

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Facultad de Química/Kimika Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

Nikelaren eta tefloiren aldibereko determinazioa nikel *electroless* bainu batean ultramare-  
ikuskorra eta kimimetria erabiliz

Egilea: Garazi Etxeberria

Zuzendaria(k): Miren Ostra Beldarrain, Gorka Albizu Martinez

Donostia, 2022 ko martxoa

**GIPUZKOAKO CAMPUSA**  
CAMPUS DE GIPUZKOA  
Pº. Manuel de Lardizabal, 3  
20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN  
GIPUZKOA



## AURKIBIDEA

1. LABURPENA.....	1
2. SARRERA.....	3
2.1. Nikel-estaldurak. Nikel kimikoa .....	3
2.2. Nikel-fosforo-PTFE (Ni-P-PTFE) <i>electroless</i> estaldura konposatua.....	5
2.3. Bainuaren analisirako metodoak .....	6
2.3.1. Nikelaren determinaziorako metodo bolumetrikoa.....	7
2.3.2. PTFE-aren determinaziorako metodo grabimetrikoa (pisaketa).....	8
2.4. Ultramore-ikuskor espektrofotometria.....	9
2.5. Aldagai anitzeko analisia.....	10
2.5.1. Osagai Nagusi Bidezko Analisia (PCA).....	11
2.5.2. Minimo Karratu Partzialen Bidezko Erregresioa (PLS).....	11
3. HELBURUAK.....	14
4. ESPERIMENTALA.....	16
4.1. Erreaktiboak .....	16
4.2. Software eta ekipoak .....	16
4.3. Kalibratuak.....	17
4.4. pH-aren eragina.....	17
4.5. Patroi gehikuntza .....	18
4.6. Matrizea.....	19
4.7. Bainua .....	20
4.7.1. Prestakuntza .....	20
4.7.2. Estaldura-prozesua eta laginen bilketa.....	21
4.7.3. Nikelaren doikuntza.....	22
4.7.4. PTFE-aren doikuntza.....	22
4.8. Ultramore-ikuskor bidezko determinazioa bainuko laginetan.....	23
5. EMAITZAK .....	24

5.1. Ultramore-ikuskor espektrofotometria.....	24
5.1.1. Espekto puruak .....	24
5.1.2. pH-aren eragina.....	24
5.1.3. Aldagai bakarreko erregresioan oinarritutako determinazioa .....	25
5.2 Aldagai anitzeko erregresioan oinarritutako determinazioa .....	27
5.2.1. Kontzentrazio matrizea .....	27
5.2.2. Bainua.....	33
6. ONDORIOAK.....	42
BIBLIOGRAFIA.....	44



## 1. LABURPENEA

Lan honetan, frogatu da ultramore-ikuskor espektrofotometria erabiliaz PoliTetraFluoroEtileno edo tefloia (PTFE) eta nikela determinatu daitezkeela. Horretarako matrize sintetiko bat garatu da eta bainu bat martxan jarri eta zahartu da. Bainutik lortutako laginekin konprobatu da matrize sintetikoa soilik erabilia iragarpen okerrak lortzen direla. Hau konpontzeko matrizeko puntu batzuei Niklad 1000HE gehitu zaie eta Niklad kontzentrazio aldatu zaie 1000B (landu den bainu motari gehitzen zaizkion konposatuak), baina, ez dira erantzun egokiak lortu.

Hurrengo urratsa izan da, bainutik lortutako laginak sartzea modeloan interferentzia horiek modelatzen saiatzeko, honela erroreak txikitu dira. PTFE-aren determinazioan lortutako erroreak industria mailan onartua dagoen errore mailaren barnean daude, 1mg/L-ko errorea hain zuzen. Nikelaren kasuan ere errore txikiak lortu dira, % 10-a baina txikiagoak.

Amaitzeko detekzio mugak eta prezisioak kalkulatu dira. Dena aurrean edukita, ondorioztatu da bainu erreal batetik lortutako laginak erabili behar direla modelo egoki bat lortzeko, honela soilik lortu bai da bainua zahartzean agertzen diren interferentziak modelatzea. Beraz, aurrera begira matrize sintetikoa gehiago ikertu beharko da eta beste algoritmo kimiometrikoak erabili daitezkeen ere ikertu beharko da.

## ABSTRACT

In this work, it has been shown that PTFE and nickel can be determined using ultraviolet-visible spectrophotometry. For this purpose, a synthetic matrix has been developed and a bath has been set up and aged. With the samples obtained from the bath it has been proved that using only the synthetic matrix, wrong predictions are obtained. To fix this, the Niklad 1000HE has been added to some points in the matrix and the Niklad 1000B concentration has been changed, but the correct answers have not been obtained.

The next step was to include samples obtained from the bath to try to model these interferences in the model, thus reducing the errors. The errors obtained are within the level of error accepted at the industry level (1 mg/L). In the case of the nickel, also, the errors have been small, less than % 10.

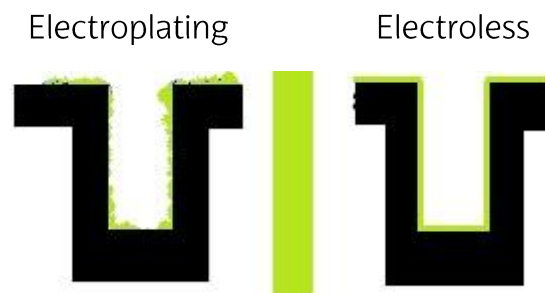
Finally, detection limits and accuracy have been calculated. Overall, it has been concluded that the samples obtained from a real bath must be used to obtain an adequate model; only in this way has it been possible to model the interferences that appear in the bath as it ages. Therefore, further research on the synthetic matrix and the use of other chemometrics algorithms should be investigated.

## 2. SARRERA

### 2.1. Nikel-estaldurak. Nikel kimikoa

Estaldura gauzatzeko bi teknika nagusi daude, elektrodo bidezkoa (*electroplating*) eta elektrodorik gabeko teknika (*electroless*). *Electroplating* edo estaldura elektrolitikoetan energia elektrikoa erabiliz ioi metalikoak erreduzitu eta katodoan metatzen dira<sup>1</sup>. *Electroless* teknika, ordea, prozesu autokatalitiko da. Non, disoluzioan bertan aurkitzen den konposatu kimiko bat oxidatuz erreduzitu daitezke ioi metalikoak eta estaltzea gauzatu. Prozesuan elektroio hartzaileek metatuko den metaleko katioia erreduzitzen dute, elektroioa substratu metaliko baten gainazalekoa edo metaketa hasteko erabilitako katalizatzaileen gainazalekoa izango da<sup>2</sup>.

Oro har, metodo elektrokimikoetan edo elektro-gordailuko prozesuetan multzokatzen badira ere, bereizi egin behar dira elektrodoak erabiltzen ez dutenak eta elektrodoak erabiltzen duten prozesuak. *Electroless* prozesuak hainbat abantaila ditu, horien artean, estalduraren kalitatea dago, hau da, propietate fisiko eta mekanikoak. Prozesu honetan, ertz zorrotz batek zulo itsu baten lodiera bera jasotzen du eta metaketa oso distiratsua eskaintzen ditu, nikel distiratsua elektro zilarreztatuarekin konpara daitezkeenak (1. Irudia). Nahi diren propietateak lortu daitezke pH-a, tenperatura eta bainuaren osiera desberdinak aukeratuz<sup>1 2</sup>. Bestalde, bainu mota honen desabantaila nagusia bainuen bizitza laburra da.



1. Irudia. *Electroless* eta *electroplating* teknikekin lortutako estalduren arteko konparaketa.

Saillakapen horrek kanpoan uzten ditu korrontea erabiltzen ez duten beste metodo batzuk, hala nola, murgiltze bidezko estaldura eta erredukzio kimikoko prozesu homogeneoa (zilartzea)<sup>2</sup>.

Desplazamendu galbanikoan edo murgiltze bidezko estalduran, oinarrizko materiala disolbatu egiten da disoluzioan; hori gertatzen den bitartean, disoluzioaren ioi metalikoak erreduzitzen dira oinarrizko materialaren gainazalean. Mekanismo hori deposizio autokatalitikotik desberdina da, zeren, murgiltze bidezko estalduran, agente erreduktoreak ez dira beharrezkoak metal ioiak metalera erreduzitzeko, oinarrizko materiala bera agente

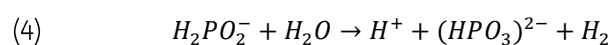
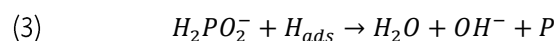
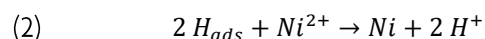
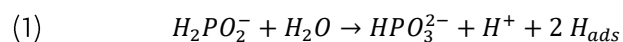
erreduktore gisa jokatzeko baitu. Hala ere, prozesu honek ez du onarpen handirik lortu, atxikimendu eskasa eta propietate eskasak dituelako. Bestalde, *electroless* estaldura-prozesuak arrakasta handia izan du merkatuan, korrosio-propietate bikainengatik, estalduren higadurarekiko erresistentziagatik eta ona delako soldadura- eta soldadura-helburuetarako ere<sup>2</sup>.

Laburbilduz, *electroless* estaldura-prozesua eta murgiltze bidezko estaldura-prozesuaren arteko aldea da, lehen esan moduan, lehenengoa autokatalitiko delako, ioi metalikoa erreduzitzen estaltzea gauzatzen da. Murgiltze bidezko estaldura-prozesuan, ordea, disoluzioan dagoen metal nobleago batek substratuaren azalekoa mugitzen du<sup>2</sup>.

Estaldura kimikoak hiru talde nagusietan banatzen dira<sup>3</sup>:

- Estaldura metalikoa: Ni, Cu, Cr, Zn eta Au. Urteetan erabili dira industriari gainazalak babesteko, itsura aldatzeko eta propietate fisikoak aldatzeko.
- Aleazio estaldura: Hainbat aleazio erabiltzen dira propietate fisiko, mekaniko eta babesa aldatzeko. Nikel aleazioak oso erabiliak dira erabilpen mekanikorako. Estaldura kimikoetarako gehien erabiltzen den aleazioa Ni-P da, lortzen diren propietate bikainengatik. Nikelaz gain baita ere erabiltzen dira Co, Cu, Pd, Pt, Au eta Ag.
- Estaldura konposatuak: Estaldura mota hau lortzeko bainu kimiko batean partikulak gehitzen dira. Partikula horiek bainuan suspentsioan egongo dira nahasketa edo gehigarrien gehikuntzaren ondorioz. Partikulen gehikuntzak matrize metaliko batean materialaren propietateak aldatzen ditu. Partikulen deposizioa bainuaren faktoreen menpe egongo da.

Lan honetan aleazio estaldura mota bat ikertuko da, Ni-P aleazioa estaldura. Horrelako bainuetan gertatzen diren erreakzioak ez dira ezagunak, baina, mekanismo batzuk proposatu dira. Onartuen dagoen proposamena Brenner eta Riddlek 1946an egindakoa da, hidrogenoaren mekanismoa (1)(2)(3)(4). Non hidrogeno atomoa azalean adsorbatutako hipofosfito molekularen deshidrogenazio katalitikoaren ondorioz askatzen da. Adsorbatutako hidrogeno aktiboak nikela erreduzitzen du gainazal katalitikoan<sup>3</sup>.



*Electroless* nikel-estaldurak garrantzi komertzial handia hartu du *electroless* estalduren artean, lortzen diren ezaugarri bikainen ondorioz. Hain zuzen, korrosioarekiko erresistentzia handia, higadura eta urradura, harikortasuna, soldaduraren lubrifikazioa eta propietate

elektrikoak. Honelako bainuek nikel sulfatoa dute osagai nagusi eta nikel iturri gisa. Halaber, sodio hipofosfitoaren kantitate desberdinak izan ditzakete agente erreduktore gisa, agente konplexatzaile eta egonkortzaileekin batera; azken horrek Ni hidroxidoaren hauspeatzea eragozten du, disolbaezina baita eta fosforo-eduki handiko estalduren bat-bateko deskonposizioa eragin bai dezake, nikelarekin lotutako propietate magnetikoak murriztuz<sup>2</sup>.

