

1 LAGINAREN AURRETRATAMENDUA

(I). OROKORTASUNAK ETA ANALISI ELEMENTALA

Helburuak

- Helburu analitikoen araberako tratamenduaren baliabideak eskuratzea.
- Laginak eraldatzeko bideak ezagutzea.
- Tratamenduen xehetasunak eta ezaugarriak jakitea.
- Analito ezorganikoen prozedurak zehaztea.

Bibliografia

- R. Anderson, *Sample pretreatment and separation*, Analytical chemistry by open learning, John Wiley & Sons, New York, AEB, 1987
 - R. Bock, *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry*, International textbook Co. Ltd, AEB, 1979
 - Z. B. Alfassi, C.M. Wai, *Preconcentration techniques for trace elements*, CRC Press, Boca Raton, Fl., AEB, 1992
 - J.F. Robinson, K.A. Robinson, *Química analítica contemporánea*, Pearson education, Mexiko, 1998
-

1.1 Sarrera

Aldaketa eta transformazio asko gertatzen dira lagina laborategira sartzen denetik neurgarria den itxuraraino heltzeko. Alde batetik, aldaketen xehetasunak eta ezaugarriak jakin

behar dira, bai analisiaren egokitasuna bermatzeko eta, baita, laginaren eta analitoen moldaketa aurreikusteko. Bestaldetik, aldaketa horien artean zeintzuk izango diren egokienak aztertu behar dira. Horrez gain, protokolo analitikoaren urrats luzeenak eta errorearen iturri garrantzitsuenak biltzen dira aurretratatamenduetan. Azkenik, zalantzarik gabe, laginaren tratamenduan laborategiko lanaren eskakizunak oso handiak dira.

Oro har laginaren aurretratatamenduan, ondoko bost baldintzak bete behar dira:

1. Laginaren prestatze-lanak **analitoak galdu gabe** eraman behar dira aurrera. Prozedurek bermatu behar dute galerarik gabeko bidea dela edo, gutxienez, etekin jakinena dela. Etekin hori balioestea, beraz, nahitaezkoa da eta berreskurapen saiaketatik lortuko da¹.
2. Lagina eta analitoa egokitu behar ditu determinazio-metodoari dagokion **egoera fisikoaren edo itxura kimikoaren arabera**. Zenbait metodoetan lagina solidoa izan daiteke, bestetan likidoa eta batzuetan ezinbestekoa da gas egoerara bilakatzea.
3. Laginaren prestatze-lanak matrizearen hainbat **interferenteren eragina** saihestu behar du.
4. Laginaren prestatze-lanak ez du interferentzi berririk ekarri behar.
5. Laginaren prestatze-lanak analitoen **aurrekontzentrazioa** edo diluzioa ekarriko du, determinazio kimikoaren lan-baldintzen arabera.

Ikuspuntu fisikotik, analitoak eta laginak bestelako baldintzetan egon daitezke eta, horien arabera, bide eta prozedura desberdinen bitartez prestatuko dira. Aurkituko ditugun konbinazioak eta adibideak 1.1 taulan bildu dira.

Nolanahi ere, laginez eta analitoez gain, matrizea aipatzen dugu sarri. Matrizearekin analitoak ez diren gainontzeko osagaiak, ezagunak edo ez, adierazi nahi ditugu. Esanahi fisikoaz gain, analitoen neurtze-bidea, zuzenki edo zeharka, oztopatzen duten laginaren osagai oro adierazten dugu matrizearekin. Hori dela eta, matrizearen eraginaz edo interferentziaz hitz egingo da, zehaztu gabe ekintza horiek zeri leporatu behar zaizkion.

1.1.1 Tratamenduaren eraginkortasuna

Edozein tratamenduren oinarritzko ezaugarriak bi dira: lehenengoa, *tratamenduaren eraginkortasuna*, hau da, transformazio fisiko-kimikoek erakutsiko duten etekina, eta bigarrena, *galerak saihestea* edo ahalik eta gehien murriztea. Oro har, galeren zergatiak hauek dira:

¹ Askotan, etekina balio jakina izatea baino errepikakorra izatea nahi da.

Taula 1.1: Matrize desberdinaren eta analitoen egoera fisikoaren arabeko konbinazioak.

Analitoa	Matrizea	Adibidea
Solidoa	Solidoa	Mo-a altzairutan; Ftalatoak PVC
	Likidoa	Partikulak esekiduran
	Gasa	Partikulak ketan
Likidoa	Solidoa	Hidrokarburoak lurzorutan
	Likidoa	Etanola ardotan
	Gasa	Hezetasuna airean
Gasa	Solidoa	Rn-a lurzoruan
	Likidoa	CO ₂ -a uretan
	Gasa	O ₃ -a atmosferan

- Analitoaren adsortzioa ontziko ormetan.
- Analito hegazkorren lurrunketa.
- Aurreikusi ez diren beste erreakzio batzuen bidezko galerak (deskonposizio fisikoa, kimikoa edo biologikoa).
- Gasen edo likidoren transferentzietako ihesak.
- Nahigabeko edo istripuetako galerak.

Galerak direla bide edo erabilitako prozesuak etekin mugatua duela eta, analitoen transferentzia ez da kuantitatiboa izaten. Hori dela eta, prozeduraren eraginkortasuna **berreskurapen mailaren** bidez adieraziko da:

$$\% \text{berreskurapena} = 100 \times \frac{\text{aurkitutako analitoaren kontzentrazioa edo masa}}{\text{benetako analitoaren kontzentrazioa edo masa}} \quad (1.1)$$

Berreskurapen mailak jakiteko beharrezkoa da saiaketa bereziak egitea. Izan ere, analisi kimikoaren atalik eztabaidagarrienetarikoa da saiaketa berezi horien egokitasuna, berreskurapenak finkatzeko prozedurak ez baitira erabatekoak edo eztabaidagabekoak izaten². Besteak beste, egiaztatzeko bide erabilienak bi hauek dira:

²M. Thompson, S.L.R. Ellison, A. Fajgeli, P. Willets, R. Wood; *Harmonised guidelines for the use of recovery information in analytical measurements*, IUPAC, Suiza, 1995.

- **Erreferentziatzko Materiala (RM³):** Material hauek oso bereziak dira. Alde bate-tik, matrizearekiko erreferentzia eman nahi dute eta, bestetik, analizatu nahi ditugun analitoen kontzentrazioak zehazki ematen ditu. Adibidez, itsasadarreko sedi-mentuetan PAHak edo metal astunak edo hidrokarburoak analizatu bahi baditugu, lehendabiziz, jatorri bereko erreferentziatzko material bat aukeratu behar dugu, itsa-sadarreko sedimentua hain zuzen. Geroago, aukeratuko genuke zeinek dituen gure analitoak eta, gainera, analizatu nahi ditugun laginen maila beretsuan. RM-ekin be-rreskurapenak balioetsi daitezkeen arren, prozedura analitiko osoaren egokitasuna berretsiko dela izan behar da kontuan.⁴
- **Lagina dopatzea:** Aurreko bidea ezinezkoa denean -batez ere, RMak oso muga-tuak baitira eta ez baitaude matrize eta analito guztietarako- beste haxe aukera daiteke. Lehenik eta behin, analitorik gabeko matrizea edo analitoen antza kimiko handia duten konposatuak aukeratu behar dira. Aurreko kasuaren arabera, analiza-tuko den lagina edo analitorik gabeko matrizea dopatuko da konposatu berezi ho-riekin edo analitoekin, hurrenez hurren, eta orekatzeko denbora nahikoa utziz gero, materiala analizatuko da. Bide honetik lortutako etekinetatik analitoen berreskura-pena eman daiteke baldin eta benetako laginean antzeko moldaketa gertatzen bada. Nahiz eta aurrebaldintza hori beti ez den betetzen, analitoen portaera dopatutako laginean eta benetako laginean bera dela onartuko du bide honek.

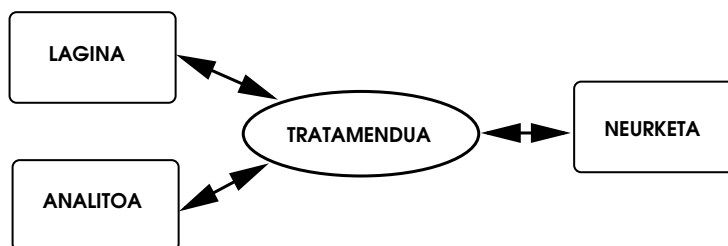
Bidea lehena edo bigarrena izan arren, lortutako berreskurapena aplikatu ondoren, lapi-nean dagoen benetako kontzentra eman genezake. Hau da, berreskurapenaren saiaketatik etekina %85-ekoa dela jakin eta gero, analizatutako laginetako benetako edukia zuzen daiteke:

$$\text{benetako kontzentrazioa} = \text{aurkitutako kontz.} \cdot \frac{100}{\% \text{berreskurapena}} \quad (1.2)$$

Zenbait arlotan, halere, ez dira zuzenketa horiek egiten eta erabilitako metodoaren arabe-rako kontzentrazioak ematen dira. Adibidez, lurzorutan edo sedimentoetan dauden me-talen oxidoak determinatzeko HCl 1.0 M-a erabil daiteke erreaktibo modura. Emaitzak konparatzeko orduan, kontuan izan behar da nabardura hori, ez baitira emaitzak berdinak izan behar HNO₃ 1.0 M-a edo HCl 3.0 M-a erabiltzen badira.

³**Reference Material.** Hori ha, hain zuzen, izenik orokorra. Izan ere, laborategiko erreferentziatzko ma-terialak eta erreferentziatzko material egiaztatuak (CRM *Certified Reference Materials*) daude, besteak beste. Azken horiek, CRMek alegia, zenbait analitoren kontzentrazioak (eta haien desbiazio estanda-rrak) egiaztatzen dituzte, eta analisi osoaren egokitasuna adierazteko erabiltzen dira.

⁴Honi buruz gehiago eta hobeto izateko Gorka Aranaren txostenara *Materiales de referencia: producción, certificación y uso* (Doktoretza-ikastaroa, Kimika Analitiko Saila, 2001) jo daiteke.



Irudia 1.1: Laginaren tratamendurako metodoak kontuan izan behar dituen analitoa eta laginaren egoerak eta erabili nahi den neurketa.

Nolanahi ere, modu batean edo bestean, balioetsitako berreskurapenarekin batera haren ziurgabetasuna izango du. Beraz, emaitza analitikoak prozedura osoan pila daitezkeen iturri guztietatik ziurgabetasunak bildu behar ditu.

$$s_{osoa}^2 = s_{lag}^2 + s_{berresk}^2 + s_{anal}^2 \quad (1.3)$$

non s_{lag}^2 , $s_{berresk}^2$, s_{anal}^2 . lagin-biltzeari, berreskurapenari eta analisiari dagozkion barientzak diren, hurrenez hurren.

1.1.2 Determinazio kimikoaren eskakizunak

Erabilitako prozeduraren arabera, laginak jaso dezakeen tratamendua desberdina izan daiteke. Izan ere, prozedura egokiena aukeratzeko dugu analitoaren kontzentrazioaren, matrizearen naturaren eta laginaren egoera fisikoaren arabera, 1.1 irudiak adierazten duen bezala. Hori dela eta, metodo analitikoa planifikatzen denean baldintza horiek kontuan izan behar ditugu. Adibide gisa, analitoren edo laginaren egoera fisikoaren arabera aukera daitezkeen zenbait neurketa analitikoren oinarriak 1.2 taulan bildu dira.

1.1.3 Analisiaren helburuak

Analisiaren emaitzak zertarako nahi diren arabera, besteak beste nolako tratamendua segitu beharko den, mugatuko du. Analisiak osagai batzuren eduki osoa edo osagai baten edukia izan dezake helburu gisa. Adibidez, uraren analisisian, metalen edukia jakitea izan daiteke batzuen helburua, hots, burdina, merkurioa, kadmioa, manganesoa, eta abar. Beste batzuren, berriz, Fe(II)-aren eta Fe(III)-aren edukiak, merkurio ezorganikoa eta organikoa, disolbaturiko kadmioa eta partikuletako kadmioa, eta abar zehaztea izan daitezke. Helburu horien arabera, laginaren tratamendua eta determinazio analitikoa zeharo desberdinak izan daitezke.

