	Guztiz sukoia
R 13	Gas likidotu guztiz sukoia
R 14	Bortizki erreakzionatzen du urarekin
R 15	Urarekin erreakzionatzen du, gas guztiz sukoiak askatuz
R 16	Eztanda egin dezake substantzia erregarriekin nahastuz gero
R 17	Berez hartzen du sua airearekin nahastuz gero
R 18	Erabiltzean, aire-lurrun nahastura lehergarriak/sukoiak eratu daitezke
R 19	Peroxido lehergarriak eratu ditzake
R 20	Kaltegarria arnastuz gero

R 21	Kaltegarria azalarekin kontaktuan jarriz gero
R 22	Kaltegarria irentsiz gero
R 23	Toxikoa arnastuz gero
R 24	Toxikoa azalarekin kontaktuan jarriz gero
R 25	Toxikoa irentsiz gero
R 26	Toxikoa arnastuz gero
R 27	Oso toxikoa azalarekin kontaktuan jarriz gero
R 28	Oso toxikoa irentsiz gero
R 29	Urarekin nahastuz gero, gas kaltegarriak askatzen ditu
R 30	Erraz har dezake sua erabiltzean
R 31	Azidoekin nahastuz gero, gas toxikoak askatzen ditu
R 32	Azidoekin nahastuz gero, oso gas toxikoak askatzen ditu
R 33	Efektuak metatzeko arriskua
R 34	Erredurak sortzen ditu
R 35	Erredura larriak sortzen ditu
R 36	Begiak narritatzen ditu
R 37	Arnasbideak narritatzen ditu
R 38	Azala narritatzen du
R 39	Efektu itzulezin eta oso larrien arriskua
R 40	Efektu itzulezinen posibilitatea
R 41	Begietan zauri larriak eragiteko arriskua
R 42	Arnastuz gero, sentsibilizazioa eragin lezake
R 43	Azala ukituz gero sentsibilizazioa eragin lezake
R 44	Lehertzeko arriskua gune itxian berotuz gero
R 45	Minbizia sorraraz dezake
R 46	Aldakuntza genetiko heredagarriak sorraraz ditzake
R 48	Osasunerako ondorio larrien arriskua esposizio luzearen ondorioz
R 49	Arnastuz gero, minbizia sorraraz dezake
R 50	Uretako organismoetarako oso toxikoa
R 51	Uretako organismoetarako toxikoa
R 52	Uretako organismoetarako kaltegarria
R 53	Ur-ingurunean ondorio negatiboak sorraraz ditzake epe luzean
R 54	Toxikoa landareentzat
R 55	Toxikoa animalientzat
R 56	Toxikoa lurzoruko organismoentzat
R 57	Toxikoa erleentzat
R 58	Ingurugiroan ondorio negatiboak sorraraz ditzake epe luzean

R 59	Arriskutsua ozono-geruzarako
R 60	Kaltegarria izan daiteke ugalkortasunerako
R 61	Haurdunaldian umekiarentzako efektu kaltegarriak ekar ditzakeen arriskua
R 62	Ugalkortasunari kalte egiteko balizko arriskua
R 63	Haurdunaldian umekiarentzako efektu kaltegarriak ekar ditzakeen balizko arriskua
R 64	Amaren esneaz elikatutako umeentzat kaltegarria izan daiteke
R 65	Kaltegarria; irentsiz gero, kaltea sorraraz dezake biriketan

2.2.3 S ESALDIAK

S 1	Giltzapean gorde
S 2	Haurren irispidetik aldendu
S 3	Leku freskoan gorde
S 4	Jendea bizi den lekuetatik aldenduta gorde
S 5a	Uretan gorde
S 5b	Petroliotan gorde
S 6a	Nitrogenotan gorde
S 6b	Argonetan gorde
S 6c	Karbono dioxidotan gorde
S 7	Ontzia ondo itxita gorde
S 8	Ontzia leku lehorrean gorde
S 9	Ontzia ondo aireztaturiko lekuan gorde
S 12	Ontzia hermetikoki ez itxi
S 13	Elikagai, edari eta pentsuetatik aldenduta izan
S 14	Substantzia erreduzitzaileetatik aldenduta izan
S 14a	Erreduzitzaileetatik, metal astunen konposatuetatik, azidoetatik eta baseetatik aldenduta gorde
S 14b	Oxidatzaile eta azidoetatik eta metal astunen konposatuetatik aldenduta gorde
S 14c	Burdinatik aldenduta gorde
S 14d	Uretatik eta lixibatik aldenduta gorde
S 14e	Azidoetatik aldenduta gorde
S 14f	Lixibatik aldenduta gorde
S 14g	Metaletatik aldenduta gorde
S 14h	Produktu oxidatzaile eta azidoetatik aldenduta gorde.
S 14i	Substantzia organiko sukoietatik aldenduta gorde
S 14j	Azido eta erreduzitzaileetatik aldenduta gorde

S 15	Bero-iturrietatik aldenduta gorde
S 16	Sugar edo txinparten iturritik aldenduta gorde - Ez erre
S 17	Erregaietatik aldendu
S 18	Ontzia kontuz erabili eta zabaldu
S 20	Erabiltzen den bitartean ez jan eta ez edan
S 21	Erabiltzen den bitartean ez erre.
S 22	Hautsak ez arnastu
S 23a	Gasak ez arnastu
S 23b	Keak ez arnastu
S 23c	Lurrunak ez arnastu
S 23d	Aerosolak ez arnastu
S 23e	Lurruna/aerosola ez arnastu
S 24	Azalarekin ukitzea saihestu
S 25	Begiekin ukitzea saihestu
S 26	Begiekin ukituz gero, ur ugariz garbitu berehala eta medikuarengana joan
S 27	Arropa zikindua edo zipriztindua berehala kendu
S 28a	Azalarekin ukituz gero, ur ugariz garbitu berehala.
S 28b	Azalarekin ukituz gero, ur eta xaboi ugariz garbitu berehala.
S 28c	Azalarekin ukituz gero, ur eta xaboi ugariz garbitu berehala, baita, ahal izanez gero, polietilenglikol 400-ez ere.
S 28d	Azalarekin ukituz gero, polietilenglikol 300 eta etanol (21) ugariz garbitu berehala eta, ondoren, ur eta xaboi ugariz
S 28e	Azalarekin ukituz gero, polietilenglikol 400 ugariz garbitu berehala.
S 28f	Azalarekin ukituz gero, polietilenglikol 400 eta ur ugariz garbitu berehala.
S 29	Ez bota hondakinak hustubideetatik.
S 30	Ez bota inoiz urik produktu honen gainean
S 33	Karga elektrostatikoen pilaketa saihestu
S 34	Talkak eta marruskadurak saihestu
S 35	Produktuaren hondakinak eta beraren ontziak ahalik eta kontu handienaz ezabatu
S 36	Babes-arropa egokia erabili
S 37	Eskularru egokiak erabili
S 38	Aireztapena behar bestekoa ez bada, erabili tresneria egokia arnasa hartzeko
S 39	Begiak eta aurpegia babesteko tresna erabili
S 40a	Produktu honek kutsatutako zorua edo gauzak uraz garbitu.
S 41	Sutea edo leherketa gertatuz gero, keak ez arnastu.
S 42	Lainoztatzean eta hautseztatzean, arnasa hartzeko tresna egokia erabili.
S 43a	Sutea gertatuz gero, ura erabili.

S 43b	Sutea gertatuz gero, ura edo hauts lehorra erabili.
S 43c	Sutea gertatuz gero, hauts lehorra erabili. Ez erabili inoiz urik
S 43d	Sutea gertatuz gero, karbono dioxidoa erabili. Ez erabili inoiz urik
S 43e	Sutea gertatuz gero, halogenoak erabili. Ez erabili inoiz urik
S 43f	Sutea gertatuz gero, harea erabili. Ez erabili inoiz urik
S 43g	Sutea gertatuz gero, metaletarako hauts lehorra erabili. Ez erabili inoiz urik
S 43h	Sutea gertatuz gero, harea, karbono dioxido edo hauts lehorra erabili. Ez erabili inoiz urik
S 45	Istripurik izan edo ondoezik jarriz gero, medikuarengana joan berehala (ahal izanez gero, erakutsi etiketa)
S 46	Irentsiz gero, medikuarengana joan berehala eta etiketa edo ontzia erakutsi
S 47	... °C baino tenperatura baxuagoan gorde (ekoizlearen zehaztasunen arabera)
S 48a	Uraz heze gorde
S 49	Jatorrizko ontzian soilik gorde
S 50a	Azidoekin ez nahastu
S 50b	Lixibarekin ez nahastu
S 50c	Azido sendoekin, base sendoekin, metal ez-burdinazkoekin eta haien gatzekin ez nahastu
S 51	Ondo aireztaturiko lekuan soilik erabili
S 52	Jendea bizi den lekuetako gainazal handietan ez erabili.
S 53	Esposizioa saihestu. Erabili aurretik, jarraibide bereziak bilatu
S 56	Substantzia hau eta beraren ontzia hondakin berezi edo arriskutsuetarako bilketa-leku publiko batean ezabatu
S 57	Ingurunearen kutsadura saihesteko, segurtasun-ontzi egokia erabili
S 59	Berreskurapen/birziklapenari buruzko informazioa jasotzeko, fabrikatzaile edo hornitzaileari galdetu
S 60	Produktua eta ontzia hondakin arriskutsu gisa ezabatu.
S 61	Ingurunera askatzea saihestu. Jarraibide zehatzak segurtasun-datuen fitxan bilatu
S 62	Ingestioa gertatuz gero, gonbitorik ez eragin; medikuarengana joan berehala, eta etiketa edo ontzia erakutsi

2.3 LABORATEGIKO MATERIALA ETA ERREAKTIBOEN ERABILERA EGOKIA LANTZEKO PRAKTIKAK

2.3.1 URAREN DENTSITATEAREN NEURKETA

Laborategian erabili beharreko materialen erabilera eta ziurgabetasuna aztertzeko helburuaz, praktika honetan uraren dentsitatea neurtuko da balantza analitikoa eta beirazko materialak erabiliz, hala nola pipeta, bureta eta probeta.

A. Pipetaren erabilera

Prozedura

I. Hauspeatze-ontzi batean edo erlenmeyer batean 400 cm^3 ur destilatu hartu eta minutu batzuetan utzi giro-tenperatura har dezan.

II. Erabiliko den 5 cm^3-ko pipeta guztiz garbi dagoela egiaztatu, eta neurketan erabiliko den uraz homogeneizatu.

III. 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzia, garbi eta siku, balantza analitikoan pisatu.

IV. Pipeta erabiliz (parekatzea behar bezala eginez) gehitu 5 cm^3 ur hauspeatze-ontzira eta, balantzaren zeroan jartzeko aukera erabiliz (tara), ur-bolumen horren pisua neurtu.

V. Ontzia hustu gabe, errepikatu azken urratsa hiru alditan.

VI. Lortutako emaitzak (uraren bolumena eta pisua) erabiliz, kalkula ezazu neurketa bakoitzerako uraren dentsitatea.

VII. Kalkula ezazu lortutako emaitzen batezbestekoa, desbideratze estandar erlatiboa eta eman konfiantza-tartea % 95eko probabilitaterako.

B. Buretaren erabilera

Prozedura

I. Hustu eta sikatu 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzia.

II. Bete 25 cm^3-ko bureta garbi eta homogeneizatua, eta parekatu ur destilatua erabiliz.

III. Pisatu balantza analitikoan garbi eta siku dagoen 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzia.

IV. Gehitu buretatik 5 cm^3-ko bolumena hauspeatze-ontzian (bolumen-adizioen irakurketen diferentziaz egiten da), eta neurtu ur-bolumen horren pisua.

V. Ontzia hustu gabe, errepikatu azken urratsa hiru alditan.

VI. Lortutako emaitzak (uraren bolumena eta pisua) erabiliz, kalkula ezazu neurketa bakoitzerako uraren dentsitatea.

VII. Kalkula ezazu lortutako emaitzen batezbestekoa, desbideratze estandar erlatiboa eta eman konfiantza-tartea % 95eko probabilitaterako.

C. Probetaren erabilera

Prozedura

I. Hustu eta sikatu 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzia.

II. Pisatu balantza analitikoan garbi eta siku dagoen 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzia.

III. Gehitu, probeta erabiliz, 5 cm^3-ko bolumena hauspeatze-ontzian (bolumen-adizioen irakurketen diferentziaz egiten da), eta neurtu ur-bolumen horren pisua.

IV. Ontzia hustu gabe, errepikatu azken urratsa hiru alditan.

V. Lortutako emaitzak (uraren bolumena eta pisua) erabiliz, kalkula ezazu neurketa bakoitzerako uraren dentsitatea.

VI. Kalkula ezazu lortutako emaitzen batezbestekoa, desbideratze estandar erlatiboa eta eman konfiantza-tartea % 95eko probabilitaterako.

Eztabaida

Konpara itzazu beirazko material desberdinekin lortutako emaitzen zehaztasuna eta ziurgabetasuna ur destilatuaren dentsitatea 20 °C-an 1,0028 g/cm^3 dela jakinik.

Konpara ezazu kasu bakoitzean lortutako desbideratze estandarra erroreen hedapenaz lortutako desbideratzearen balioarekin.

2.3.2 DISOLUZIO BAT PRESTATZEA

Disoluzioa bi substantziaren edo gehiagoren nahasketa homogeneoa da. Materiaren edozein egoeratan egon daiteke: solidoa, likidoa eta gasa. Disoluzioa gas-likido edo solido-likido motakoa denean, likidoari disolbatzaile eta beste gaiari solutu deritzo. Likido-likido denean, proportzio altuenean dagoen substantzia izango da disolbatzailea, eta bestea solutua.

Kontzentrazioa unitate desberdinetan adieraz daiteke:

MOLARITATEA: mol/disoluzio-litro

MOLALITATEA: mol/disolbatzaile-kilogramo

NORMALITATEA: solutuaren baliokide kopurua/disoluzio-litro

FRAKZIO MOLARRA: mol kopurua/mol kopuru osoa

PISU-PORTZENTAJEA: solutuaren masa/disoluzioaren masa x 100

BOLUMEN-PORTZENTAJEA: solutuaren bolumena/disoluzioaren bolumena x 100

PISU-BOLUMEN PORTZENTAJEA: solutuaren masa/disoluzioaren bolumena x 100

ppm (*partes por millón*): solutuaren masa (mg)/disoluzioaren masa (kg) edo solutuaren masa (mg)/disoluzio-litro

Gatz baten 0,2 M-eko kontzentrazioko eta 100 cm^3-ko disoluzioa prestatzea

Prozedura

I. Hauspeatze-ontzi garbi eta sikuan, pisatu dagokion gatzaren kantitate egokia.

II. Hauspeatze-ontzian, guztiz disolbatu pisatutako solidoa ur destilatua erabiliz, matrazeak jasotzen duena baino bolumen txikiagoan.

III. Disolbatu ondoren, pasatu disoluzioa matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontziko hondarrak ur destilatuaz.

IV. Disoluzioa irabiatu guztiz homogeneizatzeko.

V. Matrazea parekatu pasteur pipeta erabiliz.

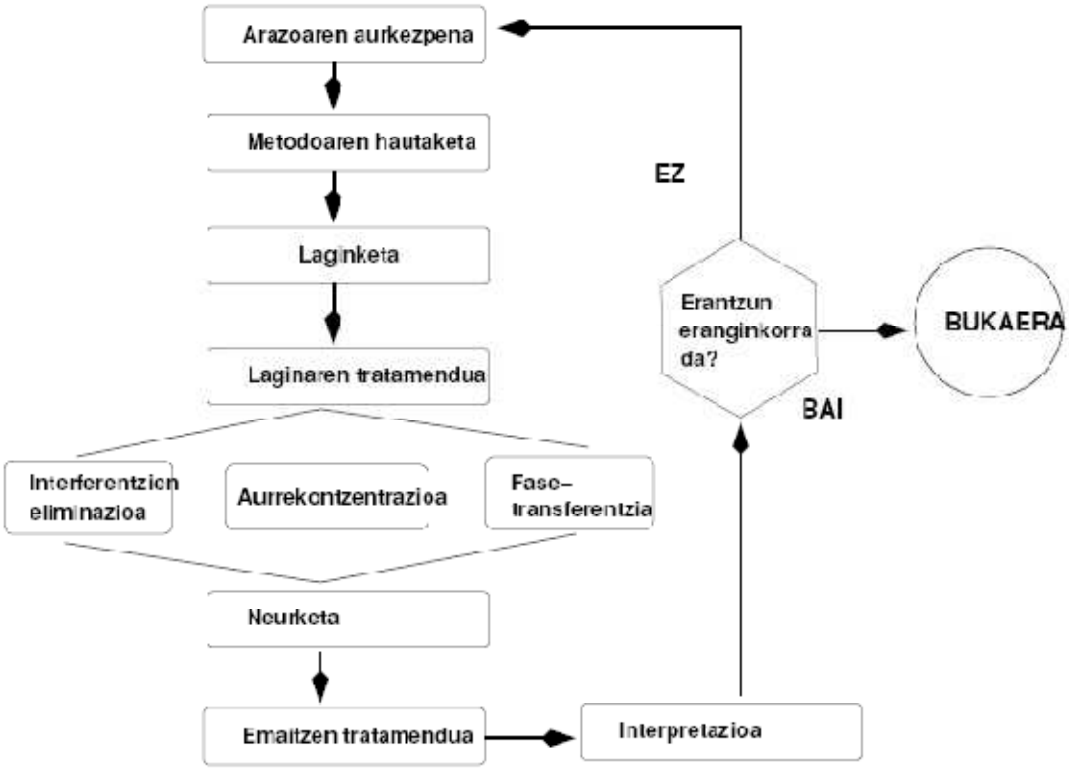
VI. Disoluzioa irabiatu guztiz homogeneizatzeko.

Eztabaida

Dituzun datuekin, adieraz ezazu disoluzioaren kontzentrazioa ahal duzun unitate guztietan.

3.1 . METODO ANALITIKOA

Hurrengo irudian, prozesu analitikoan eman behar diren urratsak adierazi dira. Prozesu analitikoak arazo bati erantzuna emateko helburua du, eta, ondorioz, lehenengo zeregina arazoa definitzea da. Hots, lehenengo ikusi behar da zein den arazoa eta zein den horri erantzuna emateko behar den informazioa. Determinatuko den konposatuari **analito** deritzo. Metodo analitikoa aukeratzeko orduan, aldagai hauek izan behar dira kontuan: konposatu motak, konposatuen kontzentrazio-maila eta lagin mota. Aurreko bi pauso horien ondoren, lagina analisirako atontzeko urratsak datoz, lagina hartu eta prestatu (tratatu) egin behar da; ondoren, determinazio analitikoa egiten da interesekoak diren analitoen kontzentrazioak determinatzeko. Lortutako datu esperimentalek tratamendu egokia behar dute kontzentrazioaren informazioa lortzeko, eta kontzentrazio horiek interpretatuz, emaitzetara helduko gara. Emaitzak, kontzentrazioen balioak, ditugunean, aztertu behar da informazio hori nahikoa den ala ez hasieran definitutako arazo horri erantzuna emateko. Erantzuna baiezkoa bada, prozesua bukatutzat eman daiteke, baina emaitzak egokiak ez badira, arazoa berriro definitu beharko da, agian, beste metodo analitiko bat erabiliz (3.1 irudia).



3.1 irudia. Metodo analitikoaren eskema.

3.1.1 ARAZOAREN DEFINIZIOA

Kasu bakoitzean, arazo mota desberdinak aztertuko dira, eta, horrela, analizatu behar den lagina izaera eta kontzentrazio-maila desberdinekoa da. Are gehiago, arazoari erantzuna emateko behar den informazioa ere maila desberdinekoa izan daiteke.

Zenbait kasutan, nahikoa da jakitea konposatu bat laginean dagoen ala ez; beste batzuetan, laginean dauden konposatu gehienak identifikatu behar dira eta haien kontzentrazioak zehaztasun handiz determinatu, edo, agian, nahikoa da gutxi gorabeherako kontzentrazioa ezagutzea. Aukera asko daudenez, lehenengo urratsa aldagai hauek finkatzea da. Hasteko, analisia kualitatiboa edo kuantitatiboa den jakin behar da: laginean zer dagoen, edo zer ez dagoen, erantzuten denean analisi kualitatiboa egiten da, baina zer kontzentraziotan dagoen erantzuten denean analisi kuantitatiboa egiten da. Bestalde, determinatu nahi den analitoaren kontzentrazio-maila ezagutu behar da, horrek mugatzen baitu analisia egiteko erabil daitezkeen metodoak. Gainera, erabil daitekeen lagin kantitatea informazio garrantzitsua da metodoa aukeratzeko orduan. Azkenik, informazioa jasoko duenak azaldu behar du nolako informazioa behar duen, premia handikoa den ala ez, zer doitasun-maila behar den eta nola erabiliko den informazio hori. Aldagai horiek guztiak kontuan hartuz, prozedura analitiko egokia aukeratuko da.

Laburbilduz, metodo analitikoa aukeratzeko, aldagai hauek hartu behar dira kontuan:

1) Zein da lortu behar den doitasun- eta zehaztasun-maila?

2) Zein da lor daitekeen laginaren tamaina?

3) Zein da analitoaren kontzentrazio-tartea?

4) Interferentziak eragingo dituzten beste konposaturik badago laginean?

5) Zein dira laginaren propietate fisiko eta kimikoak?

6) Zenbat lagin analizatu behar dira?

3.1.2 LAGINAREN TRATAMENDUA

Lagina hartzea eta hartutako lagina tratatzea urrats oso garrantzitsuak dira lortuko den informazioa benetan esangarria eta baliagarria izan dadin. Bestalde, zenbait kasutan, determinatu behar diren analitoak banatu edota kontzentratu egin behar dira determinazioa hobetzeko.

Lagina determinaziorako prest dagoenean, aukeratutako metodo analitikoa erabili behar dugu analisi kualitatibo zein kuantitatiboari aurre egiteko. Determinazio hori egiteko, zenbait metodo analitiko mota erabil daitezke; bi aukera nagusi daude: metodo kimikoak eta metodo instrumentalak.

Metodo kimikoak erreakzio kimikoetan oinarritzen dira; aztertu nahi den laginean dagoen analitoaren eta gehitzen diren konposatu kimikoen arteko erreakzioa gertatzen da, eta erreakzio motaren arabera, metodo kimiko bat edo beste erabil daiteke. Ohiko metodoak bolumetriak dira, non analitoarekin erreakzionatzeko beste konposatuaren kantitate estekiometrikoa gehitzen den eta, gehitutako bolumenaren arabera, analitoaren kontzentrazioa kalkulatzen den. Bolumetriak, gertatzen den erreakzioaren arabera sailka daitezke. Beste metodo mota bat grabimetriak dira, non gehitutako konposatuaren eta analitoaren arteko erreakzioan solido bat, hauspeakina, eratzen den eta haren masaren arabera analitoaren kontzentrazioa kalkulatzen den.

Metodo instrumentalak oso erabiliak dira gaur egun, mota askotako laginak eta analitoak analizatzeko aukera ematen baitute kontzentrazio-maila desberdinetan. Oso kontzentrazio txikiak analizatzeko aukera ematea da metodo hauen abantailarik garrantzitsuenetako bat. Metodo hauek laginaren eta analitoen propietate fisiko desberdinetan oinarritzen dira, eta, erabiltzen den propietatearen arabera, sailka daitezke metodoak.

3.1.3 DATUEN TRATAMENDUA ETA EMAITZAK

Erabiltzen den metodo analitikoaren arabera, lortzen diren datuak mota batekoak edo bestekoak dira. Metodo kimikoak erabiltzen direnean, lortzen diren datuak bolumenak edota masak dira, eta kasu horietan egin behar den datuen tratamendua nahiko sinplea da: datuen tratamendu estatistikoa, eta bolumenak edo masak laginaren kontzentrazio bihurtzea gertatutako erreakzioaren estekiometria erabiliz. Metodo instrumentalak erabiltzen direnean, aldiz, datuen tratamendu konplexuagoa egin behar da; izan ere, kontzentrazioaren eta datuen arteko erlazioa, aurreko kasuan ez bezala, ez da zuzena. Kasu horietan, kalibrazioa erabili behar da aztertutako propietate fisikoari dagokion seinale elektrikoa eta kontzentrazioak erlazionatzeko. Ondoren, tratamendu estatistikoak ere erabili behar dira. Bestalde, kontuan hartu behar dira laginean dauden beste konposatuek eragin ditzaketen interferentziak.

Metodo bien kasuan lortutako emaitza baliagarria dela frogatu behar da, eta, ondoren, emaitzen interpretazioaren bidez hasieran definitutako arazoari erantzun dakiokeen ala ez ikusi behar da. Erantzuna baiezkoa denean, bukatutzat eman daiteke prozedura analitikoa; bestela, prozedura berri bat aukeratu beharko litzateke.

3.2 ESTATISTIKA

3.2.1 EMAITZA ERREPIKATUEN ESTATISTIKA

Emaitza analitikoak kontzentrazioari dagokion indeterminazioarekin batera ematen dira **beti**, hau da, kontzentrazioarekin batera, haren fidagarritasunari buruzko informazioa ematen duen balioa eman behar da, bestela ezin dugu jakin kontzentrazio horren gainean izan dezakegun konfiantza. Zenbat eta indeterminazio hori txikiagoa izan, orduan eta kontzentrazioaren balioa fidagarriagoa da. Indeterminazioaren balioa kalkulatzeko, n aldiz errepikatu behar da kontzentrazioa lortzeko prozedura analitikoa, eta, ondoren, estatistika erabiliz, datuen tratamendua egin daiteke. Neurketa errepikatuen estatistikaren oinarrizko kalkuluak emaitzen batezbestekoa eta desbiderapen estandarra dira.

Batezbestekoa ekuazio honen bidez kalkula daiteke:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

eta desbiderapen estandarra ekuazio honen bidez kalkula daiteke:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

non x_i lortutako balioak diren eta n egindako errepikaketa kopurua.

Estatistikoki oso interesgarria da bariantza, s^2, unitate hau gehigarria baita; baina, askotan, desbiderapen estandarra erabiltzen da kontzentrazioaren unitate berdinak baititu. Bestalde, desbiderapen estandar erlatiboa, dee (batzuetan, RSD hizkien bidez adierazita, *relative standard deviation*), interesgarriagoa da kasu gehienetan, eta, horrela, lortutako *s* balioa kontzentrazioen batezbestekoarekiko balio erlatiboa kalkulatzen da.

$$dee = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

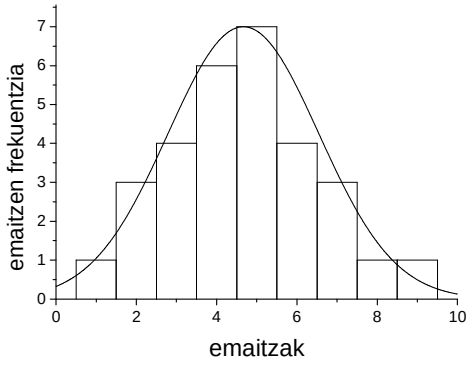
Horrela, determinazio analitikoa egin ondoren, emaitzak indeterminazioarekin batera emateko zenbait aukera daude: i) batezbestekoa eman daiteke eta dee-ren balioa adierazi, edo ii) emaitzarekin batera eman daiteke era honetan:

$$\bar{x} \pm k \cdot s$$

non k balio desberdinak har ditzakeen konstantea baita. Kasu batzuetan, 1 balioa erabiltzen da, eta, horrela, batezbestekoari dagokion indeterminazioa zuzenen desbiderapen estandarrak ematen du; beste kasu batzuetan, aldiz, 2, 3 edo ekuazio baten bidez kalkulatutako balioa erabiltzen da. Nolanahi ere, batezbestekoarekin batera dagoen indeterminazioaren balioa nola definitu den azaldu behar da, eta n-ren balioa ere aipatzea interesgarria da.

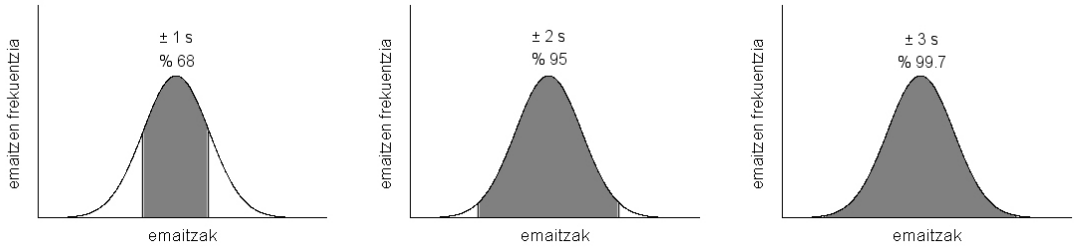
3.2.1.1 DATU ESPERIMENTALEN BANAKETA

Neurketak errepikatzen direnean ez dira beti emaitza berdinak lortzen, eta lor daitezkeen emaitza guztien taldeari populazio deritzo; dena dela, normalean neurketa gutxiago egiten denez, egindako neurketa taldeari **lagin** deritzo. Errore sistematikorik ez badago, emaitzen batezbestekoa ($\bar{x}$) balio errealaren (μ) berdintsua da, eta haren inguruan emaitza kopurua handiagoa izateko joera dago. Bestalde, zenbat eta balio horretatik urrunago egon, orduan eta aukera gutxiago daude balio hori lortzeko, hots, batezbestekoaren inguruko balioak maiztasun handiagoz lortzen dira, eta urrun daudenak, maiztasun txikiagoz. Hurrengo irudian, 30 neurketa egin ondoren lortutako emaitza bakoitzaren maiztasuna erakusten da histograma esaten zaion diagrama motan. Balio errealaren inguruan, 5, emaitza gehiago lortu dira, eta balio horretatik aldentzean gutxiago lortzen dira. Neurketa kopurua infinitua izango balitz, 5 balioaren inguruan dagoen kurba hori lortuko litzateke. Kurba horri Gauss-en banaketa edo banaketa normal deritzo (3.2 irudia).



3.2 irudia. Gauss-en banaketa edo banaketa normala.

Banaketa normalak zenbait propietate ditu; besteak beste, hauek: emaitzen populazioaren % 68 beti dago ±1s-ren barnean; populazioaren % 95 ±2s-ren barnean, eta populazioaren % 99,7 ±3s-ren barnean (ikusi 3.3 irudia). Horrela, propietate hauek erabil daitezke aurreko atalean aurkeztu diren indeterminazio-mailak aurresateko.



3.3 irudia. Banaketa normalaren araberako emaitzen populazioa.

Lehenago aipatu den moduan, neurketa kopurua ez da infinitua izaten, eta, neurketa kopuru horrekin, barnean balio erreala duen tarte bat defini dezakegu. Hori guztia egia izateko jotzen dugu ez dela errore sistematikorik egiten. Balio erreala bere barnean duen tarteari **konfiantza-tarte** deritzo, eta tarte horren muturreko balioak **konfiantza-mugak** dira. Tarte horiek definitzeko erabili nahi dugun **konfiantza-maila** aukeratu behar dugu. Zenbait neurketa egin ondoren, batezbestekoa eta desbiderapen estandarra kalkula daitezke; baina batezbestekoaren inguruan balio erreala duen konfiantza-tartea kalkulatzeko, ekuazio hau erabili behar da:

$$\bar{x} \pm t_{n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

non t_{n-1} taulatan jaso den t-student balioa baita, n-1 askatasun-maila, s desbiderapen estandarra eta n emaitza kopurua. Askatasun-maila emaitza kopuruaren araberakoa da, eta haren funtzioan t-ren balioa aldatzen da. t-student taula estatistikoa da, eta askatasun-mailaren funtzioarekiko t-ren balioa adierazten du, non konfiantza-maila bakoitzarekiko balioak desberdinak baitira. Hurrengo taulan (3.1. taula), % 95 konfiantza-mailari dagozkion t-ren balio batzuk erakusten dira.

Taula honetan, emaitzen kopurua txikia denean t-ren balioa nahiko handia dela ikusten da. Horrela, konfiantza-tarteak txikitzeko emaitza gehiago behar dira, hots, balio gehiagorekin lortuko ditugun emaitzak fidagarriagoak dira. Bestalde, 6 emaitzatik gora lortzen den t-ren balioaren aldaketa nahiko txikia da, hau da, emaitza gehiegi lortzeak ez du abantailarik, t-ren balioari dagokionez.

3.1 taula. % 95 konfiantza-mailari dagozkion t-ren balio batzuk

Askatasun-maila	t (% 95)
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
10	2,23
20	2,09
30	2,04
50	2,01
100	1,98
∞	1,96

3.2.1.2 EMAITZEN ADIERAZPENA

Aurrerago esan den moduan, emaitzak ematen direnean indeterminazioa eman behar da, desbiderapen estandar edo konfiantza-tarte moduan, eta indeterminazio horren definizioa adierazi behar da: aurreko bietatik zein den, n-ren balioa eta, konfiantza-tartea ematen bada, konfiantza-mailaren balioa adierazi behar da.

Azken baliora heldu aurretik, tarteko kalkuluetan balioek hainbat dezimal izan dezakete, baina dezimal kopurua murriztu behar da azken balioan indeterminazioaren zifra esanguratsuen arabera. Kontuan hartu behar da indeterminazioaren zifra esanguratsuen kopurua ez dela inoiz 2 baino handiagoa.

Biribiltzeak egin behar direnean, erregela hauek hartu behar dira kontuan: kentzen den dezimala 5 baino handiagoa denean, aurreko dezimalari, geratuko den azkenari, 1 gehituko zaio; bestalde, kentzen den dezimala 5 baino txikiagoa denean, aurreko dezimala berdin geratuko da; azkenik, kentzen den dezimala 5 denean, azken dezimala beti zenbaki bikoitia geratuko da, beraz, aurretik bikoitia denean berdin geratuko da eta bakoitia denean bat gehituko zaio, hots, 5 hori kentzen denean hasierako baliotik hurbilen dagoen zenbaki bikoitira biribilduko da.

Adibidez:

$\bar{x}$ = 10,46 eta s = 0,2 ⇒ $\bar{x}$ = 10,5 ± 0,2, baina $\bar{x}$ = 0,123 eta s = 0,04 ⇒ $\bar{x}$ = 0,12 ± 0,04

$\bar{x}$ = 1,65 eta s = 0,3 ⇒ $\bar{x}$ = 1,6 ± 0,3, baina $\bar{x}$ = 0,175 eta s = 0,01 ⇒ $\bar{x}$ = 0,18 ± 0,1

3.2.1.3 ERROREEN HEDAPENA

Lan esperimentala egiten denean, azken emaitza zenbait pauso desberdinen konbinazioz lortzen da. Horrela, pauso bakoitzak indeterminazio edo errore-maila desberdinak izan ditzake, eta indeterminazio horien konbinazioak emango du azken emaitzaren indeterminazioa. Horri erroreen hedapena deritzo, eta haren kalkuluan, emaitzaren determinazioan egindako eragiketak (batuketak, kenketak, biderketak, zatiketak...) eta pauso bakoitzaren indeterminazioak hartu behar dira kontuan.

Bestalde, zorizko erroreak edo errore sistematikoak modu desberdinean konbinatzen dira, azkenek zeinua baitute eta zorizko erroreek ez. Beraz, ondoren aztertuko diren erroreen hedapenerako erregelak zorizko erroreen kasuan aplika daitezke bakarrik.

- Konbinazio linealak: azken emaitza konbinazio lineal moduan, (y) a, b, d... balioen funtzioan, kalkulatzen denean:

$$y = k + k_a \cdot a + k_b \cdot b + k_d \cdot d + \ldots$$

non k_a, k_b, k_d... konstanteak diren. Balio bakoitzari indeterminazio, edo desbiderapen estandar, desberdina dagokio. Kasu hauetan, lortutako emaitzaren bariantza balio guztien bariantzen baturaren berdina da, eta bariantzaren erro karratua desbiderapen estandarraren berdina da (gogora ezazu desbiderapen estandarra eta bariantzaren arteko erlazioa). Balio bakoitzari dagokion desbiderapen estandarrak ezagutuz gero —σ_a, σ_b, σ_d...— azken emaitzari dagokiona kalkula daiteke:

$$\sigma_y = \sqrt{(k_a\sigma_a)^2 + (k_b\sigma_b)^2 + (k_d\sigma_d)^2 + \ldots}$$

- Biderketak: azken emaitza (y) biderketa eta zatiketen bidez kalkulatzen denean:

$$y = \mathrm{k}\,\frac{a \cdot b}{d \cdot e}$$

non k konstantea den eta besteak balio independenteak diren. Balio bakoitzaren indeterminazioa ezagutzen bada, lortutako emaitzaren errore erlatiboa eta balioen errore erlatiboak ekuazio honen bidez erlazionatuta daude:

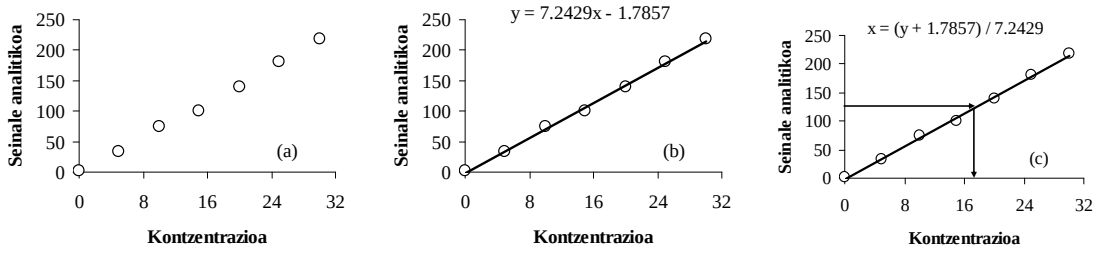
$$\frac{\sigma_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_d}{d}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_e}{e}\right)^2}$$

3.2.2 KALIBRATUAREN ESTATISTIKA

Analisirako teknika analitiko kuantitatiboak bi taldetan bana daitezke. Alde batetik, teknika klasikoak, beste aldetik, instrumentalak. Lehen multzoan bolumetriak eta grabimetriak daude. Bigarrenean, berriz, teknika optikoak —adibidez, espektrofotometria molekularra edo garrezko fotometria—eta teknika elektrikoak —adibidez, potentziometria edo voltamperemetria—. Masa-espektrometria teknika instrumentala da, eta bi multzo horietatik kanpo geratzen da.

Teknika klasikoei teknika absolutu ere deitzen zaie. Kasu horretan, seinale analitikoa, hots, informazio analitikoa lortzeko egiten dugun neurketa bera, estekiometrikoki erlaziona daiteke analitoak laginean duen kontzentrazioarekin. Adibidez, bolumetrietan azken puntura heltzeko beharrezkoa den baloratzailearen bolumenak —zeina esperimentalki neurtzen dugun parametroa baita— laginean dagoen analitoaren kontzentraziora heltzeko aukera ematen digu, baloratzailearen eta analitoaren arteko erreakzioaren estekiometriaren bitartez.

Teknika instrumentaletan, berriz, seinale analitikoaren eta analitoak laginean duen kontzentrazioaren arteko erlazioa ez dago erreakzio baten estekiometrian oinarrituta. Laginaren ezaugarri fisikoren bat neurtu ohi da teknika instrumentalak erabiltzen ditugunean. Esate baterako, laginak zenbatean apaltzen duen uhin-luzera jakin bateko erradiazio elektromagnetikoaren intentsitatea. Kasu horretan, ez dago lotzerik, erreakzio estekiometrikoen bidez, neurtzen den *absorbantzia* (horrela deitzen zaio aipatutako apaltzeari) analitoak laginean duen kontzentrazioarekin. Kasuz kasu neurtuko dugun absorbantzia beste aldagai batzuen menpe dago; besteak beste, aldez aurretik ezagutzea zaila den analitoaren xurgapen-ezaugarrien menpe edota neurketa egiteko erabiltzen dugun instrumentazioaren menpe. Horregatik, laginaren analisia egin baino lehen teknika instrumentalaren kalibrazioa egin behar dugu derrigorrez, hau da, seinale analitikoaren eta analitoaren kontzentrazioaren arteko erlazioa matematikoki definitu behar dugu. Kalibrazioaren prozesuan, kasurik sinpleenean, analitoaren kontzentrazio ezaguna (c) duten disoluzio sintetiko batzuk, estandarrak, prestatu behar dira, analitoaren disoluzio hornitzaile bat erabiliz. Disoluzio hornitzailea analitoaren kontzentrazio altua eta ezaguna duen disoluzio sintetikoa da, analitoaren estandar primarioren batetik abiatuta presta daitekeena. Estandarren seinaleak (S-ak) neurtu behar dira gero. Hortik lortzen diren (c, S) motako datuak modelizatu behar dira azkenean, $S = f(c)$ motako ekuazio matematikoa lortuz, kalibrazio-eredu deritzona. Gehienetan, lerro zuzena izaten da (kalibrazio-zuzena ere deitutakoa), baina c-aren eta S-aren arteko erlazio funtzionala beste mota batekoa ere izan daiteke. Bukatzeko, kasurik sinpleenean, lagin ezezagunaren seinalea neurtuz eta seinalea kalibrazio-ereduan ordezkatuz, lagin ezezagunean analitoak duen kontzentrazioa estima daiteke. Prozesua 3.4 irudian laburbildu da.