Fosforo kopuruaren arabera, lau bainu mota definitzen dira<sup>2</sup>: nikel puruzko eta beltzeko estaldurak; nikel-aleaziozko estaldurak, *electroless*, hauek azidoak edo alkalinoak izan daitezke; *electroless* estaldura konposatuak eta *electroless* nanoestaldurak.

Zenbait aplikaziotan nikel bainua hobetzeko partikulazko fase bat gehitzen zaio koagulurik gabeko nikel-disoluzio bati, eta, horri esker, partikulak metal-matrizean metatzen dira. Lan honetan, azkeneko bainu mota hau ikertuko da, partikula moduan PoliTetraFluoroEtileno (PTFE) partikulak dituzten nikel-fosforo bainuak hain zuzen ere.

## 2.2. Nikel-fosforo-PTFE (Ni-P-PTFE) *electroless* estaldura konposatua

PTFE-a kimikoki oso inerte da eta urte tenperatura altua du. Gainera, beste polimeroekin konparatuz frikzio balio baxuena duena da<sup>5</sup>. Bi konposatuak (Ni-P eta PTFE) elkartzean lortzen diren ezaugarri batzuk hauek dira: frikzio baxua, denborarekiko erresistentzia, korrosioarekiko ere erresistentzia ona eta ez itsasgarria. Horien ondorioz bainu hau industrian oso erabilia da<sup>4</sup>.

Politetrafluoroetileno (PTFE) gehitzean *electroless* Ni-P bainuarekin konparatuz pH eta tenperatura ez dira aldatzen (1. Taula). Bi bainuen arteko desberdintasun bakarra PTFE-a da, beste konposatu guztiak kontzentrazio berdinean aurkitzen dira<sup>4</sup>.

1. Taula. Bainuen ohiko konposizioaren konparaketa.

	Ni-P	Ni-P-PTFE
NiSO <sub>4</sub> (g/L)	26-30	26-30
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O (g/L)	28-30	28-30
CH <sub>3</sub> COONa <sub>3</sub> H <sub>2</sub> O (g/L)	35-45	35-45
Azido laktikoa (% 85) (mL/L)	20-25	20-25
PTFE dispertsioa (mL/L)*	-	6-8
pH	4,8	4,8
Tenperatura (°C)	88-90	88-90

\*Dispertsioaren PTFE kontzentrazioa aldakorra da, fabrikatzailearen arabera.

Bainuan agente erreduktoreak,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -k, ioi metalikoa ( $\text{Ni}^{2+}$ ) erreduzitzen du solido katalitiko baten gainazalean (substratua), honela Ni-P aleazio estaldura osatzen da. PTFE partikulak substratuaren inguruan pilatuko dira eta ondoren fisiko eta kimikoki adsorbatuak izango dira. Partikulak osatzen ari den Ni-P aleazio estalduran sartuko dira, Ni-P-PTFE estaldura osatuz<sup>5</sup>.

Lortzen diren ezaugarriak oso erakargarriak diren arren, PTFE-ak arazoak eman ditzake bainua prestatzerakoan. Polimero hau hidrofugoa denez, bainura gehitzerakoan koagulatu daiteke. Behin koagulatu denean ez da lortuko estaldura uniforme bat eta, beraz, bilatzen ari diren ezaugarriak ez dira lortuko. Bainu mota honetan estaldura egokia lortzeko PTFE-aren distribuzioa uniformea izan behar du; bestela gainazalean partikula handiak erantsiko dira, eta beste eremu batzuetan ez da partikularik egongo. Partikulak ez dauden guneetan ez dira ezaugarri fisiko eta mekaniko berdinak egongo, partikulak dauden guneekin konparatuta, ahuldura guneak izango dira<sup>5</sup>.

Koagulazioa ekiditeko PTFE disoluzioa kontu handiarekin tratatu behar da. Bainura gehitu baino lehen surfaktantea gehitu eta ondo nahastu behar da. Surfaktantea ionikoa edo ez-ionikoa gehituz lortzen da PTFE-aren hidrofugotasuna txikitzea, koagulatzeke gaitasuna gutxituz<sup>4</sup>.

Bainu honen aplikazio nagusietako bat gainazalean ager daitekeen material ez desiragarrien agerpena saihestea da. Material ez desiragarri horiek bai diseinuan eta bai ekipoen funtzionamenduan eragina eduki dezakete. Bi aldaketa nagusi eragiten dituzte: beroaren transferentzia zailtzen dute, ez dutelako beroa garraiatzeko gaitasunik; eta, pilatu egiten direnez, gainazalean presioen aldaketa eragiten dute<sup>6</sup>.

### 2.3. Bainuaren analisirako metodoak

Bainuaren kontrola beharrezkoa da, hainbat faktore edo aldagaien ondorioz aldaketak jasan ditzakeelako. Mekanismoan eta estaldura-prozesuan aldaketak eragingo dituzte: tenperatura eta pH igoera edo jaitsierak, partikulen eta bainuaren osagaien kontzentrazio aldaketak, sulfantatearen kontzentrazioak eta denborak<sup>7</sup>.

Temperaturaren kasuan gero eta altuago izan orduan eta deposizio-tasa (denbora jakin batean metatu de metal kantitatea) altuago izango da. Zenbat eta luzeagoa izan deposizio-denbora, tenperatura konstante batean, orduan eta handiagoa izango da estalduraren lodiera. Beste alde batetik, gero eta partikula kontzentrazio altuagoa estalduran partikula gehiago egongo dira<sup>7</sup>. Osagaiei dagokionez kontzentrazioa txikitzen joango da, bainuaren efikazia txikituz. Bainua zahartu ahala estalduraren konposizioa aldatzen joango litzateke, ondorioz, beharrezkoa da osagaien kontzentrazioa kontrolatzea<sup>7</sup>.

Hainbat teknika garatu dira nikelaren kontrolerako. Esate baterako elektroforesi kapilarra (*Capillary Electrophoresis*, CE). Lehen esan moduan, bainuan ioiak aurkitzen dira, ioi horiek erraz kontrolatu daitezke UV zeharkako detekzioa duen CE erabiliz. Teknika honen bitartez osagai nagusi guztiak (ioiak) azkar determinatu daitezke laginen prestakuntza minimoarekin<sup>8</sup>.

Beste teknika bat irudi digitalaren analisia da. Irudien analisia irudietatik datuak lortzeko tekniken multzoa da, kontzentrazioa aldaketak eragiten duen kolore aldaketaz baliatuz kontzentrazioa determinatzean datzana<sup>9</sup>. Injekzio sekuentziala ere ikertu da gehigarriak zehazteko<sup>10</sup> edo pH-a, kloruroa eta Ni aldi berean zehazteko<sup>11</sup>.

Estalitako plaka aztertuz ere determinatu daiteke bainuko konposatuen kontzentrazioa. Horretarako, landa-emisioak ekortzeko mikroskopio elektronikoa (*Field Emission Scanning Electron microscope*, FESEM) erabili daiteke, energia sakabanatuko espektroskopia-sistema batekin (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS). Estalduren fase-egitura X izpien difrakzioa (*X-Ray Diffraction*, XRD) erabiliz zehazten da. Estalduraren nanopartikulen morfologiak eta banaketak transmisio-mikroskopio elektronikoa (*Transmission Electron Microscopy*, TEM) baten bidez identifikatuko dira<sup>12</sup>.

Teknika horiek garatu diren arren, industria mailan nikel eta PTFE-aren determinazioa egiteko erabiltzen diren teknikak balorazioa eta pisaketa dira, hurrenez hurren. Lan honetan bi teknika horiek erabiliko dira lortutako emaitzak konparatzeko. Hain zuzen, lan honetan PTFE-aren determinaziorako beste teknika bat bilatzen da, pisaketa teknika luzea eta astuna bai da. Gainera, laginaren bolumen handia behar da.

### 2.3.1. Nikelaren determinaziorako metodo bolumetrikoa<sup>13</sup>

Proiektu honetan nikela baloratu da EDTA-rekin, murexida adierazleaz baliatuz. EDTA Kimika Analitikoan asko erabiltzen den baloratzaileria da, ez bakarrik ioi metaliko gehienekin konplexuak eratzen dituelako, baizik eta eratutako kelato gehienek egonkortasun nahikoa dutelako balioespenak egiteko. Gainera, EDTAk sortzen dituen konplexu guztien estekiometria 1:1 da, eta horrek nabarmen sinplifikatzen ditu kalkuluak.

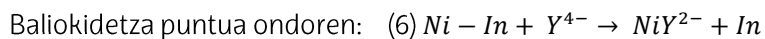
EDTAren balorazioetan, ioi metalikoaren kontzentrazioa kalkulatu behar da gehitutako baloratzaileria-kopuruaren arabera. Baliokidetasun-puntuaren aurretik, katioiaren soberakina dago, eta baliokidetasun-puntuaren ondoren, gaindikina EDTA da.

Adierazle metalokromikoak (murexida), oro har, katioi bakoitzaren eta adierazle bakoitzaren ezaugarri tartean ioi metalikoekin koloretako kelatoak eratzen dituzten koloratzaile organikoak dira. Adierazlea erabilgarria izan dadin, EDTAk baino indar txikiagoarekin lotu behar da metalari. Hala, balorazioaren hasieran, adierazle (In) kantitate txiki bat gehitzen zaio analitoei (M) duen disoluzioari eta kolore jakin bat izango duen metal-adierazle konplexuaren (MIn)

kantitate txiki bat osatzen da. Baloratzailea (EDTA) gehituz joan ahala, EDTA metal-konplexua (MEDTA) eratzen da; metal aske guztia kontsumitu denean, gehitutako EDTAren azken frakzio libreak metala adierazlearekin mugiarazten du. Adierazlea bere forma konplexutik (MIn) forma librea (In) igarotzeak aukera ematen du amaierako puntuari dagokion titrazio-disoluzioan kolore-aldaketa antzematea (5). Kasu honetan, kolore aldaketa horitik morera izango da.



Morea Horia



Horia Morea

### 2.3.2. PTFE-aren determinaziorako metodo grabimetrikoa (pisaketa)<sup>14</sup>

Analisi grabimetrikoa lagin bateko analito- edukia pisu-eragiketen bidez zehaztean oinarritzen da. Metodo grabimetrikoak bi kategoriatan sailka daitezke:

- Lurrunketa-metodoak: Analitoa edo analitoaren produkturen bat gas-egoeran bereizten da. Gasa bildu eta pisatzen da edo laginaren pisu galeraren arabera gas produktuaren pisua zehazten da.
- Prezipitazio metodoak: Analitoa gainerako osagaietatik bereizten da konposatu disolbaezin bat eratzuz. Laginaren analitoaren pisua hasieran lortutako konposatuaren pisuaren arabera zehazten da edo gero berotuz sortutako konposatu batena.

Proiektu honetan PTFE-aren determinaziorako azkeneko metodoa aplikatzen da. Prezipitazioak kuantitatiboa izan behar du, edo, bestela esanda, prezipitatuaren disolbagarritasunak behar bezain txikia izan behar du, galdutako kopuruak emaitzari ez eragiteko. Horretarako, analisi grabimetrikoan erabiltzeko prezipitatuak ezaugarri hauek bete behar ditu:

- Prezipitatuak disolbaezina izan behar du, prozesua kuantitatiboa izan dadin eta garbiketan galerak murrizteko.
- Hauspeatzeak garbia izan behar du, disoluzioan dauden beste konposatu batzuek ez dute kutsatu behar.
- Partikula tamaina egokia izan behar du, iragazkiaren poroak zeharkatu gabe iragazteko.