Taula 1.2: Metodo instrumentalari dagokion laginaren/analitoaren egoera fisikoa

Egoera fisikoa	Determinazio analitikoaren metodoak
Gasa	Masa-espektrometria
	UM-Ik espektroskopia
	Xurgapen / Igorpen atomikoa
	Gas-kromatografia
Likidoa edo disoluzioa	Erresonantzia magnetiko nuklearra
	Gas-kromatografia eta likido-kromatografia
	Jariakin superkritikoaren kromatografia
	Bolumetriak
	UV-Vis/ IR eta Raman espektroskopiak
	Xurgapen/Igorpen atomikoa
	Masa-espektrometria
Solidoa	Metodo elektrokimikoak
	X-izpien fluoreszentzia / difrakzioa
	IR eta Raman espektroskopiak
	Neutroi-aktibazioa
	Gainazaleko neurketak (ESCA, Auger...)

Oro har, analisi ez-organikoan analisi elementala eta espeziazioa bereiziko dira. Lehenda-bizikoak elementuen eduki osoa hartuko du helburutzat, eta bigarrenak elementuen itxura fisiko edo kimiko espezifikokoaren edukia. Adibidez, burdinaren analisi elementala ematen denean burdinezko espezie guztien batura eman nahi da. Aldiz, burdinaren espeziazioa egin nahi bada, bereziko da Fe(II) eta Fe(III), burdinen konplexuak edo fase solidoak. Analisi organikoan antzeko zerbait gerta daiteke, analisiaren helburuak hidrokarbuero aromatikoko poliziklikoen⁵ eduki osoa edo pireno, fluoreno eta antrazenoaren edukiak izan baitaitezke.

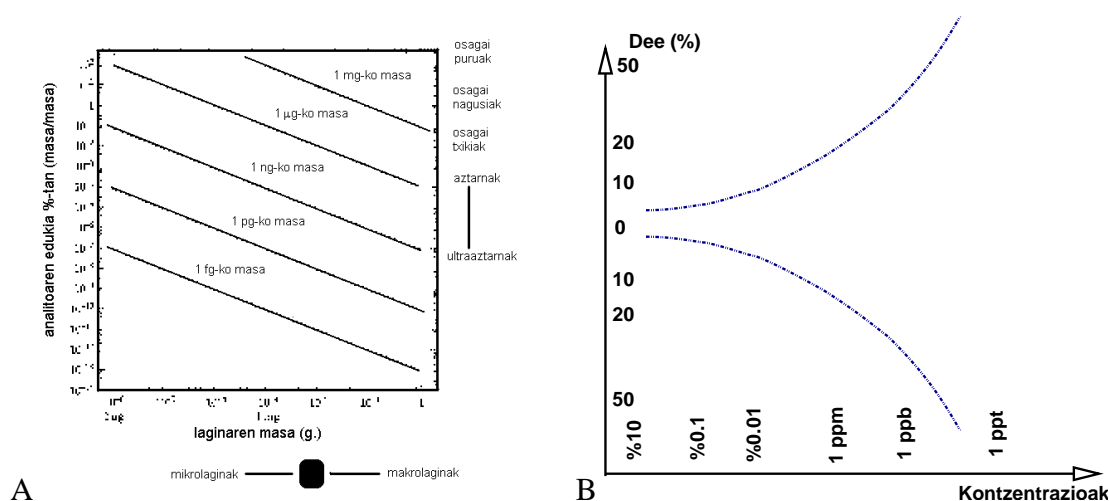
Halaber, laginaren tamaina eta analitoen kontzentrazio-bitarte oso bestelakoak izan daitezkeenez, konbinazio askoren aurrean egon gaitezke. Laginaren tamainaren arabera mikrolaginak (< 0.01 g) edo makrolaginak (> 0.01 g) izango ditugu. Analitoaren edukiaren arabera, aldiz, osagai nagusiek % 1-a baino eduki garaiagoa erakutsiko dute, osagai txikiak % 0.01-tik % 1-ra bitarteko edukiak erakutsiko dituzte eta hortik behera aztarnak (% 10^{-5} -tik % 10^{-2} -ra, edo $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ baino gutxiago) eta ultra-aztarnak (< % 10^{-5} -koak edo $10 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ baino gutxiago) ditugu.

1.2(a) irudian laginaren tamaina eta analitoaren kontzentrazioa elkartu dira. Bertan ikus daitezkeen lerro diagonalek analitoaren masa bereko konbinazioak elkartzen dituzte. 1.2(b)

⁵PAH (*polycyclic aromatic hydrocarbons*) nonahi agertzen diren konposatuak dira, batez ere, errekontzetan.

irudian, bestaldetik, laborategien arteko emaitzak erabili ondoren, analitoaren kontzentrazioaren arabera ziurgabetasuna erakutsi da. Irudi biek laginaren tamainaren eta analitoaren kontzentrazioaren auziak ematen dituzte bide. Irudi horien arabera, analitoaren masa absolutoa askoz handiagoa da makrolaginen analisian mikrolaginean baino eta espero daitekeen doitasuna, beraz, handiagoa da. Hala ere, aztarnen eta ultra aztarnen ziurgabetasuna oso handia da laborategien arteko emaitzak aztertzen badira.

Aztarnen analisian gehien erabiltzen diren bi parametro sentikortasuna eta detekzio-muga dira. Lehena ahalik eta kontzentrazioaren aldaketa txikien neurtzeko ahalmenarekin bat badator, bigarrenak detekzio-sistema analitikoak adierazgarriro eman dezakeen kontzentrazio txikiena adierazi nahi du. Bi parametro horien esanahia aurrerago -kalibrazio analitikoaren xehetasunekin batera- emango da.



Irudia 1.2: (A) Laginaren tamaina eta analitoaren edukia elkartu den grafikoa eta (B) Analitoaren kontzentrazioarekiko laborategien arteko emaitzen ziurgabetasuna

1.1.4 Interferentzien eliminazioa

Analitoaren itxura kimikoa eta berreskurapen-maila egokitzeak laginean dauden beste osagai batzuen eliminazioa dakarrela aintzat hartu behar da. Hori dela eta, laginaren aurretratamendurako prozeduren artean, metodo batzuk erabilgarriak dira lagina egokitzeko eta, aldi berean, ahalik eta interferentzia gehien saihesteko. Hori nahikoa ez denean, beste bide batzuk erabili behar dira, eta, aukeratuenen artean, separazio-prozedurak ditugu.

Separazio-prozedurak erabiliz gero osagaiak edo analitoak aurrekontzentra daitezke. Askotan laginean dauden analitoek kontzentrazio txikiegia dute, eta detekzio-mugaren ara-

zoak ez izateko, nahitaezkoa da analitoak aurrekontzentratzea.

Adibide xume bat ematearren: demagun uretan dagoen hidrokarburo aromatiko poliziklikoak (PAHak) analizatu nahi direla. Konposatu horien ohiko kontzentrazioak oso baxuak dira (ng.l^{-1}) eta uretan beste konposatu organiko batzuk ere agertuko dira (hidrokarburoak, gantzak, eta abar), eta askozaz kontzentratuago PAHak baino. Baldintza horretan, ezin dira PAH-ren determinazioa aurrera eraman - adibidez, likido kromatografia / fluoreszentzia oinarria duen metodoaren bidez- oztopo ugari baitaude: interferentziak eta PAHak ezin dira fisikoki bereizi, interferentzien seinale instrumentala analitoarenarekin gainezartzen da, analitoen seinalea oso ahula da, etab. Horrenbestez, oztopo horiek saihesteko, ezinbestekoa da analitoak (PAH-ak) aurrekontzentratzea eta interferentziak eliminatzea.

1.1.5 Laginaren kutsadura

Askotan laginak disolbatzaileraren batean disolbatzen edo tratatzen ditugu. Prozedura horien bitartez, lagina kutsa daiteke, hau da, kanpoko analitoak sar daitezke laginean. Izatez, laginak kutsatzeko lau iturri bereiziko ditugu: laborategiko **ingurua**, erabilitako **erreaktiboak** eta **ontziak** eta segituriko **prozedura**. Lau iturri horiek, hain zuzen, zuria definitzeko eta haren ezaugarriak finkatzeko erabiliko dugu. Izan ere, zuria da, hain zuzen, uztez analitorik ez duen lagin sintetikoa, zeina prozedura analitiko osoa jaso baitu. Nolako den analitoaren maila (kontzentrazioa) laginean eta zurian, bestelako ondorioetara helduko gara: neurturiko kutsadura arbuigarria da, benetako kontzentrazioa zuzendu behar da edo analisiaren emaitzak bertan behera utzi behar dira. Oro har, zuriarekin lortzen diren analitoaren mailak osagai horien detekzio-mugak finkatuko ditu: hori baino kontzentrazio txikiagoak ezin dira zehazki neurtu edo eman.

- Laborategiko ingurua. Ingurua zabala denean aireko partikulek bertako lurzorua-ren konposizioa eta giza-jarduera islatzen dituzte. Kanpoko partikulak laborategitik kanpo utz daitezke laborategiko airearen horniketa bortxatua egokiro iragazten baldin bada. Horrez gain, laborategiaren barne-hautsak ekar dezakeen kutsadura saihestu nahi bada, ezinbestekoak dira fluxu laminarreko kabinen erabilera; hau da, laginaren tratamendua ingurune kontrolatu eta garbi batean egitea. Orobat, babesa gehiago lortzeko, ontzi itxiko tratamendua halabeharrezkoa da eta, baldintza berezietan, laborategi garbi batean prozedura osoa egitea.
- Erreaktiboak. Horien eragina zuriaren gainean, neurtzeko eta zuzentzeko errezena da. Purutasun handiko azido mineralak erosi edo, distilazioaren bidez, laborategian presta daitezke. Ohiko erreaktiboek utz ditzakeen ezpurutasunen kontzentrazioak ohartarazteko 1.3 taulan bildu dira ohiko erreaktiboaren zehetasun batzuk.

Taula 1.3: Uretan eta zenbait azidotan aurkitutako ezpurutasunen mailak ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

			Cd	Cu	Fe	Al	Pb	Mg	Zn
Ura		distilatua	0.01	0.04	0.32	<0.05	0.02	<0.02	<0.04
HCl	10 M	distilatua	0.01	0.07	0.6	0.07	>0.05	0.2	0.2
HCl	10 M	suprapure	0.03	0.2	11	0.8	0.13	0.5	0.3
HCl	12 M	p.a.	0.1	1.0	100	10	0.5	14	8.0
HNO ₃	15 M	distilatua	0.001	0.25	0.2	<0.005	<0.002	0.15	0.04
HNO ₃	15 M	suprapure	0.06	3.0	14	18	0.7	1.5	5.0
HNO ₃	15 M	p.a.	0.1	2.0	25	10	0.05	22	3.0
HF	%54	distilatua	0.01	0.5	1.2	2.0	0.5	1.5	1.0
HF	%40	suprapure	0.01	0.1	3.0	1.0	3.0	2.0	1.3
HF	%54	p.a.	0.06	2.0	100	5.0	4.0	3.0	5.0

- **Ontziak.** Erabilitako errektiboei esker ontzietako zenbait osagai lixibiatuko dira eta lagina kutsatuko dute. Kasu horietan, kutsadurak ontziaren osagaiak islatuko ditu. Adibidez, borosilikatozko ontziak erabiltzen direnean Si, B, Na eta Al-zko kutsadura nabariena da. Hori kezkatzekoa denean, hobe kuartzozko edo tefloizko tresneria erabiltzea. Bestaldetik, tefloia edo plastikoak, oro har, azidoekin disoluzio basikoekin baino hobeto moldatzen dira.