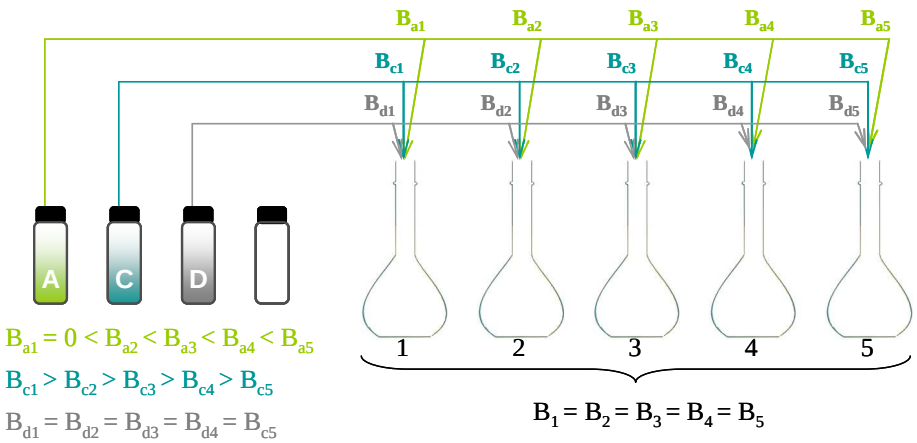


3.4 irudia. Kalibrazio-prozesuaren urratsak: kalibraziorako datu esperimentalak lortzea (kalibrazioa, a irudia), kalibraziorako eredua (lerro zuzena, kasu honetan) definitzea (erregresioa, b irudia) eta lagin ezezagunean dagoen analitoaren kontzentrazioa estimatzea (iragarpena, c irudia).

Estandarrak prestatzeko prozeduraren arabera, zenbait kalibrazio mota aipa daitezke: kanpo-kalibrazioa, barne-kalibrazioa edo adizio estandarrak eta barne-estandarraren metodoa. Hauexek izango dira atal honetan aztertuko ditugun kalibraziorako metodoak, aldagai bakarreko kalibrazioen multzokoak direnak. Aldagai anitzeko kalibraziorako metodoei buruzko informazioa, behar izanez gero, beste testu espezializatuagoetan aurki dezakezue.

Kanpo-kalibrazioa

Estandarrak prestatzeko (ikusi 3.5 irudia), bolumen ezaguneko matrazetan disoluzio hornitzailearen zenbait bolumen, zehazki ezagutzen direnak, gehitu behar dira. Seinale analitikoaren neurketa egokia izan dadin, adibidez, pH-a konstante mantentzea ezinbestekoa bada, estandar guztietan disoluzio indargetzaile egokiaren bolumen bera gehituko dugu matraze guztietan. Gero, kasurik sinpleenean, urez parekatuko ditugu matraze guztiak. Horrela prestatutako estandarren seinale analitikoa neurtu behar da; gero, analitoaren kontzentrazioarekiko irudia egin, eta, ondoren, kalibrazio-zuzena lortu. Analitoaren kontzentrazioa lortuko dugu lagin ezezagunean lagin horren seinalea neurtu eta seinaleari dagokion kontzentrazioa kalibrazio-zuzenetik irakurri ondoren.



3.5 irudia. Bost estandarren prestaketa kanpo-kalibrazioaren metodoaren arabera. A: analitoaren disoluzio hornitzailea; C: ura; D: disoluzio indargetzailea; B: bolumena

Metodo honen abantailarik bistakoena sinpletasuna da. Analisia egiteko behar dugun laginaren kantitatea, halaber, minimoa da. Gainera, laginean analitoak duen kontzentrazioaren kalkulua kalibrazio-ereduaren bidez interpolatuz egiten da, eta horrek kontzentrazioari lotutako ziurgabetasuna minimizatzen du. Bestalde, metodoaren arazorik larriena da balizko matrize-efektua kontuan ez hartzea.

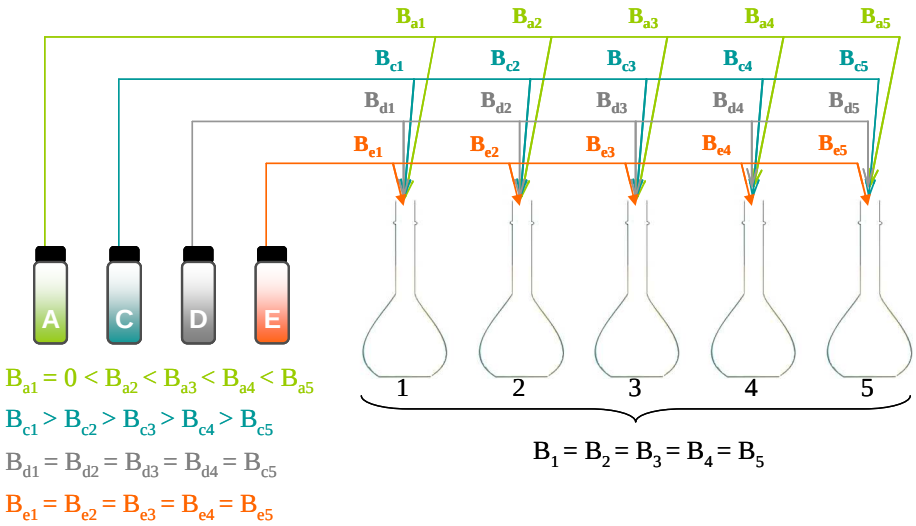
Adizio estandarrak

Estandarrak prestatzeko (ikusi 3.6 irudia) erabiliko ditugun bolumen bereko matraze guztietan, laginaren bolumen bera, zehazki ezagutzen dena, gehitu behar dugu lehenik. Gero, disoluzio hornitzailea gehitu behar dugu matrazeetan, batetik bestera bolumena handituz eta lehen matrazean ezer gehitu gabe. Estandarren artean baldintza kimikoak (pH-a, adibidez) berdintzeko beharrezkoak diren disoluzioen (esaterako, disoluzio indargetzaile baten) bolumen berak gehitu behar dira ondoren matrazeetan, eta, bukatzeko, urarekin parekatu. Neurtuko diren seinaleak estandarrak prestatzeko gehitu diren analitoaren kantitatearekiko irudikatu, eta kalibrazio-zuzena lortuko da. Analitoak laginean duen kontzentrazioa kalibrazio-zuzenaren eta y ardatzaren arteko ebakiduratik kalkula dezakegu. Horrela lortutako zenbakiari kalibrazioa prestatzerakoan x ardatzerako aukeratutako unitateak erantsiko dizkiogu, eta emaitza lehen matrazean dagoen disoluzioari dagokio. Matraze horren bolumena eta gehitutako laginaren bolumena ezagunak direnez, laginean analitoak duen kontzentrazioaren kalkulua bistakoa da.

Adizio estandarren metodoak matrizearen efektua kontuan hartzeko aukera ematen du. Horra, metodoaren abantailarik garrantzitsuena. Balantzaren kontrako platerean daude, berriz, laginaren bolumen handiagoa behar izatea, alde batetik, eta kalibraziorako eredua erabilita kalkula daitekeen analitoaren kontzentrazioari ziurgabetasun altuagoa egokitzea —kalkulua estrapolazioaren ondorioa delako—, bestetik.

Barne-estandarraren bidezko kalibrazioa

Teknika instrumental batzuetan oso egokia izaten da barne-estandarren erabilera, besteak beste, seinale analitikoa denboran zehar neurtzerakoan gerta daitezkeen sentikortasun-fluktuazioak zuzentzeko. Analitoarekin konparatuta antzeko ezaugarri fisikoak zein kimikoak dituen substantzia da barne-estandarra, eta analitoak ematen duen antzeko seinale analitikoa sortzen du. Barne-estandarrak eta analitoak seinale independenteak eman behar dituzte. Azken baldintza hori teknika batzuek besterik ez dute betetzen, besteak beste, teknika kromatografikoek eta igorpen atomikoko espektroskopiak.



3.6 irudia: Bost estandarren prestaketa barne-kalibrazioaren eta barne-estandarraren metodoen arabera. A: analitoaren disoluzio hornitzailea; C: ura; D: disoluzio indargetzailea; E: lagina (barne-kalibrazioaren metodoan) edo barne-estandarra (barne-estandarren metodoan); B: bolumena

Metodo honen arabera, estandarrak kanpo-kalibrazioan bezala prestatzen dira. Urez parekatu baino lehen, alabaina, barne-estandarraren kantitate bera gehitu behar zaio zehazki matraze bakoitzari. Prozedura eskematikoki adierazi da 3.6 irudian. Estandar bakoitzari dagokion analitoaren eta barne-estandarraren seinaleak neurtuta, S_a eta S_b hurrenez hurren, analitoaren kontzentrazioarekiko S_a-ren eta S_b-ren arteko erlazioa irudikatu behar da, kalibrazio-zuzena lortuz. Lagin ezezagunaren analisia egin baino lehen, estandarretan gehitutako barne-estandarraren kantitate bera gehitu behar zaio laginari. Gero, lortutako S_a eta S_b-ren arteko erlazioa kalibrazio-zuzenean ordezkatu behar da laginean analitoak duen kontzentrazioa kalkulatzeko.

Barne-estandarraren metodoaren abantailak eta desabantailak, oinarrian, kanpo-kalibrazioaren metodoarenak bezalakoak dira. Erabiltzen ari garen teknikaren sentikortasunean zenbait arrazoirengatik gerta daitezkeen fluktuazioak kontuan hartzen ditu, baina, kalibraziorako metodo honek hortik sor daitezkeen erroreak zuzentzeko aukera ematen du.

Kalibrazio-zuzenaren kalkulu matematikoa: karratu txikienen metodoa

Kalibrazioa egin ondoren lortutako (c, S) motako datuetatik abiatuta nola kalkulatu datuen aldakortasuna hoberen azaltzen duen eredu matematikoa? Erabili nahi dugun eredua lerro zuzena bada, hau da, $y = b + m \cdot x$, kalkulua erraz egin daiteke oinarrizko erregresio analisiaren bitartez, karratu txikienen metodoa erabiliz. Karratu txikienen metodoak kalkulatzen du seinale esperimentalen eta teorikoen arteko diferentziaren karratuen batura minimizatzen duen ekuazio matematikoa, hots, ordenatu-jatorria (b) eta malda (m). m-ri eta b-ri balioak emanez eta lerroaren ekuazioan ordezkatuz, kontzentrazio bakoitzari dagokion seinale teorikoa kalkula daiteke. Laburbilduz, 1 eta 2 ekuazioak erabil daitezke kasuz kasu b-rik eta m-rik egokienak estimatzeko:

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \tag{1}$$

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \tag{2}$$

non $\bar{x}$ eta $\bar{y}$, hurrenez hurren, estandarren kontzentrazioen eta seinale esperimentalen batezbestekoak diren, eta S_{xx} eta S_{xy} ekuazio hauen bidez adieraz daitezkeen:

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^{n} \left(x_i - \bar{x}\right)^2 = \sum x_i^2 - \frac{\left(\sum x_i\right)^2}{n} \tag{3}$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^{n} \left(x_i - \bar{x}\right) \cdot \left(y_i - \bar{y}\right) = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{n} \tag{4}$$

n kalibrazioa egiteko erabilitako estandarren kopurua izanik.

Ordenatu-jatorriaren eta maldaren kalkuluari lotutako ziurgabetasuna (s_b eta s_m, hurrenez hurren) ere 5 eta 6 ekuazioen bidez estima daiteke:

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{1}{n - \left(\sum x_i\right)^2 / \sum x_i^2}} \tag{5}$$

$$s_m = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}} \tag{6}$$

non s_r eta S_{yy} honela adieraz daitezkeen:

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{n-2}} \qquad (7)$$

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^{n} \left(y_i - \overline{y}\right)^2 = \sum y_i^2 - \frac{\left(\sum y_i\right)^2}{n} \qquad (8)$$

Iragarpenaren urratsean estima daitekeen analitoaren kontzentrazioari lotutako ziurgabetasuna (s_c) ere kalkula daiteke, kalibraziorako metodoaren arabera zenbait formula erabiliz; besteak beste:

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{1}{M} + \frac{1}{n} + \frac{\left(\overline{\overline{y_c}} - \overline{y}\right)^2}{m^2 S_{xx}}}$$ *kanpo-kalibrazioaren eta barne-estandarraren metodoetan* (9)

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\overline{y}^2}{m^2\left(\sum x_i^2 - \frac{\left(\sum x_i\right)^2}{n}\right)}}$$ *barne-kalibrazioaren metodoan* (10)

9 ekuazioan dauden M eta $\overline{\overline{y_c}}$ aldagaiek adierazten dute, hurrenez hurren, laginaren seinalearen neurketa zenbat aldiz errepikatu den eta neurketa horien batez bestekoa zein den.

3.3 LANEN AURKEZPENA

Atal honetan, txosten zientifikoaren ezaugarri batzuk laburbilduko ditugu. Zientzian, esan daiteke edozein aurkikuntza aurreko beste aurkikuntza batzuetan oinarritzen dela, eta informazio zati bakoitzak bere garrantzia du jakintza zientifiko osoan. Kontuan izan behar dugu zientzialariok eta teknikariok informazioa elkar trukatzen dugula.

Kontu honetan gakoa, beraz, **komunikazioa** da. Komunikazio hitzak esanahi asko ditu. Hizkuntzalaritzaren ikuspuntutik, komunikazioak atal bi edo gehiagoren arteko **elkarrekintza zuzena** edo **trukea** iradokitzen du. Besteak beste, komunikazioa **ahozkoa** (eztabaida, hitzaldia edo elkarrizketa) izan daiteke, edo **idatzizkoa**. Hala eta guztiz ere, ahozko komunikazioak oso eraginkortasun mugatua du zientzia mailan, eta ezin ditu ordezkatu idatzizko komunikazioak dituen ezaugarriak. Izan ere, idatzirik dagoen mezua era askotan aurkez daiteke, eta horrela, haren iraupena eta eraginkortasuna zabalagoa da.

Txosten zientifikoak idatzi behar izaten dira sarritan edozein lan-egoeretan, ez soilik zientzialarien edo ikasleen artean. Enpresa munduan adibidez, emaitza teknikoen berri eman

behar denean, bai barne-txosten gisa bai argitalpen tekniko modura, kontuan izan behar dugu idazki zientifiko baten aurrean gaudela. Zernahi gisaz, edozein testuk edo txosten zientifikok ikerketa-prozesuaren emaitzak aditzera ematen ditu dagokion **funts** eta **koherentziarekin**.

Txostenaren deskripzioan ere bi eremu bereiz daitezke: itxurarena eta egiturarena.

3.3.1 IDATZIZKO KOMUNIKAZIOA

3.3.1.1 KOADERNOA

Edozein koadernoren helburua zer egin den eta zer gertatu den erakustea izaten da. Koadernoa edonork irakurtzeko moduan osatu behar da; esperimentua ezezaguna izan arren, idatzitakoa irakurri duenak esperimentua berriro, era berean, errepikatzeko gai izan behar du. Modu argi eta garbian, ***egindako guztia bildu behar da koadernoan***, era ulergarri batean. Ez da lan erraza izaten.

Erabilitako koadernotik ez dira orriak atera behar, eta guztiak zenbakiturik agertu beharko lirateke, eta lehen orrialdeak ezer gabe utzi daitezke (geroago koadernoan zer dagoen idatzi ahal izateko). Tintaz idatzi behar da, ez arkatzez. Egun bakoitzeko lana datarekin, egin nahi den esperimentuaren azalpenekin, erabilitako prozedurarekin eta lortutako emaitzekin osatuko da. Arau orokor gisa, ez da buruz gogoratzeko ezer utzi behar; egindako guztia idatzi behar da.

Txostenean, horrez guztiaz gainera, praktikaren helburua, oinarri teorikoa eta erabilitako erreaktibo eta disoluzioen zein materialaren zerrendak ere idatzi behar dira. Bukatzeko, esperimentuaren ondorioak idatziko dira, eta ustez, interesgarria bada, hurrengoan egiterakoan zer aldaketa egin beharko liratekeen jasoko da.

Irizpideak argitzeko asmoarekin, jarraitu adibide honi.

3.3.1.2 TXOSTENA

Lerro hauetan azaldu nahi da zer eredu izan behar den kontuan determinazio kuantitatiboen zeregin eta kalkulu guztiak laborategiko koadernoan edota txostenean idatzi ahal izateko.

Laborategiko koadernoan, laborategian egindako lan guztia, ordenaturik, bildu behar da. Edozein egunetan lan hori errepikatu behar izango bagenu, nahikoa izan beharko genuke koadernoa irakurtzea, egindakoa ulertu eta errepikatu ahal izateko.

Hau ez da une egokiena txostenaren garrantzia eta funtsa azaltzeko, baina bai zer atal osatu behar diren azaltzeko; hauexek, hain zuzen: praktikaren helburuaren laburpen argia; praktikaren oinarri teorikoa; erabilitako materialaren zein tresneriaren zerrenda zehatza; erabilitako erreaktiboen eta prestatutako disoluzioen zerrenda; prozeduraren deskripzio osoa, egindako neurketen emaitzak eta kalkulu guztiak zehaztuz; azken emaitzak batzen dituen atala, determinazio kimikoaren emaitza kuantitatiboa modu adierazgarrian erakusten duena. Bukatzeko, lortutako emaitzen edota prozeduraren eztabaida kritikoa egin daiteke.

Hau argiago gera dadin, determinazio analitiko baten zehaztasunak emango dira laborategiko koadernoak bildu beharko lukeen moduan, adibide batez baliatuz: HCl-aren eta HNO_3-aren determinazio bolumetrikoa, hain zuzen.

HCl eta HNO_3 nahasturaren determinazioa - ADIBIDEA

Helburua

Bi azido horien determinazio analitikoa egiteko, bi motatako balorazioak egin behar dira: azido-base balorazioaren bitartez, bi azidoen eduki osoa determina daiteke, eta Ag^+ bidezko hauspeaketaren balorazioaren bidez, soilik Cl^--aren edukia determina daiteke.

Azido-base determinaziorako baloratzaile modura NaOH-a erabiliko da, eta adierazlea fenolftaleina izango da.

Hauspeaketaren bidezko balorazioan, hauspeatzaile gisa $AgNO_3$-a erabiliko da eta kromatoa adierazle gisa.

Oinarri teorikoa

Atal honetan, egingo denaren funts teorikoa azaldu beharra dago. Adibide honetan jorratu beharreko kontzeptuak helburuetan azaltzen diren kontzeptuak dira, hala nola:

a. *Kimika kuantitatiboa*
b. *Azido-base oreka eta balorazioak ($HCl + NaOH \Leftrightarrow NaCl + H_2O$ erreakzioa kontuan hartuz)*
c. *Hauspeaketa-oreka eta balorazioak ($Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl_{(s)}$ erreakzioa kontuan hartuz)*

Erreaktiboak eta disoluzioak

Hauxe da erabili diren erreaktiboen zerrenda:

NaOH-a (Panreac p.a.> % 99,5)

$AgNO_3$-a (Probus puriss. % 99,8)

Potasio ftalato azidoa (Merck p.a. % 99,9)

K_2CrO_4-a (Probus puriss % 99,9)

Fenolftaleina (Panreac p.a.)

eta hau da prestatu diren disoluzioen zerrenda:

NaOH 0,10 M den disoluzio normalizatua

$AgNO_3$ 0,10 M den disoluzio normalizatua

K_2CrO_4 0,25 M den disoluzioa

Tresneria

- *25 ml-ko bureta (Proton, B kalitatekoa, ±0,10 ml 20 °C)*
- *1 ml-ko eta 10 ml-ko pipetak (Proton, B kalitatekoa ±0,05 ml eta ±0,10 ml-ko ziurgabetasunaz 20 °C-an)*
- *500 ml-ko matrazea (Afora, B kalitatekoa, ±0,50 ml 20 °C)*
- *250 ml-ko erlenmeyerrak*
- *Balantzak: Sartorious S-23-G[1] (±0,01 g) eta Mettler-Toledo M-800 (±0,0001 g)*

Prozedura

Lehendabizi, disoluzio baloratzaileak prestatu behar dira (NaOH-arena eta $AgNO_3$-arena), eta NaOH-a ez denez estandar primarioa normalizatu egin behar da potasio ftalato azidoaz baliaturik. $AgNO_3$-a estandar primarioa denez gero, ez da beharrezkoa normalizatzea; hartutako masa, purutasuna eta matrazearen bolumena kontuan izanik, zuzenean jakin daiteke disoluzioaren kontzentrazio zehatza. Disoluzio horiek prest daudenean, lagin ezezagunaren balorazioetarako erabiliko dira. Lehendabizi, azido-base balorazioa egin daiteke jatorrizko lagina NaOH-az baloraturik. Aukeratutako adierazlea fenolftaleina izan da, beste zenbait ere

1 Izen guztiak asmatuak dira

erabilgarriak izan arren. Hauspeaketaren bidezko balorazioen azken puntua modu egokian hautemateko eta errore sistematikoak minimizatzeko, jatorrizko disoluzio azidoa neutralizatu behar da $AgNO_3$-a gehitu baino lehen. Nolanahi ere, determinazio bakoitza gutxienez hiru aldiz errepikatu behar da emaitzak % 95eko konfiantza-mailan adierazi ahal izateko.

1a 0,5 l NaOH 0,1 M prestatzea.

Pisaketaren zehaztasunak ez du oso handia izan behar, geroago normalizatuko baita disoluzioa. Beraz, Sartorious S-23-G balantza erabili da.

1b NaOH-aren disoluzioa estandarizatzea.

Bildu diren erlenmeyerretan potasio ftalato azidoaren pisu zehatzak hartu dira Mettler-Toledo M-800 balantzaz baliaturik. Aldez aurretik jakiteko batez beste zer pisu hartu behar den, onartuko da buretaren ≈12 ml erabiliko dela.

2a 0,5 l $AgNO_3$ 0,1 M prestatzea.

Disoluzio hau zuzenean presta daiteke Mettler-Toledo M-800 balantzaz baliatuz.

3a K_2CrO_4-aren disoluzioa prestatzea.

Kromato-disoluzioa prestatu behar da kloruroen determinaziorako adierazlea izango baita[2].0,25 M-eko disoluzioa prestatu da, eta 0,10 l-ko bolumena aukeratu da. Lehen bezala, K_2CrO_4 estandar primarioa da, eta ez du normalizaziorik behar.

4 Azido-base balorazioak

Bildu diren erlenmeyerretan jatorrizko laginaren 5 ml edo 10 ml hartu da, fenolftaleina-disoluzioaren bizpahiru tanta gehitu da eta ur destilatua gutxi gorabehera 50 ml-raino gehitu da. Nahastura hori NaOH-aren disoluzioaz baloratu da.

5 Hauspeaketaren bidezko balorazioa

Bildu diren erlenmeyerretan jatorrizko laginaren 10 ml hartu da. Jadanik azidotasunaren edukia ezaguna denez gero, prestaturik dagoen NaOH-aren 14 ml gehi daiteke erlenmeyer bakoitzean neutralizazioa lortzeko. Horrez gain, $K_2Cr_2O_4$-aren disoluzioaren 2 ml gehitu da, eta

2 Kasu honetan, komenigarria da adierazlearen kontzentrazioa ezaguna izatea geroago determinazio honen errore sistematikoa kalkulatu ahal izateko.

ur destilatua gutxi gorabehera 50 ml-raino gehitu da. Lortutako nahastura $AgNO_3$-aren disoluzioaz baloratu da.

Emaitzak

1a 0,5 l NaOH 0,1 M prestatzea.

Hartu beharreko pisua: 0,50 l x 0,10 M x 40 g.mol^{-1} x 100/99,5 =2,01 g

Hartutako pisua: 2,16 ±0,01 g [3]

1b NaOH-aren disoluzioa normalizatzea.

Bildu diren erlenmeyerretan potasio ftalato azidoaren pisu zehatzak hartu dira. Aldez aurretik jakiteko batez beste zer pisu hartu behar den, onartuko da buretaren ≈12 ml erabiliko dela.

Mettler-Toledo M-800 balantzaz baliaturik egin diren pisaketa zehatzak, KHP: 12·10^{-3} l x0,10 M x 204,22 g.mol^{-1} x 100/99,9 = 0,245 g

***1. Taula**. NaOH-aren disoluzioaren balorazioak.*

Zk.	KHP-aren pisua (g)	Bolumena (ml)	C_{NaOH} (M)
1	0,2486	11,8	0,1030
2	0,2379	11,1	0,1048
3	0,2506	12,0	0,1021
4	0,2398	11,3	0,1038

NaOH-aren batezbesteko kontzentrazioa C_{NaOH} = 0,1034 M

Desbideratze estandarra S_{NaOH} = 0,00115 M[4]

2a 0,5 l $AgNO_3$ 0,1 M prestatzea.

Hartu beharreko pisua: 0,5 l x 0,10 M x 170,10 g.mol^{-1} x 100/99,8 = 8,522 g

Hartutako pisu zehatza: 8,5283 ± 0,0002 g.

3 Geroago disoluzio horren normalizazioa egingo denez ez da beharrezkoa izaten pisuaren ziurgabetasuna kontutan izatea. Hala ere, dagoen ziurgabetasunaren balioa azaldutako prozeduraz kalkulatu behar da.

4 Determinazio horren emaitza adierazi nahi izanez gero 0,103±0,002 M eman beharko litzateke % 95 konfiantza-mailan

$AgNO_3$-aren kontzentrazioa: 0,1001 ± 0,0002 M[5]

3a K_2CrO_4-aren disoluzioa prestatzea.

Hartu beharreko pisua: 0,1 l x 0,25 M x 194.2 g.mol-1 x 100/99,9 = 4.8598 g

Hartutako pisu zehatza: 4,8596 g.

K_2CrO_4-aren kontzentrazioa = 0,24999 ±0,00007 M

4 Azido-base balorazioak

Lortutako emaitzak 2. taulan bildu dira:

***2. taula**. Azido-base balorazioen emaitzak.*

Zk.	Jatorrizko disoluzioaren bolumena (ml)	NaOH-aren disoluzioaren bolumena (ml)	Azido osoaren kontzentrazioa (M)
1	5	6.8	0,1406
2	5	6.6	0,1364
3	10	13.5	0,1396
4	10	13.7	0,1417

$C_{HNO3} + C_{HCl} = 0,1396$ M

$S_{(CHNO3+CHCl)} = 0,0023$ M

5 Hauspeaketaren bidezko balorazioa

Lortutako emaitzak 3. taulan bildu dira:

***3. Taula**. Hauspeaketaren bidezko balorazioen emaitzak.*

Zk.	Jatorrizko disoluzioaren bolumena	$AgNO_3$-aren disoluzioaren bolumena	Kloruroaren kontzentrazioa

5 Emaitzaren ziurgabetasuna hedapenaren legeaz baliaturik estimatu da % 95 konfiantza-mailan.

	(ml)	(ml)	(M)
1	10	5.2	0,0520
2	10	5.4	0,0540
3	10	5.3	0,0531
4	10	5.4	0,0540

C_{Cl^-} = 0,05327 M

$S_{(CCl^-)}$ = 0,00095 M

HNO_3-aren kontzentrazioa kalkulatzeko: 0,1396 - 0,05327 = 0,08633 M

Orain emaitza guztiak % 95 konfiantza-mailan eman nahi badira, balio hauek kontuan izan behar dira biribildu ondoren :

HCl-aren kontzentrazioa: C_{HCl} = 0,053±0,002 M

HNO_3-aren kontzentrazioa: C_{HNO3} = 0,086±0,005 M

Eztabaida

Atal honetan, bi balorazioen errore sistematikoak kalkula daitezke, eta lortutako zorizko edo ausazko erroreen hedapenez lortutakoekin konparatu.

3.3.1.3 POSTERRA (EDO IDATZIZKO KOMUNIKAZIOA)

Bilera zientifikoetan edo kongresuetan zientzialariak biltzen dira, eta beren aurkikuntzen berri ematen diete elkarri. Esperimentuen emaitzak kongresu zientifikoetan aurkezteko bide ohikoa da komunikazio idatzia edo posterra. Baita ahozkoa ere. Izan ere, gaur egungo kongresuetan lan gehienak posterretan aurkezten dira, eta bakan batzuk besterik ez ahozko komunikazio bidez. Kongresuen hasierako garaietan komunikazio guztiak ahozkoak ziren, hots, hitzaldi laburren bitartez (10-20 minutukoak, ikusi hurrengo atala) adierazten zen adierazi beharrekoa. Azken hamarkadetako bilera zientifikoetan biltzen den zientzialarien kopurua eta, ondorioz, aurkezten den lanen kopurua handiegia izaten da, alabaina, soilik ahozko formatuarekin jarraitzeko. Besterik ezean beren aurkikuntzak komunikatu ezinik geratuko liratekeen zientzialari koitaduen multzo handi bati ematen diote aukera posterraldiek.

Baina zer (demontre) da ditxosozko komunikazio idatzia, posterra edo, beste batzuen ahotan, kartela? Funtsean, gure esperimentuen emaitzak era laburtu, grafiko eta "ikusgarri" batean aurkezteko paperezko panfleto erakargarria. Panfletoek subjektu pasiboen arreta erakartzea bilatzen dute mezu sinpleak eta zuzenak erabiliz. Horra, posterraren helburua testuinguru zientifikora eramanda. Bere lehen xedea balizko irakurlearen (subjektu pasiboaren) arreta erakartzea da. Hortaz, ondoriozta daiteke posterraren itxura oso garrantzitsua dela. Ia mamia baino garrantzitsuagoa. Hots, lehenik, irakurlea geureganatu behar dugu, guregana erakarri. Pentsatu posterren gelan 100, 200, ...1000 poster ere egon daitezkeela, kongresuaren tamainaren arabera. Baso horretan, merkantzia saldu nahi diogun bezeroa gure dendara, gure zuhaitzera, ekarri behar dugu. Eta behia kortan dagoela, bazka eman behar diogu. Kalitatezko bazka, kontuz gero! Formatu erakargarriaren atzean, fundamentuzko mamia behar da, txitxia, ikuspuntu zientifikotik kalitatea, behia berehala larrera bueltatzea nahi ez badugu behintzat. Eta informazioa modu sinplean eta zuzenean eman behar dugu.

Atal honetan, posterraren formatua interesatzen zaigu, posterraren itxurari buruz hitz egin behar dugu. Nola jantzi gure Gabonetako zuhaitza? Zer egin ukuilua epel-epel egoteko, bezeroa gure zuhaitzera etor dadin, kortara hurbil dadin? Posterrean kontatuko dugunaren kalitatea, beraz, norberaren esku utziko dugu.

Kontuan hartu behar dugun lehen gauza kartelaren neurriak dira, kongresuaren antolatzaileek finkatzen dituztenak. Gehienetan, DIN A0 baten neurriko orria esekitzeko lekua egoten da; hots, 84,1×118,8 cm-ko orria. Leku mugatua, beraz. Pentsatu behar dugu nola sartu behar dugun sartu beharrekoa daukagun espazioan modu irakurgarrian eta erakargarrian.

Posterra ez da laborategiko koadernoa, ezta txostena ere. Posterra egiteak laburtzeko ahalegin berezia eskatzen du. Egin dugun esperimentua zergatik egin dugun (sarrera), nola egin dugun (atal esperimentala), zer emaitza lortu dugun (emaitzen atala) eta ateratako ondoriorik garrantzitsuenak *laburki* erakutsi behar ditugu orri horretan. Askotxo da 9.998 cm koadroko azalean biltzeko, batez ere modu irakurgarrian. Sarrera idatzizko testua izaten da, ahalik eta laburrena, esperimentazioa egitera eraman gaituzten arrazoiak ematen dituena. Posterraren kasuan, esperimentazioa nola egin dugun deskribatzea ez da zatirik garrantzitsuena. Eskema baten bitartez eta, beharrezko izanez gero, argazki pare batekin laburbiltzea nahikoa izaten da. Gure Gabonetako zuhaitzean bolatxorik ikusgarriena eta koloredunena emaitzena izan behar da. Horrek ez du esan nahi leku asko hartu behar duenik. Gainontzeko atalek baino gehiago bai; baina, berriro ere, laburbilduz. Ahal den heinean irudietan batu behar ditugu emaitzak. Beste erremediorik ez badago, taula arinak ere erabil ditzakegu. Esperimentu bera hiru tenperaturatan errepikatu badugu, grafiko bakarra erabiliko dugu emaitzak laburbiltzeko. Ez hiru grafiko desberdin! Ondorioak aipatzea ez da ezinbesteko. Hala ere, benetan interesatuta dagoen zientzialariak eskertuko du lanaren lauzpabost ondoriorik garrantzitsuenak zerrenda batean laburbiltzea, lanaren bukaeran. Ez ahaztu posterraren goiko partean, basoko zuhaitz horren jabea nor den (posterraren sinatzaileak) aipatu behar dugula, eta behealdean, berriz, zuhaitza

atontzeko erabili ditugun bolatxoak (txitxia, informazio zientifikoa) lortzeko laguntza eman duenari esker onak.

Eta hori guzti hori metro koadro batean! Tentaldia hor dago; letra txikia erabiliz eta margenak azken mugetaraino aprobetxatuz, edozein gauza sartuko dugu ukuiluan, baita elefante ernaria ere. Bada, ez du balio. Idatziko eta irudikatuko dugunak behar bezain handia izan behar du, miope samarra denak ere metro batera irakurri eta garbitasunez ikusi ahal izateko modukoa. Horrek esan nahi du, eta atal honetan orain arte ikusi ez den zehaztasun pixka bat emateko, gutxienez 24 puntuko tamaina izan behar duela testuak Comic Sans MS motako letra erabiltzen badugu A0 orriko neurriak hautatu ondoren PowerPoint-ean. Hori testu arruntari dagokionez. Pentsatu izenburua, egileak eta eskerronak letra pixka bat handiagoarekin idatzi behar direla. Posterraren atal bakoitzaren izenburuak ere bai. Izan ere, izenburua izango da irakurle potentzial horrentzat amurik garrantzitsuena. Ondo ikusi behar da; gutxienez, 54 puntuko letra izan behar du. Beltzez nabarmentzen badugu, hobe. Ahalik eta laburrena izan behar du, behar-beharrezkoa den informazioa galdu gabe. Ez erabili laburdurak izenburuan, baldin eta bileran egongo diren zientzialarien artean oso erabilera arruntetakoak ez badira. Kromatografiari buruzko bilera batean, adibidez, GC-MS laburdura erabiltzeak ez luke arazorik ekarri behar. Ezta UV-k espektroskopiari buruzko batean ere. Egileen izenak eta afiliazioak ere ondo ikusi behar dira, horiek gutxienez, 36 puntuko neurria eskatzen dute. Kontaktua egiteko helbideren bat gehitzea (elektronikoa batez ere) egokia izaten da, 30 puntuko neurrian.

Koloreak erabili. Ikusgarritasuna eman behar diogu gure artelanari. Pasatu gabe, hori bai. Ez dadila beharrezkoa izan eguzkitako betaurrekoak jartzea gure posterrari begiratzeko. Gainera, edozein koloreren konbinazio ez da egokia. Eta hori ez da gustu-kontua. Afera praktikoa da, hots, ez dago ikusterik letra beltza hondo urdin ilunaren gainean. Egokiena kolore argiak eta ilunak konbinatzea da. Hondo ilunen gainean elementu (letra, irudi zein taula) argiak jarri behar dira, edo alderantziz. Gustuz aukeratutako kolore ez-distiratsuegien konbinazioak erakargarritasuna emango dio gure kartelari. Gogoratu behia ukuilura, zientzialaria basoan barrena gure zuhaitzera erakarri behar ditugu. Eta bukatzeko, ez dezagun espazioa erabat bete. Utz ditzagun tarte hutsak. Ez dezagun itolarri-sentsazioa eragin irakurlearengan. Informazio-atalek ez dute nahastuta egon behar, bata bestearekiko lotura askaezin batean. Gure posterra ikusteak arintasun pertzepzioa eragin behar du, ez kontrakoa. Posterraldiak bazkalondokoetan izaten dira, eta ordu horretan behiak belarra hausnartzeko etzaten dira, zientzialariak lo-kuluxkarako prestatu…

3.3.2 HITZALDIAK (EDO AHOZKO KOMUNIKAZIOA)

Aurreko atalean argitu dugunez, kongresuetan aurkezten diren komunikazio guztietatik soilik bakan batzuk dute ahoz zabalduak izateko ohorea. Hortaz, badaukazu ziurtatuta hamar-hogei minutuko protagonismoa. Zientzialariak zure hitzaldira erakartzeko lana dagoeneko eginda dago. Ondo ala txarto, baina eginda. Etxeko lanak ondo egin badituzu, eta inguruko baldintzak lagun, gela jendez lepo egongo da. Bestela, erdi-hutsik. Etxeko lanak zeintzuk dira? Lehena, kongresua ondo aukeratu. Horrela ziurtatzen duzu inguruan izango diren zientzialariak landu duzun gaiarekin interesatuta egongo direla. Ikus-entzule potentzialen populazio zabala izango duzu. Bigarrena, zure hitzaldiaren izenburua ondo aukeratu. Zientzialariak ere pertsona xumeak dira, mundutarrak, zure hitzaldira joatea baino lauzpabost aukera erakargarriago izango dituzte, segur aski, eskura: lankide bati azken aurkikuntzen berri ematea —kasurik hoberenean—, kongresuaren jauregitik bost minutura dagoen hondartzara joatea —kasurik txarrenean (edo alderantziz, nondik begiratzen diozun!)—. Gainera, gerta daiteke zure hitzaldia izango den ordu berean beste ahozko komunikazioren bat egotea, hots, lehiakideak izatea. Izenburua izango da, zalantzarik gabe, zure lanetik gehien irakurriko den zatia. Eta horren arabera aukeratuko du Bobby Ferguson Jr.-k zure hitzaldira joan ala tentaldian erori eta hondartzara hurbildu bainu freskagarri baten bila. Kongresuaren laburpenen liburuan, aurkeztutako lan guztien izenburuak eta laburpenak agertuko dira. Ez espero izan inork zure laburpena irakurtzea izenburuaren amuari kosk egin ezean. Eta laburpenera heltzen ez dena, are gutxiago etorriko da hitzaldira; aukeran, seguru, nahiago du hondartza. Eta hori guztia klasean egin beharreko aurkezpenean ere aplikatu behar da, beste maila batean bada ere, baldin eta irakaslearen maltzurkeriak eskoletara derrigor etorri behar dela agintzen ez badu.

Bada beste eginbehar bat: hitzordua baino lehen, hitzaldi-aretora joan eta hango elementuen banaketa eta ezaugarriak aztertzea. Zu non egongo zaren, ikus-entzuleak non egongo diren eta zer baliabide tekniko erabiliko dituzun, non dauden eta nola funtzionatzen duten. Arduradun teknikoekin hitz egin eta zure aurkezpena egiteko erabiliko duzun euskarria, dela Power Point-eko dokumentua, dela gardenkien edo diapositiben sorta, instalatu eta egiaztatu behar duzu, eta dena prest utzi.

Demagun, beraz, etxeko lanak ondo egin dituzula, eta zirrara sentitzen duzula hitzaldi-aretora heltzean, gela jendez beteta baitago. Lehen gomendioa: utikan urduritasuna! Zu zara aurkeztu behar duzun gaiaz gehien dakiena. Hortaz, zergatik kezkatu? Bigarrena, daukazun euskarri grafikoarekiko konfiantza osoa daukazu, kalitatezkoa da eta goitik behera ezagutzen duzu. Gainera, teknikoki erabiliko dituzun baliabide guztiak (ordenagailua, proiektagailua…) ezagutzen dituzu, eta kontrolpean dituzu. Zergatik kezkatu, bada? Lasaitu, eta gozatu zure loriarako eta luzimendurako Olinpoko Jainkoek emandako minutu horiez.