Metodo honek hainbat etapa ditu:

1. Disoluzioa prestatzea. Disoluzioaren baldintzak doitu egin behar dira prezipitatuaren disolbagarritasun baxuari eusteko. Proiektu honetan bainutik alikuota hartuko da eta dikromato potasikoa gehituko da.
2. Prezipitazioa. Prezipitatuak disolbaezina eta handia izan behar du, iragazketa errazteko. Dikromato potasikoaren eta nahastearen bitartez PTFE-a prezipitatuko da.
3. Digestioa. Hauspeakinari hauspeatu den disoluzioan egoteko aukera ematen dion prozesua da. Partikula handiagoak eta purutasun handiagokoak lortzeko prozesua bizkortu daiteke tenperatura igoz. PTFE-aren kasuan 10 minutu geldirik edukitzen da disoluzioa.
4. Iragaztea. Etapa hau gauzatzeko proiektu honetan iragazpapera, Büchnerra eta ponpa erabili dira.
5. Garbiketa. Iragazi ondoren hauspeakina garbituz ezipurutasunak ezaba daitezke; era berean, prozedura hori egitean, disoluzio amaren hondarrak nahasten dira. Prezipitatu asko ezin dira ur destilatuarekin garbitu peptizazioaren ondorioz. Prozesu horretan, prezipitatu egoera koloidalera itzultzen da eta galdu egiten da. PTFE-aren kasuan ur destilatua erabili daiteke, polimero hidrofugoa bai da; beraz, ura eta etanola erabiliko dira garbiketa gauzatzeko.
6. Lehortzea. Hauspeatua berotu egin behar da, garbitzean xurgatutako disolbatzailea eta likidoa kentzeko. Gainera, hauspeatua pisatzeko modu egokiago batera bihurtu behar bada, erraustu egin beharko da.
7. Pisatzea. Prezipitatu grabimetriko baten masa neurtzeko, erabiliko den materiala pisatu behar da eragiketa egin aurretik. Materiala izan daiteke; plaka iragazle, arragoa, iragazpapera,... Eragiketa amaitzean, produktu lehorrarekin batera materiala pisatuko da.
8. Kalkulua. Gehienetan pisatzen den prezipitatu ez dago pisuaren berri eman nahi den analitoaren forma berean. Oro har, substantzia baten pisua beste baten pisura bihurtzeko, erlazio molar estekiometrikoak erabiltzen dira, eta, horrez gain, faktore grabimetrikoa erabiltzen da. Faktore horrek adierazten du prezipitatuaren pisu-unitateko analitoaren pisua.

#### 2.4. Ultramore-ikuskor espektrofotometria<sup>13</sup>

Espektrofotometrian argia erabiltzen da konposatu bat determinatzeko. Beraz, determinatu nahi den molekulak argia xurgatu behar du uhin-luzera batean. Kasu honetan,

nikelak kolore berdea ematen dio bainuari, beraz, xurgatuko du argia eta PTFE aren kasuan uhertasuna sortzen du.

Metodoaren oinarria da argia igarotzea laginetik. Argi horrek uhin-luzera tarte bat edukiko du, ultra-morean (100-380 nm) eta ikuskorrean (380-740 nm). Uhin-luzera desberdinek elektroiak energia maila altuago batera igarotzea eragingo dute, erradiazioaren zati bat xurgatuz. Laginak xurgatu ez duen erradiazioa detektatua izango da.

Metodo honetan garrantzitsua da hainbat kontzeptu definitzea. Transmitantzia (T), disoluzioa zeharkatzen duen erradiazioaren frakzioa edo transmititzen den frakzioa. Honela definitzen da, detektorera iristen den argia (P) zati hasierako argia( $P_0$ ) [1].

$$[1] \quad T = \frac{P}{P_0}$$

Transmitantzia kontzentrazioarekin elkartzekoa beharrezkoa da absorbantzia (A) bilakatzea [2]. Absorbantzia kontzentrazioarekin zuzenki elkartuta dago.

$$[2] \quad A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T$$

Lambert-Beer legea kontuan hartuta absorbantziarekin kontzentrazioa lortzen da. Ekuazioan ikusi daitezkeen aldagai hauek dira: c absorbatzen duen konposatuaren kontzentrazioa; b bide optikoa eta  $\epsilon$  konstante bat da, absorbitate molarra deritzona [3].

$$[3] \quad A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Teknika hau erabilgarria izateko determinatu nahi den konposatuak matrizean dauden beste konposatuak xurgatzen ez duten uhin-luzera batean xurgatu behar du. Lehen aipatu den moduan nikela berdea da eta PTFE-a zuria, ondorioz, uhin-luzera ezberdinetan xurgatzen dute. Gainera, kontuan hartu behar da PTFE-ak kolore hori edukitzeaz gain uhertasuna ematen duela, uhertasuna neurtzen duen teknika turbidimetria da. Uhertasuna ematen duen konposatuaren kontzentrazioa gero eta altuagoa argi gutxiago transmititzen da<sup>14</sup>.

Uhertasun aldaketak espektroetan eragin ez lineala eduki dezake, baina, eragin hori modelagarria da. Hau da, eragin ez lineala izan da ere uhertasun ezberdineko espektroak erabiliz lortu daiteke erlazioa bat<sup>15</sup>.

## 2.5. Aldagai anitzeko analisia<sup>16 17 18</sup>

Kimiometria kimikaren adar bat da, datuen analisi matematiko eta estatistikoan oinarritzen dena. Aplikazio zabala du, bai ingeniarietan, bai estatistikan, bai informatikan eta baita kimikan; hala ere, kimika analitikoan aplikatzen da gehien. Kimiometriaren oso erabilia da prozesu esperimenteral optimoen diseinuan, informazio garrantzitsua lortzeko datuen analisisan edo determinazio metodo kimiko berrien garapenean<sup>16</sup>.

Datu multzo handietako joerak aurkitzeko oso baliagarria da Osagai Nagusi Bidezko Analisia (PCA, *Principal Component Analysis*). Bestalde, datu multzo arteko erlazioak aurkitu daitezke Minimo Karratu Partzialen Bidezko Erregresio (PLS, *Partial Least Squares Regression*) algoritmoa erabiliaz, aldagai anitzeko kalibraketa eginez. Hain zuzen lan honetan bi algoritmo horiek erabiltzen dira, PCA eta PLS.

### 2.5.1. Osagai Nagusi Bidezko Analisia (PCA)<sup>17</sup>

Osagai Nagusi Bidezko Analisia edo PCA prozedura estatistikoa da, eraldaketa ortogonal erabiltzen duena. Bertan aldagai multzo bat linealki erlazionatuta ez dauden aldagai multzo berri batean bihurtzen dira. Aldagai berriei "osagai nagusi" deritze (PC, *Principal Component*). Osagai nagusi horien kopurua jatorrizko aldagaien kopuruaren berdina edo txikiagoa izango da.

Modu horretan PCA-k datu multzo batetik informazio garrantzitsuena ateratzen du. Multzoa txikiagotuko du informazio esanguratsua mantenduz eta aldagai eta laginen egiturak aztertuz. Lehenengo osagai nagusiak (PC1) aldakortasun handieneko norabidea bilatu eta bariantza gehiena azaltzen du. Osagai nagusi honek azaldu ez duen bariantza azaltzeko bigarren osagai nagusia (PC2) sortzen da. Bigarren PC hau lehenengoarekiko ortogonal da eta aldakortasun handieneko bigarren norabidea hartzen du.

Scores irudiaren laguntzaz laginak osagai nagusiekin erlazionatzen dira. Hauek laginen koordenatuak espazio berrian zeintzuk diren adierazten dute eta laginen arteko erlazioak antzematea ahalbidetzen dute. Jatorrizko aldagaiak sortutako aldagai berriekin erlazionatzen dituen *loadings* irudia da, non antzekotasuna duten aldagaiak bata bestearen ondoan agertuko diren. PC kopuru egokia aukeratzeko, azalduko bariantzari erreparatzen zaio; hau egonkortzen denean PC kopuru egokia lortu dela esan daiteke. Azkenik, PCA-k besteekiko desberdinak diren laginak, *outlier* deiturikoak, identifikatzea ahalbidetzen du, datu-multzoa guztiz homogenea ez dela adieraziz.

### 2.5.2. Minimo Karratu Partzialen Bidezko Erregresioa (PLS)<sup>18</sup>

Datu multzoen arteko erlazioak aldagai anitzeko kalibraketarekin aurkitu daitezke. Helburua da laginen tratamendu minimoarekin eta informazio guztia kontuan edukita iragarpena burutzea. Horrela, modelo bat sortzen da lagin berrien iragarpena egitea ahalbidetzen duena. Lan honetan, Minimo Karratu Partzialen Bidezko Erregresioa erabili da (PLSR).

PLSR bi datu-matrize lotzeko metodoa da. X eta Y, aldagai anitzeko eredu lineal baten bidez; baina, erregresio tradizionaletik harago doa, X eta Y-ren estruktura ere modelatzen duelako. PLSR oso erabilgarria da datu asko, zaratatsuak, kolonealak, baita osatu gabeak daudenak ere analizatzeko gai delako. PLSR-aren propietate desiragarria da ereduko

parametroen aldagaien kopurua eta behaketa kopuru gero eta handiagoarekin modeloa hobetzen dela.

PLS modelazioa burutzen denean, automatikoki suposatzen da ikertzen ari den sistemaren azpian dauden aldagai gutxi batzuen eragina duela, aldagai latente izenekoak. Aldagai latente horien kopurua ez da ezagutzen eta analisiaren helburua horien kopurua kalkulatzeko da. X eta Y aldagaiak independenteak direla suposatzen da.

Amaitzeko, PLS maila baxuko kalibratze metodo gisa definitzen da, non datu multzoan garrantzirik gabeko informazioa baztertzen den eta X eta Y matrizearen arteko konbinazio lineala aurkitzen den. Eredua ezartzen denean, nahasteetan dauden analitoen kontzentrazioa aurrerako erabil daiteke. Lan honetan nikela eta PTFE-a izango dira.



### 3. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusia da NiP-PTFE bainuetan PTFE-aren determinaziorako beste metodo bat garatzea, hain zuzen, ultramore-ikuskorra erabiliz PTFE-aren determinazioa egitea.

Metodoa garatzeko lehenengo ikusi behar da espektroen bidez konposatuaren kontzentrazioa modelatu daitekeen. Behin hori konprobatuta modelo bat garatuko da, laginen espektroak neurtuta kontzentrazioa iragarri ahal izateko. Kontuan eduki beharko da bainua zahartu ahala konposatu berriak agertzen direla eta hau modelatzen ere saiatu beharko da.

Azkeneko hori egin ahal izateko bainu bat egingo da. Hau ahal den guztia zahartuko da, alikuota desberdinak lortzeko eta modeloaren funtzionamendua egiaztatzeko.



## 4. EXPERIMENTALA

### 4.1. Erreaktiboak

Bainua prestatzeko hainbat konposatu erabili dira: Niklad 1000A (MacDermid Enthone), nikel iturria; Niklad 1000B (MacDermid Enthone), buffera; Niklad Ice Ultra Wetter (MacDermid Enthone), surfaktantea eta Niklad Ice Ultra (MacDermid Enthone), PTFE-a. Azkeneko erreaktiboaren kasuan prozeduran zehar kontzentrazioa neurtu da pisaketa erabiliaz, denbora pasa ahala kontzentrazioa txikitzen joan delako. Horregatik, lan honetan zehar kontzentrazio desberdinak agertzen dira.

Lortutako alikuotetan neurketak egiteko erabili diren erreaktiboak izan dira: dikromato potasikoa (MERCK) eta etanol absolutua (PanReac) pisaketan; balorazioan EDTA (PanReac), amoniakoa % 30 (PanReac) eta murexida (PanReac). EDTA 0,025M prestatu da eta estandarizazioa egin da. Estandarizaziorako  $\text{CaCO}_3$  (PanReac),  $\text{MgY}^{2-}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$  eta NET erabili dira.