1.1.6 Segurtasuna

Laginaren aurretratatamenduan erabilitako errektiboak, operazioak eta instrumentuak arriskutsuak izan daitezke. Egileak segurtasun neurri guztiak ziurtatu behar ditu: txabusina edo mantala, segurtasuneko betaurrekoak, eskularruak, maskarak, etab. Zenbait azido kontzentratu lurrunkorrak dira eta ongi aireztaturiko kanpian erabili behar dira. Azido oxidatzaileak arriskutsuagoak dira, batez ere materia organikoarekin bat eginez gero. Azken horren adibidea, azido perklorikoa dugu, oso oxidatzaile bortitza baita kontzentratua eta beroa dagoenean. Izan ere, azido hori ezin da materia organikoarekin inolaz ere erabili, eta erabili nahi izanez gero, lehendabiziz azido nitrikoarekin tratatu behar da lagina. Urgarriek ere lehertzeko joera dute osagai oxidatzaileekin bat eginez gero. Hori dela eta, disoluzioak eta fusioak beti kanpaiaren barruan egingo dira.

1.2 Egoera fisikoaren aldaketarako prozedurak

Aurretik erakutsi den bezala, analitoak eta matrizeak, oro har, egoera fisiko desberdinetan aurkituko ditugu eta, nolakoak diren determinazio analitikoaren beharrak eta ezaugarriak, lagina modu batean edo bestean tratatu beharko da. Horretarako erabil daitezkeen prozedurak ugariak direnez gero, erabiliaren definizioak emango ditugu.

- **Disoluzioa.** Soluta eta disolbatzaile baten nahaste homogenea, non solutoen arteko elkarrakzioak, soluto eta disolbatzailearen artekoak baino ahulagoak diren. Disoluziora aldaketa kimikoaren zein fisikoaren bitartez hel daiteke
- **Digestioa.** Goiko disoluzioak kanpo-energia behar duenean, eta askotan egoera fisikoaren eta kimikoaren aldaketa dakarrenean, laginaren digestioaz ari garela esaten da.
- **Deskonposizioa.** Disolbatzailerik gabeko digestioa da, hau da, kanpo-energiaren bidezko egoera fisikoaren edota kimikoaren aldaketa.

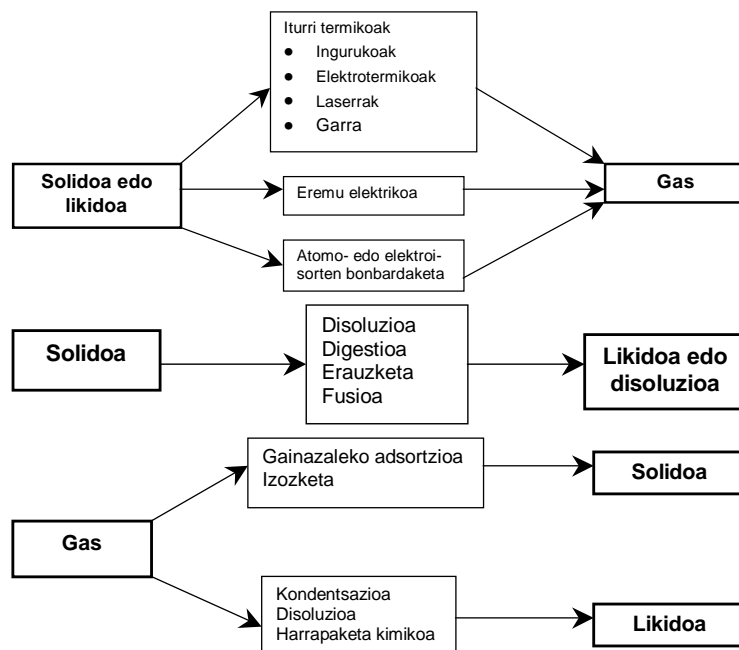
- Lehorketa. Hezetasuna edo bustitzen duen uraren eliminazioa.
- Adsortzioa / Desortzioa. Solido baten gainazaletan ematen diren harrapatze edo askatze prozesuak.
- Harrapaketa. Bide desberdinen bidezko osagai kimikoen erretentzioa. Besteak beste, izozketa, adsortzioa edo erreakzio kimikoak izan daitezke erabilitako bideak.
- Lurrunketa. Gas-egoerara pasatzea, gehienetan tenperatura baxuetan.
- Ablazioa. Solido baten gainazaleko partikulak txikitzea eta gas egoerara pasatzea da. Horretarako, solidoa bat-bateko berotu edo partikula-sortaren bidez -elektroiak, ioiak- talka egin behar da.
- Atomizazioa. Atomo bakunetan apurtzea.
- Ionizazioa. Atomoak edo molekulak espezie kargadunak bilakatzea.
- Fusioa. Solidoaren urtzea.
- Erauzketa. Fase batetik besterako transferentzia fisikoa da. Faseak edozein egoera fisikotan egon daitezke.
- Lixibiazioa. Solido-likido erauzketa da: solidoan dauden osagai batzuk disolbatzaile likido batean erauztea, hain zuzen.

Aipatu diren prozedurak orokorrenak eta erabilienak direla esan daiteke. Dena den, batzuk aldaketa kimikorik gabeko prozedurak dira, hots, gertakizun fisikoak (harrapaketa, adsortzioa); beste batzuek beroa edo energiaren beharra dute (fusioa, digestioa); eta azkenik, gehienek, kanpo-energiaren edo erreaktibo kimikoen bidez eraldaketa kimikoa dakarte (ablazioa, ionizazioa, erauzketa).

Egoera batetik bestera eraldatzeko mekanismoak laburtu ondoren, zenbaiten erabilera 1.3 irudiko eskemetan bildu dira.

1.3 Aurretratamendu fisikoak

Aurretik eman diren tratamenduei ekin baino lehen, laborategira heltzen den lagina -batez ere, lagina solidoa bada- prestatu eta egokitu behar da.



Irudia 1.3: Egoera fisikoen artean lagina/analitoak eraldatzeko mekanismoak

1.3.1 Solidoa ehotzea eta bahetzea.

Laginketari dagokion gaian (ikus 3. kapituluaren hain zuzen) jadanik ehotzearen arrazoiak eman diren arren, hauts fineko abantailak honako hauek direla azpimarratu behar da:

1. Homogeneoagoak dira eta azpilaginketa errezagoa da.
2. Disolbatzeko errezagoak dira, gainazaleko azalera handiagoa baitute.
3. Itxura fisiko desberdinetan presta daitezke (diskoak, pastilak, xaflak...).

Hala ere, zenbaitetan eman diren ezaugarriek ez-egonkor bihurtzen dituzte ehotutako materialak. Laginak osagai gogorregiak ez baditu, ehoketa egiteko mortairuak erabil daitezke; bestela, ehogailu boladuna erabiliko da. Azken horretan, materiala gogorreko ontzian (agatazkoa gehienetan) lagina sar daiteke, ontziko materialaz egindako hainbat bolekin batera. Ontzia ongi itxi eta finkatu ondoren biraka jarriko da lagina nahi den beste mekanikoki ehotzeko. Ehotzeak dakarren marruskadura dela eta, lagineko tenperatura igo daiteke, eta, horrekin batera, zenbait osagaiaren deskonposizioa gertatu ere. Azken gertaera hori saihesteko, batik bat osagai organikoko edo jatorri biologikoko laginekin lan eginez gero, tenperatura oso baxuetan ehotu ahal da (N_2 edo CO_2 likidotan, esaterako): baldintza horretan lagin horiek apurkorak dira eta ez da deskonposiziorik antzemango.

Ehotutako laginarekin tamainaren arabera banaketa egin daiteke: lagina bahetzea edo galbahetzea, hain zuzen. Sare-begi desberdineko galbaheak -goitik behera tamaina txikiagoak dituela- antolatzen dira eta goitik solidoa gehitzen zaio. Grabitatez edo bibrazio mekanikoari esker, hauts fineko lagina galbahe desberdinetik zehar pasarazi ondoren, tamaina desberdineko azpilaginak galbahe bakoitzean biltzen dira (ikus 1.4 irudia).



Irudia 1.4: Bahetzeko sistema mekaniko baten argazkia

1.3.2 Lehorketa

Lagin solido askok busti edo heze dira, eta ur-kantitate zehaztu gabea du. Horrelako laginen analisisa ausartegia da uraren edukia kontuan ez bada, emaitzak oso sakabanaturik ager baitaitezke uraren kopuruaren arabera. Gertaera hori oso arrunta suertatzen da jatorri biologiko laginekin, jakiak, mintzak edo ehunak esaterako.

Uraren edukiaren arazoak saihesteko, lagin guztiak lehortu behar dira, laginaren egonkortasunak eta osagai lurrunkorrek bermatzen duten neurrian. Horretarako, masa konstante-raino heldu behar da lagina analisisa egin baino lehen. Gehienetan hori 100⁰C-ko lehortuz gero lor daiteke era askotako laginekin.

Beste prozedura bat liofilizazioa dugu. Liofilizazioa presio baxuetan (2-4 mm Hg) eta temperatura baxuetan (-30⁰C-tan) abiatzen da; izan ere, ur izoztuaren sublimazioa beste-rik ez da. Azkenik, laginak lehortzeko beste bidea kiskalketa da; 300-1000⁰C bitartean

laginak berotuz gero, kristalizazio-ura eta osagai lurrunkorrak eliminatuko dira. Azken aukera hori erabiltzen da mineral asko lehortzeko.

1.3.3 Iragazketa

Lagin likidoak edo gasak eraman dezaketen partikula solidoen eliminazioa iragazketaren bidez egiten da. Separazio fisiko horren arrazoien artean hauek aipa daitezke:

1. Partikula solidoek analitoen determinazioa oztopa dezakete.
2. Partikula solidoak bereizi behar dira analisia egiteko, matrize likidoaren edo gasaren ondoan konposizio zeharo desberdina baitute.

Iragaztearen beharra ondoko adibidean ikus daiteke. Hondarren erreketan dioxinak moduko osagai kutsagarriak errauskin hegazkorretan (*fly ash* delakoa) pilatzen dira eta dioxinen kontzentrazioak handiagoa da kedarretan airean baino. Hori dela eta, kedar horiek iragazi behar dira dioxinen kontzentrazioak zuzen emateko, bai airean eta baita airean dauden partikula solido guztietan ere.

Iragazketak, oro har, laginaren ezaugarriak kontuan izan behar ditu: besteak beste, iragazi nahi den likidoaren edo gasaren ezaugarri kimikoak, iragazi nahi den partikulen batez besteko tamaina eta propietate kimikoak. Horrela, eta soilik horrela, iragazki egokiak aukeratuko dira. Lagin likidoak iragazteko, adibidez, erabil daitezkeen materialak hauek dira: zelulosa nitratoa, polikarbonatoa, PTFE (perfluoroetilenoa edo tefloia), polipropilenoa eta beira-zuntza, besteak beste.

1.3.4 Egoera solidoko analisiaren prestatze-lanak

Analisi kimikoa solido baten gainean egin behar denean, prestatze-teknika bereziak erabiltzen dira gainazaleko baldintzak egokitzeko, batez ere.

- **Mozketa:** Azterketa mikroskopikoa egiteko -lagin biologikoekin, adibidez- laginak moztu behar dira arinago.
- **Gainazalaren leunketa:** Hainbat espektroskopiak oso gainazala garbia eta akabera onekoa eskatzen ditu, esaterako X-izpiko fluoreszentzia edo txinpartaren bidezko igorpen atomikoa. Hori dela eta, marruskadura finaren bidez, gainazalaren leunketa lor daiteke.

- Trinkoketa: IR-aren bidezko neurketan lagin solidoa -hauts fina- KBr-tan disolbatzen da eta presio handiarekin trinkotu egiten da.
- Moldeaketa: Zuntza polimerikoen kasuan lagina urtu eta gero geruza fina baten gisan prestatzen dira.

1.4 Solido ezorganikoen disoluzioa eta deskonposizioa

Atal honen atarian analisiaren helburua argi geratu behar da, solido ezorganikoen disoluzioa edo deskonposizioa aurrera eramaten bada, zenbait osagairen analisi elementala egin nahi dela adieraziko baita. Beste helburu batzuk baleude hala adieraziko dira, bitartean helburua analisi elementala izango da.