Hitzaldiari berari eta hitzaldirako erabiliko dugun euskarri grafikoari buruz, bi hitz:

- Errespetatu kontatu behar duzuna kontatzeko eman dizuten denbora. Zure gaia oso garrantzitsua da, baina ez da garrantzitsuena. Gainontzekoenak ere garrantzi handikoak dira, zalantzarik gabe. Errespetu falta izugarria da gainerakoen denbora inbaditu eta hitzaldien programazio osoa atzeratzea. Gainera, pentsatu bidaliko dituzun mezu guztietatik ikus-entzuleari modu eraginkorrenean helduko zaizkionak lehen minutuetan adierazitakoak izango direla. Gehiegi luzatzen bazara, asperdura besterik ez duzu sorraraziko Bobby Ferguson Jr.-rengan.

- Hitzaldia modu antolatuan eman behar duzu. Egokiena "S eta E hirukoitza" arauari jarraitzea da, hots, Sarrera, Esperimentala, Emaitzak, Eztabaida. Ikus-entzuleak agurtu ondoren eta zure buruaren aurkezpen laburra (izena eta lantokia) egin ondoren, lanaren izenburuaren berri eman eta egin sarrera labur eta informatzaile bat, daukazun denboraren % 10 baino gehiago hartuko ez duena. Sarreran, lana planteatzeko arrazoiak eta gaiaren aurrekariak laburbilduko dira. Puntu batzuk nabarmendu daitezke esaldi laburren bidez, baina sarreraren pisua argazkiek, irudiek eta eskemek eraman behar dute. Dena oso era grafikoan adierazi behar da. Ondoren, hurrengo atalean aurkeztuko diren emaitzak nola lortu diren ulertu ahal izateko, behar-beharrezkoa den informazioa emango dugu, erabilitako materialei eta metodoei dagokienez. Denboraren beste %10 har dezakegu horretarako. Hemen ere, eskemak erabiliko ditugu gehienbat esaten ari garenari laguntzeko. Dena, oso era grafikoan. Hitzaldiaren zatirik garrantzitsuena (denboraren % 60 baino gehiago) emaitzen aurkezpena izaten da. Atal honetan, letra gutxi eta irudi asko erabili behar da, eta baita taularen bat edo beste ere. Oso era grafikoan adierazi behar da dena. Bukatzeko, lanaren ondoriorik garrantzitsuenak. Zati honetan ez dugu, askotan gertatzen den bezala, ordu arte esandakoa bost puntutan laburtu behar, baizik eta lanaren emaitzak aztertuta, hortik ondoriozta daitezkeen bost ideiarik garrantzitsuenak zerrendatu behar dira. Euskarri grafikoan, bost esaldi labur, zuzen eta eraginkor erabil daitezke, hitz gakoak erabiliz eta denak pantaila berean, ondorio guztiak begiratu bakar batean ikusi ahal izateko. Lehenetik azkenera banan-banan azpimarratuz, hitzez sakondu dezakegu ondorio bakoitzean, eta eman beharreko zehaztasun guztiak eman. Eman diezaiogun denboraren beste % 10 eztabaidari. Ikus dezakezuenez, oraindik denboraren % 10 daukagu ezusteetarako eta, horrela badagokio, esker onak emateko. Eta, berriro diot, dena oso era grafikoan adierazi behar da.

Bukatzeko, labur, oso orokorrak diren beste zenbait gomendio:

- Zure gardenkiek grafikoak izan behar dute. Testua alboratu, ahal den heinean (kaparra!).
- Ez irakurri gardenkian dagoena. Ikus-entzuleak badaki irakurtzen!
- Eman denbora ikus-entzuleari gardenkian ematen den informazioa irakurtzeko eta, lehen hurbilketan besterik ez bada, informazioaz jabetzeko.
- Eman bizitza eta alaitasuna (neurrian!) zure hitz-jarioari. Ez dago hitzaldi monotonoak baino gauza aspergarriagorik!
- Jolastu koloreekin, zure gardenkiei erakargarritasuna emateko eta ikus-entzulearen arreta zuk nahi duzun lekura eramateko.
- Gardenkian ematen den informazioa ikusi egin behar da. Zalantza txikienaren aurrean, hobe bi gardenki irudi banarekin erabiltzea gardenki bakarra bi irudirekin baino. Hemen, espazioa ez da arazoa, posterretan bezala. Azkenean, gelaren azken lerroan lo-kuluxka bat hartzeko ezkutatu den Bobby Ferguson Jr.-k ere zure azken aurreko ondorioa deskribatzeko aukeratu dituzun hitz gakoen segida ikusteko aukera izan behar du, horrela nahi izanez gero, zurrungen artean, ustekabean, begi bat irekitzen duenean.

4.1 SARRERA

Analisi kualitatiboaren helburu nagusia laginen osagaiak ezagutzean datza. Hori gauzatu ahal izateko bi bide nagusi daude:

a) **Metodo instrumentalak**: osagaien berezitasun kimikoak edota fisikoak neurtzen dituzte, baina tresna eta prozedura korapilatsuak behar izaten dituzte zenbait kasutan.

b) **Metodo kimikoak**: osagaien berezitasun kimikoak erabiltzen dituzte laginean dauden osagaiak determinatzeko. Horretarako, laborategiko tresneria arruntaz (saio-hodiez, hauspeatze-ontziez, erreaktibo orokorrez eta espezifikoez eta abarrez) baliatzen da.

Laginetan ager daitezkeen osagaiak bi talde nagusitan banatzen dira:

a) **Osagai organikoak**: oso ugariak eta askotarikoak direnez, analizatzeko konplikatuak dira.

b) **Osagai ez-organikoak**: gehienetan, uretan, ioi modura aurkitzen dira. Osagai arruntenak dira, eta haien analisia oso erabilia da.

Arestian aipatu den modura, ioien identifikazioa propietate fisikoetan eta kimikoetan oinarritzen da. Hala nola hauetan:

a) **Kolorea**: asko erabiltzen da.

b) **Fase desberdinak sortzea**: modu honetan ioiak identifikatzeaz gain, bereizi ere egin daitezke. Gehienetan, fase solidoaren sorrera erabiltzen bada ere, gasen sorrera eta beste disolbatzaile batzuetan nola banatzen den ere erabil daiteke.

c) **Usaina**: zenbait kasutan adierazgarria da, baina arriskutsua ere izan daiteke. Gogoratu segurtasun-arauen gaian esandakoa.

Ioien identifikazioa gauzatzeko erreaktiboak erabili beharra dago. Hauek bi talde orokorretan bana daitezke, eta, modu egokian konbinatuz, disoluzioan dauden osagaiak banatu eta identifika daitezke:

- **Erreaktibo orokorrak**: osagai multzo zabalarekin erreakzionatzen dute, eta guztiekin antzeko erreakzioak ematen dituzte. Ioiak talde handitan banatzeko erabil daitezke.
- **Erreaktibo espezifikoak**: soilik ioi batzuekin erreakzionatzen dute eta lortutako erreakzioen emaitzak oso desberdinak dira ioi bakoitzaren kasuan.

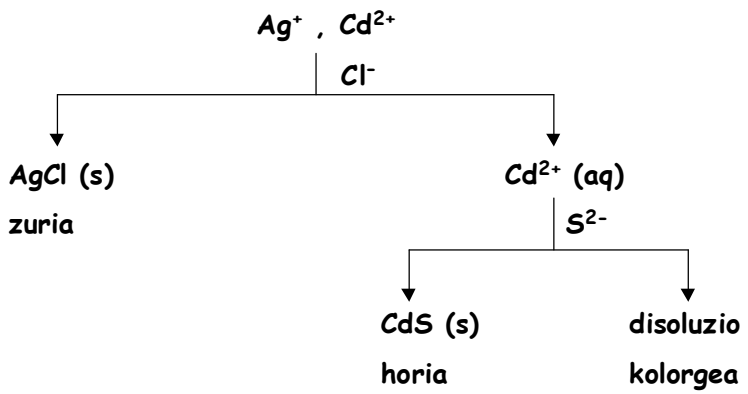
4.1.2 ADIBIDEA

Demagun Ag(I) eta Cd(II) izan ditzakeen lagina dugula, eta gure helburua biak edo bietako bat dagoen jakitea dela. Hasiera batean, disoluzioa kolorgea da eta ez dugu bataren edo bestearen existentziaren inongo daturik. Ondorioz, erreaktiboen erabilpena ezinbestekoa da.

Demagun guk sulfuroa, kloruroa eta hidroxidoa ditugula. Lehenengo eta behin, taulan jaso den modura, erreaktibo bakoitzaren eta bi metalen arteko erreaktibotasuna aztertu behar da:

	S^{2-}	Cl^-	OH^-
Ag(I)	Ag_2S Hauspeakin beltza	AgCl Hauspeakin zuria	Ag_2O Hauspeakin marroia
Cd(II)	CdS Hauspeakin horia	----	$Cd(OH)_2$ Hauspeakin zuria

Informazio hau kontuan izanda, banaketa-eskema hau plantea daiteke:



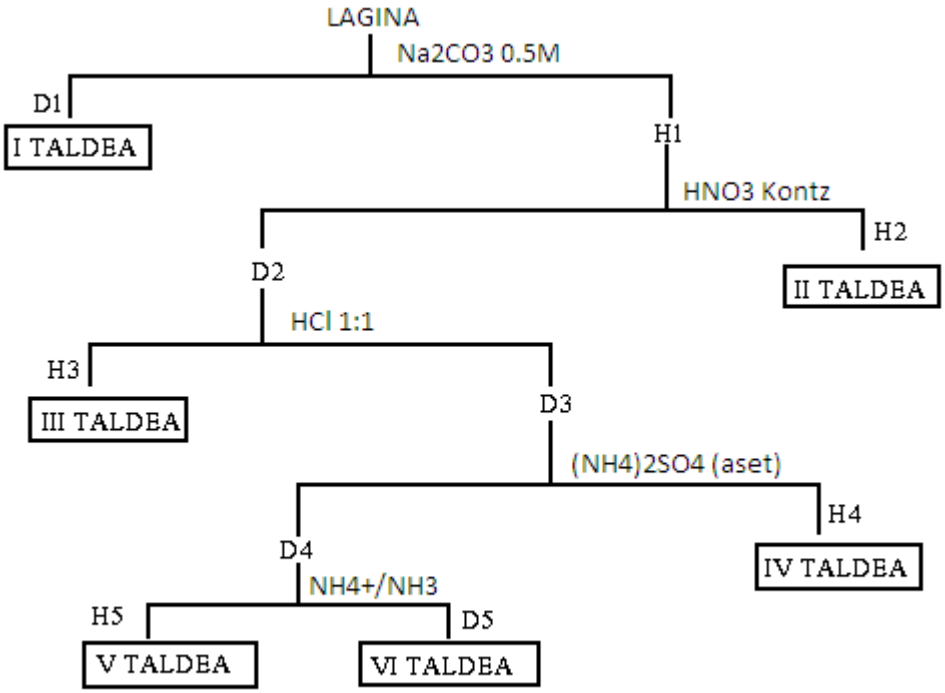
4.2 KATIOIEN ANALISI KUALITATIBOA: KARBONATOAREN MARTXA ANALITIKOA

Katioien analisirako edo identifikaziorako erabiltzen diren erreaktiboek (espezifikoek eta orokorrek) eta segitzen den prozedurak martxa analitikoa osatzen dute.

Karbonatoaren martxa analitikoa da egungo martxarik hedatuena, eta erreaktibo orokor hauek erabiltzen dira:

Na_2CO_3 HNO_3 HCl $(NH_4)_2SO_4$ NH_3

Eta prozedura diagrama honen bidez adieraz daiteke.



4.1 irudia. Karbonatoaren martxa analitikoaren eskema orokorra

Erreaktibo bakoitzaren gaineko deskripzioa egingo da banaketa aztertu baino lehen:

1.- Sodio karbonatoa. 0,5 mol.dm^{-3} den disoluzioa erabiltzen da, eta disoluzioa basikoa da (pH ~ 11). Karbonatoaren bidez, oxido/hidroxido egonkorrak, zein karbonato egonkorrak, ematen dituzten katioiak hauspeatu eta disoluzioan soilik anioi oso azidoak geratuko dira. Hauek izango dira lehen taldearen osagai nagusiak: Cr(VI), V(V), Mo(VI), W(VI) eta As(III,V) anioi moduan eta K^+, Na^+ eta NH_4^+ katioi moduan.

2.- Azido nitrikoa. Erabiltzen den disoluzioa azido nitriko kontzentratua da. Horren bidez, aurretik eratu diren oxido/hidroxidoak edo karbonatoak nitrato bihurtu behar dira. Horren ondorioz, Sn(II,IV) eta Sb(III,IV) izan ezik gainontzeko ioi guztiak birdisolbatu, eta soilik aurreko oxidoen hauspeakinak lortzen dira.

3.- Azido klorhidrikoa. Kasu honetan, 2 mol.dm^{-3}-ko disoluzioa prestatzen da. Erreaktibo hau jadanik azidoa den disoluzioan gehitzen da; beraz, soilik azido nitrikotan hauspeatzen diren kloruroak banatuko dira, Ag^+, Pb^{2+} eta Hg_2^{2+}, hain zuzen.

4.- Amonio sulfatoa. Kasu honetan ere disoluzio asea erabiltzen da. Amonioa gatz moduan erabiltzen da disoluzioari azidotasun gehiago ez gehitzeko, eta geroago amonio/amoniako

indargetzailea hobeto prestatu ahal izateko. Kasu honetan, soilik lurralkalinoak banatzen dira, sulfato modura hauspeatzen baitira: Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+} eta Ba^{2+}.

5.- Amonio/amoniako indargetzailea. Disoluzio honen bidez 10 inguruko pH-a lortu eta eratzen diren oxido/hidroxidoak hauspeatzen dira. Hauspeatzen direnen artean, Fe(III), Cr(III), Al(III) eta Bi(III) agertuko dira, eta, gainontzekoak, amoniako-konplexu modura gehienbat, disoluzioan geratuko dira (Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Hg^{2+}, Ca^{2+} eta Mg^{2+}).

Nahiz eta taldeen arteko banaketa-mailak egoki samarrak izan, askotan ioiak taldez aldatu egiten dira, ezpurutasunak daudelako edota prozedura arretaz ez segitzeagatik, eta batzuetan, analisi osoak porrot egiten du.

Katioien analisi sistematikoari dagokionez, aipatu den martxa analitikoa ez da bakarra izan, aurretik H_2S-aren erabilpenean oinarritutakoa oso erabilia izan baitzen. Gaur egun, azido sulfhidrikoaren toxikotasuna eta erabilpen ez-atsegina direla eta, baztertu izan da laborategietatik. Horrez gain ere, abantaila hauek ditu karbonatoaren martxa analitikoak:

- Zenbait katioien banaketan interferi zezaketen anioiek (oxalatoak, fluoruroak eta fosfatoak esate baterako) ez dute eragozpen handirik erakusten martxa honetan, edo aurrez ezaba daitezke.
- Karbonatoaren martxan ez dira gertatzen aldi bereko hauspeaketak, peptizazioak edo nahi ez diren azpiproduktuen sorrerak, H_2S-arekin, bestalde, hain arruntak direnak.
- Zenbait ioi oxidazio-egoera batean baino gehiagotan aurkitu daiteke. Adibidez, Hg_2^{2+}-Hg^{2+}; As(III)-As(V); Cr(VI)-Cr(III).
- Hauspeakina duten edo oso disolbaezinak diren konposatuak ere analiza daitezke martxa honen bidez.
- Arin samarra izaten da. Ohiko laginek ez dute lau ordu baino gehiago behar izaten.

Abantailez gain, zenbait eragozpen aurkitu izan dira martxa honetan ere; horien artean, erabiltzen diren erreaktiboen prestaketan aurkitzen direnak (zenbait erreaktibo erabili baino lehen prestatu egin behar baita) edo lehenengo eta seigarren taldeetan gertatzen diren interferentziak —oso talde zabalak baitira—.

4.3 ANIOIEN ANALISIA

Anioiei dagokienez, ez da oso erabilgarria katioien moduko sistematizazioa, ez baitago erreaktibo orokor egokirik. Gainera, hori ez da eragozpen bakarra, beste hauek ere kontuan izan behar baitira:

a) Anioiak oso konposatu ugariak eta askotarikoak dira.

b) Euren egonkortasuna oso aldakorra da giro-baldintzen arabera.

c) Proposatu izan diren banaketa sistematikoak oso konplikatuak eta korapilatsuak dira.

d) Lagin errealek (naturalak edo industrialak) ez dituzte horrenbeste anioi (katioiak baino askoz gutxiago), eta analisi zuzena egiten da.

Izan ere, anioien analisi sistematikoa oso helburu zaila eta nolabait zentzurik gabea izaten da kasu gehienetan. Hori dela eta, konposatu horiek analizatzerakoan ez da martxa sistematikoa segituko; disoluzioaren izaeraren arabera, analisi espezifikoagoak egiten dira. Hala ere, katioien martxaren I Taldean anioiak dira gehienak; beraz, horiek jadanik analizatuta daude edo, gutxienez, ezaguna da nola identifika daitezkeen.

Hala ere, anioien sailkapen hedatuenek zilarraren eta barioaren gatzen disolbagarritasunak erabiltzen dituzte. Hala, hiru talde hauetan sailkatuko dira anioi ohikoenak:

a) Lehen taldea. Giro neutroetan edo arinki basikoetan, Ba^{2+}-arekin (edo Ba^{2+} eta Ca^{2+} nahastuekin) hauspeatzen diren anioiek osatzen dute: CO_3^{2-}, BO_3^-, F^-, $C_2O_4^{2-}$ (oxalatoa), $C_4O_4H_4^{2-}$ (tartratoa), SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_2^-, CrO_4^{2-}, IO_3^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ eta baita zenbait metalen oxoanioiak ere: MoO_4^{2-}, VO_3^-, WO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-} eta TeO_4^{2-}.

   Talde hau beste bi azpitaldetan banatu ohi da; taldeetako bat azido azetikotan disolbagarriak diren hauspeakinek osatzen dute (CO_3^{2-}, BO_3^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, MoO_4^{2-}, VO_3^-, $C_2O_4^{2-}$, $C_4O_4H_4^{2-}$), eta bestea, giro horretan disolbagaitzak direnak (F^-, SiO_3^{2-}, CrO_4^{2-}, IO_3^-, SO_4^{2-}, WO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}).

b) Bigarren taldea. Giro nitriko diluituetan eta berotu gabe hauspeatzen diren anioiek osatzen dute talde hau. Beste batzuen artean: S^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, CN^-, SCN^-, Cl^-, Br^- eta I^-.

   Talde hau ere bi azpitaldetan bana daiteke; kadmio azetatorekin hauspeatzen direnak (S^{2-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$) lehen azpitaldekoak dira, eta, gainontzekoak, bigarrenekoak.

c) Hirugarren taldea. Aurreko erreaktiboekin eta erabili diren baldintzetan hauspeatzen ez diren anioiek osatzen dute talde hau. Talde honetan sartzen dira: azetato ioia, NO_3^-, ClO_3^-, BrO_3^- eta ClO_4^-

4.4 PRAKTIKAK

4.4.1 IOI METALIKOEN BANAKETA ETA IDENTIFIKAZIOA

OINARRI TEORIKOA

Praktika honetan bi talde aztertuko dira. Alde batetik, kloruroen taldea deritzona, eta, bestetik, sulfatoen taldea. Lehenengoan, Ag^+, Hg_2^{2+} eta Pb^{2+} daude; bigarrenean, Pb^{2+} eta Ba^{2+} daude.

HCl-a gehituz gero, lehenengo taldeko katioiak kloruro moduan hauspeatzen dira. Ondoren, bakoitzaren identifikazioa egin daiteke ioiak banatuz gero. Bigarren taldekoak sulfato moduan hauspeatzen dira H_2SO_4 edo Na_2SO_4 gehituz gero. Talde honetako katioi biak banatuko dira EDTA-rekin disolbatzeko duten gaitasun desberdina erabiliz.

Talde bakoitzaren saiakuntzak banatuta egingo dira. Talde bakoitza prestatzeko, metal bakoitzaren 3-4 tanta gehituko dira saio-hodi batean, eta lortutako nahastearen gainean, dagokion erreaktiboa gehituko da hauspeakina lortzeko.

PROZEDURA

I. Kloruroen taldea: saio-hodi batean, gehitu 3-4 tanta Ag^+, Hg_2^{2+} eta Pb^{2+}. Ondoren, gehitu HCl 2 mol·dm^{-3} disoluzioaren tanta batzuk eta irabiatu, guztia hauspeatu arte. Kloruroen hauspeakinaren digestioa laguntzeko, sartu saio-hodia ur berotan, eta, ondoren, hozten utzi; **hotz dagoenean** zentrifugatu. Lehengo, garbitu HCl 2 mol·dm^{-3} disoluzioarekin eta zentrifugatu; ondoren, hauspeakina banatu, eta gero HCl apur bat duen ur destilatuarekin garbitu, zentrifugatu eta banatu.

Beruna: garbitu hauspeakina ur oso beroz eta berehala zentrifugatu eta disoluzioa banatu: hor beruna egongo da. Berunaren identifikazioa egiteko, bi saiakuntza bereizten dira: a) hartu tanta batzuk eta gehitu K_2CrO_4 **hauspeakin** horia agertu arte, eta b) hartu tanta batzuk eta gehitu Na_2S hauspeakin beltza agertu arte.

Merkurioa: hauspeakinaren gainean, gehitu 1-2 cm^3 NH_3 2 mol·dm^{-3}. Hauspeakin beltza agertuko da, merkurioaren dismutazioaren adierazle. Horrekin, merkurioaren identifikazioa burutu da.

Zilarra: aurreko kasuan, NH_3 gehitu ondoren lortutako disoluzioan zilarra dago. Zentrifugatu ondoren, hartu disoluzioaren tanta batzuk eta egin bi saiakuntza hauek: a) gehitu KI hauspeakin horia agertu arte, eta b) gehitu HCl hauspeakin zuria agertu arte.

II. Sulfatoen taldea: saio-hodi batean, gehitu 3-4 tanta Pb^{2+} eta Ba^{2+}. Ondoren, gehitu H_2SO_4 edo Na_2SO_4-aren tanta batzuk guztia hauspeatu arte. Ondo irabiatu eta zentrifugatu. Ondoren, garbitu hauspeakina hauspeatzeko erabili den disoluzioa erabiliz, eta zentrifugatu, banatu eta, gero, ur destilatuarekin garbitu, zentrifugatu eta banatu.

Beruna: hauspeakinaren gainean, gehitu EDTA, ondo irabiatu eta sartu saio-hodia ur berotan. Ondoren, zentrifugatu, EDTA-z garbitu, zentrifugatu, banatu eta, jarraian, ur destilatuarekin garbitu. Hasieran lortu den disoluzioan beruna dago. Bi saiakuntza egingo dira: a) hartu tanta batzuk, gehitu NH_3 apur bat eta gehitu Na_2S hauspeakin beltza behatu arte; b) tanta batzuen gainean, gehitu K_2CrO_4-aren tanta batzuk hauspeakin horia lortu arte.

Barioa: barioaren saiaketak egin aurretik, beruna ez dagoela frogatu behar da: hauspeakinaren gainean, gehitu EDTA, ondo irabiatu, zentrifugatu eta banatu. Disoluzioari bota Na_2S-a, eta hauspeakin marroi-beltza agertzen bada, beruna dagoela esan nahi du. Prozesua errepikatu beharko da saiaketa horrek erantzun negatiboa eman arte. Negatiboa lortzen denean, hauspeakinaren gainean gehitu EDTA eta NH_3, guztiz disolbatu arte. Bi saiakuntza: a) tanta batzuen gainean, gehitu HCl hauspeakin zuria lortu arte, b) tanta batzuen gainean, gehitu K_2CrO_4 tanta batzuk hauspeakin horia lortu arte.

4.4.2 HEZURREN ANALISI KUALITATIBOA

OINARRI TEORIKOA

Animalia-hezurrak konposatu organikoak eta ez-organikoak dituzten egitura konplexuak dira. Konposatu ez-organikoen artean ugariena (% 70eko proportzioa baino altuagoan dagoena) hidroxiapatita da. Konposatu hau gorputzak ekoizten badu ere, naturan mineral modura ere aurkitu daiteke. Hidroxiapatitaren formula $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ bada ere, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ modura idazten da, sarri egitura kristalinoa bimolekularra baita. Egitura horretan, sarri, hidroxidoaren ordez beste anioi batzuk ageri dira: kloruroa, karbonatoa eta beste. Hezurraren beste konposatu organikoek eta ez-organikoek beste katioi edo anioi batzuen kantitate txikiak dituzte.

PROZEDURA

I. LAGINAREN PRESTAKETA

Hezurraren lagina prestatzeko, azido nitriko diluituaren bidezko digestioa egingo da. Prozedura hau erauzgailuan egin beharra dago sor daitezkeen ke toxikoak direla eta.

1. Laginaren pisaketa.

Pisatu 1,0 g lagin. Saiatu ahalik eta zati txikienak pisatzen.

2. Laginaren digestioa

150 mL-ko hauspeatze-ontzi batean, gehitu 25 mL ur destilatu eta 25 mL HNO_3 6 $mol \cdot dm^{-3}$. Pisatutako lagina gehitu, eta disoluzioa berotuz lagina disolbatu. Ez utzi laginak irakin dezan, eta kontrolatu disoluzioaren bolumena.

Utzi disoluzioa 10-15 minutuz berotzen, eta erreakzioak aurrera egin ahala ke arreak desagertzera joko du. Baliteke hondakin solidoak disolbatu gabe gelditzea.

3. Laginaren iragazketa

Disoluzioa hoztu ostean, grabitatez iragazi. Disoluzioa hauspeatze-ontzi garbi batean jaso, eta iragazia bota egin daiteke.

II. IOIEN ANALISIA

Laginean dauden ioiak determinatuko dira oraingoan: kloruroa, sulfatoa, fosfatoa, kaltzioa, burdin(III)-a, sodioa, amonioa edo potasioa.

1. Kloruroaren determinazioa

Hartu saio-hodian 5 mL disoluzio,eta gehitu $AgNO_3$ 0,1 mol·dm^{-3} disoluziotik zenbait tanta disoluzioaren gainean. Hauspeakin zuririk badago, kloruroa dago disoluzioan.

2. Sulfatoaren determinazioa

Hartu saio-hodi batean 5 mL disoluzio, eta gehitu $BaCl_2$ 0,1 mol·dm^{-3} disoluziotik zenbait tanta disoluzioaren gainean. Hauspeakin zuririk badago, sulfatoa dago disoluzioan.

3. Fosfatoaren determinazioa

Hartu saio-hodi batean 5 mL disoluzio, eta gehitu 4 mL HNO_3 6 mol·dm^{-3} disoluziotik eta 6 mL amonio molibdatotik disoluzioaren gainean. Hauspeakin horirik badago, fosfatoa dago disoluzioan.

Hauspeakinik sortuko ez balitz, 2 minutu itxaron eta berriro ere egiaztatu, erreakzioaren zinetika geldoa izanik kontzentrazioaren arabera hauspeakina ikusi ahal izateko denbora gehiago behar baita. Hala ere ikusten ez bada, berotu disoluzioa 2 minutuz, eta egiaztatu hauspeakina eratzen den.

4. Kaltzioaren determinazioa

Hartu saio-hodian 3 mL disoluzio, eta gehitu 15 mL amonio oxalato 0,2 mol·dm^{-3} disoluziotik disoluzioaren gainean. Hauspeakin zuririk badago, kaltzioa dago disoluzioan.

5. Burdinaren determinazioa

Hartu saio-hodian 3 mL disoluzio, eta gehitu 5 mL HNO_3 6 mol·dm^{-3} disoluziotik disoluzioaren gainean. Gehitu 5 tanta potasio tiozianato 0,1 mol·dm^{-3} disoluziotik eta, nahastu ostean, behatu kolore-aldaketarik gertatzen den.

Kolore gorri biziak adierazten du Fe(III) ioia kontzentrazio altuan dagoela. Fe(III)-aren kontzentrazioa baxuagoa bada, kolore gorri argia edo horia ager daiteke.

6. Sodioaren determinazioa

Platinozko kirtena garbitzeko, murgildu muturra HCl kontzentratuan eta, ondoren, kokatu gas-erregailuaren garrean kiribilak garrari kolorea ematen ez dion arte. Kirtena garbi dagoela, murgildu disoluzioan eta eraman garrera. Garrak kolore hori bizia hartzen badu, disoluzioan sodioa dagoela esan dezakegu.

7. Amonioaren determinazioa

Hartu saio-hodian 5 mL disoluzio, eta gehitu 3 mL NaOH 6 mol·dm^{-3} disoluziotik disoluzioaren gainean. Kontu handiz, lurrunak usaindu eta, NH_3-aren usaina sumatzen badugu, laginak amonioa duela esan dezakegu.

Usainik agertzen ez bada, disoluzioa arinki berotu, eta egiaztatu berriro ere ea usainik dagoen.

8. Potasioaren determinazioa

Aurreko frogako disoluzioa berotu irakiten hasi arte, eta utzi bi minutuz arinki irakiten. Utzi disoluzioa hozten, eta gehitu 3 mL sodio kobaltonitrito. Hauspeakina agertuz gero, potasioa dagoen seinale da.

5.1 SARRERA

Prozesu analitikoa gauzatzeko beharrezkoa da informazioa bilatzea eta analisi bakoitzaren kasuan prozedura egokia aukeratzea. Hainbat ioiren, atomoren zein molekularen berezitasun fisikoak eta kimikoak neurtzeko metodoez gain, beharrezkoa da laginketa, bereizketa metodoak eta datu estatistikoen tratamendua egitea.

Gai honetan, espezieen kontzentrazioa determinatzeko metodoak aztertzen dira. Metodo analitikoak bi taldetan bana daitezke:

a) **Metodo klasikoak**.

b) **Metodo instrumentalak**.

Metodo klasikoak espezieen erreaktibotasunean oinarritzen dira, eta horiek aplikatzeko kontuan hartu beharrekoa da analizatu nahi den espezieak beste espezie batzuekin dituen oreka-erreakzioak eta erreakzio horiek mugatzen dituzten konstanteen balioak. Hala, zenbait erreakzio motatan oinarritutako determinazioak ditugu, hala nola azido-base erreakzioak, konplexuen eta hauspeakinen eraketaren erreakzioak eta erredox erreakzioak.

Erreakzio kimikoaren arabera eta prozedura esperimentalaren arabera, bi metodo klasiko bereiz ditzakegu: bolumetriak (lehen aipatutako edozein erreakzio motaren kasuan erabilgarriak) eta grabimetriak (hauspeatze-erreakzioan oinarrituta daudenak).

5.2 BOLUMETRIAK

Bolumetria analisi kuantitatiboan gehien erabiltzen den tekniketako bat da. Beraren abantaila garrantzitsuenak hauek dira: azkartasuna, zehaztasuna eta xehetasuna eta, determinatu behar diren konposatuen propietateen araberako erabilera zabala.

Teknikaren oinarria honako hau da: **determinatu nahi den konposatuarekin estekiometrikoki erreakzionatzen duen erreaktiboaren bolumenaren neurketa**.

Erreaktiboaren disoluzioak kontzentrazio ezaguna izan behar du, eta **baloratzaile** edo disoluzio estandar deritzo. Prozesuari **balorazio** deritzo. Erreakzioa estekiometrikoki amaitzen den puntuari **baliokidetasun-puntu** deritzo, eta puntu horretan erabilitako baloratzailearen bolumenari **baliokidetasun-bolumen**. Puntu hau neurtu ostean, baloratzailearen bolumena eta erreakzioaren estekiometria ezaguna denez, **baloragaia** den substantziaren kantitatea kalkula

daiteke. Baliokidetasun-puntua determinatu ahal izateko, sistemaren propietateren bat aldatzen da bi erreaktiboen arteko orekaren ezaugarrien arabera.

Esperimentalki, baliokidetasun-puntua zenbait modutan determina daiteke gertatutako erreakzioaren arabera. Normalean, erreakzioan ez da begi-bistako aldaketarik gertatzen, eta sisteman kanpokoa den konposatu **adierazle** bat erabili behar da. Konposatu horrek kolore-aldaketa eragiten du baliokidetasun-puntuaren inguruan. Kolore sendoko substantzia bat izan behar du, kantitate txikian botaz gero disoluzio osoari kolorea emateko gai izateko, bere presentziak eragina izan baitezake nolabait baliokidetasun-puntuan. Adierazlea kolorez aldatzen den puntuari balorazioaren **azken puntu** deritzo, eta horrek ez du, normalean, baliokedetasun-puntuarekin bat egiten (nahiz eta oso hurbila izan). Bi puntu horiek bat ez etortzearen ondorioz, balorazioaren **errore sistematikoa** sortzen da.

Erreakzioan aldatuz doan aldagai baten kontzentrazioa instrumentalki monitorizatuz, askoz modu zehatzagoan neur daiteke baliokidetasun-puntua. Metodo erabilienak potentziometria, espektrofotometria eta eroaletasuna dira.

Bolumetriek baldintza hauek bete behar dituzte:

a) Kalkuluak egin ahal izateko, baloragaiaren eta baloratzailearen arteko erreakzioak estekiometria finkoa izan behar du.

b) Erreakzioak azkarra izan behar du.

c) Erreakzioak kuantitatiboa izan behar du; baloragaiaren % 99,9k baino gehiagok erreakzionatzen duela egiaztatu behar da.

d) Baliokidetasun-puntua determinatzeko metodo egokiren bat erabili behar da.

e) Balorazioaren errore sistematikoak txikia izan behar du.

5.2.1 METODO BOLUMETRIKOEN SAILKAPENA

Balorazioan baloragaiaren eta baloratzailearen artean gertatzen den **erreakzio kimikoaren arabera**, lau balorazio mota bereizten dira:

a) Azido-base balorazioa

Erreakzioa azido-base motakoa da. Azken puntua potentziometria erabiliz edo azido-base adierazle bat erabiliz ikus daiteke.

b) Konplexu-sorrera bidezko balorazioa

Zenbait estekatzailek (normalean, konposatu organikoak) ioi metalikoekin dituzten erreakzioetan oinarritzen dira. Azken puntua ikusi ahal izateko adierazle metalokromikoak, ioi batzuekiko selektiboak diren elektrodoak edo metodo espektrofotometrikoak erabiltzen dira

c) Hauspeakin-sorrera bidezko balorazioa

Konposatu disolbagaitz baten sorreran oinarritzen dira. Azken puntua potentziometria erabiliz, adierazle espezifikoak edo adsortzio-adierazleak erabiliz determina daiteke.

d) Erredox-balorazioa

Elektroien trukean oinarritzen dira. Azken puntua adierazle egokia erabiliz edo potentziometria erabiliz determina daiteke.

Balorazioa egiteko moduaren arabera, banaketa hau egin daiteke:

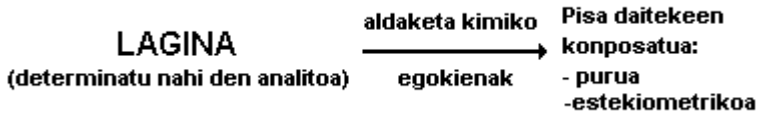
a) Balorazio zuzena

b) Atzerako balorazioa

c) Balorazio ez-zuzena

5.3 GRABIMETRIAK

Metodo hauek gauzatzeko, balantza egokia besterik ez da behar, eta prozedura osoa konposatu solido bat sortzera bideratzen da. Aplikazio-esparrua oso mugatua izan arren, eskema honek adierazten du metodoaren oinarria:



Ohiko metodo grabimetrikoa urrats hauez osa daiteke:

a) Laginen bateko (biologikoa, geologikoa edo kimikoa izanik) osagai baten edukia jakin nahi da. Jatorrizko laginean osagai hori era ezezagunean egon daiteke. Lehen pausoa lagina aldatzea da analitoa ezaguna den erara bilakatzeko. Laginaren jatorria geologikoa bada adibidez, digestioan utz daiteke azido kontzentratuetan.

b) Lehen aldaketa kimikoa gertatu ondoren, lagina baldintza ezagunetan dago (gehienetan urgirotan). Une horretan, hauspeatzailea gehitu behar da, zeinak aukeratu den osagaiarekin erreakzionatuz hauspeakina ematen duen. Hauspeatzailea sobera gehitu behar da hauspeatze osoa (kuantitatiboa) ziurtatzeko. Aldi berean, ezinbestekoa da beste edozein konposatu solido ez sortzea.

c) Lortu den hauspeakina batu behar da iragazki egokia erabiliz. Gehienetan, beirazko iragazkiak erabiltzen badira ere, paperezkoak ere erabil daitezke. Ondoren, ur destilatuz —edo beste disolbatzaile egoki batez— garbitu behar da, harrapaturik geratu diren ioiak askatzeko.

d) Bildutako hauspeakina lehortzeko, labean utzi behar da 110 °C inguruan eta, bide batez, pisatu ahal izateko eran. Zenbait kasutan, hori ez da nahikoa izaten, hauspeatu dena ez baita konposatu guztiz ezaguna, eta arragoan utzita tenperatura altuagotan berotu behar da (400 °C – 1.000 °C). Azken prozedura horri kiskaltzea deitzen zaio, eta sortutako konposatu berriak egitura eta estekiometria ezaguna izan behar du.

e) Azkenean, pisatu egin behar da eta kontzentrazioa edo proportzioa kalkulatu.

5.4 PRAKTIKAK

5.4.1 OZPINEAN DAGOEN AZIDO AZETIKOAREN KONTZENTRAZIOAREN DETERMINAZIOA

OINARRI TEORIKOA

AZIDO-BASE BOLUMETRIAK

Azido eta base sendoek elkarren artean erreakzionatzen dutenean, neutralizazio erreakzioa gertatzen da. Erreakzioa honela adieraz daiteke ioien bidez:

$$H^+ (aq) + OH^- (aq) \Leftrightarrow H_2O$$

Erreakzio honen konstantea 10^{14} da giro-tenperaturan, eta, ondorioz, guztiz kuantitatiboa dela esan daiteke. Horixe da, hain zuzen ere, azido-base erreakzioak bete behar duen baldintza balorazio batean erabilgarria izan dadin, hots, kuantitatiboa izan dadin.

Baloratu nahi dugun konposatua basea bada, buretan kontzentrazio ezaguneko azido sendoa jarri behar da, eta, alderantziz, baloratu beharrekoa azidoa bada, buretan base sendoa jarri behar da, ekuazio kimiko honi jarraituz:

$$a\ A^+ + b\ B^- \Leftrightarrow A_bB_a$$

baliokidetasun-puntuan hau beteko da:

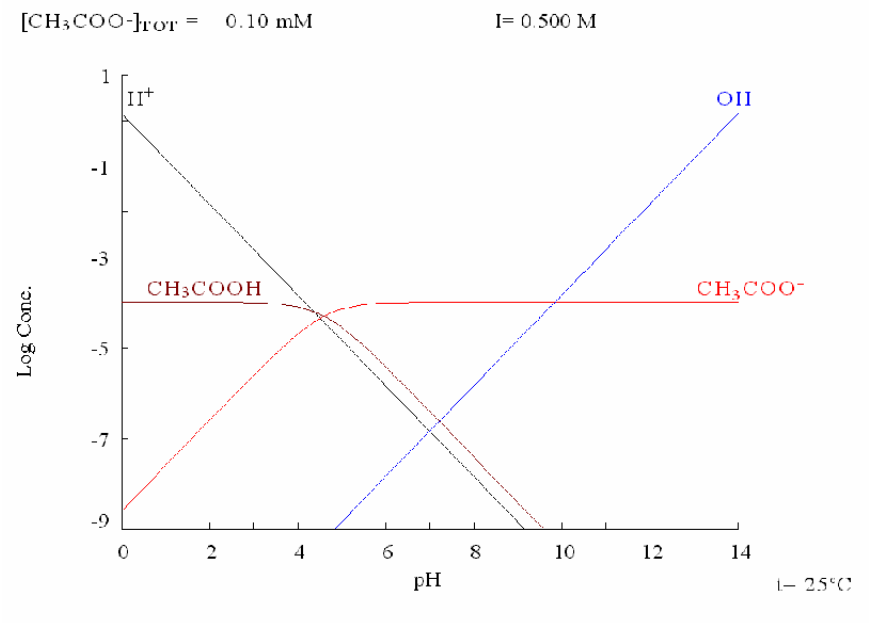
$$b \cdot c_A \cdot V_A = a \cdot c_B \cdot V_B \qquad \text{non} \qquad bM_AB_A = aM_BB_B$$

Baliokidetasun-puntua detektatu ahal izateko, adierazle kimiko egokia erabili behar da, zeina baliokidetasun-puntutik gertuko pH batean (azken puntuan) kolorez aldatuko den. Nolanahi ere, baliokidetasun-puntuaren eta azken puntuaren arteko aldearen ondorioz, balorazioaren errore sistematikoa defini daiteke.