### 4.2. Software eta ekipoak

Neurketak egiteko kuartzoko kubeta eta *Agilent 8453 UV-visible* espektrofotometroa erabili da, *HP UV-vis Win System* softwarearekin. Behin espektroak lortu direnean Microsoft Excel 2016 eta *The Unscrambler X 10.5.1* erabili dira datuen tratamendurako.

Pisaketan lehorketa gauzatzeko P SELECTA mufla erabili da. Bainua berotzeko eta temperatura konstantean mantentzeko HAAKE F3 berogailua baliatu da. Bolumenak zehaztasunarekin hartzeko mikropipetak erabili dira, 20  $\mu\text{L}$ , 100  $\mu\text{L}$  eta 200  $\mu\text{L}$  *Eppendorf Reserch plus* pipetak alde batetik eta bolumen handietarako 1000  $\mu\text{L}$ -ko ACURA 825 SOCOREX pipeta baliatu dira. Bainuko pH-a kontrolatzeko *Basic 20 CRISON* pH-metroa erabili da.

Lanean zehar hainbat ekuazio errepikatu dira. Horietako bat *Root Mean Square Error* (RMSE) izan da. Hau batezbesteko koadratikoaren erroreak errorea da, izan daiteke kalibrazioarena, balidazioarena edo iragarpenarena. Ekuazioan agertzen diren aldagaiak dira:  $\hat{y}_i$  iragarpenaren balioa,  $y_i$  balio teorikoa eta N lagin kopurua.

$$[4] \quad RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{N}}$$

Lagin multzo baten kalibrazio- edo iragarpen-akatsak kalkulatzeko errore erlatiboa erabiltzen da [5]. Non  $\hat{y}_i$  modeloak iragarritako kontzentrazioa den eta  $y_i$  kontzentrazio teorikoa den.



$$[5] \quad RE_m (\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i)^2}}$$

m= cal, val, pred.

Modeloaren prezisioa determinatzeko desbideratze estandar erlatiboa (RSD) kalkulatu da [6]. Non  $S_x$  neurrerrepikatuen desbideraketa estandarra den eta  $\bar{x}$  batezbestekoa.

$$[6] \quad RSD (\%) = \frac{S_x}{\bar{x}} \cdot 100$$

Kalkulatu den beste parametro bat detekzio-muga (LOD) izan da [7]. Parametro honek metodo analitiko batekin fidagarritasunez detektatu daitekeen analito baten kontzentrazio minimoa adierazten du. Non  $S_y$  erregresioaren ohiko errorea den eta  $b_1$  malda.

$$[7] \quad C_{LD} = \frac{3,3 \cdot S_y}{b_1}$$

PLS edo PCA egin direnean aldagai nagusia aukeratzeko garaian programak adierazitakoa hartu da kontuan.

### 4.3. Kalibratuak

PTFE-aren kalibratua egiteko stock disoluzio bat prestatu da 4 mL/L kontzentrazioa duena. Stock-a prest dagoenean kubetan bertan kontzentrazio desberdineko disoluzioak prestatu dira. Kontzentrazioak honako hauek dira: 0,2; 0,6; 1,5; 2,2; 3,0; 3,5 eta 4,3 g/L. Kubetan nahasketa egitean 2,6 mL-etara eramanez urarekin.

Nikelaren kalibratua egiteko Niklad 1000A eta Niklad 1000B dituen stock disoluzioa prestatu da bainuan egongo diren erlazio berdinekin, baina, kontzentratuago; hau da, Niklad 1000A % 6,5 eta Niklad 1000B % 15 erlazioa mantenduko da. Tefloiararen kasuan bezala kontzentrazio desberdineko disoluzioak prestatu dira kubetan bertan, 2,6 mL-ra eramanez. Stock disoluzioa bat egin beharrenean kubetan bertan egin dira nahasteak. Kontzentrazioak honako hauek dira: 4, 6, 8, 10 eta 12 g/L.

### 4.4. pH-aren eragina

Ikusteko ea pH aldaketak kolorean eraginik daukan bainuko konposatuen kontzentrazioa duten hainbat disoluzio prestatu dira, beraien artean pH aldatu da. Bainuaren pH-a 4,8 da, beraz, neurtutako pH-ak izan dira: 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 eta 5,5.

Disoluzioak prestatzeko % 6,5 (vol) Niklad 1000A eta % 15 Niklad 1000B gehitu dira, ondoren ura, jarraian Niklad Ice Ultra Wetter 0,2 mL/L eta Niklad Ice Ultra dispertsioa ( 840 g/L PTFE) 4,0 mL/L. Urarekin bolumen totalera doitu aurretik pH-a doitu da. Horretarako pH metroarekin pH-a neurtu da eta hidroxido amoniakoa (% 50 vol) edo azido sulfurikoa (% 10) erabiliz nahi den pH-a lortu da.

Niklad 1000A-rekin soilik ere probatu da pH aldaketak eraginik duen. Horretarako, puntako bi pH hartu dira 1 eta 4,3. Bainuko kontzentrazio berdinean prestatu da Niklad 1000A eta lehen bezala pH-a aldatu da bolumena doitu baino lehen.

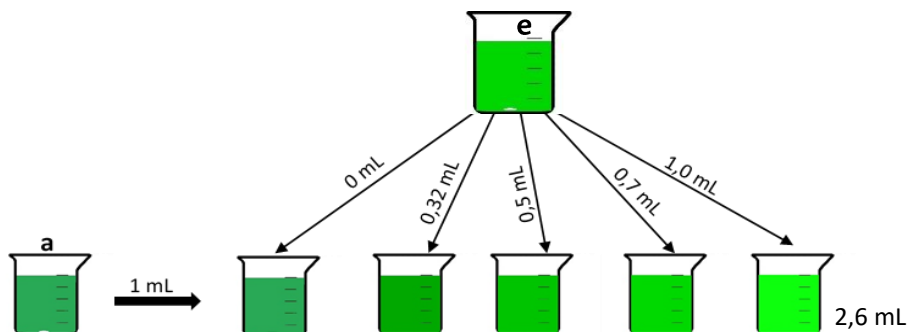
#### 4.5. Patroi gehikuntza

Adizio estandarra kimika analitikoan sarritan erabiltzen den analisi kuantitatiboko hurbilketa mota bat da, non estandarra zuzenean gehitzen zaio aztertutako laginaren alikuotei. Metodo hau lagin-matrizeak seinale analitikoari ere laguntzen dion egoeretan erabiltzen da, matrize-efektua izenez ezagutzen den egoera, ezinezkoa baita laginaren eta estandarren arteko seinale analitikoa konparatzea kalibrazio-kurbaren ikuspegi tradizionala erabiliz.

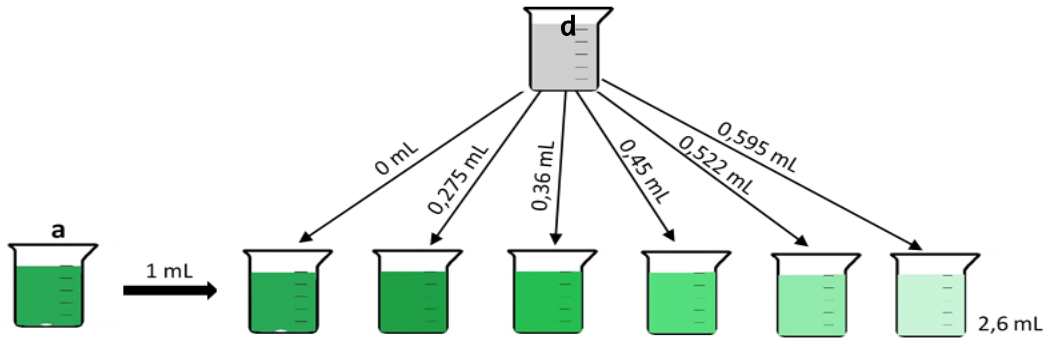
Prozedura desberdin asko egin ondoren emaitza egokienak eman duena honako hau da:

- 10 mL-ko bainu bat prestatu, 4 g/L PTFE, % 6,5 Niklad A, % 15 Niklad B eta 0,2 mL/L Niklad Ice Ultra Wetter duena.
- 5 mL-ko disoluzioa prestatu Niklad A, Niklad B eta Niklad Ice Ultra Wetter dituenak, bainuko disoluzioko kontzentrazio berdinean. Disoluzio hau izango da tefloiaren adizioaren zeroa.
- 5 mL-ko bi disoluzio prestatu, alde batetik Niklad B duena eta beste alde batetik PTFE eta Niklad Ice Ultra Wetter duena. Honako hau nikelaren adizioaren zeroa da.
- PTFE-aren 25 mL-ko stock disoluzioa egin, gutxi-gorabehera 30 g/L kontzentraziokoa.
- 20 g/L nikel duen 5 mL-ko stock disoluzioa prestatu.

2. Irudian eta 3. Irudian ikusi daiteke adizioa nola gauzatu den. b eta c disoluzioak beraien kabuz neurtu dira, espektro horiek erabiliko dira kalkuluak egitean zero moduan.



2. Irudia. Nikelaren estandar adiziorako prozedura.

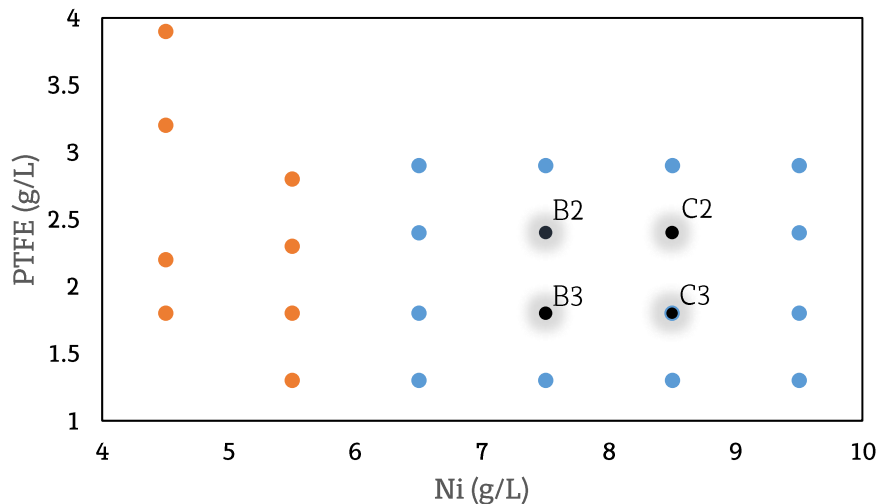


3. Irudia. PTFE-ren estandar adiziorako prozedura.

#### 4.6. Matrizea

16 puntuko matrize bat osatu da, hau da, 4x4-koa (4. Irudia). Neurketak egiteko kubetan bertan nahastu dira osagaiak. PTFE-aren kasuan stock disoluzio bat osatu da, 20 g/L kontzentrazio ingurukoa eta nikelaren kasuan puntu bakoitza prestatzerakoan kalkulaturako Niklad 1000A eta Niklad 1000B gehitu dira kubetara.

Prozesuan zehar ikusi da nikel kontzentrazio gehiago behar direla, beraz matrizea handitu da bi nikel kontzentrazio baxuagoak neurtuta. Beraz, orain matrizeak 24 puntu ditu, 4x6koa da (4. Irudia).



4. Irudia. Ni eta PTFE-aren determinaziorako kontzentrazio matrizea. Kolore urdinez hasieran egindako 16 puntuko matrizea. Kolore laranja ondoren gehitutako bi zutabeak. Puntu beltzak dira Niklad 1000HE eta Niklad 1000B kontzentrazio desberdinak gehituta neurtu direnak gero (ikus 2. Taula).