Atal honetan bilduko diren prozeduren ondorioa hauxe izango da: metalak eta ez-metalak (katioiak zein anioiak) dituen ur-disoluzioa. Askotan hori lortzeko bideak ez dira samurrak izango, eta urrats segida luzearen ostean disoluzio hura lortuko da. Bestetan, bide bat baino gehiago izango ditugu aukeran. Edozein kasutan, ohiko arazoak eta zalantzak izango ditugu: analito guztiak disolbatu dira?; galerak izan ditugu?; disoluzioa kutsatu zaigu?. Hori dela eta, geroago aztertuko diren prozedura gehienei honako baldintza hauek ezarri zaizkie:

- Disoluzioa osoa izan behar da, hau da, ez dira hondarrak geratuko⁶.
- Prozedura ahalik eta arinen izango da.
- Erabilitako erreaktiboak -bereziki, oso erasogarriak badira- ez dute analisisan eragozpenak ekarri behar edo tratamendua egin eta gero errez eliminatuko dira.
- Erreaktiboak aski aratzak (puruak) izango dira, analisiaren eskakizunen arabera.
- Edozein galera saihestuko da (lurrunketa, aerosolen formazioa, ontziaren ormetako adsortzioa edo absortzioa...).
- Ontzia ez da erasotua izango erabilitako erreaktiboekin.
- Prozedura seguroa izango da.

⁶Hondarraren auzia pisutsua dirudi: hondarrak badaude beti susma dezakegu zerbait disolbatu barik geratu dela. Hala balitz, analitoren bat kuantitatiboki ez bada disolbatu hain zuzen, zenbatekoa den prozeduraren etekina (edo berreskurapena) eman beharko genuke. Halakorik ez denean, hau da, hondarretan ez baleude analitoren aztarnik, orduan aukera egoki bat izan daiteke, ez baitira disoluzioan lagineko osagai asko agertuko.

Laginen artean metalak, aleazioak, keramikak, konposatu disolbagaitzak, mineralak, lurzoruak, eta abar luzea aurkituko ditugu eta erabiliko diren erreaktiboak azidoak eta urgarriak izango dira ondoko prozeduretan:

- Ur-giroan disolbatzea aldaketa kimikorik gabe.
- Giro azidotan disolbatzea aldaketa kimikoari esker.
- Lixibiazioa.
- Fusioa.
- Beste teknika batzuk.

Aldez aurretik definituriko disoluzioa eta deskonposizioa izango dira, beraz, erabilitako bideak solido horiek disoluzioan uzteko. Are gehiago, erabilitako erreaktiboan (azidoen) xehetasun orokorrak eta ontziekin duten bateragarritasuna kontuan izan behar dira. Horretarako, 1.4 taulan bildu dira xehetasun horien laburpena.

1.4.1 Aldaketa kimikorik gabe disolbatzea

Bide hau segituz, erabiliko diren erreaktiboak, uraz gain, disoluzio indargetzaileak, disolbatzaile organikoak edo disolbatzaileraren nahasteak izango dira. Aplikazioak, aldiz, oso mugatuak dira, gatzak, elektrolitoak (ez guztiak) eta konposatu organiko arinak agertuko baitira. Dena den, prozedurak erabat arinak eta seguruak dira.

1.4.2 Aldaketa kimikoarekin disolbatzea

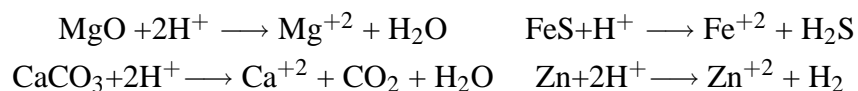
Konposatu gehienek aldaketa kimikoren bat behar dute disolbatzeko. Aldaketa horiek erreaktibo osagarrien edo kanpo-energiaren bidez eragiten dira. Gehien bat, aldaketa horiek erreodox prozesuen eta konplexazioaren bidez gauzatuko dira, sortutako produktuak disolbakorrak baitira.

a) Azido diluituen bidezko disolbaketa:

Hidrogenoa baino elektropositiboagoak diren metalak, hainbat metalen oxidoak eta sulfuroak, karbonato eta hidroxidoak guztiak disolbatzen dira giro azidotan. Gehienetan, disolbaketak giro tenperaturatan gertatuko dira baina prozedura arintzeko berotu egin daiteke.

Taula 1.4: Azidoen eta ontzietako materialen arteko bateragarritasuna.

Azidoak				Materialak					
	Kontzentrazioa % (p/p)		IT (°C)	PTFE	PP / HDPE	Kuartzoa / Borosilikatoa	Ikatz beiratua	Ta	Pt
HCl	37	12	<120 ¹	+	+(60°C)	+	+	+	+
H ₂ SO ₄	98	18	339	+ ²	-	+	+	+	+
HNO ₃	69	15	122 ³	+	-	+	+	+	+
HClO ₄	60	9	159 ⁴	+	-	+	+	+	+
HF	38	22	112 ⁵	+	+(100°C)	-	+	-	+
H ₃ PO ₄	85	15	158	+	+(60°C)	-	+	?	+
IT	Irakite-tenperatura				1	%20.9ko azeotropoa (IT 110°C)			
PTFE	Tefloia				2	T _{max} =250°C			
PP	Polipropilenoa				3	Azeotropoa			
HDPE	Dents. altuko polietilenoa				4	%72ko azeotropoa			
					5	Azeotropoa			



Metalen kasuan, $E^0 < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0$ izan arren, ez dira guztiak azido diluitutan disolbatuko, pasibazio-prozesuak bide direla metalezko partikularen gainazalean eratzen den oxidozko geruzak babesten baitu azidoaren eraso kimikotik.

b) Azido kontzentratua eta beroa

Aurreko baldintzetan hainbat solido ezorganiko disolba daitekeen arren oraindik daude mineralak, bustinak, aleazioak eta beste konposatu batzuk baldintza sendoagoak eskatzen dituztenak. Azido kontzentratua eta tenperatura altuko tratamendua egoera desberdinetan eman daiteke:

- Lagina irakitea hauspeakin-ontzi itxian.
- Lagina errefluxu azidotan izatea.
- Lagina aurreko baldintzetan tratatzea azidoa lurrundu arte eta lortutako hondar solidoa baldintza leunagoetan disolbatzea.
- Sistema instrumentalaren laguntzaz tratatzea lagina (presio-ponpa, ultrasoinu-bainuak, mikrouhin-labea, presio eta tenperatura handien bidezko tratamendua).

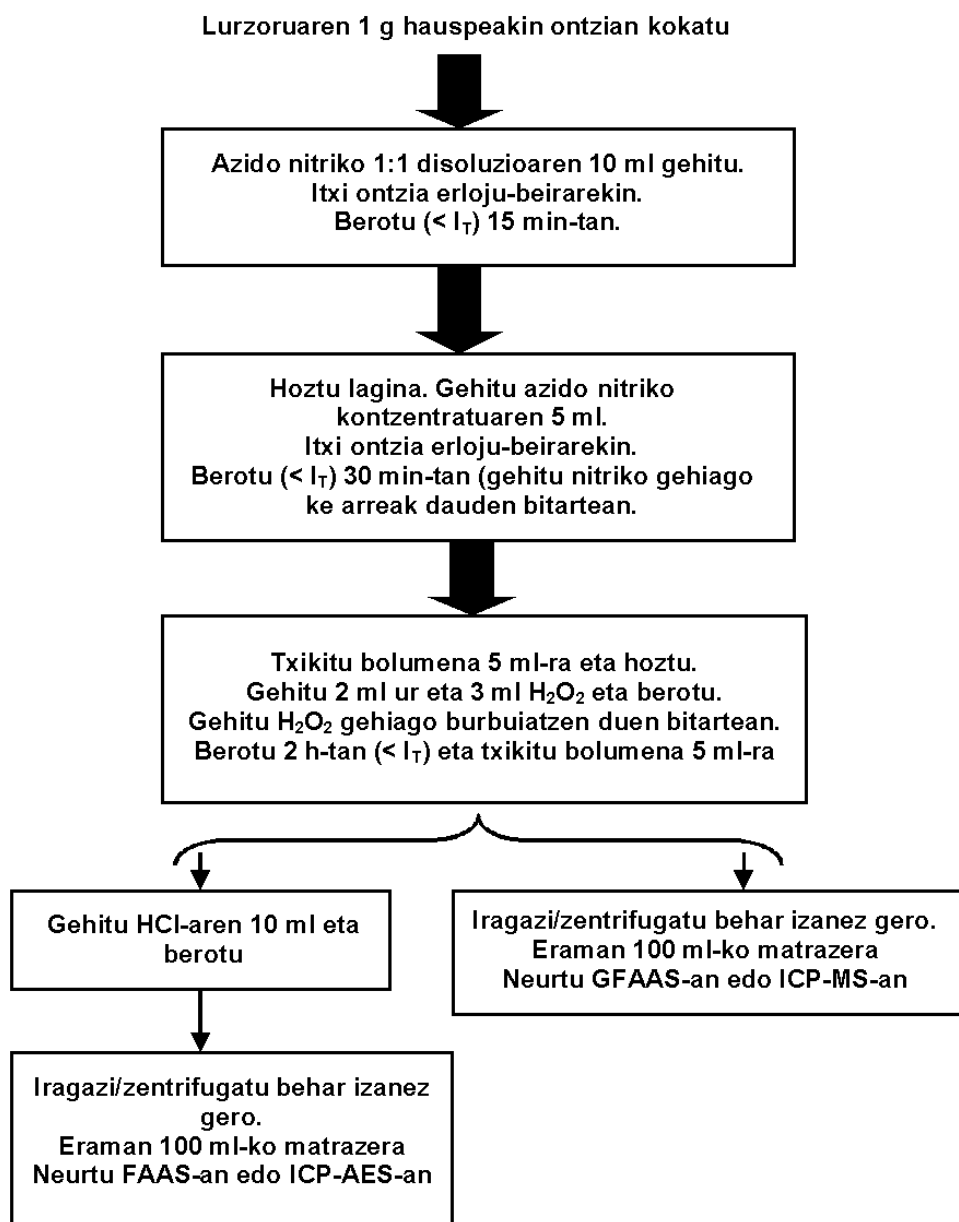
Laginak horrela tratatuz gero, ondoko baldintzak sendotzen dira:

- a) Azidoaren eta oxidatzaile sendoen kontzentrazioa oso altua da.
- b) Osagai konplexagarrien kontzentrazioa altua da.
- c) Baldintza fisikoak oso erasogarriak dira.

Era honetan metal elektropositiboak, zenbait aleazio eta altzairu herdoilgaitz, metalen oxidoak, sulfuroak, fosfatoak eta silikatoak disolbatu daitezke. Aldiz, metal bitxiak⁷ (Au, Pd, Pt, Ru, Rh eta Os) eta errefraktarioak⁸ (Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W...) ez dira ia ezer disolbatuko. Hurrenez hurren, azido mineral erabilien ezaugarriak emango dira segidan:

⁷Elementu elektronegatiboenak baitira

⁸Oxido oso egonkorak eta erasogaitzak eratzen baitituzte



Irudia 1.5: EPA-k proposatu duen prozedura sedimentoak, lohiak edo lurzorua tratatzeko berotze-plakarekin. FAAS: garraren bidezko absortzio atomikoko espektroskopia; GFAAS: grafitozko ganbera / absortzio atomikoko espektroskopia; ICP-MS: induktiboki akoplatutako plasma / masa espektrometria; ICP-AES: induktiboki akoplatutako plasma / igorpen atomikoko espektrometria.