HAz/Az AZIDO-BASE SISTEMA

Azido azetikoaren sisteman oinarrituz, azido-base balorazioa egin behar da jatorrizko laginak duen azetikoaren kontzentrazioa determinatzeko.

Baloratuko den sistemaren pH-arekiko diagrama logaritmikoa ikus daiteke 5.1 irudian, non espezieen kontzentrazioak irudikatu diren.



5.1 irudia. Azido azetiko/azetato sistemaren pH-arekiko diagrama logaritmikoa

Ozpinean dagoen azido azetikoaren determinazioa, beraz, azido-base balorazio baten bidez egin daiteke. Baloratzaile gisa sodio hidroxidoaren disoluzio estandarra erabiliko da, eta adierazle gisa, berriz, fenolftaleina.

$$HAz + NaOH \Leftrightarrow NaAz + H_2O$$

Sodio hidroxidoaren disoluzioa aldez aurretik baloratu behar da estandar primarioa erabiliz. Kasu honetan, potasio biftalatoa, edo potasio ftalato azidoa ($C_8H_5O_4K$), erabiliko da.

$$HBif + NaOH \Leftrightarrow NaBif + H_2O$$

DISOLUZIO ESTANDARRAK

Baloratzaile gisa erabiltzen diren substantziei disoluzio estandar deritze. Balorazioari lotutako kalkuluak disoluzio estandarren kontzentrazioan oinarritzen direnez, kontu handiz prestatu behar dira eta kontzentrazioa zehaztasunez ezagutzen dela baieztatu beharra dago.

Disoluzio estandar batzuk zuzenean presta daitezke erreaktibo purua zehaztasunez pisatuz eta bolumen zehatzetan disolbatuz. Erreaktibo horiei **estandar primario** deritze, eta ezaugarri hauek bete behar dituzte:

a) Erreaktiboak purutasun handikoa izan behar du. Bestela, erraza izan behar du purutasun handiz lortzea (birkristalizatuz, adibidez).

b) Substantziaren konposizioa formulari zehaztasunez egokitu behar zaio. Estandar primarioak giro-tenperaturan egonkorra izan behar du, eta ezin du ez urik ez karbono dioxidorik xurgatu.

c) Pisu molekular handikoa izan behar du, pisatzean ezinbestean egingo den ausazko errorea minimizatzeko.

Zoritxarrez, estandar primario gisa erabil daitezkeen substantzien kopurua mugatua da. Estandar primariorik erabili ezin daitekeen kasuetan, **estandar sekundarioa** erabili behar da. Estandar sekundarioa estandar primarioa erabiliz estandarizatu behar da, eta, ondorioz, kontzentrazio ezaguna du.

PROZEDURA

1. *% 0,1eko fenolftaleina-disoluzioa, etanoletakoa, prestatzea.*

Fenolftaleina-disoluzioa prestatuta ez badago, honela presta daiteke: disolbatu 0,1 g fenolftaleina 50 cm^3 etanoletan eta gehitu ur destilatua 100 cm^3 izan arte.

2. *NaOH 0,3 M disoluzioa prestatzea (250 mL)*

Kalkulatu disoluzio hori prestatzeko pisatu beharreko NaOH-aren kantitatea. Pisatu 250 cm^3-ko hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu 100 mL ur destilatutan. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, 250 cm^3-ko matrazera eraman eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena, eta urez parekatu.

3. *NaOH 0,03 M disoluzioa prestatzea (250 mL)*

Aurreko disoluzioa abiapuntu dela, presta ezazu disoluzioaren 1/10ko diluzioa uretan, aurreko urratsean erabilitako antzeko prozedurari jarraikiz.

4. *NaOH-aren disoluzioaren estandarizazioa*

NaOH-a ez denez estandar primarioa, potasio biftalatoa erabiliz estandarizatu behar da. NaOH-aren disoluzioaren 15 cm^3 gastatzeko beharrezkoa den potasio biftalatoaren pisua kalkulatu behar da lehenik. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza eta disolbatu 100 cm^3 ur destilatutan. Gehitu 4 tanta fenolftaleina, eta baloratu kolore-aldaketa gertatu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako biftalatoaren kantitatea eta gastatutako NaOH-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu NaOH-aren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko konfiantzarekin.

5. Laginak duen azido azetikoaren kontzentrazioaren determinazioa

Baloratzailearen kontzentrazioa determinatu ondoren, laginak duen azetikoaren kontzentrazioaren determinazioa egiteko, hartu 5 edo 10 cm^3 lagin, bota tanta batzuk fenolftaleina eta gehitu ura bolumena ~ 100 cm^3 izan arte. Baloratu NaOH-aren disoluzio estandarra erabiliz, fenolftaleinaren kolorea desagertu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi neurtutako laginaren bolumena eta gastatutako NaOH-aren disoluzioaren kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu azido azetikoaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko konfiantzarekin.

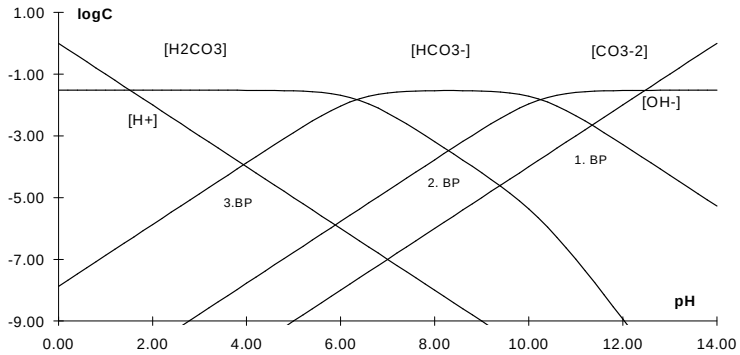
5.4.2 UR NATURALEN ALKALINITATEAREN DETERMINAZIOA

OINARRI TEORIKOA

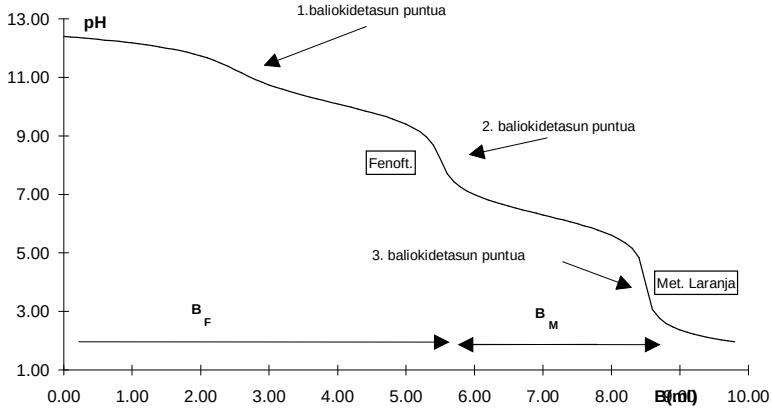
HCO_3^-/CO_3^{2-} SISTEMA PROTOLITIKOA

Urak duen karbonatoaren eta bikarbonatoaren kontzentrazioek uraren alkalinitatea finkatzen dute. Karbonatoaren sistema protolitikoan oinarrituz, azido-base balorazioa egin daiteke jatorrizko laginak dituen analitoen kontzentrazioak determinatzeko.

Baloratuko den sistema protolitikoaren diagrama logaritmikoa eta balorazio-kurba ikus daitezke beheko irudietan. Lehendabiziko irudian, diagrama logaritmikoan hain zuzen, H_2CO_3, HCO_3^- eta CO_3^{2-} espezieen pH-arekiko kontzentrazioak irudikatu dira. Bigarren irudian, aldiz, sistema horri dagokion azido sendoaren bidezko balorazio-kurba ageri da.



5.2 irudia. $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ sistemari dagokion diagrama logaritmikoa



5.3 irudia. $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ sistemari dagokion azido sendoaren bidezko balorazio-kurba

Karbonatoz eta bikarbonatoz osatutako nahasturaren analisia azido-base balorazioaren bidez egin daiteke. Baloratzaile gisa azido klorhidrikoaren disoluzio bat erabil daiteke, adierazleak fenolftaleina eta bromokresol berdea izanik. Bi adierazle horiek erabiltzeak karbonatoaren eta bikarbonatoaren kontzentrazioen kalkulua egitea ahalbideratzen du, kontuan hartuz pH desberdinetan aldatzen direla kolorez.

Fenolftaleina erabiliz nabarmentzen dugun erreakzioa hau da:

$$CO_3^{2-} + HCl \Leftrightarrow HCO_3^- + Cl^-$$

Bromokresol berdea erabiltzen dugunean, berriz, beste hau:

$$CO_3^{2-} + HCO_3^- + 3\,HCl \Leftrightarrow H_2CO_3 + 3\,Cl^-$$

Azido klorhidrikoaren disoluzioa aldez aurretik estandarizatu behar da estandar primarioa erabiliz; kasu honetan, sodio karbonato anhidroa.

$$CO_3^{2-} + HCl \Leftrightarrow HCO_3^- + Cl^-$$

PROZEDURA

Ondorengo prozedura eta prestatu beharreko disoluzioen kontzentrazioak finkatu dira ingurunean aurki ditzakegun ur naturalen (bai itsasoko zein mendiko iturburu, putzu edo lurrazpiko uren) alkalinitate-maila kontuan hartuta.

1. HCl-aren disoluzioa prestatzea (250 cm³ eta 5·10⁻³ M).

Lehenengo eta behin, kontzentrazio altuagoko tarteko HCl-disoluzio bat prestatu behar da, adibidez, 0,5 M-ekoa (50 cm^3-tan esaterako), HCl-aren erreaktibo-ontzitik abiatuta hartutako bolumena laborategian dagoen beirazko materiala erabiliz neurgarria izan dadin. Kalkulatu disoluzio hori prestatzeko hartu beharreko HCl-aren bolumena. Kalkulatutako bolumena pipeta graduatuaren laguntzaz hartu (estandarizatu beharra dagoenez ez du zertan kalkulatutako bolumen zehatza izan behar) eta bota ur destilatua duen hauspeatze-ontzira. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 50 cm^3-ko matrazera eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu garbitzeko ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena eta urez parekatu. Ondoren, *$5·10^{-3}$ M-ko HCl-aren disoluzioaren 250 mL prestatzeko bolumen egokia hartu aurreko disoluziotik, eta aurreko prozedurari jarraitu azken disoluzioa lortu arte.*

2. HCl-aren disoluzioaren estandarizazioa

HCl-a ez denez estandar primarioa, karbonatoa erabiliz estandarizatu behar da. 15 cm^3 HCl-disoluzio gastatzeko beharrezkoa den sodio karbonatoaren (estandar primarioaren) masa kalkulatu behar da lehenik. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza eta disolbatu 100 cm^3 ur destilatutan. Gehitu 4 tanta fenolftaleina, eta baloratu kolore-aldaketa gertatu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako sodio karbonatoaren kantitatea eta gastatutako HCl-disoluzioaren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu HCl-disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko konfiantzarekin.

3. Laginaren CO_3^{2-}-aren kontzentrazioaren determinazioa

Baloratzailearen kontzentrazioa finkatu ondoren, laginak duen karbonatoaren kontzentrazioaren determinazioa egiteko, hartu 25 cm^3 lagin, bota tanta batzuk fenolftaleina eta gehitu ura bolumena ~ 100 cm^3 izan arte. HCl-aren disoluzioaren bidez, baloratu fenolftaleinaren kolore arrosa desagertu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako HCl-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu karbonatoaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko konfiantzarekin.

4. Laginak duen HCO_3^--aren kontzentrazioaren determinazioa

Karbonato eta bikarbonatoaren kontzentrazioen baturaren determinazioa egiteko, hartu 25 cm^3 lagin, bota tanta batzuk bromokresol berde eta gehitu ura bolumena ~ 100 cm^3 izan arte. HCl-aren disoluzioaren bidez baloratu adierazlea kolore urdinetik horira aldatu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako HCl-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu bikarbonatoaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko konfiantzarekin.

5.4.3 UR NATURALEN GOGORTASUNAREN DETERMINAZIOA

OINARRI TEORIKOA

DISOLUZIO INDARGETZAILEAK

Disoluzio batek ahalmen indargetzaile handia duela esango dugu azido zein base sendoen gehitzeek pH-aren aldaketarik eragiten ez dutenean. Disoluzio horiei disoluzio indargetzaile deritze.

Kontzentrazio altuko azido sendo bat (0,1 M baino altuagokoa) ahalmen indargetzaile handia duen disoluzioa da, baina bere pH-a < 1 da. Antzera gertatzen da base sendoen kasuan, baina pH-a > 13 da. Disoluzio indargetzaile bat 1 < pH < 13 tartean izan nahi bada, azido (edo base) ahula eta beraren base (edo azido) konjugatua nahastu behar dira.

pKa = 5,0 duen HX/X^- azido-base bikotea kontuan hartzen badugu:

$$HX \Leftrightarrow X^- + H^+ \qquad\qquad Ka = \frac{[X^-][H^+]}{[HX]}$$

[HX] = 1,0 M eta $[X^-]$ = 1,0 M duen disoluzioaren 1 L prestatuz gero, disoluzioaren pH-a = 5,0 da eta azido-base bikotearen kontzentrazio osoa 2,0 M-ekoa da. Disoluzio horren 10 cm^3-ren gainean 1 cm^3 HCl 0,1 M gehitzen bada, base ahularen 0,1 milimol neutralizatuko dira azido sendoaren hasierako milimoletara batuz. Era berean, kontzentrazio berriak hauek izango dira: [HX] = 0,92 M eta $[X^-]$ = 0,90 M eta pH-a 4,990.

Beraz, pH jakin batean disoluzio indargetzailea prestatu nahi bada nahikoa da pH horren inguruko pKa duen azido-base bikotea aurkitzea eta azido-base bikote horren kontzentrazio altuko disoluzioa prestatzea.

Praktika honetan, pH = 10 duen amonio/amoniako disoluzio indargetzailea, 2 M-ekoa, prestatuko da.

KONPLEXUEN BIDEZKO BOLUMETRIAK

Konplexu-sorrera bidezko bolumetria analisi kuantitatiborako teknika analitikoa da, eta disoluzioan dagoen metal baten (edo batzuen) kontzentrazioa determinatzeko erabiltzen da. Horretarako, metalak estekatzaileren batekin (oro har, izaera organikoa duten estekatzaileekin) konplexuak eratzeko duen gaitasuna aprobetxatzen da.

Balorazio hauetan, estekatzailearen disoluzioa baloratzailea izaten da, eta metalaren disoluzioa baloragaia. Dena den, estandar primario egokia ez dugunean eta baloratzailearen

kontzentrazioa estandarizatu beharra dagoenean edota atzerako balorazioa egiten denean, baloratzaile-baloratu terminoak aldatu egin daitezke.

Balorazio mota hauetan, normalean, kanpoko adierazlea erabiltzen da azken puntua determinatu ahal izateko, zaila izaten baita egokia den sentsorea (metalarekiko selektiboa den elektrodoa) erabiltzea.

Normalean, konplexu-sorrera bidezko balorazioetan erabiltzen diren kanpoko adierazleei metalokromiko deritze. Azido-base ezaugarriak dituzten substantzia organikoak dira, eta bere izaera basikoan metalekin konplexuak eratzeko ahalmena dute. Adierazle horiek kolore desberdina dute aske edo metalari lotuta daudenean.

Metala baloratu behar denean eta adierazlea erlenmeyerrean gehitzen denean metal-adierazle konplexua eratuko da eta haren kolorea ikusiko dugu. Balorazioa aurrera joan ahala, estekatzailea aske dagoen metalari lotuko zaio eta metal-estekatzaile konplexua eratuko da. Baliokidetasun-puntuari dagokion estekatzaile kantitatea gehitu denean, metal guztia estekatzaileari lotuko zaio, eta adierazlea aske utziko du. Hala, estekatzaile askearen kolorea ikusi ahal izango da, eta azken puntua kuantifikatu.

Bestalde, estekatzaileek ere azido-base ezaugarriak dituzte. Ondorioz, balorazioak pH konstantean egin behar dira adierazle-protoi eta estekatzaile-protoi erreakzioek adierazle-metal eta estekatzaile-metal erreakzioetan eraginik izan ez dezaten. pH konstantea lortzeko, beharrezkoa da disoluzio indargetzailea erlenmeyerrera gehitzea.

Konplexu-sorrera bidezko balorazioetan gehien erabiltzen den estekatzaileetako bat EDTA da. Lau protoi dituen azido ahula da, eta formarik basikoena (L^{4-}) oso konplexu egonkorrak sortzeko gai da, ez bakarrik metal alkalinoekin, baizik eta sistema periodikoko gainontzeko metal guztiekin ere. Estekatzaile honek 1:1 estekiometriaren bidez erreakzionatzen du metalekin, ekuazio honek erakusten duen moduan:

$$M^{n+} + L^{4-} \Leftrightarrow ML^{n-4}$$

EDTA-ren disoluzioak kolorgeak dira, eta sortzen dituen konplexuak metal askeek duten kolore berekoak dira. Hori dela eta, metal koloreduna EDTA-z baloratzean kontuan hartu behar dira adierazle metalokromikoak izaten dituen koloreak, bestela, azken puntuaren kolore-aldaketa behar bezala ez ikusteko arriskua dago.

Disoluzioan alkalinoa ez den metal bat baino gehiago badago, denek sortuko dituzte konplexuak EDTA-rekin. Giroa zorroztasunez kontrolatzen ez bada, ezinezkoa da metalak modu bereizi batean baloratzea, eta, ondorioz, denak batera baloratuko dira. Kasu horretan, aukeratutako pH-aren eta indargetzailearen arabera EDTA-rekin konplexurik ahulenak ematen dituen metala izango da azken puntuaren adierazlea. Azken kontzentrazioa metalen baturarena da, estekiometria 1:1 dela kontuan hartuz.

URAREN GOGORTASUNA

Uraren gogortasuna alkalinoak ez diren gainontzeko metalen kontzentrazioaren batura da. Gogortasuna uraren kalitatea ematen duen parametro berezietako bat da, eta gogortasunaren arabera erabilera bat edo beste izan dezake urak: giza kontsumorako, ureztatzeko, prozesu industrialetan erabiltzeko edo hirietako edota industriako hondakin-urak.

Uraren gogortasuna EDTA-ren bidezko balorazioz determina daiteke, eta kontzentrazio osoa $CaCO_3$-aren ppm gisa adierazten da. Horretarako, metalen kontzentrazio osoa molarretan lortu behar da EDTA-ren balorazioaren bidez; hori kaltzioaren kontzentraziotzat hartu behar da, eta Ca^{2+}-aren mol/litro unitatea $CaCO_3$-aren ppm-tara (miligramo litroko) bihurtu behar da.

Praktika honetan, uraren gogortasuna determinatuko da EDTA-ren bidez, adierazle gisa T-eriokromo beltza (NET) eta amonio-amoniako indargetzailea (pH ~ 10) erabiliz. EDTA ez denez estandar primarioa zink oxidoz estandarizatu behar da baldintza berberetan. Prozedura UNE 77-040-83 arauak zehazten du.

PROZEDURA

Ondorengo prozedura eta prestatu beharreko disoluzioen kontzentrazioak finkatu dira ingurunean aurki ditzakegun ur naturalen (bai itsasoko zein mendiko iturburu, putzu edo lurrazpiko uren) gogortasuna kontuan hartuta.

1. *Amonio/amoniako disoluzio indargetzailea prestatzea (2 M, 250 mL, pH ~ 10).*

pKa (NH_4^+/NH_3)= 9,37

Berezitasun horiek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak egin, NaOH-a eta NH_4Cl-a dituzuela jakinik. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzian, eta disolbatu, erauzgailuan, ahalik eta ur kantitate txikienean, bakoitza bere aldetik. Erreaktiboak nahasteko, gehitu pixkanaka NaOH-aren disoluzioa NH_4Cl-aren gainean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 250 mL-ko matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena eta urez parekatu. Neurtu lortutako disoluzioaren pH-a, 10 ingurukoa dela ziurtatzeko.

2. EDTA-ren disoluzioa prestatzea ($2,5 \cdot 10^{-3}$ M, 250 mL)

Kalkulatu disoluzioa prestatzeko pisatu beharreko EDTA-ren kantitatea. Pisatu 250 mL-ko hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ahalik eta ur destilatu kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 250 mL-ko matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena eta urez parekatu.

3. EDTA-ren disoluzioaren estandarizazioa

EDTA ez denez estandar primarioa, estandarizatu egin behar da zink oxidoa erabiliz. 15 mL EDTA-disoluzio gastatzeko beharrezkoa den zink oxidoaren masa kalkulatu behar da lehenik. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza, eta disolbatu ahalik eta HNO_3-aren tanta gutxien gehituta. Ondoren, gehitu ur destilatua 100 mL-ra iritsi arte. Gehitu 10 mL disoluzio indargetzaile (pH-a neurtu) eta 4 tanta NET, eta baloratu kolore-aldaketa (moretik urdinera) gertatu artean.

Errepikatu balorazioa lau aldiz , eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako zink oxidoaren kantitatea eta gastatutako EDTA-ren disoluzioaren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu EDTA-ren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

4. Laginaren balorazioa

Hartu laginetik 25 mL-ko alikuota bat eta baloratu EDTA-ren disoluzioarekin, NET adierazle gisa erabiliz eta 10 mL indargetzaile gehituz (pH-a neurtu).

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako EDTA-ren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu uraren gogortasuna, eta adierazi $CaCO_3$-aren ppm-tan kasu bakoitzean. Ondoren, kalkulatu batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

5.4.4 KLORUROEN DETERMINAZIOA UR NATURALETAN

OINARRI TEORIKOA

Itsasoaren gorabeherak eta bertan amaitzen diren ibaien ur-jarioak direla eta, uraren gazitasuna itsasadarretan egunean zehar aldatuz doan parametroa da. Urari gazitasuna ematen dion anioi garrantzitsuena kloruroa da. Beraz, itsasadarraren edozein puntuko kloruroaren kontzentrazioa neurtuz, uraren gazitasuna estima daiteke.

Kloruroen kontzentrazioa determinatzeko metodo aproposa Mohr metodoa da (zilarrarekin hauspeatzen den beste anioirik ez dagoen bitartean). Itsas laginetan ez dago zilarrarekin hauspeatzen den beste anioirik (Br^-, SCN^-) kantitate esanguratsuan, beraz, inolako interferentziarik ez dago.

Mohr metodoan, kloruro ioia zilarrez baloratzen da, adierazle gisa kromatoa erabiliz. Hauspeatze-erreakzio hau gertatzen da:

$$Cl^- + Ag^+ \Leftrightarrow AgCl\,(s)\,\text{hauspeakin zuria}$$

Kloruro guztia zilarrarekin hauspeatu denean, zilarraren soberako lehenengo tantak zilar kromatoaren kolore gorriko hauspeakina ematen du, erreakzio honi jarraikiz:

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \Leftrightarrow Ag_2CrO_4\,(s)\,\text{hauspeakin gorria}$$

Erreakzioa pH neutroan edo arinki basikoan (7 < pH < 9) egin behar da, zilar kromatoaren disolbagarritasuna minimizatzeko.

Zilar nitratoa ez da estandar primarioa; ondorioz, bere disoluzioa estandarizatu beharra dago, estandar primario eta adierazle gisa NaCl-a eta kromatoa erabiliz, hurrenez hurren.

PROZEDURA

Ondorengo prozedura eta prestatu beharreko disoluzioen kontzentrazioak finkatu dira ingurunean aurkitu ditzakegun ur naturalen (bai itsasoko zein mendiko iturburu, putzu edo lurrazpiko uren) kloruroen kontzentrazio-tarteak kontuan hartuta.

1. $AgNO_3$-aren disoluzioa prestatzea (0,03 M, 250 mL).

Berezitasun horiek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak egin. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzian, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 250 *mL-ko* matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur

destilatuz. Gehitu garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena, eta urez parekatu.

2. $AgNO_3$-aren disoluzioaren estandarizazioa

$AgNO_3$-a ez denez estandar primarioa, estandarizatu egin behar da NaCl-a erabiliz. 15 mL $AgNO_3$-disoluzio gastatzeko beharrezkoa den NaCl-aren masa kalkulatu behar da lehenik, erreakzioaren estekiometria 1:1 dela kontuan hartuz. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza eta disolbatu 100 mL ur destilatutan. pH-a neurtu, 7 – 9 bitartekoa dela egiaztatzeko. Gehitu 4 tanta kromato, eta baloratu hauspeakinaren kolore gorria ikusi arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako NaCl kantitatea eta gastatutako zilar-disoluzioaren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu $AgNO_3$-aren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

3. Laginaren balorazioa

Lagina itsasoko ura bada, balorazioa egin aurretik diluzio bat egitea beharrezkoa da. Diluzio egokia 1:20 proportziokoa izan daiteke, eta 100 mL-ko bolumena nahikoa da praktika egiteko. Lagina ur geza bada, berriz, ez da beharrezkoa diluziorik egitea.

Itsasoko uraren kasuan, hartu lagin diluitutik 10 mL-ko alikuota bat eta baloratu $AgNO_3$-aren disoluzioaz kromatoa adierazle gisa erabiliz eta pH-tarte egokian lan egingo dela egiaztatu ostean. Ur gezarekin lan eginez gero, hartu 5 edo 10 mL-ko alikuotak eta prozedura berdinari jarraitu.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako $AgNO_3$-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu kloruroen kontzentrazioa eta adierazi NaCl-aren mg/L-tan kasu bakoitzean. Ondoren, kalkulatu batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

5.4.5 PERMANGANOMETRIA

OINARRI TEORIKOA

ERREDOX-BALORAZIOAK

Erredox-balorazioa analisi kuantitatiborako teknika bat da. Teknika horren bidez, disoluzio batean dagoen analitoaren kontzentrazio zehatza determinatu nahi da baloragaiaren eta baloratzailearen erredox-ezaugarriak erabiliz. Baloragaiaren eta baloratzailearen arteko elektroien trukean oinarrituta dago.

Erredox-balorazioan erabili behar den baloratzailea erreduzitu edo oxidatzen den edo erdibideko izaera duen substantzia bat izan daiteke. Nolanahi ere, baloratzaileak eta baloratuak modu kuantitatibo eta estekiometriko bakar batean erreakzionatu behar dute. Baloragaia erreduzitzen bada, baloratzailea oxidatu egingo da, eta alderantziz.

Balorazioa egiteko aukeratu den baloratzailea ez denean estandar primarioa, aldez aurretik estandarizatu beharra dago, estandar primario aproposa erabiliz.

Beste edozein bolumetriaren kasuan bezala, azken puntua ikusteko modua bilatu behar da, eta, ahal den neurrian, azken puntuak eta baliokidetasun-puntuak bat egin behar dute. Erredox erreakzioetan erredox-potentziala neurtzeko gai den elektrodo konbinatu bat erabil daiteke edo, bestela, baliokidetasun-puntuaren inguruko potentzialean kolorez aldatzen den adierazle bat.

PERMANGANOMETRIAK

Permanganometriak baloratzaile gisa permanganatoa (MnO_4^--a) erabiltzen duten erredox-balorazioak dira. Permanganatoa manganesoaren formarik oxidatuena da, eta haren erredox-potentzial altua dela medio, substantzia ez-organiko zein organiko gehienak oxida ditzakeen konposatua da.

Permanganatoaren disoluzioek ardoak duen kolore gorri oso sendoa dute, eta, ondorioz, permanganometrietan ez da kanpo-adierazlerik behar izaten. Horren ordez, permanganatoak berak jokatzen du adierazle gisa, egoera oxidatua koloreduna dela eta egoera erreduzitua (Mn^{2+}-a) kolorgea dela aprobetxatuz.

Erreduzitutako konposatua egoera oxidatuena lortu arte baloratu nahi bada permanganatoa erabiliz, permanganatoaren soberako lehenengo tantak kolore gorrixka emango dio erlenmeyerrean dagoen disoluzioari, eta, ondorioz, ez da beharrezkoa izango inongo kanpo-adierazlerik erabiltzea. Ostera, baloratu nahi den espeziea guztiz oxidatu nahi ez denean,

beharrezkoa da kanpo-adierazlea erabiltzea, permanganatoak oraindik ere erreakzionatzeko aukera izango duelako eta ezin izango duelako adierazle gisa jokatu.

Permanganato-disoluzioak $KMnO_4$-a erabiliz presta daitezke, eta topazio-koloreko beirazko flaskotan gorde behar dira argiaren eraginez deskonposa ez daitezen.

Permanganatoa ez denez estandar primarioa, baloratzaile gisa erabili behar denean, lagin ezezagunaren balorazioa egin baino apur bat lehenago estandarizatu behar da, permanganato-disoluzioak ura ere partzialki deskonposatzen baitu MnO_2-partikula solidoak eratuz eta disoluzioaren kontzentrazio efektiboa gutxituz.

Permanganato-disoluzioa estandarizatzeko patroi primario egokia da potasio oxalatoa, $K_2C_2O_4$-a. Bi konposatuen arteko erredox erreakzioa hau da:

$$2\,KMnO_4 + 5\,K_2C_2O_4 + 8\,H_2SO_4 \Leftrightarrow 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 10\,CO_2(g) + 8\,H_2O$$

H_2SO_4-ak erreakzioa gertatzeko beharrezko den giro azidoa ematen du. pH < 2 mantentzen ez bada, permanganatoa Mn^{2+}-ra erreduzitu beharrean MnO_2-ra erreduzitzen da.

Praktika honetan bi erredox-balorazio egingo dira. Lehenengoan, prestatutako potasio permanganatoaren kontzentrazio zehatza kalkulatuko da, patroi primario (estandar primario) gisa oxalatoa erabiliz. Bigarrenean, laginean dagoen ur oxigenatuaren kontzentrazioa determinatuko da, aurretiaz estandarizatutako permanganato-disoluzioa erabiliz. Bi balorazioetan ez da adierazlerik erabiliko, azken puntua ikusi ahal izateko permanganatoak berak adierazle gisa jokatuko duelako.

Erreakzio hau gertatuko da (doitu gabe):

$$KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \Leftrightarrow MnSO_4 + K_2SO_4 + O_2(g) + H_2O$$

Honetan ere H_2SO_4-ak giro azidoa eman behar du permanganatoaren erredukzioa osoa izan dadin.

PROZEDURA

1. *H_2SO_4-aren ur-disoluzioa prestatzea (1:5, 250 mL).*
2. *$KMnO_4$-aren disoluzioa prestatzea (0,1 M, 250 mL).*

Berezitasun hauek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak egin. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 1 L-ko matrazera eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Eraman garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Nahastu matrazean dagoena, eta urez parekatu.

Bikote bakoitzak disoluzio horren ~ 150 mL hartu eta beira-zuntza erabiliz iragazi, MnO_2-aren ezpurutasunak kentzeko.

3. $KMnO_4$-aren disoluzioaren estandarizazioa

$KMnO_4$-a ez denez patroi primarioa (estandar primarioa), potasio oxalatoa erabiliz estandarizatu behar da. $KMnO_4$-aren disoluziotik 15 mL gastatzeko beharrezkoa den oxalatoaren pisua kalkulatu behar da lehenik, erreakzioaren estekiometria kontuan hartuz. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza eta disolbatu 100 mL ur destilatutan. Disoluzio horren gainean, gehitu 25 mL H_2SO_4 eta egin balorazioa permanganatoaren kolore gorrixka ikusi artean. Erreakzioa oso geldoa da, eta apurka egin behar da. Batzuetan, komenigarria izaten da disoluzioa bero mantentzea.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako oxalato kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu $KMnO_4$-aren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

4. Laginaren analisia

Hartu laginetik 10 mL-ko alikuota bat, eta baloratu $KMnO_4$-disoluzioarekin, H_2SO_4-aren disoluziotik 25 mL gehitu ondoren. Baloratu permanganatoaren kolorea ikusi artean.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako $KMnO_4$-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu ur oxigenatuaren kontzentrazioa, eta adierazi M-tan puntu bakoitzean. Ondoren, kalkulatu batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

5.4.6 Cr(VI)-aren DETERMINAZIOA HONDAKIN INDUSTRIALETAKO URETAN

OINARRI TEORIKOA

ERREDOX-BALORAZIOAK

Erredox-balorazioa analisi kuantitatiborako teknika bat da. Teknika horren bidez, disoluzio batean dagoen analitoaren kontzentrazio zehatza determinatu nahi da baloragaiaren eta baloratzailearen erredox-ezaugarriak erabiliz. Baloragaiaren eta baloratzailearen arteko elektroien trukean oinarrituta dago.

Erredox-balorazioan erabili behar den baloratzailea erreduzitu edo oxidatzen den edo erdibideko izaera duen substantzia bat izan daiteke. Nolanahi ere, baloratzaileak eta baloratuak modu kuantitatibo eta estekiometriko bakar batean erreakzionatu behar dute. Baloragaia erreduzitzen bada, baloratzailea oxidatu egingo da, eta alderantziz.

Balorazioa egiteko aukeratu den baloratzailea ez denean estandar primarioa, aldez aurretik estandarizatu beharra dago, estandar primario aproposa erabiliz.

Beste edozein bolumetriaren kasuan bezala, azken puntua ikusteko modua bilatu behar da, eta, ahal den neurrian, azken puntuak eta baliokidetasun-puntuak bat egin behar dute. Erredox erreakzioetan erredox-potentziala neurtzeko gai den elektrodo konbinatu bat erabil daiteke edo, bestela, baliokidetasun-puntuaren inguruko potentzialean kolorez aldatzen den adierazle bat.

Cr(VI)-a

Kromoa metal zuri, gogor, hauskor eta distiratsua da, eta haren likidotze-tenperatura 1880-1900 °C da. Bere egoerarik oxidatuenean, Cr(VI)-an, 3d eta 4s geruzetako elektroiak galtzen ditu, eta oxoanioi gisa ageri da beti: CrO_3, $(CrO_4)^{2-}$…

Bestalde, Cr(VI)-a uretan oso disolbagarria da, eta **oso pozoitsua** da, oxidatzaile sendoa izanik edozein eratako materia organikoa oxidatzeko gai baita. Ugaztunen gorputzean erraz sar daiteke Cr(VI)-a duen edozein substantzia arnastuz, janez edo edanez gero. Efektu mutagenikoak eta kantzerigenoak ditu.

Praktika honetan, Cr(VI)-aren kontzentrazioa determinatzeko erredox-balorazioa egingo da, baloratzaile gisa Mohr gatza (Fe(II)-a duen konposatua) eta adierazle gisa ferroina erabiliz.

Balorazioan erreakzio hau gertatuko da:

$$2\ CrO_4^{2-} + 3Fe^{2+} + 8H^+ \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 3\ Fe^{3+} + 8H_2O$$

Mohr gatza ez denez patroi primarioa (estandar primarioa), lehengo eta behin dikromatoarekin estandarizatu behar da. Erreakzio honi jarraikiz egin behar da estandarizazioa:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \Leftrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

PROZEDURA

1. Fe(II)-aren disoluzioa prestatzea (0,1 M, 250 mL)

Berezitasun hauek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak egin, kontuan hartuz erreaktiboa Mohr gatza dela. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 250 *mL-ko* matrazera eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu garbiketako ura matrazera, eta errepikatu garbiketa. Disoluzioa egonkorra izan dadin, 25 mL H_2SO_4 kontzentratu gehitu behar zaizkio. Nahastu matrazean dagoena, eta urarekin parekatu.

2. Fe(II)-aren disoluzioaren estandarizazioa

Fe(II)-aren disoluzioaren estandarizazioa egiteko, pisatu potasio dikromatoaren pisu egokia (baloratzailearen ~15 mL erabiltzeko) erlenmeyer lehor batean, disolbatu 100 mL uretan eta gehitu 5 mL H_2SO_4. Gehitu tanta batzuk ferroina, eta baloratu burdinaren disoluzioa erabiliz, kolore-aldaketa ikusi arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako dikromatoaren kantitatea eta gastatutako baloratzailearen bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu Fe(II)-aren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

3. Laginaren analisia

Hartu laginetik 10 mL-ko alikuota bat, eta H_2SO_4-aren disoluziotik 5 mL eta tanta batzuk ferroina gehitu ondoren, Fe(II)-aren disoluzioaz baloratu kolore-aldaketa ikusi arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi gastatutako Fe(II)-aren bolumena. Balio horien arabera, kalkulatu Cr(VI)-aren kontzentrazioa eta adierazi M-etan puntu bakoitzean. Ondoren, kalkulatu batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta kontzentrazio-tartea % 95eko fidagarritasunarekin.

5.4.7 SO_4^{2-}-aren DETERMINAZIOA UR NATURALETAN

OINARRI TEORIKOA

GRABIMETRIA

Grabimetriari dagozkion berezitasunak gai honen 3. puntuan azalduta daude.

SO_4^{2-}-a

Sulfatoak kontzentrazio-tarte zabaletan aurkitu daitezke ur naturaletan. Meategietako eta industriako hondakin-uretan, kontzentrazio altuetan dago, piritaren oxidazioaren edo azido sulfurikoaren erabileraren ondorioz. Edateko uretan, 250 ppm-tan ezarri da muga onargarria, hortik gorako balioek sabeleko arazoak sor baititzakete. Bestalde, 400 ppm-tik gorako kontzentrazioekin urak zapore garratza hartzen du.

Etxeetara bideratzen den uretan kontzentrazioa 200 ppm baino altuagoa denean, sulfatoa hodien Pb-a disolbatzeko gai da, metal horren uretako kontzentrazioa handituz.

Sulfatoaren kontzentrazioa determinatzeko, $BaCl_2$-arekin egiten duen erreakzio hau erabil daiteke:

$$\left.\begin{matrix} Na^+ \\ K^+ \\ Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \end{matrix}\right\} SO_4^{2-} + BaCl_2 \xleftrightarrow[H^+]{} BaSO_4(s) + \left.\begin{matrix} Na^+ \\ K^+ \\ Ca^{2+} \\ Mg^{2+} \end{matrix}\right\} Cl^-$$

Praktika honetan, sulfatoaren kontzentrazioa determinatu nahi da bario-hauspeakin disolbagaitza sortu ondoren. Sortutako bario sulfatoaren kristalak oso meheak eta finak dira iragazteko eta garbitzeko. Hori dela eta, hauspeatze-erreakzioaren ondorioz sortutako hautsa digestioan mantendu behar da kristal handiagoak era daitezen. Prozesu hori honelaxe adieraz daiteke:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{hauts fina}}{BaSO_4(s)} \overset{\textbf{digestioa}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{kristalak}}{BaSO_4(s)}$$

PROZEDURA

Prozedura osoa bi aldiz errepikatu (hots, erabili bi arragoa aldi berean)

1. Arragoak garbitzea eta pisatzea.

Erabili behar diren bi arragoek garbiturik, ondo markaturik eta lehorturik egon behar dute pisatu baino lehen. Kontuan izan geroago labean 800 °C-an egon behar dutela.

Arragoak pisu konstantera eraman behar dira urrats hauei jarraituz: berogailuan 10 minutuz eduki ondoren, lehorgailuan utzi behar dira giro-tenperatura izan arte (15 minutu). Geroago, balantza analitikoan pisatu behar da. Prozedura osoa errepikatu egin behar da azken hiru pisatzeen desbiderapen estandarra balantzaren errorearen bestekoa izan arte (±0,0002 g). Ez ukitu arragoak atzamarrekin, erabili matxardak.

2. $BaCl_2$-aren disoluzioa prestatzea (% 5 masa/bolumena, 100 mL)

Hartu $BaCl_2$-aren disoluzioak eskatutako kontzentrazioa izan dezan beharrezkoa den erreaktiboaren kantitatea, eta disolbatu uretan. Ur-laginean dagoen sulfato guztia erabat hauspea dadin $BaCl_2$-a sobera botako denez, ez da beharrezkoa $BaCl_2$-aren disoluzioaren estandarizazioa egitea.