4. Irudian beltzez dauden puntuak berriro neurtu dira beste egun batean, iragarpena egiteko erabiliko dira. Gainera, prezisioa kalkulatu ahal izateko bi egun desberdinetan matrizeko lau puntu neurtu dira, puntu bakoitza hiru aldiz neurtu da.

Bainu erreale batean Niklad 1000HE ere aurkitzen da eta Niklad 1000B-ren kontzentrazioa aldatzen joaten da. Hori kontuan edukita bi konposatu horien kontzentrazio desberdinak dituzten puntuak neurtu dira, hauek ausaz aukeratu dira (2. Taula).

2. Taula. Neurtutako puntuak Niklad 1000B kontzentrazioa aldatuta eta Niklad 1000HE gehituta.

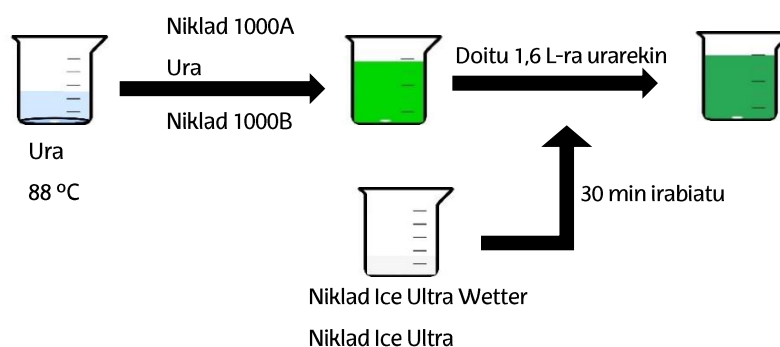
Niklad 1000B		Niklad 1000HE
B2	% 8 vol	Niklad 1000A-ren bikoitza
B2	% 20 vol	Niklad 1000A-ren bikoitza
C2	% 20 vol	Niklad 1000A-ren laukoitza
C2	% 8 vol	Niklad 1000A-ren laukoitza
B3	% 8 vol	Niklad 1000A-ren laukoitza
C3	% 20 vol	Niklad 1000A-ren bikoitza
C3	% 20 vol	Niklad 1000A-ren laukoitza
C3	% 8 vol	Niklad 1000A-ren bikoitza

#### 4.7. Bainua

Orain arte egindako neurketak prestatutako disoluzioetan izan dira, baina, egoera errealean laginak bainu batekoak izango dira. Bainu horretan zahartzea aurrera joan ahala konposatu ezezagunak sortzen joango dira. Hori kontuan edukita, bainu bat zahartu da, honela lagin errealak lortzeko.

##### 4.7.1. Prestakuntza

Bainua prestatzeko Niklad 1000A, Niklad 1000B, Niklad Ice Ultra Wetter eta Niklad Ice Ultra erabili dira. Hauek nahasterakoan kontu handia eduki behar da, horregatik prestakuntza hainbat pausotan egiten da. Lehenengo 1,6 L-ko ontzia erdiraino urez beteko da eta 88 °C arte berotuko da. Behin temperatura horretara iristean % 6,5 (vol) Niklad 1000A eta % 15 Niklad 1000B gehituko dira, bien artean ura gehituz eta irabiatuz (5. Irudia).



5. Irudia. Bainuaren prestakuntza prozesua.

PTFE-ari dagokionez beste ontzi batean prestatuko da, koagulazioa ekiditeko. Lehenengo Niklad Ice Ultra Wetter 0,2 mL/L hartuko da, ondoren Niklad Ice Ultra dispersioa (650 g/L PTFE) 5,2 mL/L, kopuru konparagarrian ura gehituko da eta 30 minutuz nahastuko da.

Kontu handiarekin, nahastea bainura gehituko da. Horretarako, bainuak tenperatura egokian egon behar du (88°C). Bolumen totalera doitu da urarekin (5. Irudia). Bainua homogeneoa denean pH-a neurtu eta doitu egingo da 4,8-ra.

#### 4.7.2. Estaldura-prozesua eta laginen bilketa

Proiektu honetan altzairuzko plakak estali dira NiP-PTFE bainuarekin, honela bainua zahartu ahala agertzen diren konposatuak dituzten laginak lortu dira. Plakaren dimentsioak direla eta ez da plaka guztia estali, lau zentimetroko tarte bat utzi da plakaren goi aldean. Tarte hori ez da aktibatu, soilik garbitu egin da bainura ez erortzeko konposatu ezezagunik.

Estaldura-prozesua gauzatzeko lehenengo plaka garbitu behar da, eduki ditzaken olio eta argizariak kentzeko. Lehenengo ura eta xaboiarekin garbitu da eta ondoren karbonato kaltzikoa igurtzi da gainazalean, ondoren ur destilatuarekin pasa da plaka. Behin hori eginda, plakaren gainazala aktibatu behar da, oxidoak kentzeko. Aktibazioa gauzatzeko % 18,5 bol. HCl-an sartuko da plaka minutu batez, astinduz. Ondoren, ur destilatuarekin garbitu eta bainuan sartuko da. Plaka ordu bat egongo da bainuan, 88 °C eta pH 4,8an. Denbora hori igaro ondoren, plaka bainutik atera eta ur destilatuarekin garbituko da eta paperarekin lehortu.

Alikuotak plaka sartu aurretik eta plaka atera ondoren hartu dira. Nikela estaldura-prozesu bakoitza ondoren doitu da, baina PTFE-a ez (3. Taula). Azkeneko honen kasuan lau plaka estali ondoren doitu da. Guztira 17 plaka estali dira.

*Tabla 3. Doikuntzen eta pisaketaren taula. Doikuntza plaka atera ondoren egingo da, hau da, laugarren plakan bai jartzen duenean esan nahi du laugarren plaka atera ondoren doitu dela. Pisaketa: √= plaka atera ondoren determinatu da PTFE-a; √√= plaka sartu aurretik eta atera ondoren determinatu da PTFE-a.*

Plakak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Ni doitu	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
PTFE doitu	X	X	X	√	X	X	X	√	X	X	X	√	X	X	X	X	X
Pisaketa	√	X	X	√	√√	√	√	√	√√	√	√	√	√√	√	√	√	√

Sarreran aipatu moduan bainuaren kontrola beharrezkoa da, hainbat aspekturen ondorioz aldaketak jasan ditzakeelako. Proiektu honetan lau aspektu kontrolatu dira pH, tenperatura eta nikel eta PTFE-aren kontzentrazioa. Lehenengo aspektuaren kontrola gauzatzeko pH metroa erabili da, pH-a 4,8tik urrun baldin badago hidroxido amoniakoa (% 50 vol)

edo azido sulfurikoa (% 10) gehitu da. Kontrol guztiak egin ondoren bolumena doituko da urarekin.

#### 4.7.3. Nikelaren doikuntza

Nikelaren kontzentrazioa neurtzeko balorazioa erabili da. Jarraitu den prozedura honako hau da:

- 2,5 mL hartu bainutik eta Erlenmeyer batean jarri, alikuotak hoztuta egon behar du.
- 10 mL NH<sub>3</sub> gehitu.
- 100 mL arte doitu ur destilatuarekin.
- Murexida gehitu (indikazailea), espatula punta batekin nahikoa.
- EDTA 0,025 M-ekin baloratu, ikusiko den kolore aldaketa horitik morera da.
- Apuntatu erabilitako EDTA bolumena.

Kalkuluak:

$$\text{mL EDTA} \cdot \text{M EDTA} \cdot 23,48 = [\text{Ni}^{2+}]$$

Lortutako nikel kontzentrazioa 8 g/L baino txikiagoa baldin bada Niklad 1000A eta Niklad 1000 HE gehituko dira. Jakiteko bakoitzetik zenbat gehituko honako ekuazio hauek erabili dira:

- mL (Niklad A) =  $(8 - [\text{Ni}]) \cdot 12,8$
- mL (Niklad HE) = mL (Niklad A) · 2

#### 4.7.4. PTFE-aren doikuntza

PTFE-aren kontzentrazioa neurtzeko pisaketa erabili da, baina nikelarekin ez bezala kasu honetan ez da alikuota guztietan neurtu. PTFE-aren neurketa lau plaka estali ondoren egin da, momentu horretan doitu da bainuko PTFE kontzentrazioa. Hasierako plaketan prozedura hori jarraitu da, baina lehenengo doikuntza egin ondoren plaka guztiak atera ondoren neurtu da PTFE-a, datu gehiago edukitzeko (3. Taula).

Prozesua honako hau da:

- 10 mL hartu bainutik, hoztu.
- Gehitu 1 mL dikromato potasikoa (40 g/L).
- Nahastu 10 minutuz.
- 10 minutuz utzi geldirik.
- Pisatu iragazpapera.

- Iragazpapera jarri eta busti etanolarekin, ponpa martxan jarri.
- Poliki gehitu nahastea, hagaxka baten laguntzarekin.
- Ura eta etanolarekin garbitu hainbatetan.
- Iragazpapera lehortu 60 minutuz 80 °C-tan.
- Desekadorean sartu 30 minutuz.
- Pisatu iragazpapera.

Kalkuluak:

$$\text{PTFE(g/L)} = (\text{Tefloiarekin-hutsa}) / 0,01$$

Kontzentrazioa 3,5 g/L baino txikiagoa bada eta doikuntza egitea tokatzen bada, berriro ere, Niklad Ice Ultra eta Niklad Ice Ultra Wetter nahasketa prestatuko beharko da. Hau da, pisaketan lortzen den kontzentrazioa kontuan edukita kalkulatu da zenbat Niklad Ice Ultra gehitu behar den, ondoren, bi konposatuen arteko proportzioa mantenduz kalkulatu da zenbat Niklad Ice Ultra Wetter behar den. Amaitzeko bainua prestatzerakoan egin den prozedura errepikatuko da, bi konposatuak eta ura 30 minutuz nahasten edukiko dira eta ondoren bainura gehituko da nahastea.

#### 4.8. Ultramore-ikuskor bidezko determinazioa bainuko laginetan

Espektrofotometroan neurketak gauzatzekoan lagina diluitu egin da. Hain zuzen, 2 mL lagin 2,5 mL-ra eraman da. Honen arrazoia da bainua matrizea baina kontzentratuago dagoela, ondorioz, lortutako lagin horiek matrizearen barnean geratu ahal izateko diluitu egin dira. Espektroen neurketa giro tenperaturan gauzatu da eta 190-1100 nm uhin-luzera tartean lan guztian zehar.

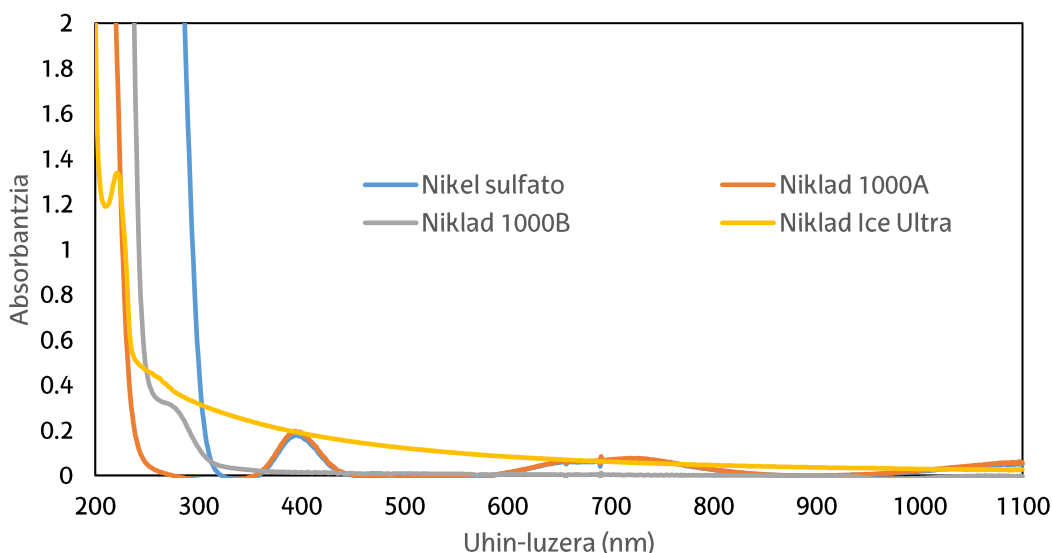
## 5. EMAITZAK

### 5.1. Ultramore-ikuskor espektrofotometria

Proiektu honetan PTFE-a determinatzeko ultramore-ikuskor espektrofotometria erabili daitekeela frogatu nahi da. Hori lortu ahal izateko, lehenengo bainuko konposatu nagusien espektro puruak behar dira.