- HCl** %35-37 erreaktiboa (12 M) baina HCl-ak azeotropoa ematen du urarekin (HCl 6 M, $d=1.09$ I.T. 109°C). Ez du oxidatzeko ahalmenik eta konplexatzaile ahula da, bereziki Au^{3+} , Tl^{3+} , eta Hg^{2+} -arekin konplexatzen baita. Metalen kloruroak disolbakorrak dira Hg_2Cl_2 , AgCl , TlCl izan ezik. Metal elektropositiboak, oxidoak, karbonatoak, fosfatoak, boratoak, zenbait sulfuro eta silikato disolba ditzake.
- HNO_3** %65-69 erreaktiboa eta %67-ko azeotropoa eratzen du urarekin (HNO_3 14 M, $d=1.4$, I.T. 121°C). Azido sendoa eta oso oxidatzailea baina estekatzailerik oso ahula da. Nitratoak disolbakorrak dira guztiz. Azido nitrikoak metal gehienak disolbatuko ditu, metal bitxiak (Au, Pt, Pd, Ru, Rh, Os) eta erasogaitzak (Al, Si, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W) izan ezik.
- H_2SO_4** %98 erreaktiboa, I.T. 330°C . Azido mineralen artean, sulfurikoak irakite-tenperatura altuena du eta, hori dela eta, tratamendu bortitzetarako tenperatura altuak bermatzen ditu azido horrek. Azido oso sendoa da eta oso oxidatzailea, batez ere tenperatura altuetan. Halaber, deshidratatzailea denez gero, urarekin eta materia organikoarekin biziki erreakzionatzen du. Metalen sulfatoak disolbakorrak dira CaSO_4 (arinki), SrSO_4 , PbSO_4 , eta BaSO_4 izan ezik. Horrez gain ez da konplexatzaile sendoa eta sulfatoak ez dira lurrunkorrak, beraz ez dago galeren arriskurik. Metal bitxiak izan ezik, aleazioak, oxidoak, sulfuroak, artseniatoak etab. disolbatzeko erabil daiteke. Azkenik, HF-a lurruntzeko ere erabiltzen da.
- HClO_4** %60-72 erreaktiboa (%72 azeotropoa, I.T. 203°C). Azido oso sendoa eta oxidatzailea da, batez ere tenperatura altuetan; konplexatzaile gisa, aldiz, ahulena da. Metalen perkloratoak disolbakorrak dira KClO_4 , RbClO_4 , eta CsClO_4 izan ezik. Hala ere, metalen perkloratoak oso ezegonkorak dira eta lehertzeko joera dute. Azido honen erabilpena, beraz, aleazio bereziki disolbagaitzak tratatzeko mugatzen da, aurretik beste azido batez tratatu eta gero. Orobat, ondorengo arauak kontuan izan behar dira:
- Ez erabili %72 baino erreaktibo kontzentratuagoa.
 - Ez erabili materiala oso oxidakorrekin bero denean.
 - HClO_4 lurruntzean toki seguruan egin behar da.
 - Laborategiko babesak guztiak erabili behar dira.
 - Aurretik HNO_3 (tenperatura eta kontzentrazio altuetan) erabiltzea komeni da.

HF %36-ko azeotropoa, (I.T. 111 °C). Azido ahula ($pK_a = 3$) da, ez da oxidatzaile baina oso konplexatzaile sendoa da, batez ere elementu errefraktarioekin. Hori dela eta, azido honen erabilpen zabalena silikatoak eta zenbait metal erasogaitz disolbatzea da, gehienetan beste azido batekin nahasturik. Hala ere, HF-ren erabilpenak baldintzapetan dago :

- Ezin da beirazko ontziak erabili (Pt edo PTFE edo zenbait plastiko izan behar dira).
- F^- -zko hondarrak eliminatu behar dira zenbait analisi egin baino lehen.
- HF oso azido arriskutsua da.

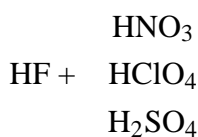
H₃PO₄ %85 erreaktiboa (I.T. 185°C). Azido ahula, ez-oxidatzailea eta konplexatzaile ahula da. Horrez gain, zenbait fosfato disolbagaitzak dira, eta fosfatoak zenbait analisisan oztopa dezake. Azido honen erabilpena zenbait ferrietoak, kromitoak, sulfuroak etab. disolbatzeko mugatuta dago.

Azidoen nahastea Azido kontzentratuen bidezko solido ez-organikoak nola disolbatzen diren aztertu ostean, askotan azido bat baino gehiago erabiltzen direla antze-man dezakegu. Zenbaitetan, tratamendu azido batekin hasi ondoren, bigarren azido bat gehitu ahal zaio laginari. Bestetan, azidoen nahastea zuzenean erabil daiteke. Nahasteak erabiltzeko argudioak hauexek izan daitezke

- Propietate osagarriak dituzte (oxidatzailea+konplexagarria, esaterako).
- Eragin sinergikoak izan ditzakete.
- Azido batek bigarrenaren eragina motel dezake.
- Bigarren azidoak lehenengoa elimintatzeko da.

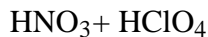
Gehien erabiltzen ditugun nahasteak hauexek dira:

1. Azido konplexagarria+ oxidagarria:



2. Aqua regia : 3 bol HCl + 1 bol HNO₃ .

3. Beste batzuk :

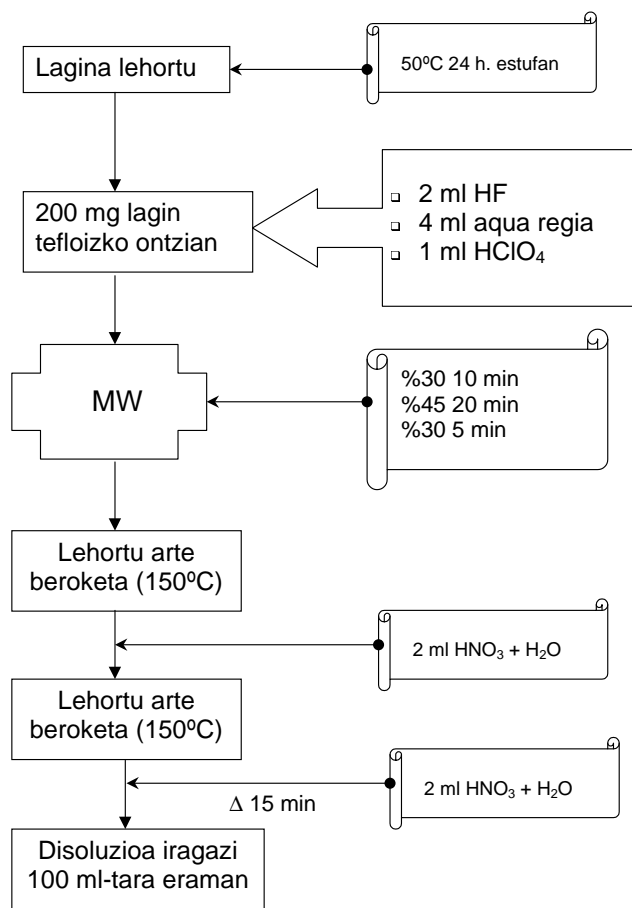


Beste erreaktibo batzuen nahasteak Azidoez gain, beste erreaktibo batzuk osagarri gisan erabil daitezke:

- H_2O_2 -a altzairuak disolbatzeko.
- Br_2 -a Te duen mineralak disolbatzeko.
- KClO_3 -a HCl -arekin batera As edo S dituen mineralak disolbatzeko.
- Elektrolito inerteak irakite-tenperaturak igotzeko, $(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$ esaterako.
- Konplexatzaile organikoak : zitrato, oxalato, tartrato,...
- Katalisatzaileak : Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} ...

1.1 Adibidea. Mikrouhinaren bidezko ikatzaren digestio azidoa eta ICP-MSaren bidezko 45 az-tarnen determinazioa aurrera eraman da⁹. Aurretik adierazi den bezala, mikrouhinaren bidezko digestioa gero eta zabalagoa da laborategietan. Adibide honetan hainbat ikatz-laginen analisisan erabilitako tratamendua zehaztuko da 45 az-tarnen (Li, Be, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ga, As, Se, Rb, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Sb, Te, Cs, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Tl, Pb, Bi, Th, U) determinazioa egin ahal izateko. Determinazio instrumentalaren xehetasunak, oraingoan alboan utziko ditugun bitartean, laginaren tratamendua laburtzeko, honelaxe izan da:

⁹S. Fadda, A. Rivoldini, I. Cau, Geostandards Newsletter, 1995, 19(1), 41-54



Azter ezazu emandako prozedura eta justifika ezazu ahalik eta zehatzen segitutako bidea.

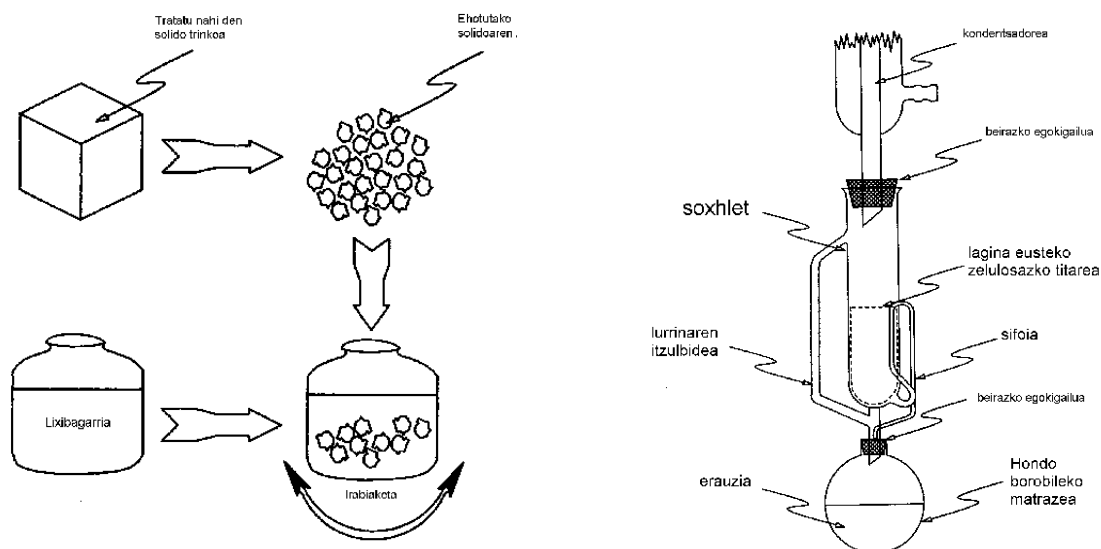
1.4.3 Lixibiazioa

Sarritan liginaren deskonposizioa edo disoluzioa ez da beharrezkoa (edo nahikoa) analitoak egokitzeko eta neurgarriak izateko. Adibidez, luruzoru batean edo zuntza sintetiko batean dauden zenbait metal astunen determinazioa egiteko, ez dira zertan liginak gustuz disolbatu edo deskonposatu behar, lixibiazioa aski baita. Lixibiazioa erauzketa-mota berezia dela esan dugu, solido-likido edo solido-gas erauzketa, hain zuzen. Beraz, analitoak matrize solidoan daudela, erabiliko den erauzlea fase likidoa edo gasa izango da.

Esan bezala, beraz, lixibiazioaren bitartez soilik intereseko analitoak askatu behar baitira -matrizeari zer gertatzen zaion garrantzi txikiko zera baita-. Izan ere, tratamendua nola-koa den arabera, matrizea erabat eralda daiteke edo ez zaio ezer gertatuko. Aurretik aipatu den lurzoruko metal astunen determinazioan, lixibiazioa egin daiteke azido mineralekin eta baldintza fisiko-kimiko egokiarekin. Hau da, burdina, kadmioa, beruna, merkurioa edo lur-arraroak determinatu nahi badira, disolbatzaileak HCl, HNO₃, HClO₄ edo haien

nahasteak izan daitezke. Lixibiazioaren baldintza fisiko-kimikoei dagozkenez, disolbatzaile horien bidezko tratamendua tenperatura, presioa eta denbora desberdinetan abia daiteke. Adibide honetan, lurzoruaren zenbait osagai ez dira disolbatuko, silikatoak eta aluminatoak esaterako eta, horren ondorioz, lortutako disoluzioaren matrizea sinpleagoa izango da.