3. Laginaren hauspeaketa

Aldi berean bi laginekin lan egingo da. Hartu laginetik 25 mL-ko alikuota bat zehaztasunez pipetaren bidez, eta gehitu azido apur bat duen ~100 mL ur epelaren gainean. Etengabeko irabiaketa mantenduz, gehitu disoluzio honen gainean $BaCl_2$-aren disoluziotik 25 mL. Mantendu irabiaketa beste minutu batean eta hareazko bainuaren beroketa apalean beste 5 minutuan. Zipriztinak gerta ez daitezen, estali hauspeatze-ontziak zulatutako erloju-beiraz.

Frogatu hauspeatzea kuantitatiboa dela. Horretarako, gehitu $BaCl_2$-tik zenbait tanta irabiatu gabeko disoluzioaren gainean. Disoluzioan laino antzeko zerbait agertzen bada, $BaCl_2$ gehiago gehitu behar da.

Hauspeatzea kuantitatiboa dela frogatu ondoren, hareazko bainu beroan utzi behar dira lagin biak 45-60 minutuan, hauspeakina ontziaren beheko aldean eta disoluzioa garden geratu arte. Berotzean kontuz ibili behar da, disoluzioek irakin ez dezaten.

4. Hauspeakina iragaztea eta garbitzea

Hauspeakinaren gaineko disoluzioa iragazi behar da iragazteko paper berezia erabiliz (errautsik gabeko papera, hain zuzen). Papera iragazteko inbutuan kokatuta, iragazitako disoluzioa hauspeatze-ontzian bil daiteke.

Disoluzio gehiena iragazi ondoren, hauspeakina garbitu egin behar da ur epelez, gutxienez, hiru aldiz.

Hauspeakinaren garbiketa egiten jarraitu behar da ur epela erabiliz, bildutako hondakinean kloruroaren froga kualitatiboa negatiboa izan arte ($AgNO_3$-arekin, hauspeakin zuria).

5. Hauspeakina lehortzea

Tolestu paperezko iragazkiak, eta sartu markatutako arragoetan. Berotu leunki, papera lehortu arte, eta sartu kiskaltze-labean. Igo poliki-poliki tenperatura papera guztiz erre arte, eta, azkenean, 800 °C-an kiskali.

6. Laginak duen sulfatoaren kantitatearen determinazioa

Labetik lehorgailura aldatu, eta bertatik, hoztu ondoren, pisatu lehenago adierazitako prozedura eta irizpidea segiturik.

Kalkula ezazu ur naturalean dagoen sulfatoaren kontzentrazioa, dagokion konfiantza-tartearekin batera. Konpara ezazu erroreen hedapenez lortu beharko zenukeen desbiderapen estandarra, eta grabimetria errepikatuz (bi alikuoten kasuan lortutako emaitzak) lortutako desbiderapen estandarra.

5.4.8 NIKELAREN DETERMINAZIO GRABIMETRIKOA

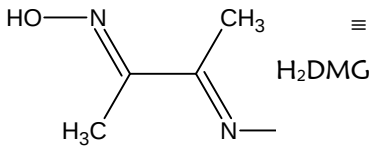
OINARRI TEORIKOA

GRABIMETRIA

Grabimetriari dagozkion berezitasunak gai honen 3. puntuan azalduta daude.

Ni-DMG HAUSPEAKINA

Nikelak dimetilglioximarekin (H_2DMG-rekin) konplexu gorria eratzen du, eta konplexu horren disolbagarritasuna oso txikia denez, eratu bezain laster hauspeatu egiten da solido gorria emanez, erreakzio honen arabera:



≡ H_2DMG

$$Ni^{2+} + 2\ H_2DMG \rightleftharpoons Ni(HDMG)_2 + 2\ H^+$$

Eratzen den hauspeakina disolbagarria da baldintza azidotan; beraz, baldintza basikotan prestatu behar da. Hauspeakina eratu ondoren, digestioan utzi behar da, hasieran eratzen den solidoaren hauts fina iragazteko egokiagoak diren kristal handiagoak lortzeko. Prozesua honelaxe adieraz daiteke:

$$\underset{\text{hauts fina}}{Ni(HDMG)_2} \xrightleftharpoons{\textbf{digestioa}} \underset{\text{kristalak}}{Ni(HDMG)_2}$$

Dimetilglioxima sobera gehitu behar da, baina ez da komenigarria soberakin asko erabiltzea, dimetilglioxima solidoaren kristalak agertzeko arriskua baitago. Dimetilglioxima uretan disolbagaitza denez, disoluzioa etanoletan prestatu behar da.

PROZEDURA

Prozedura osoa bi aldiz errepikatu (hots, erabili bi iragazteko plaka aldi berean)

1. Iragazteko plakak garbitzea eta pisatzea.

Hauspeakina eta disoluzioa banatzeko, iragazteko plakak erabiltzen dira. Horrela, lehenengo, plakak garbitu behar dira eta, gero, ondo markatu ondoren, berogailuan sartu behar dira eta, hauspeakina iragazi aurretik plaken pisua zehazki ezagutzeko, prozedura honi jarraitu behar zaio: berogailuan 10 min-an eduki ondoren, lehorgailuan utzi behar dira giro-tenperatura izan arte (15 minutu); geroago, balantza analitikoan pisatu behar da, eta berriro berogailuan sartu. Prozedura osoa errepikatu egin behar da azken hiru pisatzeen desbiderapen estandarra balantzaren errorearen bestekoa izan arte (±0,0002 g).

2. H_2DMG-aren disoluzioa prestatzea (% 1 masa/bolumena, 100 mL)

H_2DMG-aren disoluzioak eskatutako kontzentrazioa izan dezan beharrezkoak diren kalkuluak egin. Erreaktiboa etanoletan disolbatu behar da, eta hauspeaketa osoa gerta dadin sobera botako denez, ez da beharrezkoa estandarizatzea.

3. NH_3-aren ur-disoluzioa prestatzea (1:1, 100mL)

Prestatu disoluzioa disoluzioak prestatzeko prozedurari jarraikiz, bolumen erdia NH_3 kontzentratua eta beste erdia ur destilatua izanik.

4. Laginaren hauspeatzea

Hartu laginetik 25 mL-ko alikuota bat pipetaren bidez, eta eraman 250 mL-ko hauspeatze-ontzira; gehitu ~100 mL ur eta 5 tanta azido klorhidriko. Ondoren, irabiatu disoluzioa eta berotu ~ 60-80 °C-ra hareazko bainuan, beirazko hagatxoa eta erloju-beira zulatua ontzian jarri ondoren. Tenperatura horretan dagoenean, gehitu dimetilglioxima-disoluziotik 25 mL eta amoniako-disoluzioa tantaka, pH-a 9 ingurukoa izan arte. Ondo irabiatu ondoren, digestioan utzi 30 minutuz —kontuz, irakin gabe—, eta bolumena asko jaisten bada amoniako gehiago gehituz. Denbora pasatu ondoren, hareazko bainutik atera eta giro-tenperaturara egokitu arte utzi. Denbora guztian zulatutako erloju-beiraz estalita egon behar dute hauspeatze-ontziek.

Iragazi aurretik frogatu behar da nikel guztia hauspeatu dela. Horretarako, gehitu tanta batzuk frogatzeko ez dela agertzen H_2DMG-hauspeakin gehiago.

5. Hauspeakina iragaztea eta garbitzea

Hauspeakina iragazteko, hauspeakina eta disoluzioa gehitu behar da aldez aurretik zehaztasunez pisatutako beirazko iragazki-plakaren gainean. Hauspeatze-ontzian dagoen guztia kontu handiz botatzen saiatu behar da, eta ontzian gera daitekeena NH_3-aren disoluzioaren laguntzaz iragazki-plakara eraman behar da. Ondoren, hauspeakina garbitu behar da ura, etanola

eta amoniakoa duen disoluzioa erabiliz. Garbiketa errepikatu behar da, iragazi den disoluzioak zilar-disoluzioarekin hauspeakin zuria ematen ez duen bitartean.

6. Hauspeakina lehortzea

Hauspeakina garbiturik dagoenean, 110-120 °C-an dagoen berogailuan sartu behar da, eta hor gau osoan utzi.

7. Laginak duen Ni-aren kantitatearen determinazioa

Hurrengo egunean, berriro pisatu behar da iragazki-plaka, aurreko egunean erabilitako prozedura bera erabiliz, hots, pisu konstantea lortu arte.

Kalkula ezazu hasierako laginaren nikel-kontzentrazioa, dagokion desbiderapen estandarrarekin batera.

6.1 SARRERA

Metodo instrumentalen garapenaren ondorioz, metodo klasikoen erabilera eta garrantzia mugatuta gelditu da. Metodo instrumentalak materiaren ezaugarri fisikoetan oinarritzen dira, eta horiek helburu analitikoetara (identifikaziora edota kuantifikaziora) egokitzen dituzte. Teknologiaren garapenarekin batera, hedapen handia izan zuten teknika horiek, eta esan daiteke, gaur egun, ezinbestekoak direla laborategi analitikoetan. Dena den, aipatu beharra dago bai metodo klasikoak bai instrumentalak osagarriak direla, eta determinatu beharreko substantziaren eta lortu beharreko emaitza analitikoaren arabera, batzuk edo besteak erabiltzen direla.

Metodo instrumentalen bi talde bereiz daitezke, neurtzen dituzten ezaugarrien arabera: metodo optikoak (materiaren eta erradiazio elektromagnetikoaren arteko elkarrekintzan oinarritutakoak) eta metodo elektrokimikoak (prozesu elektrokimikoetan oinarritutakoak).

Metodo instrumentalen barruan, nahiz eta benetan banatze-metodoak izan, metodo kromatografikoak ere sartzen dira. Metodo kromotagrafikoetan, oro har, bi atalez osatutako tresnak erabiltzen dira, eta nahastean dauden analitoak aldi berean determinatzeko erabiltzen dira. Lehenengo urratsean, analitoak bereizten dira (kromatografia), eta bigarren urratsean, horiek identifikatu edo kuantifikatu egiten dira (metodo optiko zein elektrokimikoak erabiliz).

6.2 METODO OPTIKOAK

Metodo optikoen oinarria da analizatu nahi den materiaren eta erradiazio elektromagnetikoaren arteko elkarrekintzaren ondoriozko ezaugarriren bat neurtzea. Erradiazio elektromagnetikoaren energia uhin elektromagnetikoaren maiztasunarekin erlaziona daiteke zuzenean, Einstein-Planck-en ekuazioaren arabera:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

non h Planck-en konstantea ($6{,}63 \cdot 10^{-34}$ J·s), ν uhinaren maiztasuna, λ uhin-luzera eta c argiaren hutseko abiadura ($2{,}9979 \cdot 10^{10}$ m·s^{-1}) baitira.

Erradiazioaren uhin-luzeraren arabera, espektro elektromagnetikoa zenbait tartetan banatzen da, nahiz eta espektroa jarraitua den. Hala ere, banaketa hori ez da zorrotza.

Baldintza egokiak badira, erradiazio elektromagnetikoaren energia apaltzen da, hainbat uhin-luzeratan aztertu nahi den materia zeharkatzean, eta, askotan, bero-energia bihurtzen da.

Besteetan, erradiazioaren sakabanaketa, difrakzioa edo errefrakzioa gertatzen da. Beste batzuetan, materia bera, baldintzak egokiak badira, gai da erradiazioa igortzeko uhin-luzera berezi batzuetan. Azkenik, materiaren eta erradiazioaren arteko elkarrekintzan, azken horren ezaugarrietan aldaketak inongo xurgapenik edo igorpenik gabe ere gerta daitezke. Fenomeno horien guztien neurketan oinarritzen dira metodo optikoak.

6.2.1 TEKNIKA OPTIKOEN SAILKAPENA

Teknika optikoak sailkatzen dira materiaren eta erradiazio elektromagnetikoaren artean gertatzen den elkarrekintzaren eta hori neurtzeko moduaren arabera, 6.1 taulan bildu bezala:

6.1 taula. Metodo optikoen sailkapena

TEKNIKA ESPEKTROSKOPIKOAK		
Ezaugarria	Maila	
Xurgapena	Molekularra	UM-Ikusgaiko, IGko eta MUko xurgapen molekularreko espektrometria
	Atomikoa	Xurgapen atomikoko espektrometria
Igorpena	Molekularra	Luminiszentzia
	Atomikoa	Igorpen atomikoko espektrometria
TEKNIKA EZ-ESPEKTROSKOPIKOAK		
Sakabanaketa	Turbidimetria, nefelometria	
Errefrakzioa	Errefraktometria	
Difrakzioa	X izpi bidezko difrakzio-espektrometria	
Errotazio optikoa	Polarimetria	

6.3 METODO ELEKTROKIMIKOAK

Metodo elektrokimikoak prozesu elektrokimikoetan oinarritzen dira. Prozesu elektrokimikoak oxidazio-erredukzio erreakzioak dira, non espezie oxidatzaileen eta erreduzitzaileen artean elektroi-trukea gertatzen baita. Erreakzio horietan, gutxienez, bi erredox-sistemak hartzen dute parte, eta erreakzioaren oreka-konstantea sistemen potentzial estandarrekin erlazionatzen da:

$$a\ Ox_1 + b\ Err_2 \Leftrightarrow a\ Err_1 + b\ Ox_2 \quad \log K = \frac{E_1^0 - E_2^0}{0,059} \cdot n$$

non E_1^0 eta E_2^0 erredox bikoteen potentzial estandarrak baitira eta n trukatzen diren elektroi molen kopurua.

Erredox erreakzioaren elektroi-trukea elektrodo batean gertatzen denean, prozesu elektrokimiko baten aurrean gaude. Elektroi-trukea elektrodoan gertatzeak prozesua heterogeneoa izatea dakar; hots, elektrodo-disoluzio interfasean gertatzen den prozesua da, eta horrek mugak dakarzkio erabilera kuantitatiboari. Bestalde, elektroiak erreaktibo izateak baditu bere abantailak: oxidatzaile zein erreduzitzaile kimikoek ematen dituzten erreakzio paraleloak (hauspeatzeak, konplexuen eraketak, eta abar) ekiditen dira, eta elektroien fluxua erraz neur daiteke.

6.3.1 METODO ELEKTROKIMIKOEN SAILKAPENA

Erreakzio elektrokimikoak gertatzean neurtzen den ezaugarriaren arabera, metodo elektrokimikoak 6.2 taulan ageri bezala sailkatzen dira.

6.2 taula. Metodo elektrokimikoen sailkapena

TRANSFERENTZIA ELEKTRONIKOKO METODOAK	
Potentziala	Potentziometria
	Balorazio potentziometrikoak
	Balorazio kronopotentziometrikoak
Intentsitatea	Amperemetria
	Balorazio amperemetrikoak
	Kronoamperemetria
Intentsitatea eta potentziala	Voltamperemetria
	Polarografia
	Birdisoluzioko polarografia
Elektrizitate kantitatea	Coulometria
	Balorazio coulometrikoak
	Elektrograbimetria
ELEKTROIEN TRANSFERENTZIARIK GABEKO METODOAK	
Eroankortasuna	
Eroankortasun bidezko balorazioak	
Oszilometria	

6.4 PRAKTIKAK

6.4.1 UM-IK ESPEKTROSKOPIAREN BIDEZKO ANALISIA

Metodo espektroskopikoak erabiliz analito ezagun baten kontzentrazioa neur daiteke. Neurketa hori **igorpen bidez** (energia termiko, elektriko edo erradiatzaile batez analitoa kitzikatu ostean emititzen duen erradiazioa neurtuz) zein **xurgapen bidez** (analitoarekin kontaktuan jartzean erradiazio elektromagnetikoak jasaten duen potentzia-jaitsiera neurtuz) egin daiteke.

Metodo espektroskopiko horiek sailkatzen dira erradiazioaren espektro elektromagnetikoaren arabera: X izpiak, ultramorea, argi ikusgaia, infragorria, mikrouhina. Praktika honetan argi ikusgaiaren tartea erabiliko da.

Konplexuak emandako kolorearen intentsitatea neurtzen da, eta, Beer legeari jarraituz, lagineko tiozianatoaren kontzentrazioa kalkulatzen da:

$$A = \varepsilon\, b\, c$$

non A absorbantzia solutuaren kontzentrazioarekin (c) linealki erlazionatua baitago, eta ε absortibitate molarra eta b gelaxkaren luzera baitira.

Edozein determinazio espektrofotometriko egiteko, urrats hauek egin behar dira:

1. Uhin-luzera egokia hautatu.
2. Xurgapenean eragina duten aldagaiak aztertu.
3. Upeltxoa garbitu eta erabili.
4. Absorbantzia-kontzentrazio bitarte linealean neurketa egin.

6.4.1.1 Altzairuan dagoen Mn-aren determinazioa

SARRERA

Zenbait metodo espektrofotometriko erabiltzeko, analitoa kimikoki eraldatu behar da. Kasu horretan, lehenengo eta behin, metalen nahastean edo aleazioan dagoen analitoa (Mn-a, alegia) disolbatu behar dugu, lehenik, Mn^{2+}-ra pasatuz eta, gero, MnO_4^- ioira oxidatuz, MnO_4^- moduan determinatuko baita.

PROZEDURA

Altzairuan dagoen manganesoaren determinazioa egiteko, jarraitu urrats hauei:

1. *Estandarra prestatzea eta estandarizatzea*

Prestatu 1:5 proportzioko H_2SO_4 disoluzioa ur destilatutan, 250 cm^3-ko matrazean.

Prestatu 250 mL $KMnO_4$ 0,02 M.

Egin ezaugarri horiek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Gehiena disolbatu denean, irakiten eduki disoluzioa 30 minutuz. Gero, disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, beira-zuntza erabiliz iragazi beharko dugu, MnO_2-ko ezpurutasunak kentzeko. Hurrena, pasatu 250 mL-ko matraze batera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Matrazea irabiatu eta parekatu.

$KMnO_4$ disoluzioaren estandarizazioa: ***ikus PERMANGANOMETRIA*** (5. gaia)

$KMnO_4$ ez denez estandar primarioa, potasio oxalatoa erabiliz estandarizatu behar da. $KMnO_4$ disoluziotik 15 cm^3 gastatzeko beharrezkoa izango den oxalatoaren pisua kalkulatu behar da lehenik, erreakzioaren estekiometria kontuan hartuz. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza, eta disolbatu 100 cm^3 ur destilatutan. Disoluzio horren gainean, gehitu 1:5 den H_2SO_4-tik 25 cm^3, eta balorazioa egin permanganatoaren kolore gorria ikusi arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako oxalatoaren kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu $KMnO_4$ disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta, % 95eko konfiantza-maila erabiliz, kontzentrazioaren konfiantza-tartea.

2. *Uhin-luzera egokia aukeratzea*

Determinazio kuantitatiboak egiteko, absorbantzia maximoari dagokion uhin-luzera aukeratu behar da. Horretarako, prestatu 4 mg/L den disoluzioa, eta espektro osoa egin.

Lortutako espektroa erabiliz, aukeratu determinaziorako erabiliko den uhin-luzeraren balioa.

λ = 520 nm

3. Altzairua tratatzea

100 mL-ko hauspeatze-ontzi batean lagina zehatz pisatu ostean (≈ 0,2 g), gehitu azido nitrikoaren 1:1 disoluziotik 25 mL, eta erloju-beiraz estali. Jarri ontzia xafla berogailuan, eta irakin altzairua disolbatu arte. Azido nitrikoaren erasoa bukatutzat ematen da oxido nitrosoa (ke arreak) eratzeari uzten dionean.

Lagina disolbatu ostean, gehitu 25 mL ur destilatu, 5 mL azido fosforiko eta 0,5 g potasio periodato (Mn^{2+}-aren oxidazioa), eta irakin disoluzioa 10 minutuz. Disoluzioa hoztu ostean, parekatu 100 mL-ko matrazean.

4. Kanpoko kalibrazio-kurba lortzea, laginaren kontzentrazioa balioesteko

Aukeratutako uhin-luzeraren balioan, lortu kanpoko kalibrazio-kurba 0, 4, 8, 12, 16, 20 mg/L-ko kontzentrazioetarako (25 mL-ko matrazetan). Egin beharrezkoak diren kalkuluak, eta kalkulatu zuzenaren ekuazioa.

Egin laginaren neurketa bat, kontzentrazioaren balioespena egin ahal izateko.

5. Kalibrazio-kurba lortzea, adizio estandarrak erabiliz.

Lortutako laginaren disoluzioaren 5 mL-ren gainean, gehitu prestatutako permanganato estandarra 25 mL-ko matrazetan. Balioetsitako kontzentrazioa neurtuko den zuzenaren erdialdeko kontzentrazio bat izan dadin beharrezkoak diren kalkuluak eta adizio estandarrak egin.

Aukeratutako uhin-luzeraren balioaren arabera prestatutako adizio estandarren disoluzioak neurtu. Lortutako absorbantziak erabiliz, doitu lehen mailako ekuazio batera, eta horren araberako laginaren kontzentrazioa determinatu.

6.4.1.2 Listuan dagoen SCN^- ioiaren determinazioa

SARRERA

Burdina(III)-ak, tiozianato ioiarekin erreakzionatzen duenean, hainbat estekiometriatako eta kolore gorri biziko konplexuak ematen ditu. Burdina(II)-ak, aldiz, ez du erreakzionatzen.

Tiozianatoaren kontzentrazioaren arabera lortzen diren konplexuek honako formula orokor hau dute, non n 1-6 bitartekoa izan baitaiteke: $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$. Tiozianatoaren kontzentrazio baxuetan (praktikako kasuan) espezie nagusia $[Fe(SCN)]^{2+}$ da, kontzentrazio ertainetan $[Fe(SCN)_2]^+$ eta kontzentrazio altuetan $[Fe(SCN)_6]^{3-}$. Burdinaren kontzentrazioa tiozianatoarena baino askoz altuagoa denean ($[Fe^{3+}] >> [SCN^-]$), arestian aipatutako lehen konplexua baino ez da eratzen, eta gainerako konplexuak baztergarriak dira. Ondorioz, tiozianato guztia $[Fe(SCN)]^{2+}$ eran egongo da, eta konplexu horren kolore gorri bizia argi ikusgaian neur daiteke ($\lambda_{max} \approx 450$ nm).

Katioiaren hidrolisia saihesteko, erreakzioa giro arinki azidoan (azido klorhidriko edo nitrikoa 0,05-0,5 M) egiten da:

$$Fe^{3+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ H^+$$

Tiozianato ioia odoletan eta listuan ageri da, gibelean gertatzen den zianuroen eta tiosulfatoen desintoxikazioaren ondorioz. Listuan dagoen kontzentrazioa tabako-keen eta, neurri txikiagoan, dietaren emaitza da. Beraz, ioi horren listuko zein gernuko kontzentrazioa erabiltzen da pertsona bakoitzak tabakoarekiko duen esposizioa (tabakismoa) neurtzeko. Erretzailea ez den pertsonak 0,5-2 mM-eko kontzentrazioak izaten ditu, eta erretzaileak, aldiz, 6 mM-eko balioak.

PROZEDURA

1. *250 mL HNO_3 2,5 M prestatzea*
2. *250 mL $Fe(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ 1 M prestatzea*

   Disolbatzaile gisa erabili 2,5 M den HNO_3-a.

3. *100 mL KSCN 1 mM prestatzea.*

   Disoluzio hori prestatzeko, jadanik estandarizatua dagoen KSCN 0,02 M disoluzio estandarra erabiliko da.

4. *Giza listuaren lagina*

Ikasle bakoitzak bere listuaren ≈ 5 mL batu behar ditu garbi eta lehor dagoen zentrifugatze-tutu batean, eta 5 minutuz zentrifugatu 5.000 bira/min-an. Disoluzio gardenaren 1 mL-ko alikuota bat pipetaz hartu ostean, pasatu 50 mL-ko matraze aforatura, gehitu 5 mL $Fe(NO_3)_3$, eta parekatu ur destilatuz.

5. Kalibrazio-zuzena egitea

1 mM den KSCN disoluzioa erabiliz, prestatu 0, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,1 mM diren disoluzioak 50 mL-ko matrazeetan. Gehitu Fe^{3+} disoluziotik 5 mL, eta ur destilatuz parekatu eta homogeneizatu.

Disoluzio kontzentratuena erabiliz, egin argi ikusgaiaren espektro osoa, eta aukeratu absorbantzia maximoari dagokion uhin-luzera. Uhin-luzera horretan egingo dira neurketak.

Kalibrazio-zuzena egiteko, prestatutako disoluzioak neurtu erabakitako uhin-luzeran. Errepikakortasuna aztertzeko, erdiko kontzentrazioen disoluzioak (0,04 eta 0,06 M) birritan neurtu.

Kalkulatu zuzenaren parametro estatistikoak, eta aztertu neurketaren errepikakortasuna.

6. Lagina neurtzea

Aukeratutako uhin-luzeran, lagina neurtu. Neurketa hiru aldiz errepikatu.

Kalkulatu lagineko tiozianatoaren kontzentrazioa.

6.4.1.3 $Cu(NO_3)_2$-aren stock disoluzio baten estandarizazioa

SARRERA

EDTA-ren bidezko konplexuen formazio-balorazioa oso metodo erabilia da metalen determinazioa egiteko. Balorazioen baliokidetasun-puntuak nabarmentzeko adierazle metalokromikoak erabiltzen dira (adibidez, NET). Adierazleen kolore-aldaketa erraz ikus daiteke metalaren kontzentrazioa altu samarra denean, hots, $C > 10^{-3}M$ denean. Kontzentrazio baxuagoetan analisiak zehaztasun zein doitasuna galtzen du, adierazlearen kolore-aldaketa oso argia izaten ez delako. Arazo hau konpontzeko bide bat balorazioaren baliokidetasun-puntuaren detekzio instrumentala egitea da, disoluzioaren xurgapena, esate baterako, balorazioan monitorizatzea uhin-luzera egoki batean.

Balorazioan parte hartzen duen espezieren batek erradiazioa xurgatzen badu, ez da beharrezkoa adierazle metalokromikorik gehitzea. Horixe da kobrearen kasua. Kobreak EDTA-rekin sortzen duen konplexuak kolore urdina du. Ezaugarri hori aprobetxatuz, kobrearen EDTA-ren bidezko konplexuen formazio-balorazioa espektrofotometrikoki monitoriza daiteke.

PROZEDURA

Kobre nitratoaren disoluzioaren determinazio espektrofotometrikoa egiteko, EDTA-ren disoluzio estandarizatua eta azetiko/azetato indargetzailea behar dira. EDTA estandarizatzeko ZnO estandar primarioa, T-Eriokromo beltza (NET) adierazlea eta amonio/amoniako 2M-eko giroa erabiliko dira. Hauek dira laginaren kobre-disoluzioaren kontzentrazioa determinatzeko urratsak:

1. *Amonio/amoniako 2 M disoluzio indargetzailetik 250 mL prestatzea (pH = 10).*

Ezaugarri horiek dituen disoluzioa prestatzeko NaOH eta NH_4Cl erabiliko dira. pKa (NH_4^+/NH_3)= 9,37 dela jakinik, egin indargetzailea prestatzeko kalkuluak, pisatu determinatutako kantitateak hauspeatze-ontzian eta, ke-erauzgailuan, disolbatu ahalik eta ur kantitate txikienean bakoitza bere aldetik. Erreaktiboak nahasteko, gehitu NaOH-disoluzioa NH_4Cl-aren gainean pixkanaka. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, eraman 250mL-ko matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu ura matrazera, eta errepikatu berriro garbiketa. Matrazea irabiatu eta parekatu. Neurtu lortutako disoluzioaren pH-a, 10 ingurukoa dela ziurtatzeko.

2. *250 mL EDTA $2,5 \cdot 10^{-3}$ M prestatzea*

Kalkulatu disoluzio hori prestatzeko pisatu beharreko EDTA kantitatea. Pisatu 250 mL-ko hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ahalik eta ur destilatu kantitate txikienean. Giro-

tenperaturan dagoenean, eraman 250 mL-ko matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu ura matrazera, eta errepikatu berriro garbiketa. Matrazea irabiatu eta parekatu.

3. EDTA-ren disoluzioa estandarizatzea

EDTA-ren disoluzioa estandarizatzeko, zink oxidoa (estandar primarioa) eta NET erabiliko dira. EDTA disoluziotik 15 mL gastatzeko beharrezkoa izango den zink oxidoaren pisua kalkulatu behar da lehenik. Erlenmeyer garbi eta lehor batean kantitate zehatza pisatu eta ahalik eta HNO_3 tanta gutxien gehituta disolbatu ondoren, gehitu ur destilatua 100mL-ra iritsi arte (kolore-aldaketa ondo ikustea bermatuko duen bolumenera arte). Gehitu disoluzio indargetzailetik 10 mL (pH-a neurtu), gehitu 4 tanta NET eta baloratu kolore-aldaketa (moretik urdinera) gertatu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako zink oxidoaren kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu EDTA-ren disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta, % 95eko konfiantza-maila erabiliz, kontzentrazioaren konfiantza-tartea.

4. Azetiko/azetato 1 M disoluzio indargetzailetik 100 mL prestatzea (pH =5).

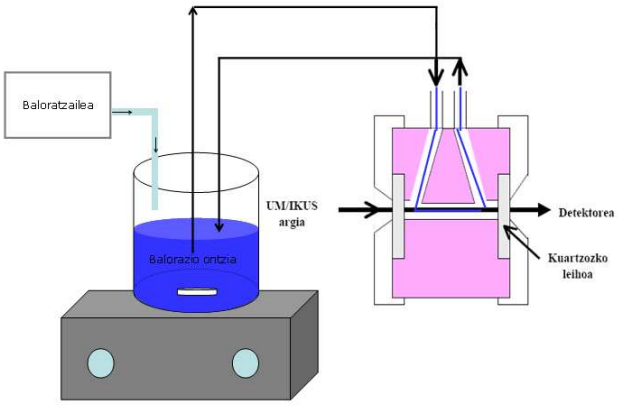
Ezaugarri horiek dituen disoluzioa prestatzeko NaAz eta HAz erabiliko dira (pKa(HAz/Az) = 4,75). Egin indargetzailea prestatzeko kalkuluak, pisatu determinatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta, erauzgailuan, disolbatu ahalik eta ur kantitate txikienean bakoitza bere aldetik. Nahastu erreaktiboak hauspeatze-ontzi batean, eta giro-tenperaturan dagoenean, eraman 250mL-ko matrazera; azkenik, garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu ura matrazera, eta errepikatu berriro garbiketa. Matrazea irabiatu eta parekatu. Neurtu lortutako disoluzioaren pH-a, 5 ingurukoa dela ziurtatzeko.

5.- Neurketarako uhin-luzera hautatzea

0,001M-ko disoluzioak erabiliz, neurtu $Cu(NO_3)_2$-aren, EDTA-aren eta Cu(EDTA)-ren disoluzioen xurgapen-espektroak (HAz/Az^- indargetzaile-giro batean) eta, espektroen arabera, aukeratu balorazioan xurgapena monitorizatzeko uhin-luzera egokia.

6.- Laginaren balorazio espektrofotometrikoa egitea

Eraman laginaren alikuota bat (10 mL, 0,1 M) balorazio-ontzira. Gehitu HAz/Az-indargetzaile-disoluzioaren 10 mL. Disoluzioa magnetikoki irabiatuko da balorazio osoan zehar. Ponpa peristaltikoaren laguntzaz, balorazio-ontzian dagoen disoluzioa espektrofotometroan dagoen fluxu-upeltxora eraman, eta hortik bueltatu balorazio ontzira, zirkuitua itxiz (ikus 6.1 irudiko eskema). Bete autobureta estandarizatutako EDTA-ren disoluzioaz, eta balorazioa hasi; baloratzailearen gehitze bakoitza egin ondoren, jaso idatziz disoluzioaren xurgapena.



6.1 irudia. Balorazio espektrofometrikoa egiteko muntatzea.

7.- Emaitzak

Irudikatu EDTA-disoluzioaren gehitze bakoitzerako lortutako absorbantzia B_{EDTA}(ml) datuekiko. Baliokidetasun-puntuan ematen den kolore-aldaketa dela eta, neurtutako absorbantziaren balioen joera aldatuko da. Baliokidetasun-puntuaren aurretik eta ondoren lortutako datuak lerro zuzen batera hurbildu, eta kalkulatu bi zuzenen arteko gurutzatze-puntua. Hori izango da baliokidetasun-puntuko bolumena. EDTA-disoluzioaren kontzentrazioa kontuan izanda, determinatu $Cu(NO_3)_2$ disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta, % 95eko konfiantza-maila erabiliz, kontzentrazioaren konfiantza-tartea.

6.4.2 FLUORESZENTZIA MOLEKULARRAREN BIDEZKO ANALISIA

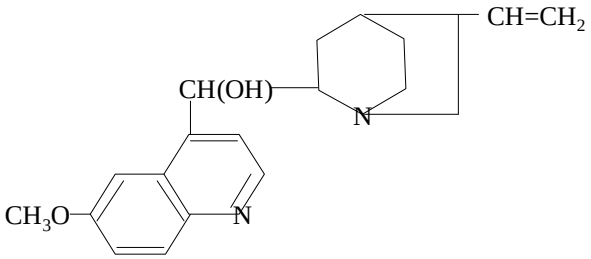
Metodo luminiszenteetan, lehen urrats batean, analitoaren molekulak kitzikatu behar dira eta, gero, espezie kitzikatuak oinarrizko egoera energetikora bueltatzean igortzen duen erradiazio elektromagnetikoa neurtuz, laginari buruzko informazio kualitatibo zein kuantitatiboa lor daitezke. Fotoluminiszentzia eta kimioluminiszentzia desberdindu daitezke, lagina kitzikatzeko erradiazio elektromagnetikoa edo erreakzio kimikoa erabiltzearen arabera. Fotoluminiszentziaren kasuan, gainera, bi fenomeno gerta daitezke, fluoreszentzia edo fosforeszentzia. Fluoreszentziari lotutako trantsizio elektronikoetan ez da spin aldaketarik jazotzen, fosforeszentziaren kasuan, aldiz, bai. Ikuspuntu praktiko batetik, energiaren xurgapenaren eta igorpenaren arteko denbora luzeagoa da fosforeszentziaren kasuan fluoreszentzian baino.

Molekula fluoreszenteek, igortzen duten energiaren maiztasunarekiko (edo uhin-luzerarekiko) intentsitatea neurtuz, igorpen espektroak lor daitezke. Luminiszentzian oinarritutako metodoen ezaugarririk garrantzitsuena haien berezko sentsibilitate altua da. Horren ondorioz, lortzen diren detekzio-mugak xurgapen-espektrofotometria molekularrean baino baxuagoak dira, µg/L-ko mailakoak. Gainera, askoz kontzentrazio-tarte erabilgarri zabalagoak dituzte metodo hauek, hiru edo lau magnitude-ordenatara hel daitezkeenak, eta, oro har, metodo luminiszenteak oso selektiboak izaten dira. Desabantaila nabariena da aplikazio kopurua dezente mugatuagoa dela xurgapen-espektrofotometria molekularrean baino, konposatu luminiszenteak askoz urriagoak baitira.

6.4.2.1 Tonikako kininaren determinazio fluorimetrikoa

SARRERA

Kinina egitura kimiko konplikatua duen konposatu organikoa da, eta haren malgutasun ezak (molekulan dauden eraztunen ondorio dena, ikusi 6.2 irudia) ezaugarri fluoreszenteak ematen dizkio kininari.



6.2 irudia. Kininaren egitura.

Fluoreszentzia molekularra oso teknika sentikorra da. Kininaren kasuan, baldintza esperimental egokienetan lan egiten bada, oso detekzio-muga baxuak lor daitezke, 0,05 µg/L ingurukoak.

Praktika honen helburua da tonikatan kinina determinatzeko fluoreszentzia molekularrean oinarritutako metodo analitiko bat garatzea.

PROZEDURA

1. Materiala garbitzea

Kininarekin erabiliko den beirazko materiala azido sulfuriko diluituarekin garbitu behar da ohiko garbiketaren ondoren (ura eta xaboia), eta, azkenik, mili-Q kalitateko urarekin. Horretarako, prestatu gutxi gorabehera H_2SO_4 0,5 M den disoluzio bat, egin lehenengo diluzioa hauspeatze-ontzi batean, eta hoztu ondoren, eraman matraze aforatu batera.

2. Kitzikapenaren eta igorpenaren uhin-luzerak hautatzea

Prestatu 100mL kininaren stock disoluzio, 100 mg/L kontzentraziokoa, eta 100 mL H_2SO_4 ~5 M . Kininaren kitzikatze- eta igorpen-espektroak egin, 0,1 mg/L-ko disoluzioa erabiliz (25 mL, H_2SO_4 ~0,2 M-etan). Definitu uhin-luzera egokienak, lortutako emaitzen arabera.

3. H_2SO_4-aren kontzentrazioa hautatzea

Prestatu kininaren 5 disoluzio (25 mL; 50 µg/L), eta bakoitzean, gehitu H_2SO_4-aren kontzentrazio desberdina (0, 0,2, 0,5, 1 eta 2 M). Neurtu disoluzioen intentsitate fluoreszenteak, aurreko urratsean aukeratutako uhin-luzera egokienak erabiliz.

4. Kalibrazio-kurba egitea.

Tonikan dagoen kininaren kontzentrazioa determinatzeko kanpo-kalibrazioaren metodoa erabiliko da. Prestatu 0,1 µg/L-tik 0,5 mg/L-ra bitarteko kontzentrazio-tartea aztertzeko disoluzio estandarrak (25 ml), aukeratutako H_2SO_4-aren kontzentrazioa dutenak. Kontuz! Hain kontzentrazio baxuak izanda, kutsatzeko arrisku handia dago. Ahal den heinean, erabili pipetak behin bakarrik.

5. Tonikan dagoen kininaren kontzentrazioa determinatzea

Tonikan dauden burbuilek analisi espektrofometrikoan eraginik izan ez dezaten, irabiagailu magnetikoaren laguntzaz gasgabetu egin behar da. Gasik gabeko lagina 1.000 aldiz diluitu, eta analisia egin aukeratutako H_2SO_4-giroetan eta neurketa baldintzetan. Errepikatu neurketa hainbat aldiz, eta kalkulatu kininaren kontzentrazio-tartea, % 95eko konfiantza-maila erabiliz.

6.- Metodoaren errepikakortasuna aztertzea

Prestatu 50 µg/L kontzentrazioa duten 4 kinina-disoluzio (25 mL) aukeratutako H_2SO_4-aren kontzentrazioan, eta neurtu disoluzioen intentsitate fluoreszenteak aurkitutako uhin-luzera egokienak erabiliz.

Oharra: kininaren disoluzio guztiak argitik babestuta gorde behar dira prestatu bezain pronto, eta H_2SO_4-aren diluzio guztiak erauzgailuan eta hauspeatze-ontzian prestatu behar dira, matraze aforatura eraman aurretik.

6.4.3 XURGAPEN ATOMIKOKO ESPEKTROSKOPIAREN BIDEZKO ANALISIA

Xurgapen atomikoko espektroskopian, lagin batean dauden atomoek erradiazioa xurgatzen dute, eta lagina irradiatzeko erabili den erradiazioaren potentzia hainbat uhin-luzeratan apaltzen da. Lagina atomizatzeko zenbait teknika erabil daitezke. Ohikoenak sugarrak eta labeak dira, grafitozkoak zein kuartzozkoak. Edozein kasutan, laginaren atomizazioa tratamendu termiko baten ondorioz lortzen da. Atomoak irradiatzeko erradiazio elektromagnetikoaren iturri bereziak erabili behar dira, atomoen xurgapena oso uhin-luzera zehatz eta estu bakan batzuetan besterik gertatzen ez delako, xurgapen-lerroak eraginez. Elementu bakoitzak, gainera, berezko xurgapen-lerroak azaltzen ditu. Ondorioz, aztertu nahi den elementu bakoitzaren araberako lanparak erabiltzen dira, eta elementu horren berezko uhin-luzeretan besterik ez dute erradiazioa igortzen. Bi motakoak izan daitezke, katodo hutsezko lanparak eta deskarga-lanparak. Baldintza instrumental horietan, atomo baten absorbantzia eta laginean analitoak duen kontzentrazioa zuzenki proportzionalak dira. Bien arteko proportzionaltasun-konstantea atomizazioaren eraginkortasunaren, atomoen xurgapen-ahalmenaren eta bide optikoaren araberakoa da.