#### 5.1.1. Espektro puruak

Jakina da nikelak eta PTFE-ak kolore desberdina dutela, baina, ikusi behar da bien espektroak nolakoak diren. Horretarako Niklad 1000A, Niklad 1000B eta Niklad Ice Ultra dispersioaren espektroak neurtu dira. Gainera, Niklad 1000A-n jakiteko zenbat nikel aurkitzen den nikel sulfatoa neurtu da.



6. Irudia. NiSO<sub>4</sub> 8g/L, Niklad 1000A, Niklad 1000B eta Niklad Ice Ultraren espektroak.

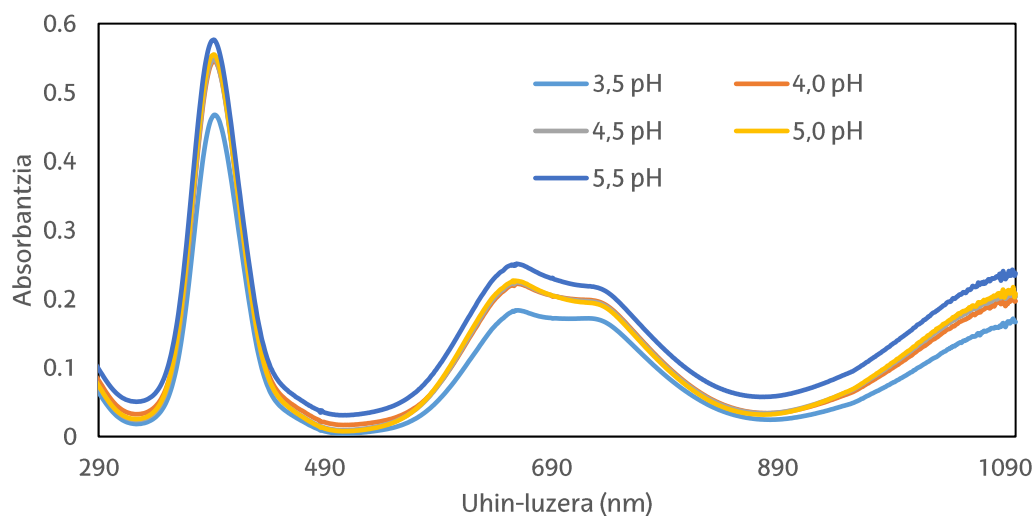
Nikelaren kasuan argi eta garbi ikusten da 390 nm inguruan maximo bat dagoela (6. Irudia). Gainera, egiaztatu da Niklad 1000A-n aurkitzen den nikel kontzentrazioa 123 g/L dela. Beste alde batetik, ikusi da Niklad 1000B-k seinalean ez duela eraginik, uhin-luzera txikiagotan ematen bai du seinalea, baina Niklad 1000A-ren espektroan aldaketak eragiten ditu. Tefloiarri dagokionez ez dauka maximo argirik, beraz ikusi egin behar da zein uhin-luzera den egokiago determinaziorako.

#### 5.1.2. pH-aren eragina

pH-ri dagokionez espektroak begiratuta (7. Irudia) ikusi daiteke pH 4-5,5 tartean ez dagoela aldaketa handirik. Lautik behera ordea aldaketa ikusi daiteke. Lan honetan pH-a 4,8

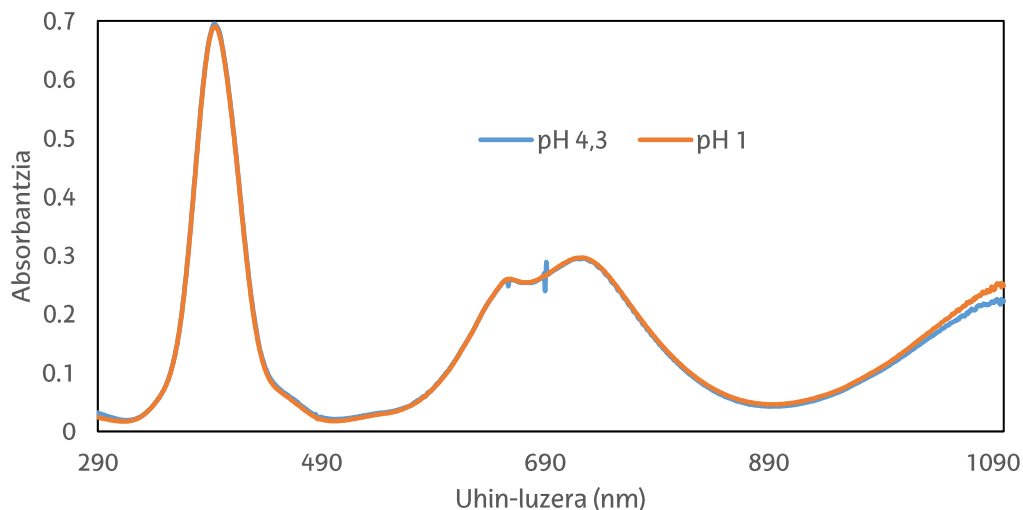


mantenduko da, balioa txikitu edo handitu egiten bada ez da arazorik egongo, 4 eta 5,5 artean mantentzen den bitartean.



7. Irudia. pH ezberdina duten disoluzioen espektroak (bainuko konposizioarekin).

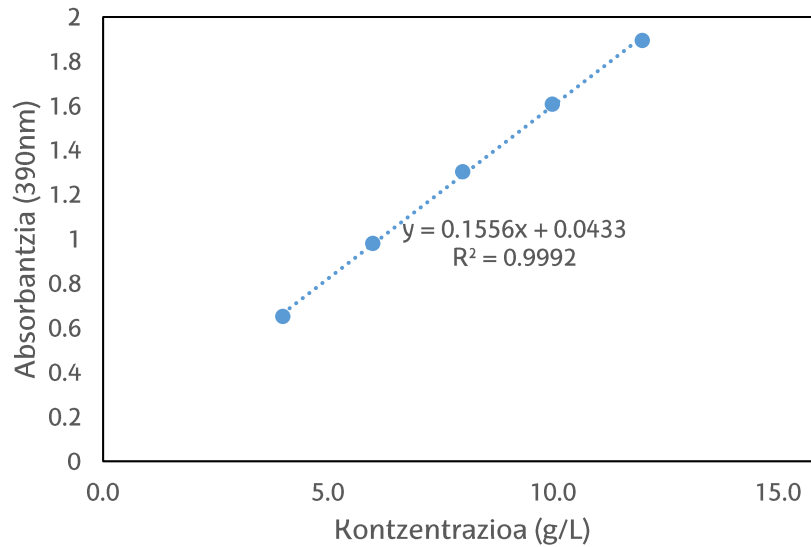
Niklad 1000A soilik neurtuta ez dago aldaketarik espektroetan (8. Irudia), pH aldaketa oso handia izan arren. Beraz, pH aldaketa handirik ez badago bainuan espektroetan ez du eraginik edukiko pH-k.



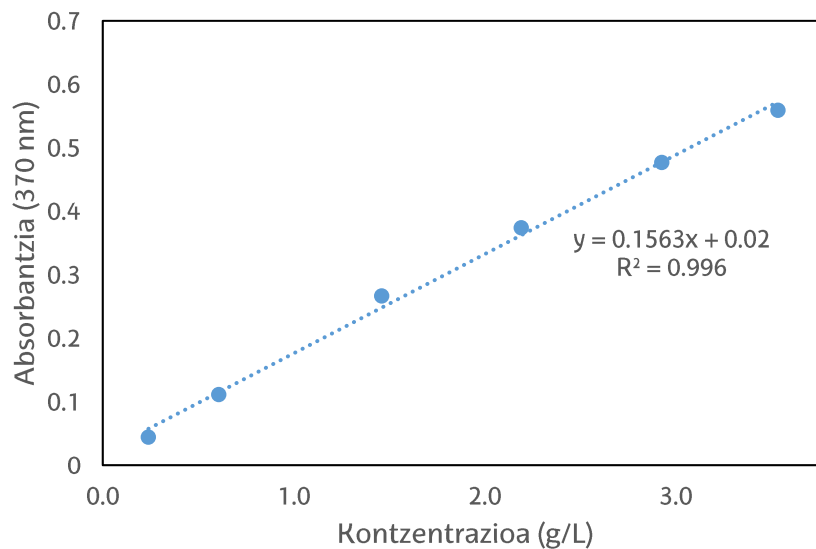
8. Irudia. pH-ren eragina Niklad 1000A-n.

### 5.1.3. Aldagai bakarreko erregresioan oinarritutako determinazioa

Behin ikusita konposatuaren maximoa uhin-luzera desberdinetan dagoela, ikertu behar den hurrengo aspektua, espektroen bidez konposatuaren kontzentrazioa modelatu daitekeen da. Horretarako kalibratuak egin dira. Nikelaren kasuan (9. Irudia) erregresio zuzenarekin argi eta garbi geratzen da teknika honekin kontzentrazioa kalkulatu daitekeela. PTFE-aren kasuan (10. Irudia) zuzenak kurbadura txiki bat du, hala ere, kalibrazio egokia lortzen da.



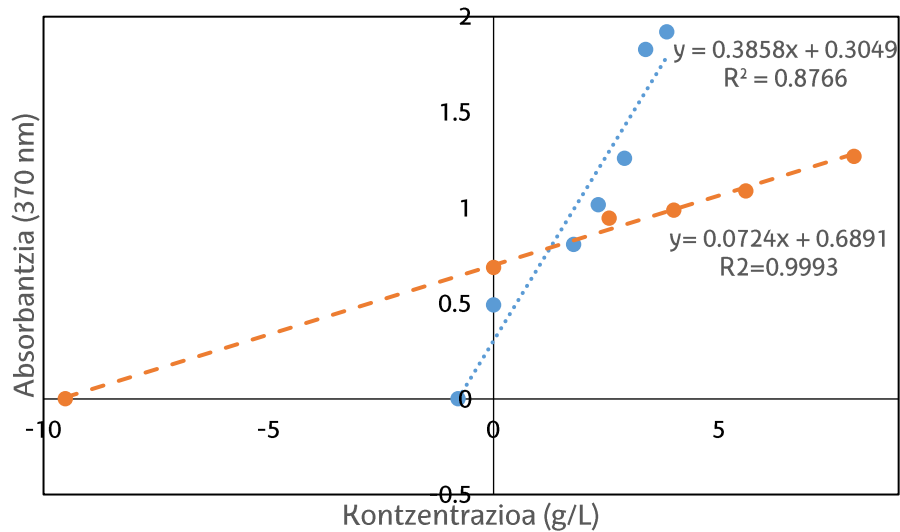
9. Irudia. Nikelaren kalibratua, 390 nm-tan.



10. Irudia. PTFE-aren kalibratua, 370 nm-tan.

Kalibratuarekin laborategian prestatutako lagin baten kontzentrazioa kalkulatzeko saiaturik ez gero PTFE-arentzat % 15 errorea eta nikelarentzat % 32-koa lortzen da. Baina, bainutik lortutako lagin batean kontzentrazioa kalkulatzeko bada PTFE-arentzat errorea % 97koa da. Bainua zahartu ahala sortzen diren interferentziak errore horiek handitzen joango dira, beraz, modu honetara ezin dira bi analitoak determinatu. Kalibratua gauzatzeko konposatuak beraien aldetik neurtu dira, baina, bainuan nahastuak egongo dira matrize efektua sortuz.