Are gehiago, erabilitako errektiboen eta baldintzen arabera, lixibiatuko diren metalak desberdinak izan daitezke. Horrez gero, adibidez, baldintza ahulekin hasiz gero, karbonatoak lixibiatuko dira eta, poliki-poliki, disolbatzailearen indarra (azido sendoagoa, kontzentratuagoa, oxidatzaileagoa, tenperatura altuagoa....) handituz, beste osagai kimiko desberdinak lixibiatuko dira. Horrenbestez, laginaren osagaiak nola zunden jakitera hel daiteke.

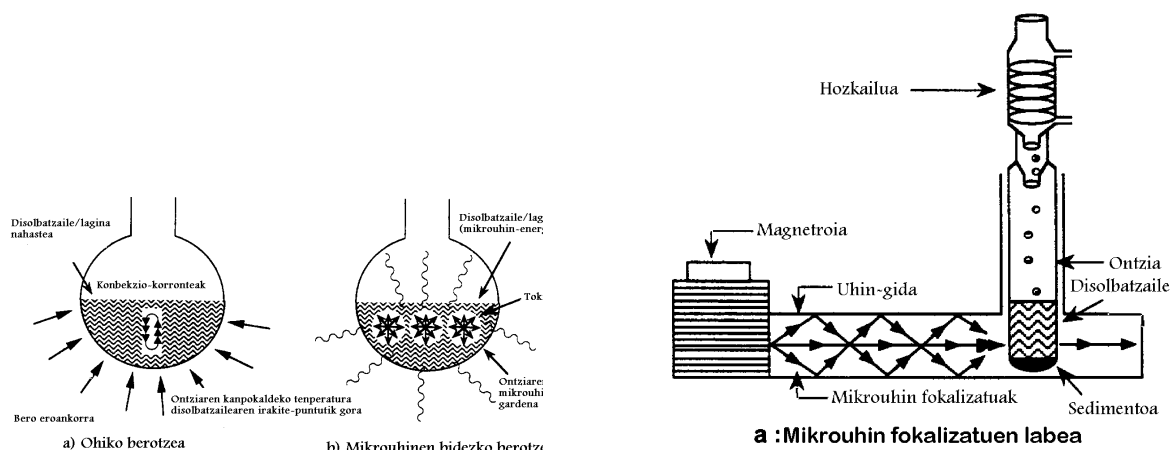


Irudia 1.6: Lixibiazioa abiatzeko aukerak: ohiko prozedura eta Soxhlet-aren bidezkoa

Laginak lixibiatzeko prozedura arruntenak 1.6 irudietan ikus daitezke. Ohiko bidea errezena dirudi, beirazko ontzi batean eta azidoekin egiten den lixibiazioa baita. Izan ere, solidoa ehotuz gero, berotzeko eta irabiatzeko gunea behar baitira. Bigarren bidea Soxhlet delakoa dugu. Sistema horrek bi gunerekin berezi ditu: lagina kokatzeko gunea, erdiko zatian eta gehienetan zelulosazko ontzi berezian hain zuzen, eta beheko matrazea disolbatzailea gordetzeko. Sistema osoa berotzeko tokian kokatu ondoren, disolbatzailearen edo erauzlearen lurrinak Soxhlet-aren erdiko gunera zeharkatuko dute, eta hozkailuan kondentsatu ondoren, berriz erdiko gunera itzuliko dira. Gune hori betetzen denean, aldame-neko itzulbidetik, berriz, beheko hondo borobileko matrazera itzuliko da disolbatzailea

erauziarekin batera. Kasu honetan lixibiazioa luzea izan daiteke (6-36 ordu), lurrunketa-kondentsazioa-itzulera ziklo asko behar baitira etekin egokiak lortzeko.

Egun egiten diren lixibiazioetan Soxhlet delako prozedura luzea eta gogaikarriaren ordeztasuna instrumentalak erabiltzen dira. Besteak beste, mikrouhin-labeak dira gehien erabiltzen diren digestio-sistemak. Ondoko 1.7(a) irudian ikus daitekeen bezala, mikrouhinaren bidezko berotzea ohiko berotzea baino askoz eraginkorragoa da. Egungo mikrouhin-zeko ganberak bi moldaketa izan daitezke: mikrouhin itxiko sistemak eta ontzi irekiko mikrouhinak -edo mikrouhin fokatuak- (1.7(b) irudikoa).



Irudia 1.7: (a) Mikrouhinaren bidezko digestio sistemaren berotze-mekanismoa eta (b) mikrouhin-labe irekia edo mikrouhin fokatuak.

Mikrouhinaren eremuko energiak dipoloen higidura eta errotazioa dakartza oso maiztasun handiarekin. Hori dela eta, molekulen arteko marruskaduraren bidez tenperatura igo eta lixibiazioa edo deskonposizioa arindu egiten da. Sistema hauen erabilgarritasuna edozein eratako lixibiazioan zabaldu da eta ez da soilik solido ezorganikoen disolbaketara mugatu. Mikrouhinari buruzko xehetasun eta aplikazio gehiago hurrengo gaian aurki daitezke.

Sistema instrumentalen artean mikrouhin-labeak ez dira bakarrak, merkatuan leian baitaude, besteak beste, jariakin superkritikoaren edo presiopeko jariakinen bidezko erauzketarako sistemak.

1.4.4 Fusioak

Metodo hezeen bitartez -oraintsu arte aztertu ditugunak, hain zuzen- disolbagaitzak diren solidoak oraindik asko dira. Esaterako, guztiz disolbatzen ez diren konposatuak bildu dira beheko zerrendan. Konposatu horien osagaien artean, silikatoak, metal bitxiak edo

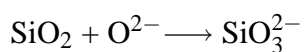
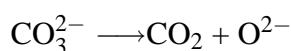
erasogaitzak agertzen dira. Gainera, zenbait baldintzetan HF-aren erabilpena ez da oso gomendagarria, SiF₄ eta BF₃ osagaiak lurrunduko baitira.

Zementoa	Ti eta Zr mineralak	Fe-zko mineral-hondarrak
Aluminatoak	Zepak	Cr, Si, Fe oxidoak
Silikatoak	Be, Si, Al-ko minerala	W, Si, Al oxidoak

Fusioaren prozedura, gutxi gora-behera, honelaxe izan daiteke: meheki ehoturiko lagina urgarri azido/basikoaz nahasten da 1:2-tik 1:50-ra bitarteko erlazioan. Nahastea Ni/Zr/Pt arragoan kokatuz gero, sutan edo labe batean berotzen da urtu arte, hots, disoluzio garde-na izan arte. Geroago bi aukera daude; lehenengoan, nahaste urtua disoluzio azido edo basikotara botatzen da eta guztiz disolbatu arte irabiatzen uzten da; bigarreanean, nahaste urtua hozten utzi eta gero, solidoa ehotu eta disolbatuko da disolbatzaile azido edo basiko batean.

Fusioaren eraginkortasunak honelako funtsak ditu:

- Elektrolito ezorganiko urtuak oso disolbatzaile sendoak dira.
- Fusioan lortutako tenperaturak (1200⁰C inguru) azido sendoekin lortutakoak baino askoz garaiagoak dira eta baldintza horietan osagaien errektibotasuna eta disolba-kortasuna askoz handiagoa da.
- Elektrolito urtuak Lewis-en azido/base gisa moldatzen dira:



Fusioan erabil daitezkeen elektrolitoen xehetasunak 1.5 taulan bildu dira eta haien erabi-lerak ondokoak dira:

Na₂CO₃ (f.p. 851⁰C). Silikatoak eta konposatu erasogaitza asko disolba ditzake. KNO₃, KClO₃, Na₂O₂ bezalako oxidatzaileak gehigarri gisa gehi daitezke S, As, Sb edo Cr dituzten laginak oxidatzeko. Erreaktibo horren baliokideak K₂CO₃ eta NaKCO₃ ditugu.

NaOH/KOH (f.p. 318⁰C eta 360⁰C). Silikatoak, aluminosilikatoak, karburoak, etab. disolbatzeko urgarri basikoak dira

- Na₂O₂** (f.p. 495⁰C). Oxidatzaile sendoa da. Sulfuroak edo aleazio erasogaitzak (Fe, Ni, Cr, Mo, W edo La) disolba ditzake.
- KHSO₄** edo K₂S₂O₇. Biek SO₃ azidoa ematen dute eta 500°C inguruan metal oxido asko disolbatzen dituzte (Al₂O₃, BeO, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MoO₃, TeO₂, TiO₂, ZrO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅).
- B₂O₃** (f.p. 450⁰C). Silikatoak eta metal alkalinoak disolbatzeko urgari azidoa da. Erreaktibo honen soberakina erraz elimina daiteke metanolarekin, lurrunkorra den B(OCH₃)₃ eratzen baita.
- CaCO₃ + NH₄Cl** Nahaste honek CaO eta CaCl₂ ematen ditu eta silikatoetan metal alkalinoak determinatzeko egokia da.
- KF+(KH)F₂** Tenperatura baxuko urgaria da. Be, Nb, Ta eta Zr oxidoak disolbatzeko.
- Borax** (Na₂B₄O₇·10H₂O). Al₂O₃, ZrO₂, Zr mineralak, lur-arraroak disolbatzeko.
- LiBO₂/Li₂B₂O₇** Erreaktibo erabilien artean dira bi hauek. Metaboratoa egokiagoa bada oxido azidoak (silizea, silikatoak eta aluminatoak) urtzeko, tetraboratoa oxido basikoak (zementoak) urtzen ditu.. Erreaktibo horiek banaka edo nahastetan oxigenoarekin lotuta dagoen edozer disolbatzeko gaitasuna du: oxidoak, karbonatoak, silikatoak, sulfatoak...

1.4.5 Prozedura desberdinen eraginkortasuna

Aurretik aztertu diren prozedura bakoitzak bere eremu propioa du. 1.6 taulan bildu den bezala, analisiaren helburuaren eta laginaren konposizioaren arabera, aukera bat baino gehiago erabili ahal da.

Tratamenduen ezaugarrien artean, lehenik eta behin, prozeduren abiaduraz ardura gintezke. Oro har, disoluzioak edo deskonposizioak **geldo samarrak** dira, batez ere bertan ematen diren erreakzioak geldoak baitira. Dena den, egun sistema instrumentalaren bidez, laginaren manipulazioaren eta prozeduraren iraupena nabarmenki murriztu dira.

Bigarrenik, aipatu diren prozedurek **erreaktiboaren soberakinaren ondorioa** dute. Askotan, erreaktibo batzuen kontzentrazio altuak eragozpenak ekar ditzake determinazio analitikoan, eta, beraz, erreaktibo horien eliminazioari ekin behar diogu. Azidoen kasuan ez dago arazo handirik, guztiak lurrundu baitaitezke, bai nahi den bolumena lortu arte edo baita lagina guztiz lehortu arte. Hori egitean, auzi bakarra analito lurrunkorren galera da. Analitoen galera bereziki larria da erabilitako azidoak HCl edo HF badira, ez ordea

Taula 1.5: Fusiotan erabiltzen diren urgariak eta tresnerien materialak.

Urgariak	FT ($^{\circ}\text{C}$)	Materialen egonkortasuna urtze-puntu gorenean eta baldintza oxidagarrietan						
		Pt	Ni	Zr	Kuartzoa	Borosilikatoa	Ikatx beiratua	Besteak
NaOH	318	-	600+	+	-	-	+	Au,Ag,Fe
KOH	360	-	600+	+	-	-	+	Au,Ag,Fe
Na ₂ CO ₃	853	1200+		+	-	-	+	
K ₂ CO ₃	891	1200+		+	-	-	+	Au
KF	857	900+	-	-	-	-	+	
KHF ₂	239	800+	-	-	-	-	+	
NaHSO ₄	186	500+		-	+	+	+	
KHSO ₄	219	500+		-	+	+	+	
Na ₂ S ₂ O ₇	401	700+		-	+	+	+	
K ₂ S ₂ O ₇	419	700+		-	+	+	+	
LiBO ₂	845	1200+		-	-	-	+	Pt-Au,Au
Li ₂ B ₂ O ₇	930	1200+		-	-	-	+	Pt-Au,Au
Na ₂ O ₂	495	500+	550+	-	-	-	-	Au,Ag,Fe
		FT Fusio-tenperatura						
		+ Egonkorra						
		- Erasokorra						

Taula 1.6: Prozeduraren eta laginaren arteko egokitzapena.