Xurgapen atomikoko espektroskopiaren bidez taula periodikoaren elementu asko analiza daitezke oso sentikortasun handiz. Teknikaren ezaugarririk garrantzitsuena, alabaina, haren berezko selektibotasun altua da. Detekzio-mugak erabiltzen den atomizazio-teknikaren araberakoak izaten dira, eta batzuetan, µg/L-ko mailara ere hel daitezke.

6.4.3.1 Indabetako Cu^{2+} eta Fe^{3+}-aren determinazioa

SARRERA

Praktika honetan, xurgapen atomikoko espektroskopian oinarritutako metodo analitiko bat garatuko da indabetan kobrearen eta burdinaren kontzentrazioa determinatzeko. Lagina atomizatzeko aire-azetilenozko sugar bat erabiliko da, eta iturri gisa, berriz, kobre eta burdinazko katodo hutsezko lanparak; 324,8 eta 248,3 nm-ko lerroak erabiliko dira, hurrenez hurren. Matrize-efektuak saihesteko, adizio estandarren bidezko kalibratua erabiliko da kuantifikazioa egiteko.

PROZEDURA

1. Laginaren aurretratamendua egitea

Burdinaren eta kobrearen determinazioa egiteko, lagina (indabak) disolbatu beharra dago. Horretarako, pisatu 2 g indaba zehatz-mehatz 100 mL-ko hauspeatze-ontzi batean. Gehitu ur destilatu pixka bat eta azido nitrikoa (ahalik eta azido gutxien erabili behar da lagina disolbatzeko). Estali ontzia erloju-beira batekin, eta berotu, etengabe irabiatuz. Disoluzioa hoztu ondoren, disolbatu ez den solidoa kentzeko, iragazi beirazko inbutu eta iragaz paperaz lagunduta, bildu 25 mL-ko matraze aforatu batean, eta urez parekatu. Prestatu Bi lagin prozedura horri jarraituz.

2. Stock disoluzioak prestatzea

Bi laginetan dagoen Cu^{2+} eta Fe^{3+}-a kuantifikatzeko, adizio estandarren bidezko kalibratua egingo da. Burdin disoluzio estandarrak prestatzeko, erabili 1.000 mg/L-ko stock disoluzio komertziala. Kobreari dagokionez, stock disoluzio komertziala erabili beharrean, kobre metala ahalik eta azido nitriko kantitate txikienean disolbatuz prestatuko da stock disoluzioa. Kobre metala estandar primariotzat har daitekeenez, ez da beharrezkoa izango stock disoluzioaren estandarizazioa egitea.

3. Neurketaren uhin- luzera hautatzea

Stock disoluzioetatik abiatuz, prestatu Cu^{2+} eta Fe^{3+}-aren 5 mg/L-ko disoluzio estandarra, eta egin bi analitoen xurgapen-espektroak. Hautatu analito bakoitzaren determinaziorako sentikortasun handiena duen uhin-luzera.

4. Laginaren analisia

Prestatu lagin bakoitzarentzat bost disoluzio estandar 25 ml-ko matraze aforatuetan, laginaren 5 ml-ko alikuota bat eta bi analitoen 0,1 eta 10 mg/L bitarteko adizioak eginez, horretarako behar diren stock disoluzioen bolumenak determinatu ondoren. Neurtu bi

kalibratuetako disoluzio horiek, eta determinatu indabetan dagoen Cu^{2+} eta Fe^{3+}-aren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta konfiantza-tartea, % 95eko konfiantza-maila erabiliz.

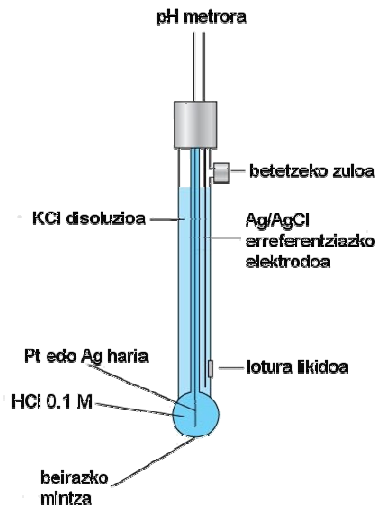
Bestalde, metodoaren errepikakortasuna zehazteko, kontzentrazio bereko hainbat disoluzioren analisia egin daiteke.

6.4.4 POTENTZIOMETRIA BIDEZKO ANALISIA

Potentziometria analisi kuantitatiboan erabiltzen den teknika instrumentala da. Teknika horretan, pila elektrokimiko bat sortzen da voltmetro baten bidez, elektrikoki konektatuta dauden bi elektrodo disoluzio berean murgilduz. Bi elektrodoetako batek erreferentzia gisa jokatzen du (potentzial konstante eta errepikakorrekoa da), eta besteak, aldiz, elektrodo adierazle gisa (neurtu nahi den espeziearen kontzentrazio-aldaketa txikien aurrean erantzuteko gai da).

Erreferentziazko elektrodo erabiliena kalomelezko elektrodoa da. Elektrodo hori merkurio metalikoak eta merkurio(I) kloruro solidoak osatzen dute, zeinak potasio kloruroaren ur-disoluzioarekin orekan baitaude. Asko erabiltzen den beste erreferentziazko elektrodo bat Ag(s)/AgCl(s) da. Erredox erdierreakzioa da zero balentziako metalaren eta balentzia altuagoko metalaren hauspeakin baten artekoa.

Elektrodo adierazle askotarikoak daude, monitorizatu nahi den espezie kimikoaren arabera. Guztiek geldoak izan behar dute neurtu nahi den disoluzioan gehitzen diren gainerako erreaktiboen aurrean, eta, bestalde, elektrizitatearen eroale onak izan behar dute. Edozein laborategitan gehien erabiltzen den elektrodoa hidrogeno ioiekiko selektiboa dena da, beirazko elektrodo deritzona (ikus 6.3 irudia), protoien adierazlea den elektrodoa. Ioiekiko selektiboak diren elektrodoak eta erredox-potentzialeko elektrodoak dira erabilienak.



6.3 irudia. Beirazko elektrodoa.

Duela gutxira arte, potentziometroak erabiltzen ziren neurketa horiek egiteko. Egun, voltmetro elektronikoak erabiltzen dira, eta, anplifikatzaile elektronikoa erabiltzen denez,

nahikoa da korronte baxua izatea neurketa egin ahal izateko. Mota horretako zirkuitu elektrikoak oso erabilgarriak dira, erresistentzia altuko elektrodo adierazleak (beirazko elektrodoak, esaterako) erabiltzen direnean.

Disoluzioen pH-aren determinazioa potentziometriaren erabilera garrantzitsuena da oraindik, elektrodo adierazle berrien komertzializazioak beste hainbat aplikazio berri ekarri dituen arren.

Edozein neurketa potentziometrikotan, honela idatz daiteke neurtutako potentziala (E) eta analitoaren aktibitatea (a) erlazionatzen dituen Nernst-en ekuazioa:

$$E = ke+k \log a$$

non ke elektrodoaren konstantea eta k "E *vs.* log a" lerro zuzenaren malda baitira.

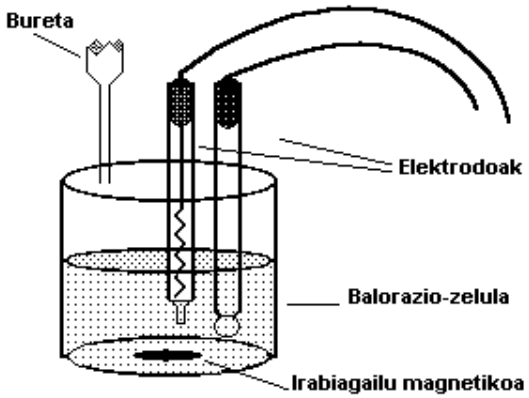
Indar ioniko konstantean lan eginez gero, Nernst-en ekuazioa beste era honetan adieraz daiteke:

$$E = ke+k \log c$$

non c elektrodoa selektiboa den espeziearen kontzentrazio askea baita.

Potentziometriaren erabilera asko badaude ere (potentzial-kontzentrazioko kalibrazio-kurbaren irudikapena, eta kontzentrazioa determinatzeko lagin ezezagunen neurketa), potentziometriaren bidezko analisiaren prozedura gehienak bolumetriekin erlazionatuta daude.

Balorazio potentziometrikoan, disoluzioan dagoen espezie baten edo batzuen kontzentrazio-aldaketa potentziometrikoki neurtzen da. Hauspeatze-ontzia edo erlenmeyerra pila elektrokimiko bilakatzen da; elektrodo adierazleak eta baloratu nahi den disoluzioak erdipila osatzen dute, eta erreferentziazko elektrodoak beste erdipila bat osatzen du (6.4 irudia). Horrela muntatutako pilak jasaten duen indar elektroeragilearen aldaketa idatziz jaso edo gehitutako bolumenaren arabera adierazten da.



6.4 irudia. Balorazio potentziometrikoaren muntatzea.

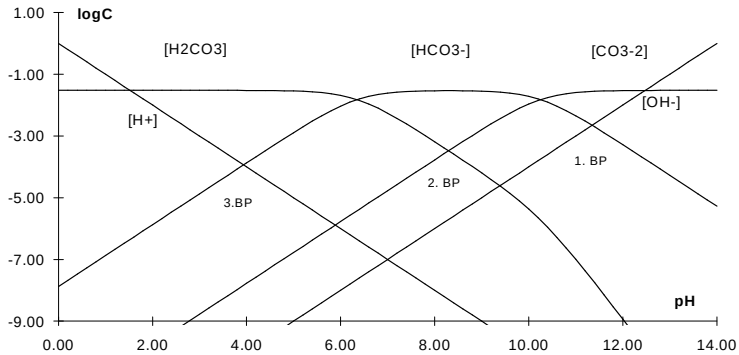
Prozedura analitiko honen helburua hau da:

a) Zehaztasunez baliokidetasun-puntua edo -puntuak determinatzea

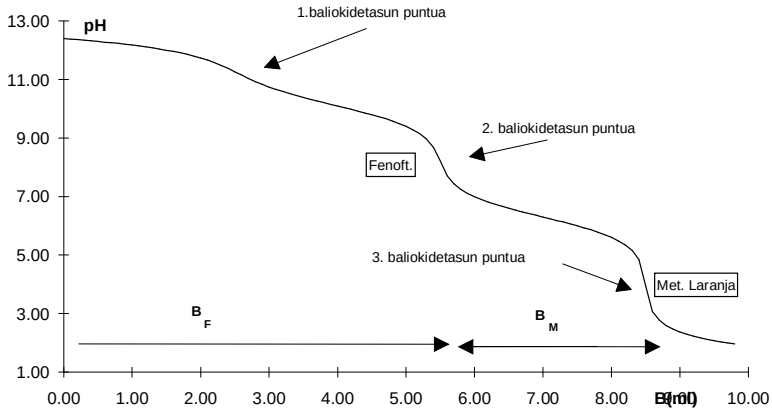
b) Elektrodo adierazleak neurtzen duen propietatearen (pH-aren, erredox-potentzialaren…) balio zehatz bat lortzeko gehitu behar den baloratzaile kantitatea determinatzea

Elektrodo adierazlea beirazkoa bada, voltmetroak neurtzen duen indar elektroeragilea eta disoluzioaren pH-a elkarren artean erlazionatutako parametroak dira. Izatez, pHmetroa disoluzio baten pH-a neurtzeko voltmetro eraldatua da, erreferentziazko elektrodoak eta beirazko elektrodo adierazleak osatua.

Beraz, pHmetroa erabiliz edozein azido-base balorazio egin daiteke. pH-a eta gehitutako baloratzailearen bolumena (datu esperimentalak) erabiliz, balorazio-kurba irudika daiteke, eta baliokidetasun-puntua kurba horren inflexio-puntua izango da. Balorazio-puntu horren balioa zehaztasun handiagoz lortu nahi bada, nahikoa izango da gehitutako bolumenarekiko lehenengo deribatua irudikatzea ($\Delta pH/\Delta V$gehitutakoa, Vgehitutakoa), 6.5 eta 6.6 irudietan ikus daitekeen bezala.



6.5 irudia. $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ sistemari dagokion diagrama logaritmikoa



6.6 irudia. $H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ sistemari dagokion azido sendoaren bidezko balorazio-kurba

6.4.4.1 Hondakin-uren azidotasunaren determinazioa potentziometria erabiliz

SARRERA

UNE 77-035-83 arauaren arabera, uraren azidotasunaren neurketa erabiltzen da uraren kalitatea kontrolatzeko eta uren tratamenduen erabilgarritasuna aztertzeko.

Hondakin-uren azidotasuna defini daiteke uretan egon daitezkeen espezie azido guztien batura dela esanez. Ondorioz, azido sendoek, azido ahulek (karbonikoak, azetikoak, eta besteek) eta trantsizio-metalek azidotasunaren neurketan eragina izan dezakete neurtzeko erabiltzen den metodoaren arabera.

Bi azido monoprotiko (adibidez, azido sendo bat eta ahul bat) dituen disoluzio azido batek bi baliokidetasun-puntu ageri behar ditu bere irudikapenean, baloratzaile gisa base sendoa erabiltzen denean. Konposatu azido gehiago dituen nahastean gerta daiteke inflexio-puntu argirik ez ikustea azido-base sistemaren zailtasunaren arabera, eta inflexio-puntuak aukeratzea lan subjektibo bihur daiteke.

Hori dela eta, beharrezkoa da adostutako irizpidea erabiltzea, nahiz eta hondakin-uraren izaera kimikoarekin estuki bat ez egin, eta horrela erabaki egokiak hartzen lagundu.

> ***Hondakin-uraren azidotasuna base sendo batekin eta pH zehatz batean erreakzionatzeko duen gaitasun kuantitatiboa da.***

Ondorioz, neurtutako balioa azken puntuko pH-aren arabera aldakorra izango da.

Hondakin-uretako lagin batean arestian aipatutako hiru azido motak badaude eta haren hasierako pH-a 2 baino baxuagoa bada, pH = 3,7 balioraino (metilo laranjaren azidotasuneraino) base sendoarekin baloratzean, azido sendo guztiak neutralizatuak izango ditugu. pH = 8,3 balioraino (fenolftaleinaren azidotasuneraino) baloratzen jarraituz gero, azido ahulak eta trantsizio-metalak (dagozkien hidroxido-hauspeakinak eratuko dituzte) neutralizatuko dira.

Ondorioz, emaitzak metilo laranjarekiko azidotasun (pH = 3,7) eta fenolftaleinarekiko azidotasun (pH = 9,3) gisa identifikatzen dira.

Praktika honetan erabiliko diren prozedura eta kalkuluak Hondakin-ur industrialen azidotasuna determinatzeko UNE 77-035-83 arauak ematen ditu.

PROZEDURA

1. 100 cm³ NaOH 0,1 M prestatzea

Kalkulatu disoluzio hori prestatzeko pisatu beharreko NaOH kantitatea. Pisatu 100 cm^3-ko hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ahalik eta ur destilatu kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, pasatu 100 cm^3-ko matraze batera eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Gehitu ura matrazera, eta errepikatu berriro garbiketa. Matrazea irabiatu eta parekatu.

2. NaOH-disoluzioa estandarizatzea

NaOH ez denez estandar primarioa, potasio hidrogenoftalatoa erabiliz estandarizatu behar da. NaOH-disoluzioaren 15 cm^3 gastatzeko beharrezkoa izango den biftalatoaren pisua kalkulatu behar da lehenik. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza, eta disolbatu 100 cm^3 ur destilatutan. Gehitu 4 tanta fenolftaleina, eta baloratu kolorea aldatu arte.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta, aldi bakoitzean, idatzi pisatutako biftalatoaren kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu NaOH-disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta, % 95eko konfiantza-maila erabiliz, kontzentrazioaren konfiantza-tartea.

3. Lagin-alikuotaren bolumena erabakitzea

Laginaren 25 cm^3-ko alikuota bat hartu, eta NaOH-disoluzioarekin baloratu fenolftaleina adierazle gisa erabiliz.

Emaitzaren arabera, pH = 9ra heltzeko NaOH-disoluzioaren 15 cm^3 baino gehiago gastatzeko hartuko den lagin-alikuotaren bolumena erabaki.

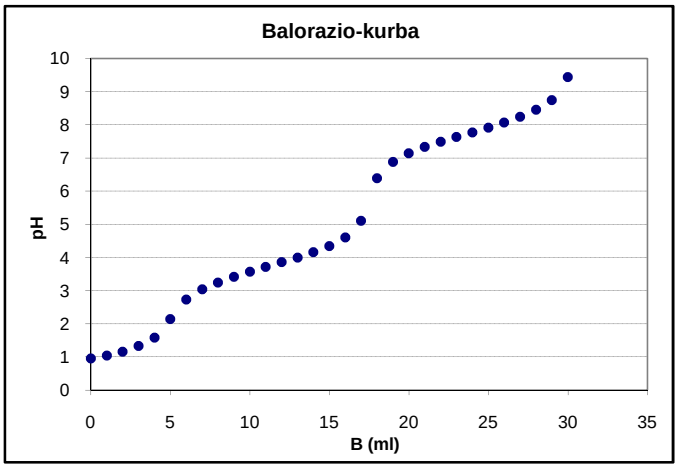
4. Laginaren balorazio potentziometrikoa egitea

pHmetroa kalibratu behar da, lehenik elektrodoak garbitu ostean eta kalibrazioko disoluzio indargetzaileak erabiliz. Pipetaz hartu laginaren alikuota zehatza, eta gehitu hauspeatze-ontzian. Elektrodoak sartu eta magnetikoki irabiatu. Neurtu hasierako pH-a.

Egin balorazio potentziometrikoa, baloratzailearen 0,5 cm^3 gehituz. Adizio bakoitzaren ostean magnetikoki irabiatu, eta pH-a egonkortzen denean (gutxienez 30 s), hartu adizio horri dagokion pH-aren balioa. Gelditu balorazioak pH = 9ra iristean.

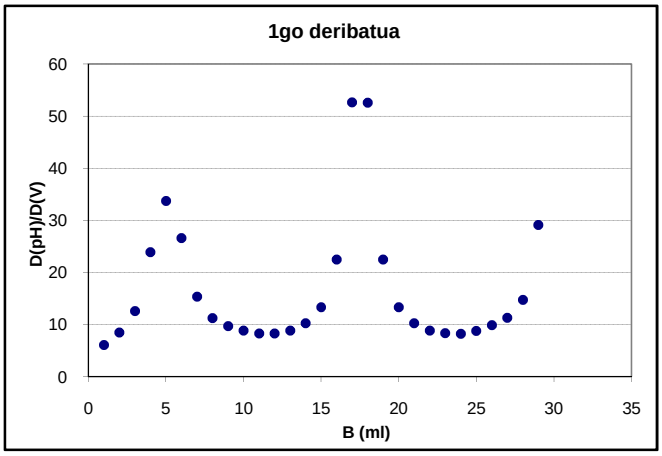
EMAITZAK

Lortu balorazio-kurba, pH-a gehitutako bolumenarekiko irudikatuz, 6.7. irudian ageri den bezala.



6.7. irudia. Neurketa esperimentalen adierazpena, balorazio-kurba.

Halaber, irudikatu lehengo deribatua (ΔpH/ΔV) bolumenarekiko 6.8. irudiko adierazpena lortzeko.



6.8. irudia. Lehenengo deribatuaren adierazpena.

Kalkulatu baloratzailearen zer bolumenetarako agertzen diren 4. irudiko inflexio-puntuak.

Kalkulatu pH = 3,7 eta pH = 9,3 balioetara heltzeko erabili den baloratzaile-bolumena, eta lortu laginaren metilo laranjarekiko eta fenolftaleinarekiko azidotasuna datu horiek erabiliz.

Kontuan hartuz espezie asko izan daitezkeela uraren azidotasunaren eragile eta substantzia horiek ezin direla beti identifikatu, emaitzak $CaCO_3$-aren mg/L-tan adieraziko dira. $CaCO_3$-aren azidotasuna da hondakin-uren azido sendoak (metilo laranjarekiko) edo azidotasun osoa (fenolftaleinarekiko) direla medio neutraliza daitekeen kaltzio karbonatoaren kantitatea, ppm-tan adierazia.

$$CaCO_3 - aren\ azidotasuna\ (mg/L) = \frac{A \cdot B \cdot 50000}{C}$$

non A aurretiaz erabakitako pH-ra (3,7ra edo 8,3ra) heltzeko gastatutako NaOH-aren bolumena baita (cm^3-tan adierazia), B NaOH-aren kontzentrazio molarra eta C laginaren bolumena (cm^3-tan adierazia).

6.4.4.2 Azido azetikoaren azidotasun konstantearen determinazioa

SARRERA

Metodo potentziometrikoek aktiboa den ioi baten kontzentrazioa eman dezakete, elektrodo batek ematen duen potentzialaren neurketa zuzenean oinarrituz. Metodo horietan, balorazio potentziometrikoak egiten dira, eta, bolumetria klasikoetako adierazleak bezala, analitoen kontzentrazioak determinatzeko erabil daitezke. Bestalde, pH-baloratzailearen bolumenaren datuetan oinarritzen diren metodo potentziometrikoak oreka-konstanteak kalkulatzeko erabili ohi dira batez ere.

Praktika honetan, beirazko elektrodoa erabiliko da helburu hauek betetzeko:

1. Azido sendo (HCl) eta ahul (HAz) baten nahastearen baliokidetasun-puntuak determinatzeko.
2. Azido ahul (HAz) baten azidotasun-konstantea determinatzeko

PROZEDURA

1. Estandarra prestatu eta estandarizatzea

Prestatu 250 mL NaOH 0,1 M (giro ionikoa: KCl 1 M):

Egin ezaugarri horiek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, pasatu matrazera, eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Matrazea irabiatu eta parekatu.

NaOH-disoluzioa estandarizatu:

NaOH ez denez estandar primarioa, potasio biftalatoa erabiliz estandarizatu behar da. 15 cm^3 NaOH-disoluzio gastatzeko beharrezkoa izango den biftalatoaren pisua kalkulatu behar da lehenik, erreakzioaren estekiometria kontuan hartuz. Erlenmeyer garbi eta lehor batean, pisatu kantitate zehatza eta disolbatu 100 cm^3 ur destilatutan. Disoluzio horren gainean, gehitu fenolftaleina, eta egin balorazioa kolore gorrixka ikusi artean.

Errepikatu balorazioa lau aldiz, eta aldi bakoitzean, idatzi pisatutako oxalatoaren kantitatea. Balio horien arabera, kalkulatu NaOH-disoluzioaren batez besteko kontzentrazioa, desbideratze estandarra, desbideratze estandar erlatiboa eta, % 95eko konfiantza-maila erabiliz, kontzentrazioaren konfiantza-tartea.

Prestatu 250 mL HCl 0,1 M eta HAz 0,1M den disoluzioa :

Egin ezaugarri horiek dituen disoluzioa prestatzeko kalkuluak. Pisatu kalkulatutako kantitateak hauspeatze-ontzi batean, eta disolbatu ur kantitate txikienean. Disoluzioa giro-tenperaturan dugunean, pasatu matrazera eta garbitu hauspeatze-ontzia ur destilatuz. Matrazea irabiatu eta parekatu.

Prestatu 250 mL HCl 0,01 M eta HAz 0,01M den disoluzioa (giro ionikoa: KCl 1 M).

2. Balorazio potentziometrikoa egitea

Hartu 100 mL HCl/HAz 0,01 M disoluziotik hauspeatze-ontzi batean, eta murgildu beirazko elektrodoa. Neurketa potentzial-eskalan egin behar da.

Disoluzioa magnetikoki irabiatuz, buretatik egin NaOH-disoluziotik 0,1 mL-ko adizioak. Hartu bakoitzean neurtutako potentzialaren balioa, disoluzioa egonkortu dela egiaztatu ostean.

Irudikatu pH vs baloratzaile-bolumena.

EMAITZAK

1. Baliokidetasun-puntuak determinatzea

Lortutako E vs baloratzaile-bolumena adierazpen grafikoak bi baliokidetasun-puntu (bi inflexio-puntu) ditu. Bata HCl-aren determinazioari dagokio, eta bestea HAz-aren determinazioari.

Baliokidetasun-puntuak determinatzeko zenbakizko bi tratamendu egingo ditugu:

A. Deribatuen irudikapena

Kalkulatu lehengo eta bigarren deribatuei dagozkien balioak, eta irudikatu V*-rekiko.

$$V^* = V_i + \frac{V_{i+1} - V_i}{2}$$

$$1.\ deribatua \rightarrow \frac{\Delta pH}{\Delta V} = \frac{pH_{i+1} - pH_i}{V_{i+1} - V_i}$$

$$2.\ deribatua \rightarrow \frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V} = \frac{\left(\Delta pH / \Delta V\right)_i}{V_{i+1} - V_i}$$

Lehenengo deribatuaren irudikapenaren balio maximoetako bolumeneko baliokidetasun-puntuak kalkulatzen dira.

Bigarren deribatuaren irudikapenean, aldiz, y ardatzaren balioa 0 den bolumenetan kalkulatzen dira baliokidetasun-puntuak.

Kalkulu horren arazoa V horren determinazioan dago.*

B. Gran-en F funtzioen irudikapena egitea

Deribatuak dituzten problemak konpontzeko Gran-en tratamendua egin daiteke. Horretarako, 3 funtzio erabiltzen dira, eta azidoa basez baloratzen den kasurako, ekuazio hauek erabiltzen dira:

$$1\ BP\ \ aurretik:\ F_1 = \left(V_0 + V_i\right)\cdot 10^{\left(E_i/g\right)}$$

$$2\ BP\ \ aurretik:\ F_2 = \left(V_{bp1} + V_i\right)\cdot 10^{\left(E_i/g\right)}$$

$$1\ BP\ \ ondoren:\ F_3 = \left(V_0 - V_{bp1} - V_{bp2} + V_i\right)\cdot 10^{\left(-E_i/g\right)}$$

$$non\ \ g = \frac{RT}{nF}\ \left(25^{\circ}C - \tan\ 59{,}16\right)$$

F_1-etik lehenengo baliokidetasun-puntua kalkulatzen da F_1 funtzioak V ardatza mozten duen bolumenean.

F_2-tik bigarren baliokidetasun-puntua kalkulatzen da F_2 funtzioak V ardatza mozten duen bolumenean.

F_3-tik bigarren baliokidetasun-puntua kalkulatzen da F_3 funtzioak V ardatza mozten duen bolumenean.

2. Azidotasun-konstantea determinatzea

Azidotasun-konstanteen kalkulua egiteko hainbat metodologia erabiltzen badira ere, kasu honetan Hendersson-Hasselbach (H-H) ekuazioa erabiltzen da puntuz puntuko zuzena egiteko da.

Hendersson-Hasselbach ekuazioa:

$$\log\frac{\alpha_1}{1-\alpha_1} = \log\beta + \log\left[H^+\right]$$

$$\text{non}\ \ \alpha_1 = \frac{[HA]}{[A]_T} = \frac{c_{baloratzaile}\cdot\dfrac{V}{V_T} - c_{baloratzaile}\cdot\dfrac{V_{eq1}}{V_T} - \left[H^+\right] + K_W\left[H^+\right]^{-1}}{\dfrac{c_{baloratu}\cdot V_{baloratu}}{V_T}}$$

H-H zuzenaren ekuaziotik log β balioa lor daiteke, jatorriko ordenatua baita.

6.4.4.3 Hortzetako pastako fluoruroen determinazioa elektrodo selektiboko potentziometria zuzenaren bitartez

SARRERA

Fluoruroen kontzentrazioa elektrodo selektiboko potentziometria zuzenaren bidez determina daiteke. Analisia egiteko tresneria hau erabili behar da: fluoruroen elektrodo selektiboa, erreferentziazko elektrodoa (kalomelezkoa) eta potentziometroa.

Elektrodo selektiboek analitoaren (fluoruroaren) kontzentrazio askearekiko potentziala neurtzen dute. Beraz, aldez aurretik ezabatu behar dira fluoruro anioiarekin konplexuak sortzen dituzten hainbat metalek —aluminioak, burdinak, kaltzioak, barioak...— eta protoiek analisian sor ditzaketen interferentziak:

$$Me^{n+} + nF^{-} \Leftrightarrow MeF_n \qquad pK_1$$

$$H^{+} + F^{-} \Leftrightarrow HF \qquad pKa \approx 3.2$$

Estekatzaile egokia (kasu honetan, CDTA) erabiliz, metalen interferentzia ezaba daiteke, eta pH-a doituz —pH > 4—, HF-aren formazioa minimiza daiteke.

$$Me^{n+} + CDTA \Leftrightarrow Me(CDTA)^{n+} \qquad pK_2 \qquad pK_2 >> pK_1$$

Metalen interferentziak ezabatzeko 4 baino pH altuagoa lortzeko eta indar ionikoa konstante mantentzeko, hainbat azido (azido azetikoa), base (NaOH), konplexu-eragile (CDTA) eta gatzen (NaCl) nahastea den TISAB (Total Ionic Solution Adjustement Buffer) izeneko disoluzio komertziala erabil daiteke.

PROZEDURA

Hortzetako pastako fluoruroen determinazioa egiteko, urrats hauek eman behar dira:

1. Prestatu sodio zitrato 0,1 M eta sodio kloruro 1 M den disoluzioa.
2. Prestatu 0,05 M NaF stock disoluzioa (100 ml) eta egin disoluzio horren 1:50-eko diluzioa.
3. Kalibrazio-zuzena egiteko, prestatu 0,5, 1, 2, 5 eta 10 ppm-ko disoluzio estandarrak (100 ml).
4. Neurtu disoluzio estandarren potentziala. Horretarako, nahastu disoluzio bakoitzaren 20 ml eta TISAB disoluzioaren 20 ml 100 ml-ko hauspeatze-ontzi batean, eta neurtu disoluzioaren potentziala etengabe irabiatuz. Errepikatu neurketa disoluzio estandar bakoitzarekin.

5. Irudikatu E vs log C_{F^-} paper milimetratuan edo excel horri baten laguntzaz.
6. Lagina prestatu: pisatu gutxi gorabehera 0,2 g hortzetako pasta hauspeatze-ontzi batean, eta gehitu 50 ml ur destilatu. Irakin nahastea 2 minutuz, eta disoluzioa hotz dagoenean, parekatu 100 ml-ko matraze aforatuan.
7. Hartu hortzetako pastaren disoluziotik 20 ml eta TISAB disoluziotik 20 ml, eta nahastu itzazu 100 ml-ko ontzi batean; neurtu potentziala etengabe irabiatuz.
8. Arestian egindako kalibrazio-zuzena kontuan hartuz, kalkulatu hortzetako pastako fluoruroaren edukia NaF mg/L-tan.

6.4.5 EROANKORTASUNAREN BIDEZKO ANALISIA

OINARRI TEORIKOA

Elektrolito-disoluzioari eremu elektrikoa ezartzen zaionean, ioien higikortasuna dela kausa, disoluzioa eroankor bihurtzen da. Hau da, disoluzioak eroankortasun-ezaugarriak izango ditu. Bestalde, metalen kasuan bezala, sortutako eroankortasuna disoluzioaren erresistentziaren alderantzizkoa da, lege honen arabera:

$$\kappa = \frac{l/A}{R}$$

κ : eroankortasun espezifikoa ($S \cdot cm^{-1}$).

R : disoluzioaren erresistentzia (ohm).

l/A : eroankortasun-zelularen konstantea (cm^{-1}).

Esperimentalki, disoluzioaren eroankortasun espezifikoa determinatzen da erresistentzien neurketen bidez. Eroankortasun espezifikoa zentimetro bateko distantziara (*l*) dauden zentimetro karratu bateko azalerako (*A*) bi elektrodoren arteko disoluzioaren eroankortasuna da. Eroankortasun-zelularen konstantea (l/A) neurgailuaren bereizgarria da, kasu bakoitzean kalibratu behar den aldagaia.

Metalen eroankortasuna azaltzeko orduan eroankortasun espezifikoa erabiltzen bada ere, askoz erosoagoa da disoluzioan dauden elektrolitoen eroankortasunaren kasuan eroankortasun baliokidea erabiltzea. Horren arrazoia kontzentrazioaren eta eroankortasun baliokidearen arteko erlazio esanguratsuagoan datza. Bien arteko erlazio hori ekuazio honek azaltzen du:

$$\Lambda_N = \frac{1000 \cdot \kappa}{N}$$

N : kontzentrazio baliokidea ($bal \cdot dm^{-3}$).

Λ_N : eroankortasun baliokidea ($S \cdot cm^2 \cdot bal^{-1}$).

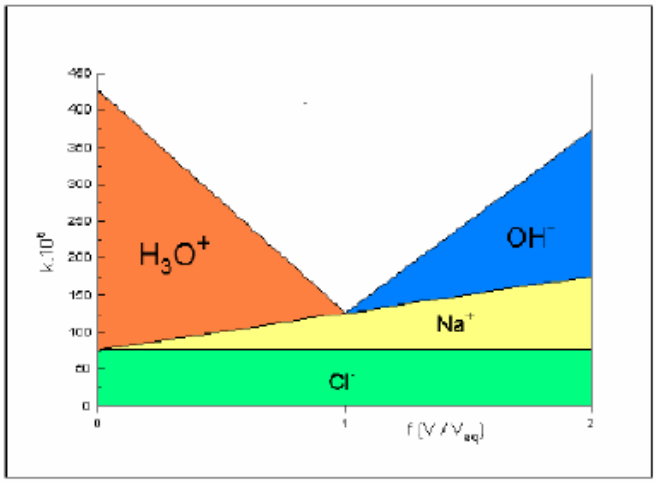
Dena den, egun, baliokidetasunaren eta normalitatearen kontzeptua ez da oso erabilia, eta, ondorioz, aproposagoa da eroankortasun molarra erabiltzea eroankortasun baliokidearen ordez (kontzentrazio baliokidearen ordez kontzentrazio molarra idatziz lor daiteke eroankortasun molarra).

Eroankortasuna disoluzioan aske gelditzen diren ioi kopuruaren araberakoa izango da. Ioiak aske egongo dira euren artean elkartzen ez badira. Karga ionikorik ez duten, eta ondorioz

eroankorrak ez diren, bikote ionikoen elkartzea ioi-ioi elkarrekintza-indarren araberakoa da. Bestalde, ioien higikortasuna tamainaren araberakoa da: zenbat eta ioia handiagoa izan, txikiagoa da ioiari dagokion abiadura.

Eroankortasunaren bidezko balorazioetan eroankortasun elektrikoaren neurketa egiten da balorazioa aurrera doan heinean. Kasu honetan, ez dago disoluzioaren eroankortasun espezifikoa jakin beharrik. Balorazio horien espezifikotasuna ioi bat beste ioi batez ordezkatzeak dakar; hots, eroankortasunaren bidezko balorazioan eroankortasun espezifiko desberdinak dituzten bi ioi elkartrukatzen dira disoluzioan. Ondorioz, baloratzailearen gehitze bakoitzaren ondoren egindako eroankortasun-neurketa esperimentalen bidez lortutako bi zuzenen arteko ebakitze-puntua da azken puntua.

6.9 irudian, base sendo bat erabiliz azido sendo baten balorazio-kurba jaso da.



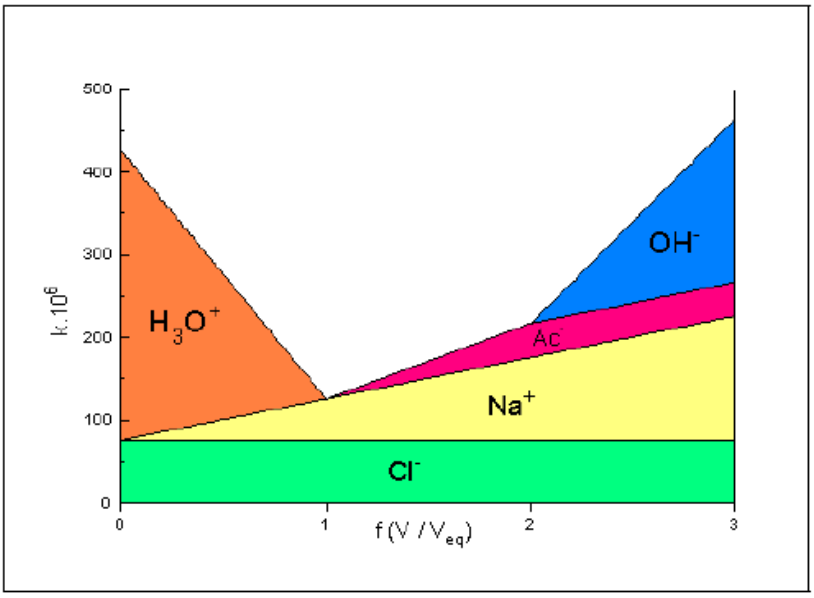
6.9 irudia: HCl-aren balorazioa, NaOH baloratzaile gisa erabiliz.

Balorazioaren hasieran, Na^+ (λ = 50) eta OH^- (λ = 198) ioiak daude. HNO_3-a gehitzen goazen heinean, OH^- ioiek neutralizazio erreakzioa ematen dute H^+ ioiekin eta NO_3^- (λ = 71,5) ioiek hartzen dute bere tokia. Ioi horien eroankortasun espezifikoen diferentzia dela eta, disoluzioaren eroankortasuna jaitsi egingo da baliokidetasun-puntuko bolumenera heldu arte. Baliokidetasun-puntuan OH^- guztiak neutralizatuta daude, eta Na^+ eta NO_3^- ioiak baino ez daude disoluzioan. Baliokidetasun-puntua igarota disoluzioko H^+-aren (λ = 350) kontzentrazioa handitzen hasiko da, eta, hala, berriro ere, eroankortasunaren gorakada handia gertatuko da.

6.4.5.1 Azido sendo eta ahul baten determinazioa eroankortasunaren bidezko balorazioa erabiliz

SARRERA

Praktika honetan, azido sendo (HCl) eta azido ahul (HAz) baten nahastearen balorazioa egingo da base sendo bat (NaOH) erabiliz. Eroankortasun teknikaren bidez lortuko den irudikapen grafikoak 6.10 irudiko itxura izango du.



6.10 irudia: HCl eta HAz duen disoluzioaren balorazioa, NaOH baloratzaile gisa erabiliz

PROZEDURA

Azido bien nahasturaren kontzentrazioen determinazioa egiteko baloratzailea NaOH da. 250 mL NaOH 0,03 M prestatu behar da, eta disoluzio hori estandarizatzeko, potasio biftalatoa (hidrogenoftalatoa) erabiliko da.

NaOH-disoluzioa estandarizatu ondoren, laginaren balorazioa egingo da. Horretarako, 25 cm^3 lagin hauspeatze-ontzian gehituko dira, eta horren gainean, ur destilatua gehituko da bolumena ~ 100 cm^3 izan arte. Ontzian irabiagailu magnetikoa sartu eta irabiagailuaren gainean jarriko da disoluzioa etengabe irabiatzeko. Ondoren, eroankortasuna neurtzeko zunda sartuko da disoluzioan, eta elektrodoak disoluzioan ondo murgilduta eta irabiagailu magnetikoa ukitu gabe daudela egiaztatu behar da.

Laginaren balorazioa egiteko, baloratzailearen 0,5 cm^3-ko gehitzeak egingo dira, eta bakoitzaren ondoren, eroankortasunaren balioa egonkortu denean, idatziz jasoko da. Hasieran eroankortasun-balioak txikituko dira eta gehitze-bolumen batetik aurrera berriro handituko dira. Balorazioa bukatutzat eman daiteke eroankortasuna berriro igotzen hasten denetik 15 neurketa egin direnean.

6.4.5.2 Aspirina baten azido azetilsaliziliko edukiaren determinazioa

SARRERA

Eroankortasun-balorazioen bitartez produktu farmazeutikoen osagai aktiboaren kontzentrazioa (edo purutasuna) determina daiteke, baloratzaile egokia hautatuz gero. Azido azetilsalizilikoa azido ahula denez, baloratzaile gisa base sendo bat erabiliz determinatuko da.