Efektu hau modelatzeko asmoz, patroi gehikuntzaren metodoa aplikatu da. Atal esperimentalean adierazitakoa egin ondoren, lortutako emaitzekin uhin-luzera desberdinak probatu dira zuzena irudikatzen momentuan. Nikelaren kasuan ikusi da 390 nm-tan lortzen dela erantzun egokiena eta PTFE-aren kasuan 370 nm-tan.



11. Irudia. Laranja nikelaren adizioa eta urdinez PTFE-arena.

Nikelaren adizioari begiratuta ikus daiteke zuzen bat lortzen dela (11. Irudia), baina, lortzen den balioa (9,52 g/L) balio teorikoarekin (3,08 g/L) aldentuz gero errore erlatibo oso altua da (% 209). Zeroa aldatuz gero, hau da, neurtutako espektroa Niklad 1000A ez duena hartuz zero moduan, errorea txikitzen da (% 66). Hala ere, handiegia da esateko modu honetara nikelaren kontzentrazioa determinatu daitekeela.

PTFE-aren kasuan ez da zuzen argi bat lortzen (11. Irudia). Kalkuluak eginda, nikelaren kasuan baina errore erlatibo txikiagoa lortzen da (% 76). Hala ere, errore erlatiboa handia izaten jarraitzen du. Gainera, azpimarratzekoa da adizio asko egin ondoren eta prozedura asko probatu ondoren ikusi dela ez dela errepikakorra, hau da, gerta daiteke egun batean oso ondo ateratzea adizioa eta hurrengo egunean prozedura berdina jarraituz berriro egitea eta emaitzak guztiz desberdinak izatea.

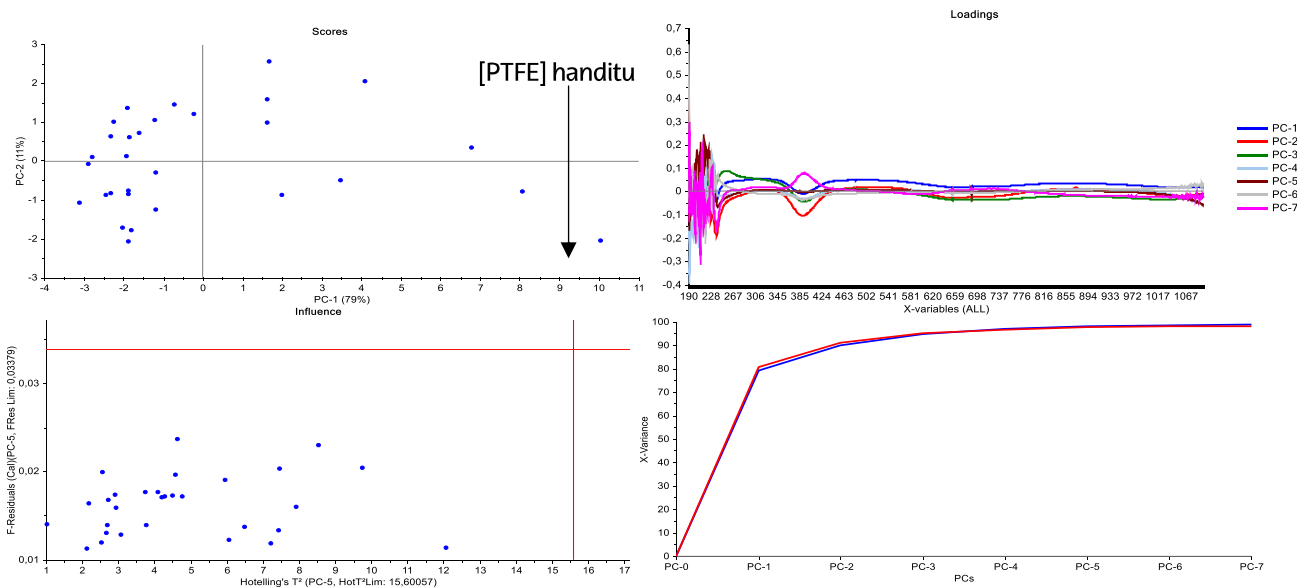
Aldagai bakarreko erregresioarekin lortutako emaitzak onak ez direla ikusita, aldagai anitzeko kalibraketa aplikatzea erabaki zen, honela interferentzien eragina modelatzeko asmoz.

## 5.2 Aldagai anitzeko erregresioan oinarritutako determinazioa

Aldagai bakarreko erregresioarekin lortutako emaitzak ikusita, espektro osoak erabiltzea erabaki da, horretarako PLS erregresioa aplikatuz.

### 5.2.1. Kontzentrazio matrizea

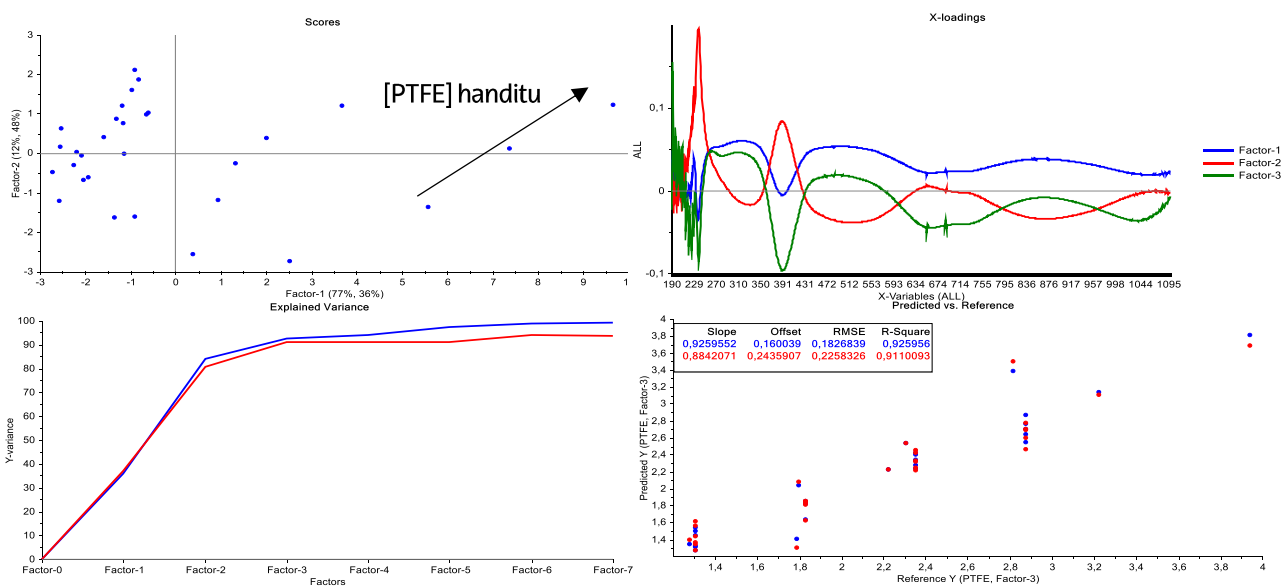
Matrizea neurtu ondoren aldagai anitzeko analisia burutu da. Horretarako bi zutabe gehitu dira nikel eta PTFE erreferentziako kontzentrazioarekin. Lehenengo Osagai nagusien bidezko Analisia (PCA) egin da. Bertan lau irudi lortzen dira: *scores*, *loadings*, *influence* eta *explained variance*.



12. Irudia. PCA. 30x915 (lagin x aldagai) dimentsiokoa. Matrizeko puntuak

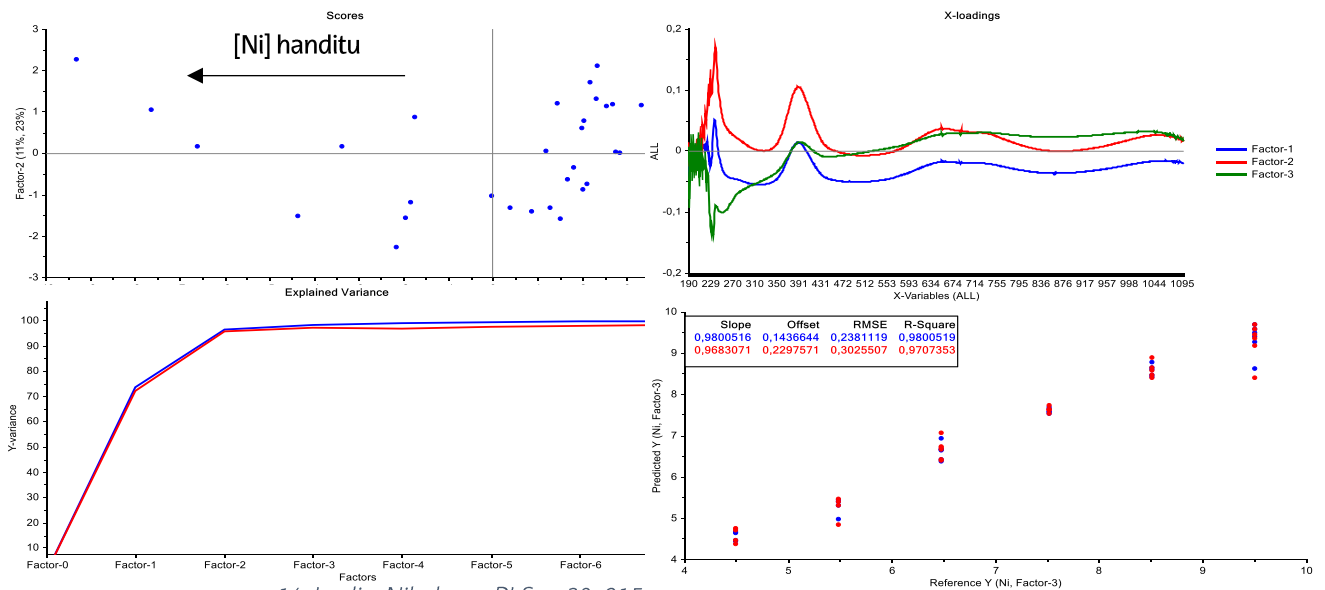
Scores grafikoan ikusi daiteke bigarren osagaiak gehienbat PTFE-aren kontzentrazioa adierazten duela. *Loadings*-ari dagokionez PC desberdinen irudikapena ikusi daiteke, espektru itxura dutenak. Azkenik, azaldutako bariantzaren irudikapena dago, honek osagai nagusi bakoitzak zenbateraino azal dezaken adierazten du. Kasu honetan, lehenengo osagai nagusiak % 80a azaltzen du eta softwareak 5 PC gomendatzen ditu datuak modu egokian azaltzeko.

PCA egin ondoren PLS-a egin da. Erregresio modeloa sortzeko erabilitako matrizea 30x915 (lagin x aldagai) dimentsiotako da. Modeloa sortzeko erabili diren datuak (X) espektruak eta erantzun (Y) bezala kontzentrazioak izan dira. Modeloaren egokitasuna baieztatzeko, *full cross-validation* egin da eta erabilitako algoritmoa Kernel PLS izan da. Kasu honetan bi PLS lortuko dira bat PTFE-arentzat eta bestea nikelarentzat.