Elektrolito azido / basikoen bi-dezko fusioa	Mineral asko, aleazio erasogaitzak, oxidoak, silikatoak Lagina erasogaitzak Si-a determinatu nahi bada
NaOH disoluzio kontzentratua eta beroa	Al, Be metalak, Al/Si edo Al/Mg aleazioak
Ura edo disoluzio indargetzailea	Metal elektropositiboen gatzak eta uretan disolbakorrak diren gatzak
Azido minerala beroa eta kontzentratua	Metal elektropositiboen gatzak, karbonatoak, zenbait oxido eta sulfuro
Azido mineral beroak eta beste erreaktiboak	Metal erasogaitzenak eta bitxiak
Azido mineral diluituak	Metal eta aleazio gehienak

HNO_3 edo H_2SO_4 direnean. HF-ak arazoak baldin badakar, orduan H_2SO_4 -arekin lurrundu daiteke eta F^- -aren eragina saihestu nahi bada, orduan azido borikoa gehi daiteke. Erabilitako prozedura fusioa bada, orduan elektrolitoak kontzentratuegiak dira, eta horiek askoz zailagoak dira eliminatzeko.

Beste atal bat hauxe da: **zerezkoak diren ontziak**. Ez ba dugu ontzia bera deskonposatu nahi, ongi aukeratu behar dira. Disoluzio azidoak badira, beirazkoak ongi daude, HF-arekin izan ezik. Azken azido horrekin ezinbestekoa da hauetariko bat erabilitzea: tefloia (PTFE) -tenperatura 250°C baino baxuagoa denean- edo platinoa beroketa sendaagoa behar denean. Fusioak egiteko portzelanazko arragoak guztiz ezegokiak dira, beraz, nikelazkoak edo platinozkoak izan behar dira. Honekin bat datorren kontua ontzien garbiketa da. Gehienetan iturriko ura, ohiko xaboia eta azken garbiketa ur distilatuarekin egiten bada, osagai nagusiko analisiak ez luke eragozpenik erakutsiko, baina aztarna metalikoak analizatu nahi badira, orduan beirazko tresneria %10-eko HNO_3 -arekin garbitu behar da -eta 12-36 ordutan izan- egon daitekeen aztarna metalikoak eliminatzeko.

Garbiketarekin bat erabilitako erreaktiboen purutasuna dator. Oro har, erreaktiboen gaineko erabakiak analizatu nahi diren osagaien kontzentrazioek mugatuko dituzte. Analitoak osagai nagusiak badira edo edukiak %0.1 baino txikiago direnean, orduan maila analitikoko erreaktiboak egokiak dira. Kontzentrazio horretatik behera (aztarnak $< \%0.01$ eta ultra-aztarnak $< \%0.0001$), gero eta arreta bereziagoaz aukeratu behar dira erreakti-

boak, batez ere, prestatuko diren disoluzioen osagai nagusienak izango badira. Zentzu berean, erabilitako ur distilatua ezin da edonolakoa izan. Egun erabiltzen den ur desionizatua (Milli Ro eta Milli Q dira ezagunenak) ezinbestekoak dira.

Galerei dagokienez, osagai lurrunkorrenenak dira kezkarrienak. Inguru azidotan zenbait ez-metal espezie lurrunkor bihur daitezke eta neurri zehaztugabea galdu. Fusiotan, aldiz, aukera txikiagoak daude galerak gertatzeko, temperaturak askoz garaiagoak izan arren. Erabilitako prozeduraren arabera, guztiz edo neurri zehaztugabea gal daitezkeen osagaiak 1.7 taulan bildu dira.

Taula 1.7: Tratamenduaren arabera gal daitezkeen osagai lurrunkorrak.

TRATAMENDUA	GALDUTAKO OSAGIAK
Azidoa (diluitua, giro-tenp.)	CO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, H ₂ Se, H ₂ Te, HCN, HSCN
Basikoa	NH ₃
Oxidagarria	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂
Erreduzigarria	PH ₃ , AsH ₃ , SbH ₃
HF	SiF ₄ , BF ₃ (guztiz), AsF ₃ , MF _x (M ° Ti, Nb, Ta)
HCl (beroa)	MCl _x (M ° As, Sb, Sn, Ge, Hg, Se, Te, Re...)
H ₂ SO ₄ / HClO ₄ / Cl ⁻	Bi, Mn, Mo, Tl, V, Cr
H ₂ SO ₄ / HClO ₄ beroa	H ₃ PO ₄
Azido beroak (edozein)	H ₃ BO ₃ , HNO ₃ , HCl, HBr, HI, OsO ₄ , RuO ₄ , Re ₂ O ₇
HF/HClO ₄ edo HF/H ₂ SO ₄	Si, B, As, Se, Sb, Hg, Ge, Cr, Re, Os, Ru
KF edo KHF ₂ fusioak	Si, B, Nb, Ta, Ti...
K ₂ S ₂ O ₇ fusioak	Hg, azido hegazkorren azidoak, PO ₄ ⁻³
Na ₂ B ₄ O ₇ edo Na ₂ CO ₃ fusioak	Tl, Hg, Se, As, Halogenoak

Azkenik, **segurtasun neurriek** arreta berezia izan behar dute, erabilitako prozedurak oso arriskutsuak baitira. Berez, egokitze-lanak bitrinetan egin behar dira eta horrekin ez dugu soilik gure burua babesten, baizik eta, lagina bera ere babesten dugu gainontzeko ingurutik. Bitrinak egokituak egon behar dira, beraz, keak xurgatzeko eta, behar izanez gero, tratatzeko ere gai izan behar dira. Langileak eskularruak (gutxienez latexekoak) eraman behar ditu eta aurpegia zein begiak babesturik izango ditu lan egiten duen bitartean. Babesa edo arreta bereziagoa izan behar da HClO₄, HF edo azido azetiko glazialarekin lan eginez gero.

1.5 Analisi elementalarako lagin organiko eta biologikoaren deskonposizioa

Aurretik aipatu den moduan, analisi kimikoaren helburutariko bat analisi elementala da eta hori jatorri organikoko edo biologikoko laginetan gertatzen denean, lagainaren tratamendua arinki desberdina da. Oraingo kasuan lagainaren euskarri nagusia karbonoaren kateak dira eta horrek, aurreko lagin ez-organikoak ez bezala, nabardura berezia ematen dio tratamenduari. Esaterako, PVCz oinarrituriko plastikoan Cl-aren edukiaren determinazioa egin nahi izanez gero, lagina ezin da uretan disolbatu, ezta gorago aipatu diren azidoetan. Egitasmoa, oro har, analitoa askatzea izango da, Cl-arena adibide horretan, hain zuzen. Hori dela eta, lagin horietan deskonposizio kimiko sakona eramango da aurrera matrize organikoaren deuseztapena emateko. Horrek matrizearen oxidazioa ekarriko du, hots karbonoa CO_2 -ra, hidrogenoa H_2O -ra, nitrogenoa N_2 -ra edo NO_x -ra, etab, nahiz eta, noiz-behinka, erredukzioa erabil daitekeen, ez-metal batzuen determinazioan, esate baterako. Azkenik, lagin ez-organikoekin bezala, ezin da ahaztu analisi zuzenaren bidezko determinazioa posible dela, X-izpien difrakzioaren, fluoreszentziaren edo neutroi-aktibazioaren bidez.

Oro har, kontuan hartuko diren deskonposizio-teknikak hauexek dira:

Errekuntza-hodiko teknikak, batez ere, C-aren, H-aren eta N-aren analisisian eta noizean behin S-aren eta halogenoen analisisetan ere. Metodo honen oinarria ongi pisaturiko lagin txikiaren kiskalketan datza, eta ondorioz, analito guztiak oxidatuz, gas bihurtuko dira. Horretarako, O_2 -ak errekuntzan sorturiko lurrinak hodi berezitik narrastuko ditu eta zenbait katalisatzailek (Pt, CuO) zehar gurutzatu ondoren oxidazioa erabatekoa dela ziurtatuko da. Horren ondoren, lurrinak PbO_2 berotik zehar pasaraziko da NO_x -ak harrapatzeko eta PbCrO_4 eta Ag-tik zehar osagai sufredunak eta halogenodunak harrapatzeko. Hemendik aurrera, lurrinak soilik O_2 , CO_2 eta H_2O dituen gero, aldeztu aurretik pisaturik dauden ur-xurgagarritik eta askaritatik (CO_2 -a xurgatzeko KOH eta amiantoaren nahastea) zehar pasaraziko dira. Xurgatuko ez den oxigenoa, berriz, inguru zabalera itzuli da. Xurgaturiko gasak determinatuko dira bai sortutako bolumena/masa neurtuz edo balorazio analitikoaren bitartez. Hala ere, gaur egungo sistemek gas horien determinazioa instrumentala da (IR, NMR, edo beste teknika bat).

Errausketa lehorreko teknikak. Ziurraski hauxe izango da prozedurarik erabiliiena. Lagina kuartzozko edo portzelanazko arragoan kokatu eta gero inguru zabalean berotu egingo da errauts ezorganikoekin geratu arte. Errautsetan metalen oxidoak eta sulfato, fosfato,

silikato disolbagaitzak izango ditugu. Determinatu nahi den analitoak, beroketan zehar osagai lurrunkorrak ematea eta, beraz, erabat galtzea da prozedura honen eragozpen larriena. Labean $500-550^{\circ}\text{C}$ -tan berotuz gero, eragozpen hori muga daiteke baina, hala ere, arriskua dago elemento batzuk galtzeko: halogenoak, S, Se, P, As, Sb, Ge, Tl eta Hg, batez ere. Lurrunketaren bitartez matrizeak dituen osagaiak ere gal daitezke, esaterako, Cl-aren bitartez kloruro lurrunkorrak galduko dira (PbCl_2 adibidez). Analitoen beste isurbidea arragoaren materialarekin erreakzionatzea da, adsortzioaren bitarteko bideak edo erreakzio kimikoen bidez.

Behin errautsak lortu diren, lagina disolbatu behar da metalen edukiak determinatzeko. Horretarako, aurreko atalean emandako prozedurak erabil daitezke. Dena den, lehen-dabiziko saiaketa HCl-arekin disolbatzea da eta horrekin nahikoa ez balitz, beste azido erasogarriago bat (HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , HF) edo fusioak erabil daitezke.

Laginaren errausketaren beste aukera bat pirolisiarena da. Bide horretan errekontza oxigenorik gabe aurrera eramaten da eta, ondorioz, osagai organikoak ez dira oxidatzen baizik eta monomerotan apurtzen. Pirolisiaren hondarrak instrumentalki determinatuz gero, lagin organikoaren osagaiak eman daitezke analisi elementalaren ordeiz. Esaterako, poliestirenotik estirenoa determinatuko da, isoprenoa gomatik, tetrafluoroetileno tefloitik, HCl PVC-tik, HCN poliuretanotik, etab.

Temperatura baxuko errausketa. Errausketa lehorrak dituen eragozpenak ikusita, bide bigunagoak erabil daitezke. Horretarako, errausketa presio eta temperatura baxuetan aurrera eraman eta osagai lurrunkorrak ez dira galduko. Hala ere, teknika honek denbora luzeak behar ditu errausketa lortzeko eta, beraz, ez da aproposa lagina handia denean.