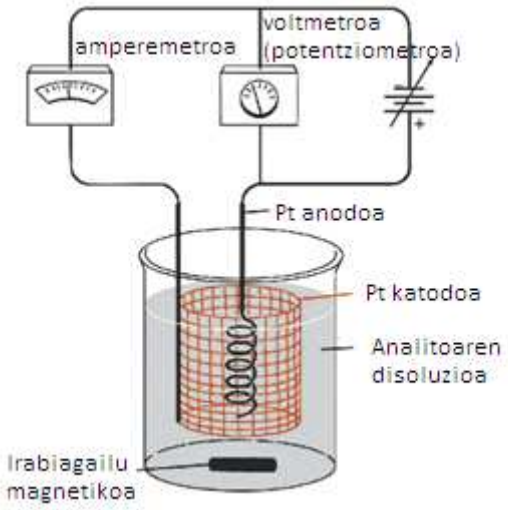
PROZEDURA

1. Pisatu aspirina bat balantza analitikoan.
2. Gehitu 15 ml ur destilatu, aspirina apurtu eta partzialki sakabanatu arte irabiatu.
3. Gehitu 50 ml etanol, eta ultrasoinu-bainua erabiliz disolbatu aspirina. Eraman 250 ml-ko matraze aforatu batera.
4. Gehitu 100 ml-ko alikuota bat 250 ml-ko hauspeatze-ontzira, gehitu irabiagailu magnetikoa eta NaOH 0,1 M 0,5 ml-ka gutxienez 20 ml gehitu arte.
5. Kalkulatu aspirinaren azido azetilsalizilikoaren masa-portzentajea, eta erkatu marka komertzialak emandako balioarekin.

6.4.6 ELEKTROLISIAREN BIDEZKO DETERMINAZIOA

Elektrolisia metodo elektroanalitiko bat da eta metalen determinazio grabimetrikorako, metalen banaketa sekuentzialerako, substantzia ez-organiko puruen prestaketarako eta ezohikoak diren metalen oxidazio-egoera bitxiak lortzeko orain dela zenbait mendetatik erabili da. Metodo honen oinarrian Faraday-ren legeak ditugu.

Zelula elektrograbimetrikoaren osagaiak 6.11 irudian ikus daitezke:



6.11 irudia. Analisi elektrograbimetrikoa egiteko beharrezko muntatzea.

Ikuspuntu elektrograbimetrikotik, elektrodo erabilienak platinozko zilindro hutsak edo zulatutako sare metalikoak izan dira. Elektrodo horiek polarizazio-efektua gutxitu eta elektrolitoak elektrodoaren gainazalerantz egiten duen zirkulazioa hobetzen dute. Merkuriozko elektrodoa oso erabilia izan da amalgamak erraz sortzen dituzten metalen kasuan, elektrodo horrek, lanerako potentzial-tarte erabilgarria zabalagoa duenez, elektrolitikoki hauspea daitezkeen metalen kopurua handitzen baitu.

Elektrolitikoki hauspeatzeko prozesuan denbora da aldagai garrantzitsua. Elektrolitoaren irabiaketak nabarmen txikitzen du hauspeatze-denbora, hauspeatze-abiadura handitzen baita. Bestalde, elektrolisia gertatzeko aplikatu beharreko potentzialak erreakzioa gertatzeko eta Ohm-en jaitsiera zuzentzeko bestekoa izan behar du, adierazpen honi jarraikiz:

$$V = \Delta E + iR$$

Non ΔE erreakzio elektrodikoen arteko potentzial-diferentzia eta iR Ohm-en jaitsiera baitira.

6.4.6.1 Kobrearen determinazio elektrograbimetrikoa

SARRERA

Esperimentu hau giro azidotan dagoen disoluzioan gauzatuko da, eta 2 V-eko potentziala beharrezkoa da. Disoluzioaren azidotasunak ez du altuegia izan behar hauspeatze kuantitatiboa saihestu edo hauspeakinaren ezaugarriak kaltetu daitezkeelako. Aplikatutako potentzialak bermatuko du erreakzioaren giro-baldintzetan gerta daitekeen Ohm-en jaitsiera zuzentzea eta erreakzio hauek gertatzea:

Katodoa: $Cu^{2+} + 2e^{-} \Rightarrow Cu^{0}$ Eº = 0,345 V

Anodoa: $H_2O \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 \uparrow + 2H^{+} + 2e^{-}$ Eº = 1,229 V

PROZEDURA

Elektrodoek ez dute gantzik izan behar, bestela, eratutako hauspeakinak ez dira elektrodoan itsatsiko. Hori dela eta, elektrodoek ondo garbituta egon behar dute.

Praktika gauzatzeko, urrats hauei jarraitu behar zaie:

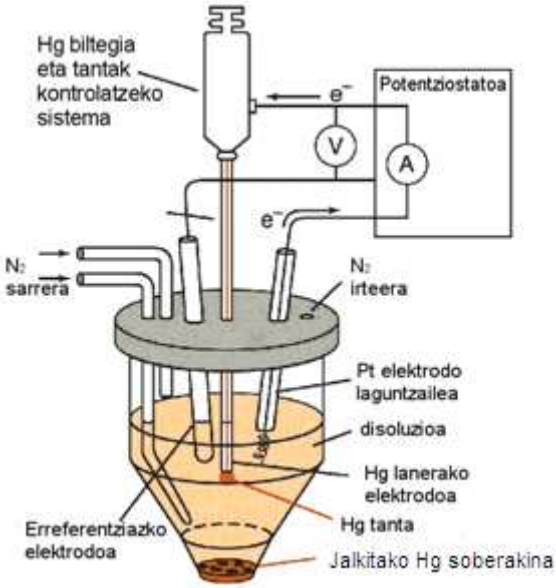
1. Garbitu elektrodoak. Ez ukitu atzamarrekin elektrodoen gainazala. Garbitu elektrodoak HNO_3:H_2O (1:1) nahasturarekin, pasatu ur destilatuz eta lehortu etanolarekin.
2. Pisatu garbi dauden sare metalikoak (platinozko elektrodoak) balantza analitikoan.
3. Zelula elektrolitiko bakoitzerako, definitu anodoa eta katodoa.
4. Prestatu kobre-disoluzio estandar bat: pisatu 0,1 g kobre eta disolbatu 10 ml HNO_3:H_2O (1:1) nahasturatan. Behin oxido nitrosoaren lurrunak askatu direnez gero, gehitu 1 ml amoniako, 3 ml HNO_3 eta 0,3 g urea. 100 ml-ra diluitu.
5. Prestatu kobrea duen lagin bat. Disoluzio estandarra prestatzeko egindako urratsei jarraitu.
6. Beirazko zelula batean, hartu kobre-disoluzio estandarretik 50 ml, eta beste zelula batean, 10 ml lagin. Zelula bietara gehitu 3 ml azido nitriko, 2 ml azido sulfuriko eta 1 edo 2 tanta azido klorhidriko. Gehitu ur destilatua, platinozko elektrodoen gainazala estali arte.
7. Murgildu elektrodoak elektrolisia jasan behar duten disoluzioetan, eta ezarri 2 V-eko potentziala.

8. Ziurtatu elektrolisia bukatu dela, eta ekipoa itzali gabe, atera sare metalikoak zelula elektrolitikoetatik. Garbitu elektrodoak etanolarekin eta berogailuan lehortu.

9. Pisatu lehor dauden elektrodoak balantza analitikoan. Determinatu elektrolisiaren etekina eta laginaren Cu edukia.

6.4.7 VOLTAMPEREMETRIA BIDEZKO ANALISIA

Elektrodo adierazle gisa merkuriozko tanta-elektrodoa (DME) (12. irudia) erabiltzen duen teknika elektroanalitikoa da polarografia, eta voltamperemetria-tekniken taldean sartzen da. Elektrodo hau Heyrovsky-k garatu zuen 1925ean, eta barne-diametro txikiko (0,06-0,08 mm) eta 10-15 cm-ko luzerako beirazko kapilar batez osatua dago. Kapilarraren beheko muturra disoluzioan murgilduta dago, eta goikoa merkuriozko biltegi batera lotua dago polibinilozko hodi baten bidez.

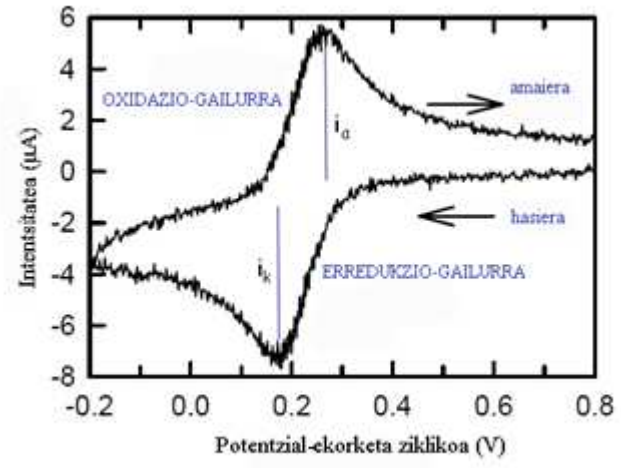


6.12 irudia: Merkuriozko tanta-elektrodoa (DME: Dropping mercury electrode).

Merkurioaren oxidazio-langak eta protoien edo uraren erredukzio-langak mugatzen duten potentzial-bitartean elektroaktiboak diren substantzia disolbagarri guztietan aplika daitezke metodo polarografikoak. Polarografia inguru erreduzitzaileetan erabiltzen da batik bat, merkurioaren izaera oxidatzaileak anodo moduan erabiltzea eragozten baitu. Merkuriozko elektrodoaren gaineko protoien erredukzioaren gaintentsioak elektroaktibitate katodikorako oso bitarte zabala bermatzen du, eta horregatik aplikatzen da polarografia prozesu katodikoetan batez ere.

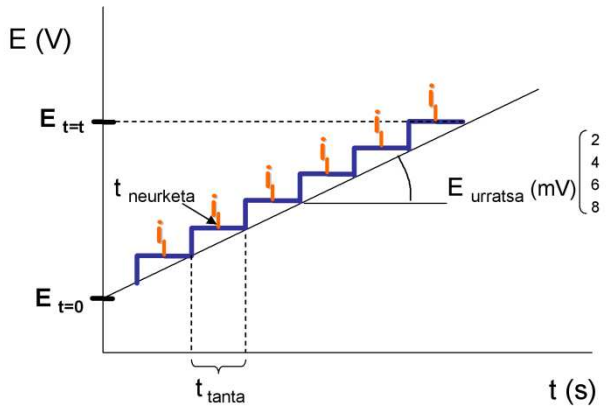
Substantzia bat beste batzuen aurrean polarografikoki determinagarria izan dadin, haren uhinak (intentsitate-potentzial kurbak) ondo definituta egon behar du eta potentzialak laginaren beste osagaien potentzialekiko ezberdina izan behar du. Ohiko polarografian, horrek 120 nV-eko potentzial-diferentzia esan nahi du. Substantzia horren uhina ondo definitua dagoen eta prozesu elektrokimikoa itzulgarria den egiaztatzeko, voltamperemetria ziklikoa erabiltzen da. Sistema bat

itzulgarria dela esateko, substantziaren erredukzio-potentzial estandarra (E°) barne duen potentzial-ekortzea egin ondoren, 13. irudian jaso den i-E kurbaren pareko bat lortu behar da, non gailur katodikoaren intentsitatea (i_k) eta anodikoaren intentsitatea (i_a) antzekoak baitira eta, haien posizioari dagokionez, $\Delta E = 0{,}06/n$ (n: elkartrukatzen den elektroi kopurua) dela betetzen baita.

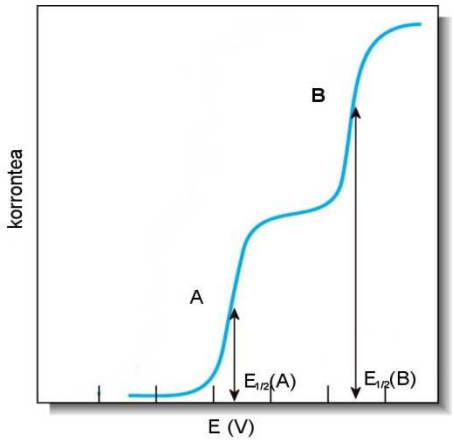


6.13 irudia. Voltamperemetria ziklikoaren bidez lortutako i-E kurbaren itxura.

Difusiozko intentsitate-mugaren eta substantzia elektroaktiboaren kontzentrazioaren arteko proportzionaltasuna helburu kuantitatiboekin erabiltzen da polarografian. Bulkada diferentzialeko voltamperemetrian (DPV), substantziaren E° barne duen eskailera-itxurako potentzial-ekortzea egin behar da (ikus 6.14 irudia), non potentzialaren urratsa (zenbat mV-ka aldatzen den potentziala), merkuriozko tantaren iraupen-denbora eta korrontearen intentsitatearen neurketa-unea definitu behar baitira. Era horretan egindako potentzial-ekortzearen ondorioz lortzen den i-E kurbaren inflexio-puntuari dagokion intentsitatea, substantziaren E°-ren inguruan kokatzen dena (ikus 6.15 irudia), substantziaren kontzentrazioarekiko proportzionala da.



6.14 irudia: Bulkada diferentzialeko voltamperemetriaren ekortzea.



6.15 irudia: Bulkada diferentzialeko voltamperemetriaren i-E kurbaren itxura bi analitotarako.

Birdisolbatze anodikoaren bidezko analisia (stripping analysis) oso teknika interesgarria da aztarna-mailan dauden metalak determinatzeko, aldi berean µg/L mailako 4-6 metalen analisia gauzatu daitekeelako nahiko tresneria merkearekin.

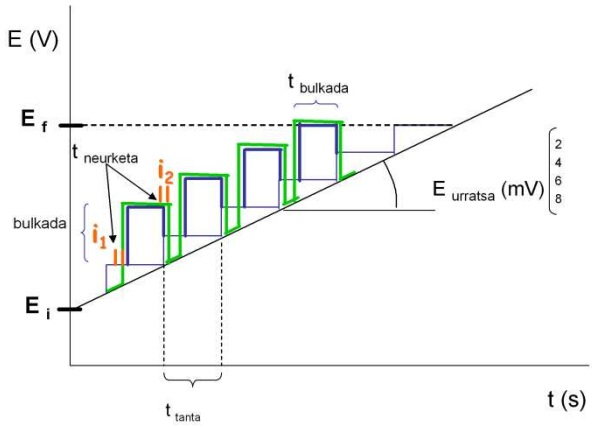
Birdisolbatzearen bidezko analisiaren desabantailarik garrantzitsuena da gutxi gorabehera 30 metalen analisia (Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, Ge, Hg, In, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Tc, Te, Zn) baino ezin dela egin. Beste arazo batzuk ere badira: konposatu intermetalikoen sorrera, elektrodoaren gaineko adsortzio-fenomenoak eta gailurren gainezartzea.

Normalean, eta aztarna-mailako analisi-teknika gehienetan gertatzen den bezala, arazorik garrantzitsuena da lagina prestatzea eta tratamendua egitea, eta ez neurketa elektrokimikoa bera.

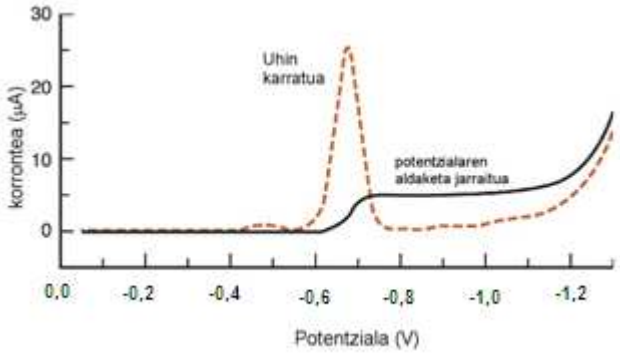
Teknika honen aplikazio-eremuak ugariak dira. Azpimarragarria da ingurumen-, farmakologia- eta elikagai-laginetan, jariakin biologikoetan eta batez ere uretako metal astunen kontzentrazioaren determinazioan duen erabilgarritasuna.

Teknika honen sentikortasun altua hauspeatze elektrolitikoan datza. Disoluzioko ioi metalikoak erreduzitu eta merkuriozko elektrodoaren gainean kontzentratzen dira. Honela, birdisolbatze-teknikak polarografia-teknikak baino 100-1.000 aldiz sentikorragoak dira.

Birdisolbatze-voltamperemetrian, merkuriozko tanta-elektrodoaren gaineko erredukzioaren bitartez gertatzen da analitoen aurrekontzentrazioa, eta emaitza amalgama bat da. Aurrekontzentraziorako aukeratutako potentzialaren arabera, selektiboki erreduzi daitezke disoluzioan dauden ioi metalikoak, merkuriozko tantaren gaineko amalgama sortzeko ioi metaliko bakoitzari dagokion erredukzio-potentzial estandarra gainditu behar baita. Aurrekontzentrazioaren ondoren, egonkortze-urrats bat dator konbekzio-fenomenoak murrizteko, eta, azkenik, sortutako amalgama birdisolbatu egiten da uhin karratuko voltamperemetria anodikoaren bidez (ikus ekortzea 6.16 irudian). Metodo honen bidez, analito bakoitzari dagokion intentsitatea determinatzeko tratamendu matematikoa behar duten kurbak lortu ordez, gailurrak lortzen dira analito bakoitzaren erredukzio-potentzialen inguruan, 6.17 irudiko irudikapenak ageri duen moduan.



6.16.irudia. Uhin karratuko voltamperemetriaren ekortzea.



6.17 irudia. Uhin karratuko eta bulkada diferentzialeko voltamperemetrien i-E kurben itxurak.

6.4.7.1 Pb^{2+} eta Cd^{2+} ioi metalikoen determinazioa DC bulkada diferentzialeko voltamperemetriaren bidez

PROZEDURA

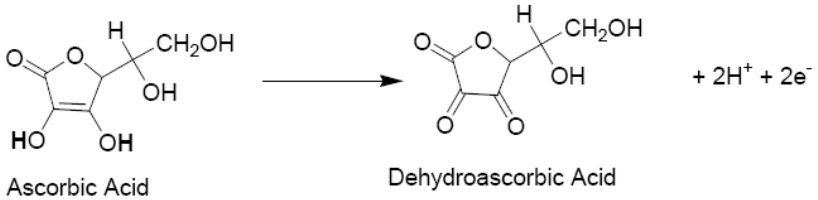
Kadmioaren eta berunaren determinazio polarografikoa egiteko, urrats hauei jarraitu behar zaie:

1. Prestatu HAz/NaAz 0,1 M den elektrolito-euskarri bat (berunarena).
2. Prestatu KCl 0,1 M den elektrolito-euskarri bat (kadmioarena).
3. Prestatu 40 mg/L berun eta 40 mg/L kadmio disoluzioak 0,02 M den azetiko/azetato eta potasio kloruro elektrolito-euskarrietan hurrenez hurren.
4. Berunetan eta kadmiotan 40 mg/L-ko kontzentrazioa duten disoluzioak erabiliz, aztertu bi sistemen prozesu elektrodikoaren itzulgarritasuna. Neurketa baino lehen, gasgabetu disoluzioak nitrogenoaren bidez.
5. Bi prozesuen itzulgarritasuna egiaztatu ondoren, egin 1 eta 10 mg/L bitarteko kalibrazio-kurba bulkada diferentzialeko polarografiaren bidez. Beharrezkoa da i-E kurben tratamendu logaritmikoa egitea gailur bakoitzari dagokion intentsitatea determinatzeko.
6. Neurketen errepikakortasuna aztertzeko hiru kontzentrazio-maila desberdinetan (baxua, ertaina eta altua kalibrazio-kurban), prestatu 4 disoluzio eta lortu intentsitate-gailurrak.
7. Lortu metodoaren detekzio- eta kuantifikazio-mugak.
8. Determinatu ur-lagin baten berun- eta kadmio-kontzentrazioak garatutako metodoa erabiliz.

6.4.7.2 Botika baten C bitaminaren determinazioa bulkada diferentzialeko voltamperemetriaren bidez

SARRERA

Azido askorbikoa (C bitamina), haren gatzak eta esterrak 2,6-diklorofenol-indofenolaren bidezko balorazioaren bidez determinatu ez ezik, oxidazioan oinarritutako polarografia-metodo zuzenaren bidez ere determina daitezke. Merkuriozko tanta-elektrodoa, oro har, erredukzio-prozesuak aztertzeko erabiltzen bada ere, azido askorbikoaren oxidazio-potentziala kontuan hartuta ($E_{1/2}$ = +0,10 V *vs* SCE), merkuriozko tanta-elektrodoa (DME) erabil daiteke elektrodo adierazle gisa substantzia horren determinazioan, haren oxidazio-prozesuan oinarrituta.



6.18 irudia. Azido askorbikoaren oxidazio-erreakzioa.

PROZEDURA

Azido askorbikoaren oxidazioa zer potentzialetan gertatzen den jakiteko, % 0,1 azido oxalikotako 10 mg/L azido askorbikoaren disoluzioaren polarografia-ekorketa egin behar da bulkada diferentzialeko voltamperemetriaren (DPV) bidez. Potentzialaren ekortze-bitartea –200 mV-etik +200 mV-erainokoa da, eta garraio-elektrolitoa azetiko/azetato disoluzio indargetzailea. Redoxonaren edo beste prestakin komertzialen baten determinazio kuantitatiboa egiteko, bai kanpo-kalibrazioaren bai adizio estandarren bidezko kalibrazioak erabiliko dira. Bietan, azido askorbikoaren kalibrazio-kurba egin behar da 1-20 mg/L bitartean, eta kontzentrazioaren bitarte lineala determinatu. Era berean, voltamperemetria-metodoaren errepikakortasuna eta detekzio-muga determina daitezke. Determinatu laginaren C bitaminaren edukia bi kalibratuekin, eta determinatu metodoaren zehaztasuna.

6.4.7.3 Cu-aren, Cd-aren eta Pb-aren determinazioa birdisolbatze-voltamperemetria anodikoaren bidez

SARRERA

Hauek dira praktika honen helburuak:

i) Lagin ezezagun batean aztarna-mailan dauden ioi metalikoak identifikatzea.

ii) Adizio estandarren bidez, ioi metalikoen determinazio kuantitatiboa egitea.

PROZEDURA

1. Aurrekontzentrazio-urratseko aldagaien balio optimoak aurkitzea

Metodo honetan eragina izan dezaketen aldagaiak dira metalen erredukzioa egiteko ezarri beharreko potentziala (aurrekontzentrazio-potentziala) eta horren aplikazio-denbora (aurrekontzentrazio-denbora). Aldagaien banan-banakako optimizazioa egin nahi bada, Cd^{2+}, Pb^{2+} eta Cu^{2+}-aren erredukzio- potentzial estandarrak (-0,6 V, -0,4 V eta +0,35 V hurrenez hurren) baino potentzial altuagoak frogatu behar dira (-0,8, -1,0 eta 1,2 V adibidez) aurrekontzentrazio-denbora finko batean (30 segundo, esaterako). Aurrekontzentrazio-potentzial egokiena da birdisolbatze-urratsaren ondoren sentikortasun handiena ematen duena. Aurrekontzentrazio-denbora optimizatzeko, aukeratutako potentzial optimoan zenbait aplikazio-denbora probatuko dira, 30 s, 60 s eta 90 s adibidez. Aurrekontzentrazio-denbora optimoa sentikortasun handiena ematen duena litzateke, baina, kasu honetan, seinale neurgarria ematen duena aukeratuko da, analisi-denbora gehiegi ez luzatzeko.

2. Ur-laginaren Cd^{2+}, Pb^{2+} eta Cu^{2+}-aren *kontzentrazioak determinatzea*

Ur-laginaren analisi kualitatiboa egingo da aurreko urratsean optimizatutako baldintza esperimentaletan. Disoluzioan dauden ioi metalikoak identifikatu ondoren, prestatu ioi horien 500 mg/L-ko stock disoluzio bat KNO_3 elektrolitoan eta egin adizio estandarren bidezko kalibratua optimizatutako neurketa-baldintzetan.

Determinatu metodoaren errepikakortasuna, kalibratutako disoluzio baten errepikapenak neurtuz. Prestatu zuri bat, metodoaren detekzio- eta kuantifikazio-mugak determinatzeko.

7.1. SARRERA

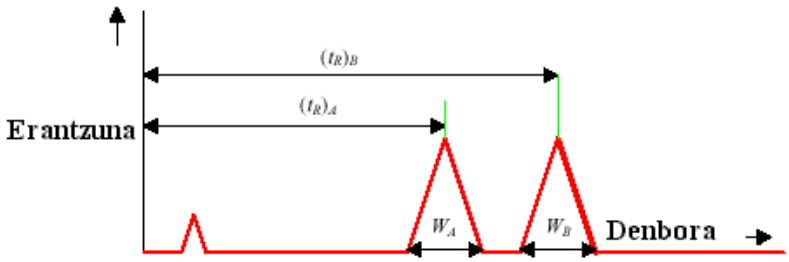
Analisi kimikoan erabiltzen diren metodoak neurri handiagoan edo txikiagoan selektiboak izan badaitezke ere, guztiz espezifikoak direnak gutxi dira. Hori dela eta, analitoaren eta interferentziaren arteko banaketa prozedura analitikoen funtsezko urratsa da. Banaketa-tekniken artean, teknika kromatografikoak oso erabiliak dira.

Kromatografia lehen aldiz M.S. Tswett errusiar botanikoak erabili zuen, eta analitoek fase geldikor batean eta fase mugikor batean banatzeko duten joera desberdinean oinarrituta dago.

Fase geldikorra zutabean edo euskarri lauan koka daiteke, eta solidoa, likidoa edo fase lotua izan daiteke. Zutabeari dagokionez, paketatutako zutabeak edo zutabe kapilarrak aurkitu daitezke, eta fase geldikorraren izaeraren arabera, banaketa-mekanismoa adsortzio, banaketa, ioi-truke edo bazterketa bidezkoa izan daiteke.

Fase mugikorrari dagokionez, likidoa, gasa edo jariakin superkritikoa izan daiteke, eta horren arabera, likido-kromatografia, gas-kromatografia edo jariakin superkritikoen kromatografia bereiz daitezke. Likido-kromatografian eta jariakin superkritikoen kromatografian, paketatutako zutabeak erabiltzen dira oro har, eta gas-kromatografian, ordea, kapilarrak.

Detektagailuan fase mugikorraren bolumenarekiko edo laginaren injekzio osteko denborarekiko ematen duen seinalea biltzen duen adierazpen grafikoari **kromatograma** deritzogu (ikus 7.1. irudia).



7.1 irudia. Kromatograma. Eluzio-denborak eta gailurren zabalerak.

Hauek dira kromatografia-parametro azpimarragarrienak:

Eluzio-denbora (t_R): analitoa injektatu denetik detektagailura iritsi arte igarotzen den denbora.

Denbora hila (t_0): atxikitzen ez den osagaiak detektagailura iristeko behar duen denbora.

Eluzio-denbora erlatiboa (t_R'): atxikitzen den analitoaren eta denbora hilaren arteko diferentzia. Analitoak fase geldikorrean ematen duen denbora adierazten du.

$$t'_R = t_R - t_0$$

Ahalmen-faktorea (k): analitoak fase geldikorrean pasatzen duen denboraren eta fase mugikorrean pasatzen duen denboraren arteko erlazio gisa definitzen da:

$$k = t'_R / t_0$$

Banaketa-faktorea (α): asko atxikitzen den B analitoaren atxikitze-denbora erlatiboaren (t_{RB}') eta gutxiago atxikitzen den A analitoaren atxikitze-denbora erlatiboaren (t_{RA}') arteko erlazioa:

$$\alpha = t'_{RB} / t'_{RA}$$

Bereizmena (R_s): ondoz ondoko bi gailur banatzeko zutabearen neurketa kuantitatiboa:

$$R_S = 1{,}18 \frac{t_{RB} - t_{RA}}{w_{1/2A} + w_{1/2B}}$$

non $w_{1/2}$ gailurraren altuera erdiko zabalera den.

Plater teorikoen kopurua (N): dimentsiorik gabeko kantitatea da, zutabearen eraginkortasuna neurtzen duena. Kromatografia-gailurraren bitartez kalkula daiteke, eta zutabeak banda estuak sortzeko duen ahalmena adierazten du:

$N = 5{,}54(t_R/w_{1/2})^2$

Plater teorikoaren altuera (HETP): zutabearen eraginkortasuna luzera unitateetan adierazteko magnitudea. Zutabearen luzera zati plater teorikoen kopuru gisa definitzen da:

HETP = L/N

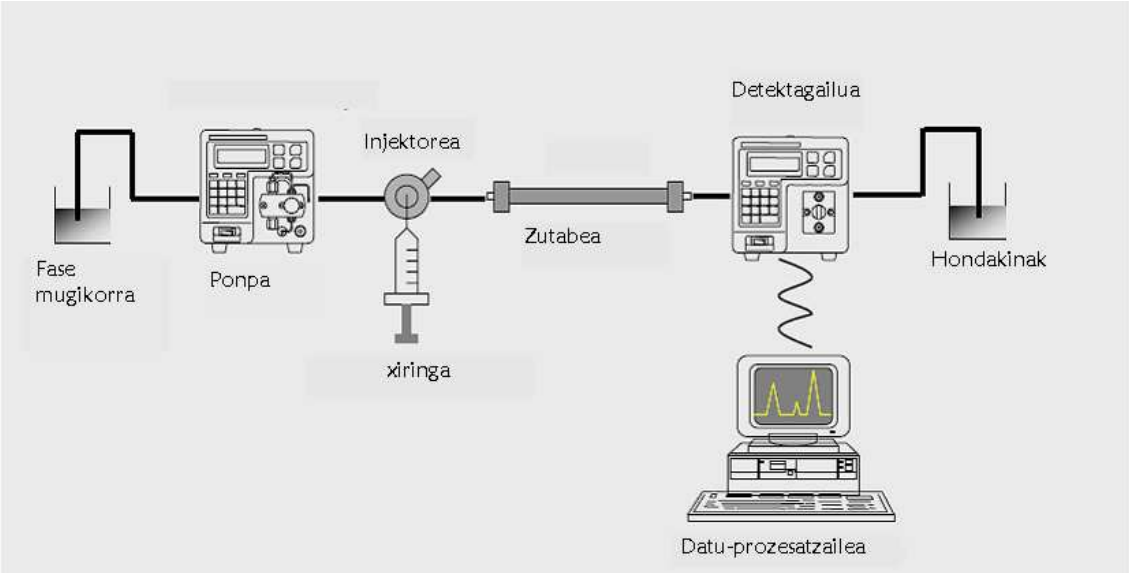
Kromatografiaren helburua kualitatiboa edo kuantitatiboa izan daiteke. Helburua kuantitatiboa denean, analitoaren kontzentrazio ezagunak eta gero eta handiagoak dituzten disoluzioak prestatu eta kalibrazio-kurba lortzen da gailur kromatografikoaren azalera (edo altuera, gailurren zabalera konstantea mantentzen bada) analitoaren kontzentrazioarekiko irudikatuz. Sarritan, kromatografian, barne-estandarraren metodoa erabiltzen da. Kasu honetan, substantzia puru baten (barne-estandarraren) kantitate finko bat gehitzen da bai disoluzio estandarretan bai laginean. Kalibrazio-kurban, bestalde, analitoaren gailurraren azalera (altuera) barne-estandarraren gailurraren azalerarekiko (altuerarekiko) zuzentzen da, eta erlazioa

analitoaren kontzentrazioaren eta barne-estandarraren kontzentrazioaren erlazioarekiko irudikatzen da.

Lagin batean gailur kromatografiko baten identifikazioa egin nahi denean, modu sinpleena gailur ezezagunaren eta susmagarria den analitoaren eluzio-denborak erkatzean datza. Helburu hau betetzeko beste modu bat, ko-kromatografia daukagu: laginean susmagarria den analitoa gehitu eta gailurraren hazkundea behatzen bada, identifikazioa positibotzat ematen da. Emaitza biribildutzat joko genuke gailurraren hazkundea polaritate desberdineko hainbat zutabetan behatuko bagenu.

7.2. LIKIDO-KROMATOGRAFIA

Bereizmen handiko likido-kromatografia (HPLC, *high performance liquid chromatography*) da gehien erabiltzen den kromatografietako bat. Nahaste bateko osagaiak fase geldikorraren eta fase mugikorraren artean modu desberdinean banatzeko joeran oinarritzen da teknika hau. Fase mugikor likidoa zutabe-itxuran kokatutako fase geldikorrean zehar mugitzen da, eta lagina narrasten du. Fase geldikorraren izaeraren arabera, lagineko konposatuen eta fase geldikorraren arteko elkarrekintza desberdinak erabiltzen dira, eta horren arabera sailka daitezke kromatografia-teknikak, besteak beste: a) **solido-likido kromatografia edo adsortzio-kromatografia**, non fase geldikorra solido polarrak diren, adibidez, silizea edo alumina; b) **banaketa-kromatografia**, non fase geldikorra euskarri inerte bati eutsitako likidoa edo fase gurutzatu bat den; c) **ioi-trukearen kromatografia**, non fase geldikorrak funtzio-talde ionikoak dituen, eta d) **tamainaren araberako bazterketa-kromatografia**, non fase geldikorra gel poroduna den, eta analitoak tamainaren arabera banatzen diren. Adsortzio-kromatografiako faseak polarrak direnez, **fase normalean** lan egiten dugula esaten da. Bestalde, banaketa-kromatografian gaur egun gehien erabiltzen direnak silizeari lotutako fase geldikorrak dira, eta haien izaera polarraren edo ez-polarraren arabera, **fase normalean** edo **alderantzizko fasean** lan egin dezakegu. 7.2. irudian, likido-kromatografoaren eskema ikus daiteke.



7.2 irudia. Likido-kromatografoaren eskema.

Likido-kromatografoan lagina mikroxiringa baten laguntzaz sartzen da injekzio-balbulan (ikus 7.3 irudia), eta fase mugikorrak zutabean zehar narrasten du ponparen laguntzaz. Ponpak pultsurik gabeko fluxu uniforme eta errepikakorra sortu behar du. Analitoen banaketa fase geldikorra dagoen zutabean gertatzen da (ikus 7.4. irudia).

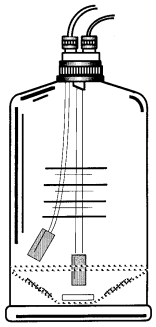
7.3 irudia. Injekzio-balbula.

7.4 irudia. HPLCrako ohiko zutabeak

Likido-kromatografian oso garrantzitsua da fase mugikorrak partikularik esekita ez izatea, konexio-hodiak, ponpa zein zutabea obtura daitezkeelako. Bestalde, fase mugikorrak ezin du disolbatutako gasik eduki. Horrela, fase mugikorra, poro txikiko zelulosazko, nylonezko edo bestelako iragazkietatik hutsean iragazteaz gain, gasgabetu ere egin behar da. Gainera, fase mugikorra kokatzen den ontziaren barnean, altzairu herdoilgaitzezko iragazkia kokatzen da fasea

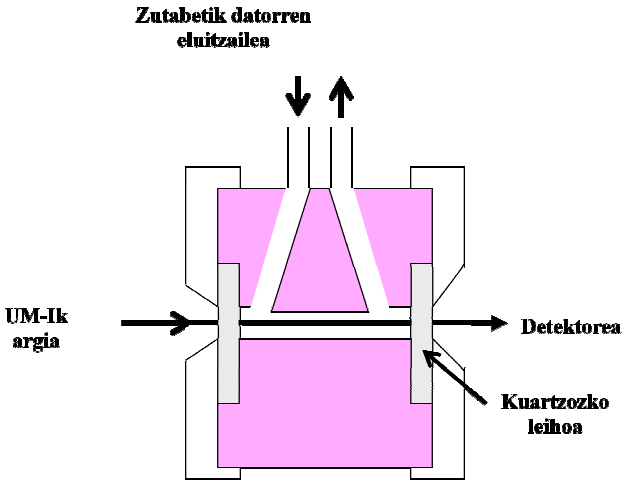
garraiatuko duen hodiaren buruan, partikula solidoak kromatografia-sisteman sartzea ekiditeko. Iragazkiaren azalera handia da ponparen eta ontziaren artean fluxu-murrizketarik egon ez dadin. Sistema berrietan, bigarren iragazki bat erabiltzen da gas inerte batekin (He, adibidez) fase mugikorra gasgabetzeko.

7.5 irudia. Hutsaren bidezko fase mugikorraren iragazketa.



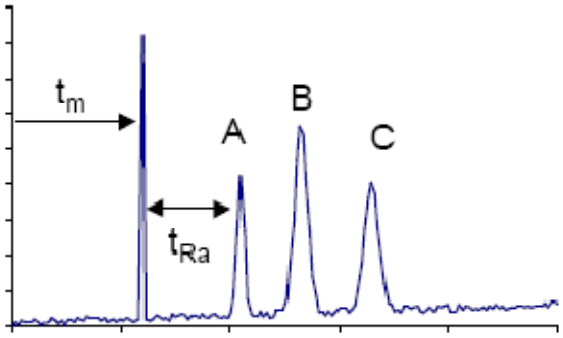
7.6 irudia. Fase mugikorraren ontzian kokatutako iragazkiak.

Zutabean banatutako analitoak detektagailura heltzen dira, eta azken horren erantzuna kromatograma moduan ikusten da ordenagailuaren pantailan. Likido-kromatografiako ohiko detektagailua UM-Ik espektrofotometroa da. Oro har, argi UM-Ikusgaiaren iturria (deuterio, xenon edo wolframiozko lanpara), uhin-luzera aukeratzeko monokromadorea, Z itxurako fluxu-gelaxka eta fotodiodoen lerroa erabiltzen dituzte detektagailutik pasatzen diren analito guztien xurgapen-espektroa lortzeko (ikus 7.7 irudia).



7.7 irudia. UM-Ik detektagailua.

Beraz, laginaren izaeraren arabera analitoak banatzeko gai den zutabea aukeratuko da. Ondoren, konposatuen atxikitze, selektibitate eta bereizmen egokiak sortzen dituen fase mugikorra hautatuko da. Lortutako kromatogramaren arabera (ikus 7.8 irudia), baldintzak alda daitezke banaketarik egokiena lortu arte.



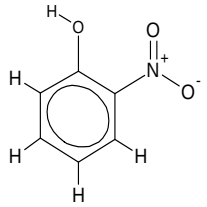
7.8 irudia. HPLCaren bidezko nahaste baten osagaien banaketa.

7.3. PRAKTIKAK

7.3.1. FENOLEN DETERMINAZIOA URETAN, HPLC-UM-IK TEKNIKA ERABILIZ

7.3.1.1 OINARRI TEORIKOA

Fenolak aril alkoholak dira, non hidrogeno atomo bat edo gehiago hidroxilo talde (-OH) batez ordezkatua baitago. Fenolen eta alkohol alifatikoen eta olefinikoen ezaugarriak oso desberdinak dira. Eraztun aromatikoari lortutako nitro taldeek ($-NO_2$) eta halogeno atomoek (Cl atomoak batez ere) zeharo alda ditzakete fenol-eratorrien propietate kimikoak (azidotasuna, agregazio-egoera, uretako disolbagarritasuna, besteak beste) eta toxikologikoak. 7.9 irudian, lan honetan aztertuko dugun 2-nitrofenolaren egitura ikus daiteke.



2-nitrofenola

7.9 irudia. Aztertuko diren fenolen egitura kimikoa.

Fenola eta haren eratorriak, sarritan, ekoizpen hauetan erabili dira industria kimikoan: polimeroak, ehunak, farmakoak, erretxinak, tintak, detergenteak, leherkariak, egonkortzaileak eta oxidazioaren aurkako produktuak. Gainera, fenolaren eratorriek erabilpen anitz dituzte nekazaritzan herbizida, fungizida eta intsektizida gisa. Haien erabilpenak eta izaera hidrofiloa direla-eta, lurzoruen eta lur azpiko zein lur gaineko uren kutsagarri garrantzitsuak dira. Hala ere, fenolaren eta fenol-eratorrien iturri bakarra ez da gizakiaren jarduera, naturan ere sor baitaitezke hostoen eta egurraren deskonposizioan, esaterako.

Erabili zen lehen antiseptikoa fenola izan bazen ere, gaur egun aski ezaguna da fenolak hilgarriak direla eta haien propietateak osasunerako kaltegarriak direla. Haien izaera hilgarria eta ingurugiroan duten presentzia dela eta, AEBetako EPAk (Environmental Protection Agency delakoak) eta Europako uren zuzendaritzaren lan-esparruak zenbait fenol kutsagarri nagusi gisa ezarri dira.

Praktika honetan, alderantzizko faseko likido-kromatografia erabiliko da bi fenolen banaketa optimizatzeko. Bestalde, fenol horiek kuantifikatzeko, barne-estandarren bidezko kalibrazioa egingo da barne-estandar gisa tertbutilfenola erabiliz.

7.3.1.2 PROZEDURA

1. Disoluzioak prestatzea

100 ppm-ko disoluzio estandarrak erabiliz, 0, 5, 10, 15 eta 20 ppm-ko fenol-nahasteen disoluzioak prestatu behar dira 25 mL-ko matrazetan. Egin horretarako beharrezkoak diren kalkuluak. Barne-estandarraren kasuan prestatutako disoluzioek 10 ppm-koak izan behar dute.

2. Fase mugikorraren proportzioak aukeratzea

Zenbait metanol:ur nahaste probatuko ditugu fase mugikor moduan, aproposena zein den erabakitzeko. Horretarako, 10 ppm-ko nahastearen disoluzioa erabiliko dugu analito bakoitza ondo bereizia dagoela eta denbora minimoan banatzen direla egiaztatzeko.

Edozein kasutan erabiliko den fase mugikorraren emaria 1 mL/min-an mantenduko da.

UM-Ik detektorearen uhin-luzera 280 nm-tan finkatuko da.

3. Atxikitze-denborak neurtzea

Neurtuko den analito bakoitzaren eta barne-estandarraren atxikitze-denborak neurtu behar dira. Horretarako, aukeratutako fase mugikorraren baldintzatan, analito bakoitzaren 10 ppm-ko disoluzioa (prestatu) injektatu egingo da detektorean ateratzen den atxikitze-denbora definitzeko.

4. Kalibrazio-kurba eraikitzea

Kontzentrazio desberdineko nahasteak injektatu eta analito bakoitzari dagokion atxikitze-denborarako lortutako gailurraren azalera neurtu.

Lortutako datuekin, eraiki kalibrazio-kurba analito bakoitzaren kasuan barne-estandarraren seinalea kontuan hartuta eta hartu gabe.

5. Laginaren analisia

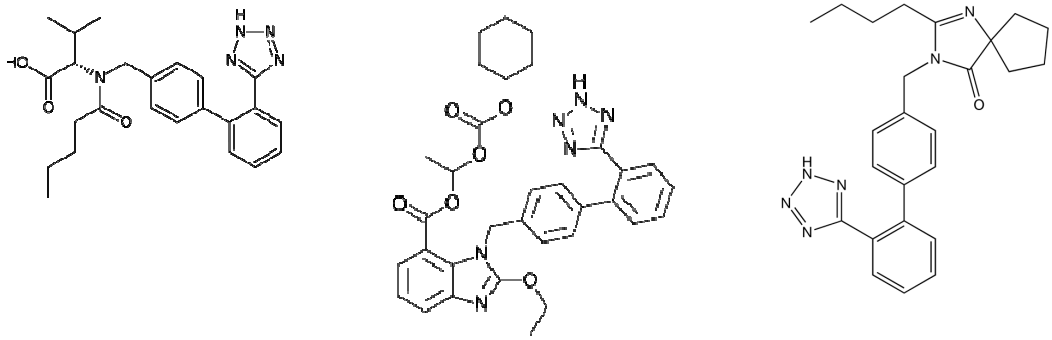
Laginaren analisia hiru aldiz errepikatu. Eraikitako kalibrazio-kurba bakoitzarekin, kalkulatu analito bakoitzaren kontzentrazioaren batez bestekoa, desbiderapen estandarra, desbiderapen estandar erlatiboa eta konfiantza-tartea.

7.3.2. GERNUKO FARMAKO ANTIHIPERTENTSIBOAK DETERMINATZEKO HPLC-UM-AREN BIDEZKO METODO ANALITIKOAREN GARAPENA

7.3.2.1 OINARRI TEORIKOA

Hipertentsioaren aurkako terapia berrietan erabiltzen dira antiogentsina II errezeptorearen antagonistak diren farmako antihipertentsiboak (ARA II), eta, ia albo-ondoriorik ez dutenez, gaixotasun kroniko horren aurkako tratamenduen artean abangoardiakoa izatera iritsi da.

Metodo analitiko honen garapenean, gernuan ARA II farmakoak (valsartan eta candesartan cilexetilo eta candesartan M1 metabolitoa, ikus 9. irudia) bereizi eta determinatu nahi dira alderantzizko faseko bereizmen handiko likido-kromatografia (HPLC) eta detekzio fotometrikoaren bidez (UM). Garatutako metodoak balioko du hilabete batean farmakoarekin tratamenduan izan den boluntario osasuntsu baten gernua aztertzeko. Animalietan egindako ikerketek giltzurrun-garbiketako portzentaje hauek eta biziraupen-denborak eman dituzte: % 7-10 eta 6-9 ordu valsartanen kasuan, eta % 10 eta 5-7 ordu candersartan M1-en kasuan hain zuzen. Hiru konposatuen azidotasun konstanteak 3,5 (candersartan M1) eta 6,5 (candersartan cilexetilo) bitartean aurkitzen dira.



Valsartana Candesartan cilexetiloa Irbesartana

7.10 irudia. Valsartanaren, candesartan cilexetiloaren eta irbesartanaren egitura kimikoak.

Horretarako, fase solidoko erauzketaren (SPEaren) urratsak (garbiketarako eta eluziorako disolbatzaileak) eta bereizketa kromatografikoa egiteko (fase mugikorraren konposizioa, ur-fasearen pH-a eta eluzio modua) optimizatzen dira.

Lehenik eta behin, hiru konposatuen (valsartan, candesartan cilexetilo eta candesartan M1 metabolitoaren) erauzketa egingo da tratamenduan dagoen boluntario baten gernuan. Erauzketa SPE bidez egiten da 100 mg-ko C8 kartutxoak erabiliz. Ondoren, erauzitakoan hiru konposatuak HPLC-UM bidez (C18, 15x0,46 eta 5 μm-ko Novapak zutabea erabiliz) determinatzeko barne-estandarraren metodoa erabiliko da, irbesartana (ARA II) barne-estandar gisa erabiliz (ikus 7.10 irudia).

7.3.2.2 HELBURUAK

- Gaixoen gernuan, farmako antihipertentsiboen analisia egiteko baldintza optimoen garapena. Garatuko den metodoak urrats hauek izango ditu:
    - Gernu-laginetatik analitoen erauzketa
    - Analitoen analisi kromatografikoa, HPLC-UMaren bidezkoa
- Azken belaunaldiko farmako antihipertentsiboaren (ARA II) edukia determinatzea, farmakoarekin tratamenduan dagoen boluntario osasuntsu baten gernuan.

7.3.2.3. METODOAREN GARAPENA. URRATSAK

Analisi kromatografikoaren optimizazioa

Lau analitoak (valsartan, candesartan cilexetilo, candesartan M1 eta irbesartan barne-estandarra) bereizteko bereizmen eta selektibitate egokia duen analisi kromatografikoaren optimizazioa:

a. Ur-fasearen pHa: 0,01M den fosfato-disoluzio indargetzailea, pH 2,5 duena, edo 5 mmol·dm^{-3} den HAc/NaAc disoluzio indargetzailea, pH 4,5 duena
b. Azetonitriloa (AzN), fase mugikorraren eraldatzaile organikoaren proportzioa: 70:30 edo 30:70 fase organikoa:ur-fasea, b/b
c. Isokratiko edo gradiente moduan. Gradientearen malda
d. Kuantifikatzeko uhin-luzera: 254 nm edo 214 nm

1. Lanerako disoluzioa prestatzea.

Hiru analitoen eta barne-estandarraren aldibereko bereizketa egiteko, prestatu 5 ppm valsartan, candesartan cilexetilo, candesartan M1 eta irbesartan dituen disoluzioa.

2. *AzN/ur (pH 2,5) fase mugikorra prestatzea.*

A lerroan 10:90 eta B lerroan 90:10, fase organikoa/ur-fasea b/b pH 2,5

3. *Metodo kromatografikoa isokratikoan eratzea.*

Fase mugikorraren konposizioa frogatu AzN/ur-fasea (pH 2,5) 70:30 b/b eta 30:70 b/b proportzioetan.

4. *Gradientea proposatzea*

Aurreko urratsean lortutako ondorioen arabera, konposatuen aldibereko bereizketa bermatzen duen metodo kromatografikoa gradientean eratu.

5. *AzN/ur (pH 4,5) fase mugikorra frogatzea.*

2, 3 eta 4 urratsak errepikatu, ur-fasearen pH-a 4,5 izanik.

6. *Banaketarako metodoa proposatzea.*

Eztabaidatu 2, 3, 4 eta 5 urratsetan lortutako emaitzak, eta hautatu bereizketarako metodorik egokiena.

7. *Uhin-luzera hautatzea.*

Optimizatu kuantifikaziorako uhin-luzera gernu-erauzketa baten analisiarekin.

Fase solidoko erauzketaren (SPE) optimizazioa

Fase solidoko erauzketaren optimizazioa 100 mg-ko C8 kartutxoak eta dopatutako gernua (10 ppm-ko kontzentrazioa amaierako erauzian) erabiliz. Garbiketarako eta eluziorako bi aukera aztertuko dira:

a. Garbiketa likidoa (metanol: fosfato-disoluzio indargetzailea (pH 2,5), 40:60 b/b) eta eluzio likidoa (metanola) (❶ prozedura)
b. Garbiketa likidoa (metanola) eta eluzio likidoa (,etanol:fosfato-disoluzio indargetzailea (pH 2,5), 40:60 b/b) (❷ prozedura)

1. *Kartutxoaren aktibazioa*

Aktibatu kartutxoa 2 mL metanol eta 1 mL fosfato-disoluzio indargetzailearekin (pH 2,5).

2. *Laginaren karga*

Kargatu 1 mL gernu indargetu (gernua:disoluzio indargetzailea (pH 2,5), 2:1).

3. *Garbiketa*

Lehendabizi, garbitu kartutxoa 1 mL Milli Q urarekin, eta, ondoren, garbitu ❶ edo ❷ aukerarekin. Ponpa erabiliz, lehortu kartutxoa 15 min-an.

4. *Eluzioa*

Berreskuratu analitoak 1 mL ❶ edo ❷ disolbatzailetan.

5. Uhin-luzera

Aukeratu uhin-luzerarik egokiena (214 nm edo 254 nm) analitoak kuantifikatzeko egokien berreskuratu dituen prozedurarako.

6. Kuantifikazioa

Aurretiaz optimizatutako HPLC-UM baldintzetan eta SPErako baldintza optimoetan, egin analitoen kuantifikazioa SPEaren berreskurapena kalkulatzeko.

7.3.2.4 EZTABAIDA

A. pHa garrantzitsua da HPLCaren bidezko banaketetan edo soilik ARA II-aren determinazioan?

B. Zenbatekoa da SPEaren bidezko prozeduraren etekina?

C. Estimatu garatutako metodoaren detekzio-muga. Nahikoa al da 20 mg valsartan hartu duten gaixoentzako giltzurrunen garbiketa 0,62 l/h-koa eta eliminazioaren bizitza erdia 6-9 ordukoa bada?

D. Barne-estandar moduan irbesartana hautatzea egokia da? Garatutako metodorako zer eskatuko zenioke barne-estandarrari?

E. Zelan ziurta daiteke gernu-laginetan garatutako metodoaren selektibitatea?

7.3.3. BOTIKETAKO KAFEINAREN, PARAZETAMOLAREN ETA ASPIRINAREN ALDI BEREKO DETERMINAZIOA

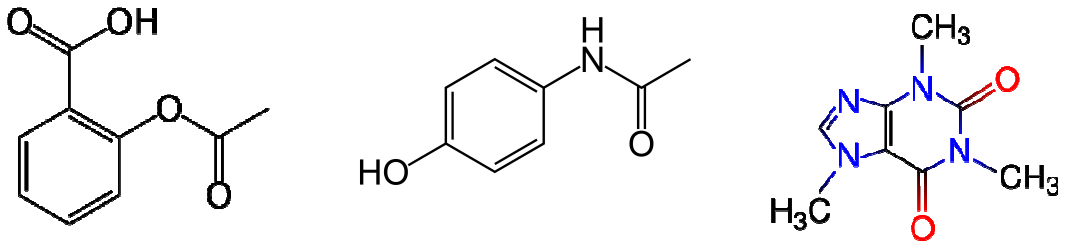
7.3.3.1 OINARRI TEORIKOA

Analgesikoak konortea galdu gabe mina arintzeko erabiltzen diren botikak dira. Opio-eratorriak izan daitezke (morfina eta kodeina) edo ez. Azken horien artean, azido azetilsalisilikoa, parazetamola eta ibuprofenoa aurkitu daitezke, eta, prostaglandinen (minaren eta hanturaren neurtzaileen) sintesia inhibitzen dute ehun periferikoetan.

Azido azetilsalizilikoa (ikus 10. irudia), aspirina izen komertzialaz ezagunagoa dena, sukarraren, min arinen eta hanturaren aurkako botikarik erabiliena da. Zenbait ikerketek diote botika hori era moderatuan hartzeak istripu kardiobaskularrak eta ondesteko minbizia izateko arriskua txiki dezakeela. Kontrara, urdail-mukosa narrita dezake, eta gripea edo barizela duten umeetan Reye sindromea izateko arriskua handi dezake.

Parazetamolak (ikus 10. irudia) analgesiko eta antipiretiko moduan jokatzen du, baina ez du hantura jaisten beste analgesikoen moduan. Kontrara, ez du urdail-mukosa narritatzen, baina gaindosiek gibelean kalte handiak sor ditzakete.

Azido azetilsalizilikoa eta parazetamola hainbat analgesikoren konposatuak dira, eta bakarrik edo beste konposatu batzuekin nahastuta ageri dira, kafeinarekin (ikus 7.11 irudia) adibidez. Praktika honetan, likido-kromatografian oinarritutako metodo analitiko bat garatuko da hainbat botikatako kafeina, azetilsaliziliko eta parazetamolaren kontzentrazioak zehazteko.



Azido azetilsalizilikoa Parazetamola Kafeina

7.11 irudia. Azido azetilsalizilikoaren, parazetamolaren eta kafeinaren egitura kimikoak.

7.3.3.2 HELBURUAK

- Fase mugikorraren konposizioaren araberako analitoen atxikitze-denboren azterketa: analito bakoitzari dagokion gailurraren identifikazioa eta baldintza egokienen determinazioa
- Kalibrazio-kurbaren prestaketa
- Metodoaren kalitatea aztertzea: kontzentrazio-tarte erabilgarria, sentikortasuna eta detekzio-muga
- Lagin errealen analisia

7.3.3.3. PROZEDURA ESPERIMENTALA

1. *Erreaktiboak*
    - Azido o-azetilsalizilikoa (aspirina, PM: 180,15)
    - 4-azetamidofenola (parazetamola, PM: 151,17)
    - Kafeina (PM: 194.20)
    - Metanola (HPLC analisirako)
    - Milli-Q kalitatezko ura
2. *Tresneria*
    - Kromatografo likidoa, UM-detektagailuarekin
    - HPLCrako ponpa
    - HPLCrako injekzio-balbula
    - Disolbatzaileak iragazteko sistema
3. *Atxikitze-denborak aztertzea*
    - Prestatu kafeina, aspirina eta parazetamolaren disoluzio estandarrak (disolbatu metanolaren ahalik eta bolumenik txikienean, eta urez 100 mL-raino bete; ~ 1.000 $mg \cdot L^{-1}$)
    - Prestatu kafeinaren, aspirinaren, parazetamolaren eta hiru konposatuen nahasturaren disoluzio bana, disoluzio estandarretatik bolumen egokiak erabiliz (25 mL, 40 $mg \cdot L^{-1}$)
    - Prestatu kafeinaren, aspirinaren eta parazetamolaren disoluzio bana, 40 $mg \cdot L^{-1}$-ko disoluzioak diluituz (25 mL, 8 $mg \cdot L^{-1}$)

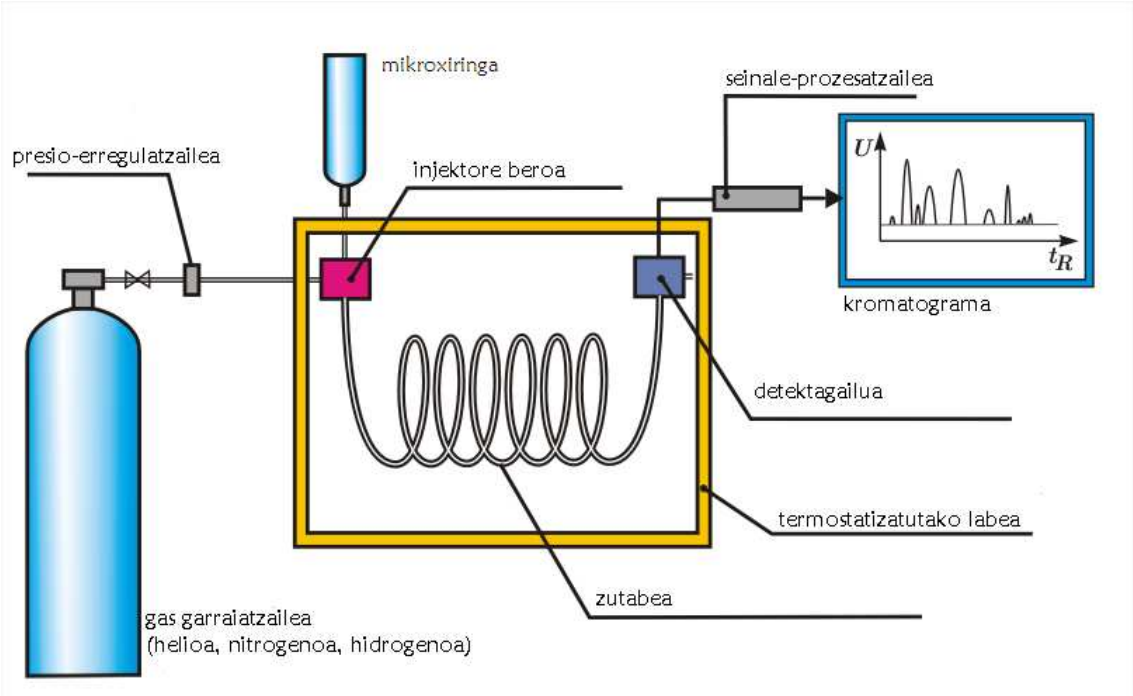
- Neurtu 8 $mg \cdot L^{-1}$-ko disoluzioen xurgapen-espektroak, bereizketari jarraipena egiteko uhin-luzerarik egokiena finkatzeko
- Injektatu 40 $mg \cdot L^{-1}$-ko disoluzioak kromatografoan: atxikitze-denboren definizioa

4. Kalibrazio-kurbak prestatzea

- Prestatu hiru konposatuen nahastearen kalibratuaren disoluzioak, disoluzio estandarretatik bolumen egokiak erabiliz (5 disoluzio; 25 mL; 1-100 $mg \cdot L^{-1}$)
- Kalibratuaren disoluzioen injekzioa kromatografoan
- Konposatu bakoitzerako lortutako datuen (A, c) tratamendu estatistikoa
- Garatutako metodo analitikoaren errepikakortasunaren kalkulua (5 $mg \cdot L^{-1}$; n = 4)

7.4. GAS-KROMATOGRAFIA

Gas-kromatografia arazo analitiko ugari ebazteko ikertu eta erabili den teknika analitikoa da. Nahasteko konposatuak fase geldikorraren eta gas garraiatzailearen artean era desberdinean banatzen direlako lortzen da analitoen banaketa gas-kromatografian. Ohiko sailkapenean, gas-kromatografia **gas-solido kromatografia** eta **gas-likido kromatografia** gisa sailkatzen zen. Lehenengoan, fase geldikorra solido adsorbatzailea zen, eta bigarrenean likidoa. Gaur egun, gehien erabiltzen diren fase geldikorrak lotuak dira. 7.12 irudian gas-kromatografoaren eskema ikus daiteke.

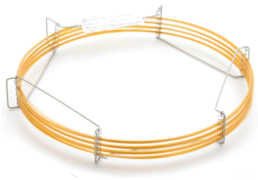


7.12 irudia. Gas-kromatografoaren eskema.

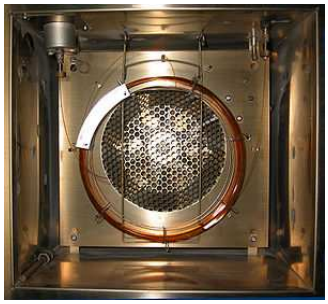
Normalean, likido lurrunkorra edo gasa den lagina mikroxiringaren laguntzaz injektatzen da bero dagoen injektorean, eta bertan lagina lurruntzen da. Ondoren, gas garraiatzaileak (He, H_2 edo N_2) zutaberantz narrasten du lurrundutako lagina, eta han, nahasteko konposatuen banaketa gertatzen da. Zutabean banatutako konposatuak detektagailura heldu eta kromatograma lortzen da.

Gas-kromatografiako banaketa gehienetan, zutabe kapilarrak edo tubular irekiak (ikus 7.13 irudia) erabiltzen dira paketatutako zutabeekiko bereizmen handia, analisi azkarrak eta sentikortasun altuak baitituzte. Oro har, silize urtuzkoak ekoizten dira, eta 15-100 m bitarteko

luzerak eta 0,1-0,53 mm-ko barne-diametroak izaten dituzte. Zutabeak kiribilduta egoten dira labearen barnean kokatzeko (ikus 7.14 irudia), eta, horrela, banaketaren tenperaturaren kontrola xehea da. Hala ere, zutabearen tenperaturak ez du izan behar lagineko analito guztien irakite-puntua baino altuagoa. Nahikoa da tenperatura horretan analitoaren lurruntze-presio nahikoa izatea zutabetik denbora onargarrian eluitzeko.

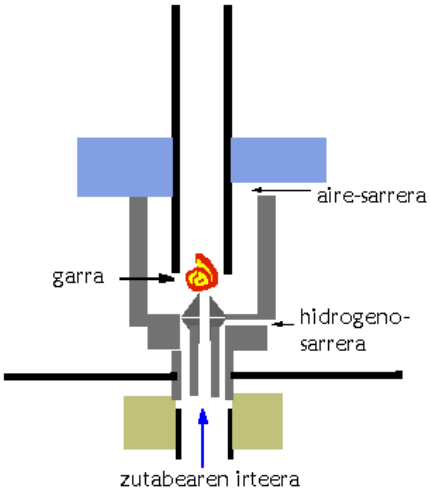


7.13 irudia. Zutabe kapilarra edo tubular irekia.



7.14 irudia. Gas-kromatografoaren labea.

Gas-kromatografiarako detektagailu erabilienetakoa da FID detektagailua edo garraren bidezko ionizazio-detektagailua (ikus 7.15 irudia). Hidrogenoarekin eta airearekin eratutako garrean zutabetik eluitzen diren konposatuak erre egiten dira, eta garraren bi alboetara kokatutako bi elektrodoek korrontea neurtzen dute. Eratutako korrontea eta, ondorioz, detektagailuaren erantzuna, garrean denbora unitateko sartzen diren C atomoen kopuruaren araberakoa da. Hala, gas inerteek (N_2, O_2, CO_2...) ez dute erantzunik ematen FID detektagailuan.



7.15. irudia. FID detektagailuaren eskema.

7.5 PRAKTIKAK

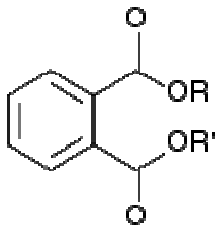
7.5.1 FTALATO-ESTERREN ANALISIA URETAN, GC-FID ERABILIZ

7.5.1.1 OINARRI TEORIKOA

Ftalato-esterrak (PEs), azido ftalikotik eratorriak diren ester ez-halogenatuak dira, eta haien erabilpena oso hedatua dago industrian eta kontsumo-arloetan. Adibide gisa, konposatu hauek PVC-zko erretxinetan plastifikatzaile gisa erabiltzen dira, eta eransgarri gisa, kosmetikoetan, produktu farmazeutikoetan edota intsektizidetan aurki ditzakegu. Hori dela eta, ingurunean aurkitzen ditugun elementu kimiko sintetiko ugarienen artean ditugu.

Konposatu hauek disruptore endokrino gisa joka dezakete, eta espezie batzuen kimika hormonala alda dezakete, eta era berean funtzio metabolikoan, ugalketa-funtzioan eta hazkundean eragina izan dezaketenez, epe luzera arriskuan jartzen dute espezie horien biziraupena. Hala, Europar Batasuneko uraren lan-esparruak (Water Framework Directive, WFD 2000/06), lehentasunezko kutsatzaile organiko metakorren artean ezarri ditu ftalatoak, haien artean bis(2-etilhexil)ftalatoa (DEHP) edo dietil ftalatoa (DEP) adibidez.

Ildo horretan, praktika honen helburua sei ftalato-esterren (dimetil ftalatoa (DMP), dietil ftalatoa (DEP), di-n-butil ftalatoa (DBT), butila, bentzil ftalatoa (BBP), bis(2-etilhexil)ftalatoa (DEHP) eta di-oktil ftalatoa (DOP)) aldibereko determinazioa egiteko metodo analitiko bat garatzea da. Horretarako, konposatuen aurrekontzentrazioa fase solidoko erauzketaren (SPE) bidez egingo da; ondoren, GC-FID bidez determinatuko da.



7.16 irudia. Ftalato-esterren formula kimiko orokorra.

HELBURUAK

- Baldintza kromatografiko egokienak hautatzea GC-FIDaren bidez ftalato-esterrak banatzeko eta detektatzeko. Optizimatu beharreko aldagaiak: gas garraiatzailearen fluxua, labearen tenperatura-maldak, injekzio-tenperatura eta splitless-denbora.
- SPEaren bidez konposatuen aurrekontzentrazioa egiteko baldintza egokienak aukeratzea. Eluziorako disolbatzailea (metanola, etilazetatoa edo n-hexanoa) eta bolumena (2-8 mL) aukeratzea.
- Metodoa lagin errealetan aplikatzea. Analisi kualitatiboa eta kuantitatiboa.

7.5.1.3 PROZEDURA ESPERIMENTALA

1. GC-FID erabiliz, ftalato-esterren determinazioa egiteko baldintza kromatografikoak optimizatzea

Konposatuen banaketa denbora minimoan eta sentikortasun handienarekin lortzeko, aldagai hauek optimizatuko dira:

Tenperatura-malda: 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min

Gas garraiatzailearen fluxua: 1 mL/min, 1,5 mL/min, 2 mL/min

Injekzio-tenperatura: 200 °C, 250 °C, 300 °C

Splitless-denbora: 0,5 min, 1 min, 1,5 min

Lehenengo urrats hori egiteko, ftalato-esterrak (5 ppm-an gutxi gorabehera) eta bentzil bentzoatoa barne-estandar gisa (0,5 ppm-an gutxi gorabehera) dituen disoluzio bat beharko da. Disoluzio horrekin optimizatuko diren aldagaiak: zazpi konposatuen banaketa egiteko beharrezkoa den analisi-denbora osoa (minimoa) eta gailurren azalera/zabalera erlazioa (maximoa).

2. SPE bidez aurrekontzentrazioa egiteko baldintzak optimizatzea

- Dopatu 100 mL MilliQ ur 50 ppb ftalato-esterrekin
- Egokitu 200 mg-ko Oasis kartutxoa 5 mL disolbatzaile egokirekin (MeOH eta MilliQ ura)
- Ponpa erabiliz, pasatu ur dopatua (100 mL) kartutxotik, 1 mL/min-ko emariarekin gutxi gorabehera.

- Eluitu analitoak 8 mL disolbatzailerekin (metanola, etil azetatoa edo n-hexanoa). Hautatutako disolbatzailea uretan disolbagaitza bada, utzi kartutxoa lehortzen 30 minutuan edo ponpak onartzen duen fluxu handienarekin.
- Eraman erauziak lehorreraino nitrogeno-korronte baten laguntzaz eta 40 °C-an. Gehitu bentzil bentzoatoa barne-estandar gisa (5 ppb), eta berriz eratu 500 µL isooktanotan.
- Disolbatzaile egokienarekin, optimizatu eluzio-bolumena (2 mL, 5 mL eta 8 mL).

3. Lagin errealen analisi kualitatibo eta kuantitatiboa egitea

- Gehitu trazagarria 100 mL ur errealari 2 ppb kontzentrazio-mailan. Aurreko urratsetan optimizatutako aldagaiekin, egin analitoen aurrekontzentrazioa.
- Analisi kualitatiboaren bitartez, identifikatu lagin errealean agertzen diren ftalato-esterrak.
- Prestatu kalibrazio-kurba analisi kuantitatiboa egiteko kontzentrazio-bitarte egokian .

7.5.1.4 EZTABAIDA

A) Badago gaur egun ftalato-esterrentzat onartutako kontzentrazio maximoa aipatzen duen nazioarteko legeriarik? Horrela bada, zein? Garatutako metodoak balio du ftalato-esterrak maila horretan neurtzeko? Horrela ez bada, metodoaren zer urrats alda daiteke kontzentrazio-maila horiek aztertzeko?

B) Zein izan da SPE urratsaren etekina?

C) Zer arazo aurkitu duzu multiestandarrak erabiltzean?

7.5.2 SEDIMENTUETAKO METILMERKURIOAREN DETERMINAZIOAREN OPTIMIZAZIOA GC-FID-AREN BIDEZ

7.5.2.1 OINARRI TEORIKOA

Metilmerkurioa ($MeHg^+$) oso analito toxikoa da, eta premiazkoa da ingurumeneko laginetan (uretan, sedimentuetan eta lagin biologikoetan) determinatzea. Praktika honen helburua da sedimentuetan $MeHg^+$-aren determinazioa optimizatzea detekzioa GC-FIDaren bidez eginez.

Zenbait laginetan, adibidez sedimentuetan, lehen urratsean, analitoaren erauzketa egin beharko da. Horretarako erauzlerik egokiena (azidoa ala basikoa) hautatuko da ultrasoinuen bidezko erauzketa egiteko. Ondoren, eta gas-kromatografiaren bidez $MeHg^+$-a determinatzeko, analitoaren deribatizazioa beharrezko da eratorri lurrunkorra lortzeko. Kasu horretan, erreaktibo deribatizatzailea sodio tetrafenilboratoa ($NaBPh_4$) izango da, eta erreakzio hau gertatuko da:

$$MeHg^+ + NaBPh_4 \rightarrow MeHgPh + BPh_3 + Na^+$$

Azkenik, analito lurrunkorra (MeHgPh) disolbatzaile organiko egokian aurrekontzentratuko dugu (n-hexano edo isooktanoa). Proposatutako metodoa sedimentu baten $MeHg^+$-aren edukia determinatzeko erabiliko da. Matrize-efektua dela eta, adizio estandarren metodoa erabiliko da, eta sedimentuetan dagoen merkurio ez-organikoa (Hg^{2+}) barne-estandar moduan erabiliko da.

7.5.2.2 HELBURUAK

- Erauzlerik egokiena aukeratzea: HCl 2 $mol \cdot dm^{-3}$ edo TMAH (tetrametilamonio hidroxidoa, % 25 uretan)
- Deribatizaziorako baldintzarik egokienak aukeratzea. $NaBPh_4$-aren kontzentrazio desberdinak (% 0,1, % 0,5 eta % 1) eta bolumen desberdinak (1 mL edo 2 mL)
- Aurrekontzentraziorako disolbatzailerik egokiena (n-hexanoa edo isooktanoa) aukeratzea
- Analisirako baldintzarik egokienak aukeratzea: injekzio-tenperatura, banaketa-denbora (splitless-denbora, 0,5, 1,0 edo 1,5 min) eta fluxua (zutabe-buruko presioa kontrolatuz, 10, 15 edo 20 psi)
- Lagin baten determinazioa egitea. Barne-estandarren bidezko kalibrazioa. Sedimentuan dagoen merkurio ez-organikoa (Hg^{2+}) barne-estandar moduan erabiltzea.

7.5.2.3 PROZEDURA ESPERIMENTALA

1. *Kontzentraziorako disolbatzailerik egokiena hautatzea + GC-FID-aren bidez optimizatzea*

- Gehitu 4,5 mL Milli Q uraren gainean ~ 1.000 mg/L-ko kontzentrazioko $MeHg^+$ eta Hg^{2+}-aren kantitate egokiak fase organikoaren 1 mL-tan 15 µg/ml-ko kontzentrazioa izateko. Dopatutako lagin horrekin batera zuri bat prozesatu (Erantzun galdera hauei: zer da zuri bat? Zer zentzu izan dezake zuri bat prozesatzeak?)
- Gehitu 5 mL HOAz/NaOAz 2 mol·dm^{-3} (pH = 4,5).
- Gehitu 1 mL n-hexano edo iso-oktano.
- Gehitu 1 ml $NaBPh_4$ % 1 (m/bol).
- Itxi ontzia, eta eragin 10 minutuz eragin.
- Injektatu fase organikoa (erantzun galdera hauei: fase organikoaren arabera, zer tenperaturan has daiteke gas-kromatografoaren tenperatura-programa? $MeHg^+$ MeHgPh-ra deribatizatu bada, zer espezie eratuko du Hg^{2+}-ak deribatizatzailearen aurrean? Zein izango da eluzio ordena?)

2. *Deribatizazioaren baldintzarik egokienak aukeratzea*

- Dopatutako ($MeHg^+$ eta Hg^{2+}) 4,5 mL Milli Q uraren gainean, gehitu 5 mL HOAz/NaOAz 2 mol·dm^{-3} (pH = 4,5).
- Gehitu 1 mL disolbatzaile organiko (aurreko ataleko egokiena).
- Gehitu 1 mL $NaBPh_4$ (% 0,1, % 0,5 eta % 1,0).
- Itxi ontzia, eta eragin 10 minutuz.
- Injektatu fase organikoa.
- Probatu ea deribatizazioa hobea den 2 mL-rekin edo 1 mL x 2 moduan eginda.

3. *Erauzle egokia hautatzea*

- Pisatu 1,0 g sedimentu, eta gehitu 10 mL erauzle (HCl, TMAH). Ordu betez ultrasoinuak aplikatu bainuan.
- Zentrifugatu 3.000 bira/min-ko abiaduran 10 minutuz.
- Parekatu 25 mL-ra.

- Erauzitakotik hartu 4,5 mL, gehitu barne-estandarra (1 mL fase organikoan 15 µg/mL-ko kontzentrazioa izateko), eta baldintzarik egokienetan deribatizatu eta aurrekontzentratu ostean, injektatu GC-FID-aren baldintza optimoetan.

4. Laginaren analisia egitea

- Pisatu 1,0 g lagin, eta erauzle egokitik 10 mL gehitu ostean, aplikatu ultrasoinuak ordu betez bainuan, zentrifugatu, eta erauzitakoa 25 mL-ra parekatu (erantzun galdera honi: nola jakin dezakezue zer adizio egin behar diren?)
- Egin laginaren adizio estandarren bidezko kuantifikaziorako egin beharreko adizioak, eta optimizatutako baldintza optimoetan, lagina deribatizatu, kontzentratu eta kuantifikatu. Ez ahaztu barne-estandarra.

7.5.2.4 EZTABAIDA

A) Zer kontzentrazio-mailan aurkitzen da $MeHg^+$ sedimentuetan?

B) Garatutako metodoa baliagarria litzateke kontzentrazio-maila horietan lan egiteko?

C) Proposatutako metodoaren zein atal litzateke baliagarria eta zein aldatu beharko litzateke ingurumen-mailan $MeHg^+$ determinatzeko?

D) Aldagaiak banan-banan optimizatu dira. Beste moduren bat proposatuko zenuke optimizazioa egiteko?

E) Kuantifikazioari dagokionez, zergatik dira beharrezkoak adizio estandarrak? Zer muga ditu kuantifikazio metodo horrek?

F) Zein da Hg^{2+}-aren funtzioa analisi-prozedura honetan?

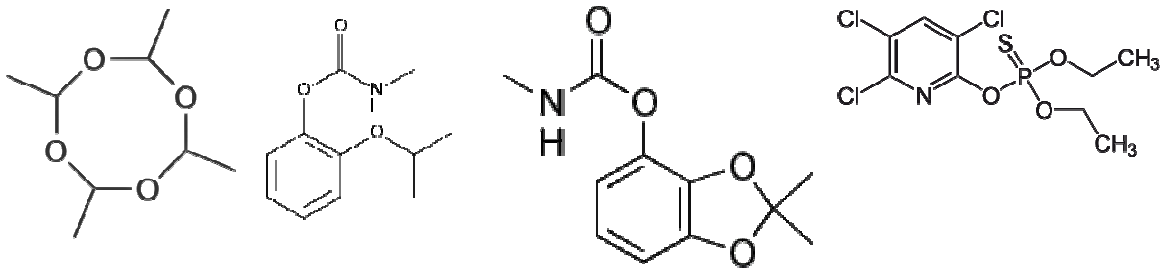
7.5.3 ZENBAIT PESTIZIDAREN ANALISIA GC-FIDaren BIDEZ

7.5.3.1 OINARRI TEORIKOA

Metaldehidoak (ikus 7.17 irudia), izurriteen kontra erabiltzen den pestizidak, kontaktuz edo ingestioz eragiten du. Gorputzaren barruan azetaldehidora —biharamunarekin erlazionatutako molekulara— pasatu, eta izurriteen nerbio-sisteman eragiten du, eta heriotza sortzen du. Toxiko arin gisa onartuta dauka Nazioarteko Osasun Erakundeak, eta animalietan, kantitate handietan, toxikoa da.

Propoxur eta bendiokarb (ikus 6. irudia) intsektizida gisa erabiltzen diren karbamatoak dira. Karbamatoek kolinesterasaren inhibizioaren bidezko pozoidura eragiten dute azetilkolinesterasa entzima inaktibatzen baitute. Entzima hori beharrezkoa da nerbio-pultsuen transmisio arruntean. Bendiokarb intsektizida duten produktuak debekatuta daude Estatu Batuetan. Beste herrialde batzuetan oraindik ere erabiltzen dira, eta Nazioarteko Osasun Erakundeak malariaren aurka gomendatzen dituen 12 intsektizidetako bat da. Bendiokarb oso toxikoa da txorientzako eta arrainentzako, baina, oro har, karbamatoak ez dira ugaztunen ehunetan metatzen.

Klorpirifos (ikus 7.17 irudia) intsektizida organofosforatua da, eta azetikolinesterasa entzima ere inhibitzen du. Estatu Batuetako Ingurumenaren Babesarako Agentziaren (EPAren) esanetan, intsektizida organofosforatu erabilienetakoa da, eta artoaren edo fruitu-arbolen laboreetan erabiltzen da. Klorpirifosa neurotoxina bat da, eta disruptore endokrino moduan joka dezakeela pentsatzen da.



Metaldehidoa Propoxur-a Bendiokarb-a Klorpirifos-a

7.17.Irudia. Metaldehido, propoxur, bendiokarb eta klorpirifos pestiziden egitura kimikoa.

Praktika honetan, metaldehido, propoxur, bendiokarb eta klorpirifos pestiziden GC-FIDaren bidezko neurketa egingo da zenbait merkataritza produktutan.

7.5.3.2 PROZEDURA ESPERIMENTALA

1. Disoluzio estandarrak prestatzea

Prestatu 500 mg/L-ko kontzentrazioko metaldehido, bendiokarb, klorpirifos eta propoxur pestiziden disoluzioak diklorometanotan (metaldehidoa) edo metanoletan (beste guztiak).

2. Kromatografia-sistemaren aldagaiak optimizatzea.

Prestatu 40 ppm-ko pestiziden nahastea eta optimizatu hurrengo kromatografia-aldagai hauek:

Tenperatura-malda: 10 °C/min, 20 °C/min, 30 °C/min

Gas garraiatzailearen fluxua: 1 mL/min, 1,5 mL/min, 2 mL/min

Injekzio-tenperatura: 200 °C, 250 °C, 300 °C

Splitless-denbora: 0,5 min, 1 min, 1,5 min

Baldintza optimoetan, identifikatu analito bakoitza.

3. Laginen analisia

Eraiki metaldehido, bendiokarb, klorpirifos eta propoxur-aren kalibrazio-kurbak (10-80 mg/L). Disolbatu produktu komertzialak metanoletan edo diklorometanotan, aplikatu ultrasoinuak 15 minutuz, iragazi eta parekatu. Kontzentrazioak determinatu.