Errausketa hezeko teknikak azido mineral oxidagarri eta beroekin (Kjeldahl metodoa barne). Bide honetan lagina berotu behar da azido kontzentratuarekin eta oxidagarriarekin batera. Tratamendu luzeak analiza daitezkeen analitoen disoluzioa emango du, batez ere metal-aztarnena. Prozedura hau Kjeldahl-ontzietan (oxigenoaren eskatze kimikoan erabilitako sistema beretsua) egin eta solidoen aztarnak desagertu arte luzatu behar da. Hala ere, laginaren SiO_2 -aren edukia altua bada, hondar solidoak gera daitezke. Gehien erabiltzen den azidoa H_2SO_4 -a bada ere, azidoen nahasteak ere erabili daitezke: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ eta $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$. Azken kasuan, azido perklorikoa erabiliko da baldin eta azido nitrikoa aurretiaz erabili bada.

Prozedura erabilitariko bat Kjeldahl metodoa da. Metodo horrek erabiltzen dugu osagai nitrogenodunak (proteinak esaterako) determinatzeko, baina soilik erabilgarria da amino eta amido taldetako nitrogenoaren eduki osoa emateko; hau da, proteinetako nitrogenoa-

ren edukia emateko. Erabilitako prozedura honelaxe labur daiteke: lagin lehortua eta pisatua ontzian kokatu ondoren, H_2SO_4 eta K_2SO_4 (irakite-tenperatura igoarazteko) eta katalisatzailea (CuSO_4 , HgSO_4 edo SeO_2) gehitu eta nahaste osoa berotzen jarri behar da. Laginaren nitrogenoa NH_4^+ bihurtuko da eta, ionikoa denez gero, ez dago lurruntzeko arriskurik. Beroketaren ondorioz oxidazio osoa gertatuko da (disoluzioa gardenago geratuko da) eta baldintza horretan disoluzioa hoztu eta basikotu behar da NaOH -az. Disoluzio basikotik eraturiko NH_3 lurrundu da eta lurrunak disoluzio azido estandarretan kondentsatuko dira. Lurrunketa bukatu eta soberan dagoen azidoa baloratu ondoren, eratutako amoniakoren kantitatea determinatuko da.

Carius-en teknika, batez ere analito lurrunkorrek analizatzeko. Errausketa hezearen bitartez determina ez daitezkeen analitoak (halogenoak F izan ezik, As, Te, S, Sn, P, Hg, eta B, bereziki) prozedura honen bitartez determina daitezke. Horretarako, lagina, HNO_3 kontzentratuarekin batera, Carius delako hodian (orma lodiko hodian) kokatu ondoren, hodia ongi itxi behar da galerak ez egoteko. Baldintza horretan 3-6 ordutan $250\text{-}300\text{ }^\circ\text{C}$ -tan berotu eta hoztu ondoren, arreta bereziaz zabaldu eta determinazioa egiteko dagokion baldintzetan jarriko da disoluzioa.

Na_2O_2 -aren bidezko fusioak. Lagina eta sodio peroxidoaren arteko nahastea altzairuzko ontzi babestuan (presio-bonban) kokatuko dira, peroxidoaren kopurua laginarena baino 200 aldiz garaia goa izanik. Oxidagarri lagungarria (KNO_3 , KClO_3 , edo KClO_4) gehi daiteke osagai organiko errekorrarekin batera (azido bentzoikoa, naftalenoa ...) laginaren ignizioa laguntzeko. Tratamendua oso bizkorra da eta lortutako produktuak uretan disolba daitezke. Bide honen bitartez C karbonato, S sulfato, F fluoruro, Cl kloruro, Br bromato, I iodato eta P fosfato bihurtuko dira.

1.6 Ariketak

1 Eman ezazu ondoko tratamenduak aurrera eramateko xehetasunak:

- Al-Fe aleazioa HCl (1 :1) eta HNO₃ (1 :1) disoluzioekin tratatu da disoluzio gardena emateko.
- Silikato disolbagaitza Na₂CO₃(s)-az berotu da galdatu arte. Hoztu eta solidifikatu ondoren HCl diluituaz disolbatu da.
- Ferrosiliziozko lagina HNO₃/HF nahastearekin tratatu da lehortu arte. Geroago HNO₃ diluitutan eta H₂O₂-tan disolbatu da.

2 Demagun 2.0 g-ko zuntz biologikoaren analisia egin behar dela Ni-a 0.1 mg·Kg⁻¹ mailan duen ala ez jakiteko. Zuntza hartzeko eskalpeloak Ni %10-a duela jakin ondoren:

1. Zein da lagineko Ni-aren eduki bera emango duen eskalpeloaren masa, lagina hartzean ukipen fisikoa izan ondoren?
2. Altzairuaren dentsitatea 7.0 g·cm⁻³ bada, zein izango litzateke aurreko masa duen zati kubikoaren neurria?

3 Laborategiko iragazian bildutako hautsaren analisiak ondoko metalen eduki osoak (%-tan) eman ditu:

Analitoa	Ca	Si	Fe	Al	Ni	K	Mg	Cu	Mn
Edukia(%)	10	5	3	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5

Hauts partikula bat (100 mm-ko esfera eta 2 g·cm⁻³) 10 ml-ko laginaren disoluzioan hauspeatu ondoren disolbatu da

1. Fe-aren edukia 10 mg·Kg⁻¹ mailan neurtu nahi bada, eragina izan du gertakizun horrek.?
2. Si-aren aztarna 1 mg·Kg⁻¹ mailan aztertu nahi bada, zenbat hauts-partikulak disolbatu behako lirateke laginaren besteko edukia izateko?

4 Ikatz aktibozko iragaziak erabiltzen dira metal astunak kontzentratzeko. Ondoko taulak iragaziaren berreskurapena eta ikatz aktiboaren ezpurutasunak bildu ditu

Elementua	Berreskurapena (%)	Ezpurutasunak (mg/g)
Zn	85	<1
Cu	96	18
Ni	98	19
Mn	98	150
Ag	92	< 0.2
Cd	96	<0.1
Pb	92	2.3

Disoluzioaren 500 ml iragazteko ikatzaren 0.50 g-tik pasarazi ondoren, beste disoluzioaren azidoaren 10 ml-arekin lixibiatzen dira. Disoluzio azidoak erretenituriko metalekin batera ikatzaren ezpurutasunen %1-a eramaten ditu.

1. Zeintzuk dira 500 ml-ko zuriak (ur-distilatuak) ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -tan) erakutsiko lituzkeen kontzentrazioak iragazitik zehar pasatu eta 10 ml-arekin garbitu ondoren?.
2. Determinazio kimikoa egiteko metal bakoitzeko $10\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -ko disoluzio estandarra prestatu da. Zuriaren seinalea gehienez estandarren hamarrena izan behar dela kontuan izanik, posible izango da metal guztien kontzentrazioa ematea?

5 Airearen 600 l-ko lagina (25°C eta 1 atm) fase solidotik zehar pasarazi da Konposatu Organiko Lurrunkorrek (KOL) harrapatzeko. Bildutako analitoak 200°C -tan He-arekin 12 s-tan zehar 10 ml/min -ko fluxua pasarazi ondoren desorbatu dira hexanoz asetutako. Geroago, gas-korrontea hexanoaren 10.0 ml-tik zehar pasarazi da bertan disolbatzeko KOL-ak. Zenbatekoa da KOL horien aurrekontzentrazio-faktorea?

6 Eman azido edo nahaste egokiena ondoko konposatuak disolbatzeko :

- Osagai erasogaitzak dituen altzairu berezia.
- Aluminiozko aleazioak (Mn, Fe, Cu, Ni, Zn).
- Silikatozko haitzetatik metal astunen edukia emateko.

- As eta Se determinatzeko lurzorutik.

7 Bario titanatoaren determinazioa ondoko prozeduraz burutu da¹⁰ : Pt-ren arragoan Na₂CO₃-ren 1.2 g, Na₂B₄O₇-ren 0.8 g eta laginaren 0.314 g nahastu dira. 1000 °C-ko labeko fusioa 30 min-tan izan eta gero, hoztutako solidoa HCl 6 M-tan disolbatu eta 100 ml-ko matrazera eraman da. 25.00 ml-ko alikuotak %15-ko azido tartarikoaren 5 ml-arekin (Ti(IV)-a uretan mantentzeko) eta amoniako tanpoiaren 25 ml-arekin tratatu da pH 9.5-ean. Horrez gain, Ba⁺² estekatzaile organikoaz konplexatzen da eta CCl₄-tan erauzi ondoren, HCl 0.1 M-tan ur-fasera bererauzi da. Lortutako ur-fasea aurreko tanpoiarekin tratatu eta EDTA 0.01144 M-arekin baloratu ondoren, 32.49 ml erabili da. Eman Ba-ren edukia laginean.

8 Eman ondoko konposatuetako metal astunen determinaziorako tratamendu egokiena:

a) CdCO ₃ 1.432 g	e) Al-Mo-V aleazioa
b) Itsasoko harea	f) Granitozko harria
c) Al-Zn aleazioa	g) PVC puskak
d) Belar lehorra	h) Zura

9 Zenbait lagin geologikoaren U eta Th-aren determinazioaren prestakizunak egin dira geroago argituko den metodoaren arabera. Osagai nagusiei dagokienez, erabilitako laginek ondoko konposizio orokorra dute ehunekotan :

SiO ₂	54.3	MnO _x	6.7	Na ₂ O	3.2
Al ₂ O ₃	18.6	MgO	4.8	K ₂ O	2.6
CaO	6.3	FeO _x	3.3	P ₂ O ₅	0.8

Laginaren 250 mg tefloizko ontzian zehatz-mehatz pisatu eta gero, HF eta HNO₃ kontzentratuen 2 ml gehitu dira. Ontzia itxi eta ultrasoinu-bainuan mantendu da 2 ordutan. Horrez gero, berotze-plakan (100°C) utzi da beste 6 ordutan. Ontzia hoztu eta zabaldu ondoren, disoluzioa guztiz lehortu arte utzi da plakan 140°C-tan. Lortutako hondarraren gainean HClO₄ kontzentratuaren 3 ml gehitu eta aurreko prozedura osoa errepikatu da. Oraingoan lortu den hondarrak 2 ml HNO₃:HCl (1:1)-tan utzi dira ordu batez 100°C-tan.

¹⁰F.P. Gorbenko, A.A. Nadezhda, E.I. Dekhovich, T.A. Lukayankenko, J. Anal. Chem USSR, 38, 1231, 1984

Lortutako nahastea $0.45\ \mu\text{m}$ -ko zelulosa nitratozko iragazkitik zehar pasarazi ondoren 5 ml-ko bolumenera eramán dira. Azkenik, disoluzioak HDPE-zko ontzietan gorde dira neurketak egin arte.

1. Justifika itzazu segitutako urrats guztiak.
2. Adieraz ezazu osagai nagusietatik zeintzuk neur daitezkeen eta zeintzuk ez lortu den azken disoluzioan.
3. Zer gerta dakieke aztarna mailako analito lurrunkorrei?
4. HF-rik geratuko da prestatu diren disoluzioetan?
5. Kalkulatu zein den disolbaturiko solidoen eduki osoa eta azido sendoen kontzentrazioa azken disoluzioan.

10 Elkar ezazu ondoko zerrendan dauden laginak eta bakoitzari dagokion tratamendu egokienarekin:

A) Metalen nahastura eta Al_2O_3 , BeO , Fe_2O_3 eta Cr_2O_3 oxidoak dituen nahastean metalen edukia.

B) Zementoaren lagineko (Ca-ren aluminosilikatoa) osagai nagusiak

C) Altzairu berezian dauden Mo, W, Cr eta Nb-aren edukia

D) Dolomitaren disolbaketa (Ca eta Mg-aren karbonatoak)

E) Zuntza sintetikoan (isopreno -poliestireno) dagoen TiO_2 eta MoO_3

1.- HNO_3 -HCl 2:1 disolbatu eta hondarrak HF-arekin tratatu.

2.- HCl- HNO_3 3:1 nahastean disolbatu

3.- HCl- H_2SO_4 3:1 Soxhlet-eko errefluxuan

4.- $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -arekin urtu eta hondarrak uretan disolbatu

5.- HNO_3 :Ura 1:1 nahastean disolbatu