13. Irudia. PTFE-aren PLS-a. 30x915 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

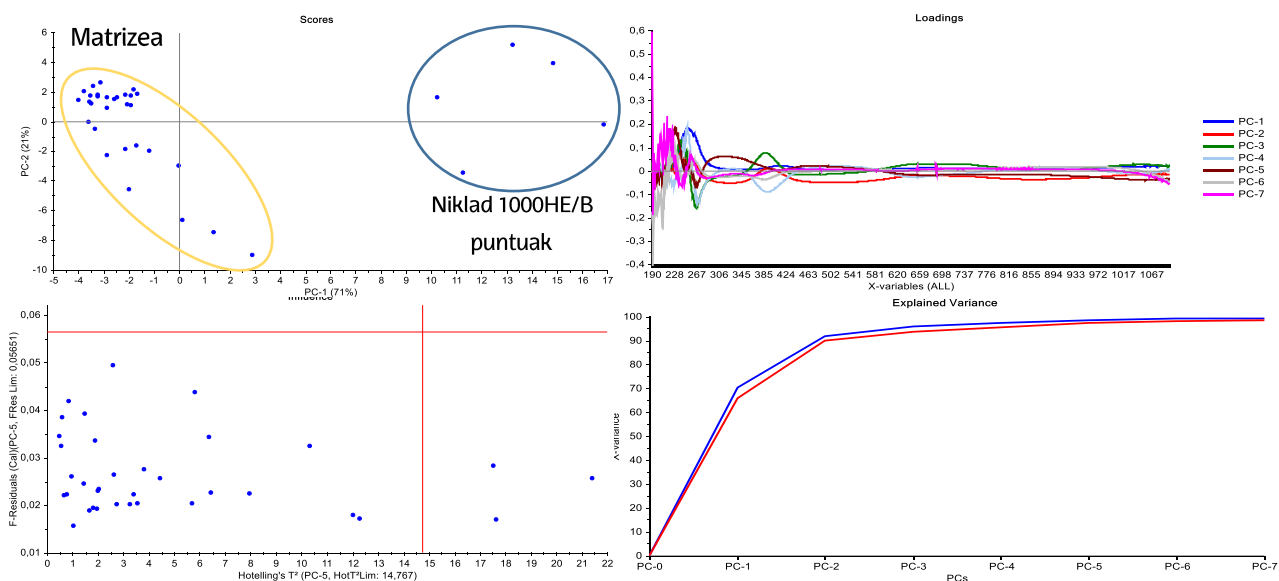
PTFE-aren PLS-a begiratzuz (13. Irudia) lehenengo grafikoan ikusi daiteke lehenengo osagai nagusiak gehienbat PTFE-aren kontzentrazioa adierazten duela. Bigarren irudiak aldagaien garrantziari buruzko informazioa ateratzeko balio du. Kasu honetan lehenengo hiru osagai nagusien irudikapen lineala ikusi daiteke, lerro gorria (2. PC-a) da espektro errearen formara gehien gerturatzen dena. Hirugarren grafikoari dagokionez modeloaren bariantza adierazten du. Modeloak hiru PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 92 azaltzen da kalibraziorako eta % 89 balidaziorako. Osagai nagusi kopuru handiagoarekin bariantza gehiago azaltzen da, baina gain-doikuntza gerta daiteke, iragarpena okerragoa lortuz. Azkeneko grafikoari dagokionez, ikusi daiteke dispersio txikia dagoela modeloan.



14. Irudia. Nikelaren PLS-a. 30x915 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

Nikelaren kasuan (14. Irudia) scores grafikoan ikusi daiteke lehenengo osagai nagusiak nikelaren kontzentrazioa adierazten duela. Bigarren grafikoan, ikusi daiteke lerro gorria (2. PC-a) dela nikelaren espektro errealera gehien gerturatzen dena. Hirugarren grafikoan ikusi daiteke modelo honek bi PC-rekin lortzen duela bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 96 azaltzen da kalibraziorako eta % 96 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, dispersio txikia dago modeloan.

Matrize hau neurtzerakoan prestatutako disoluzio guztietan Niklad 1000B kontzentrazio berdina dago, baina, bainuan kontzentrazio hori aldatzen joango da. Gainera, nikelaren doikuntza egitean Niklad 1000HE gehitzen da. Aldaketa horiek modeloan egon behar dute, iragarpen zuzena egiteko. Hori lortzeko puntu batzuk berriro neurtu dira Niklad 1000B-ren kontzentrazioa aldatuz eta Niklad 1000HE gehituz. Horietatik bost sartu dira modelo berrian eta PCA egin da (15. Irudia).



15. Irudia. PCA. 35x915 (lagin x aldagai) dimentsiokoa. Matrizea eta Niklad 1000HE eta Niklad 1000B kontzentrazio desberdineko puntuak.

15. Irudiko *influence* grafikoan ikusi daiteke Niklad 1000HE eta Niklad 1000B gehitutako puntuak marra gorritik ateratzen direla eta *scores* grafikoan urrunen dauden puntuak direla. Hala ere, kontuan edukita puntu hauek gehitu direla modelora bainua zahartu ahala egongo diren aldaketak modelatzeko ontzat hartuko dira.

Jarrain bi analitoen PLS-ak egin dira, lortutako emaitzak 4. eta 5. Taulan laburbildu dira. PTFE-aren PLS-an lehenengo osagai nagusiak gehienbat PTFE-aren kontzentrazioa adierazten du eta bi talde daude, matrizea eta azkeneko gehitu diren puntuak. Modeloak bost PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 88 azaltzen da kalibraziorako eta % 72 balidaziorako.

Nikelaren PLS-an *scores* grafikoan lehenengo osagai nagusiak nikelaren kontzentrazioa adierazten du eta kasu honetan ere bi taldetan banatzen dira neurketak. Modelo honek lau PC-rekin lortzen du bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 97 azaltzen da kalibraziorako eta % 96 balidaziorako.

Hurrengo urratsa izan da aurretratatamendua aplikatzea eta uhin-luzera tartea moztea, zaratak kentzeko. Kasu honetan *Smoothing* eta *Standar Normal Variete* (SNV) aurretratatamenduak aplikatu dira. *Smoothing*-a aplikatzeko *Savitzky-Golayer*abili da, 5. polimero ordenarekin eta alde bakoitzera 10 punturekin (*Smoothing* aplikatu den kasu guztietan berdina egin da). Bestalde, kontuan eduki den uhin-luzera tartea 256-1040 nm izan da. Hori egin ondoren bi PLS-ak egin dira. Modelo hauekin lortutako emaitzak, lehen aipatu den moduan, 4. eta 5. Taulatan ikus daitezke.

PTFE-aren PLS-ari dagokionez, *scores* grafikoan lehenengo osagai nagusiak gehienbat PTFE-aren kontzentrazioa adierazten du eta aurretratatamendua egin den arren bi talde ikusten dira, matrizearen laginak alde batetik eta Niklad 1000HE eta 1000B gehikuntza duten laginak

bestetik. Modeloak zazpi PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 91 azaltzen da kalibraziorako eta % 72 balidaziorako.

Nikelaren PLS-an *scores* grafikoan lehenengo osagai nagusiak nikelaren kontzentrazioa adierazten du eta kasu honetan ere bi taldetan banatzen dira neurketak, baina gertuago daude. Modelo honek hiru PC-rekin lortzen du bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 96 azaltzen da kalibraziorako eta % 94 balidaziorako.

Behin modeloak edukita beraien arteko konparaketa egin da. Horretarako neurketa batzuk kanpo utzi dira. Hain zuzen, kanpoan utzi dira egun desberdinean egin ziren lau neurketak eta lagina. Niklad 1000HE eta Niklad 1000B kontzentrazio desberdineko puntuak ere bai, hauek erabiliko dira modeloan sartuak daudenean honelako puntuak.

Datu horiek erabiliko dira modelo egokiena aukeratzeko. Horretarako modelo bakoitzaren PLS-ko *Predicted vs Reference* grafikotik RMESC (*Root Mean Square Error of Calibration*) eta RMESV (*Root Mean Square Error of Validation*) datuak atera dira [5]. Iragarpena egin denean RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) [5] lortu da. Behin datu horiek edukita ehunekoak kalkulatu dira [6] (7. eta 8. Taulak). Taula horietan aurrerago adierazten diren beste modelo batzuk ikusi daitezke, horiek aurrerago begiratuko dira.

4. Taula. PTFE-aren modeloen konparaketa. RMSEC, RMSEV, RMSEP eta ehunekoen konparaketa. SM=Smoothing, SNV=Standar Normal Variate, D=Deribatua. Grisez nabarmendu dira emaitza hobereena eman duten modeloak.

Matrizea		PLS		Erroreak		
Deskribapena	Dimentsioak	Aldagaiak eta aurretratatamendua	PC		RMSE	RE (%)
Matrizea	30x913	190-1100 nm MC	3	Cal	0,1827	7,5
				Val	0,2258	9,2
				Pred	0,1965	7,7
Matrizea+HE	35x913	190-1100 nm	5	Cal	0,2204	9,7
				Val	0,3441	15
				Pred	0,3326	13
Matrizea+HE	35x787	256-1040 nm SM+SNV	7	Cal	0,1927	8,5
				Val	0,3312	15
				Pred	0,9099	37
Matrizea+HE+ plakak	45x913	190-1100 nm	6	Cal	0,3086	14
				Val	0,4761	22
				Pred	0,5153	21
Matrizea+HE+ plakak	45x785	256-1040 nm SM+SNV	6	Cal	0,3571	17
				Val	0,4522	21
				Pred	0,3878	16
Matrizea+ plakak	40x785	256-1040 nm SM+SNV+Der	6	Cal	0,1516	6,7
				Val	0,2961	13
				Pred	0,2629	10
Plakak	20x785	256-1040 nm	6	Cal	0,1318	6,2
				Val	0,2392	11
				Pred	0,4679	12
Plakak	20x785	256-1040 nm SM+SNV+Der	6	Cal	0,1470	6,9
				Val	0,3300	16
				Pred	0,8038	21

Orain arte egindako modeloei begiratuz, lehenengo hiruak, ikertzen diren hiru aspektuetan errore txikiena matrizeak du. Aurrerago agertuko diren modeloei dagokionez Matrizea+plakak eta plakak soilik dituen modeloak dira errore txikiena dutenak. Beraz, taula hau (4. Taula) begiratuta ondorioztatzen da matrizea dela modelo egokiena, baina, kontuan edukiko dira Matrizea+plakak eta plakak modeloak.

Nikelaren kasuan (5. Taula) PTFE-aren kasuan bezala, matrizeak ematen ditu errore txikiak. Gainera, Matrizea+plakak eta plakak matrizearen kasuan ere errore txikiak dira. Aurrerago ateratzen diren modeloen datuak sakonago aztertuko dira emaitzen amaieran.



5. Taula. Nikelaren modeloen konparaketa. RMSEC, RMSEV, RMSEP eta ehunekoen konparaketa. SM=Smoothing, SNV=Standar Normal Variate, D=Deribatua. Grisez nabarmendu dira hiru modelo hoberenak.

Matrizea		PLS		Erroreak		
Deskribapena	Dimentsioak	Aldagaiak eta aurretratamendua	PC		RMSE	RE (%)
Matrizea	30x913	190-1100 nm MC	3	Cal	0,2381	2,9
				Val	0,3023	3,7
				Pred	0,2466	3,1
Matrizea+HE	35x913	190-1100 nm	4	Cal	0,2754	3,7
				Val	0,3597	4,8
				Pred	0,3386	4,2
Matrizea+HE	35x787	256-1040 nm SM+SNV	3	Cal	0,3324	4,4
				Val	0,3982	5,3
				Pred	0,2564	3,2
Matrizea+HE+ plakak	45x913	190-1100 nm	5	Cal	0,3003	4,5
				Val	0,3801	5,7
				Pred	0,3154	3,9
Matrizea+HE+ plakak+	45x785	256-1040 nm SM+SNV	3	Cal	0,3258	4,9
				Val	0,3685	5,5
				Pred	0,2640	3,3
Matrizea+ plakak	40x785	256-1040 nm SM+SNV+Der	3	Cal	0,3000	4,2
				Val	0,3364	4,7
				Pred	0,2558	3,2
Plakak	20x785	256-1040 nm	7	Cal	0,0220	0,4
				Val	0,0387	0,6
				Pred	0,1604	1,5
Plakak	20x785	256-1040 nm SM+SNV+Der	7	Cal	0,0146	0,2
				Val	0,0714	1,2
				Pred	0,3673	3,4

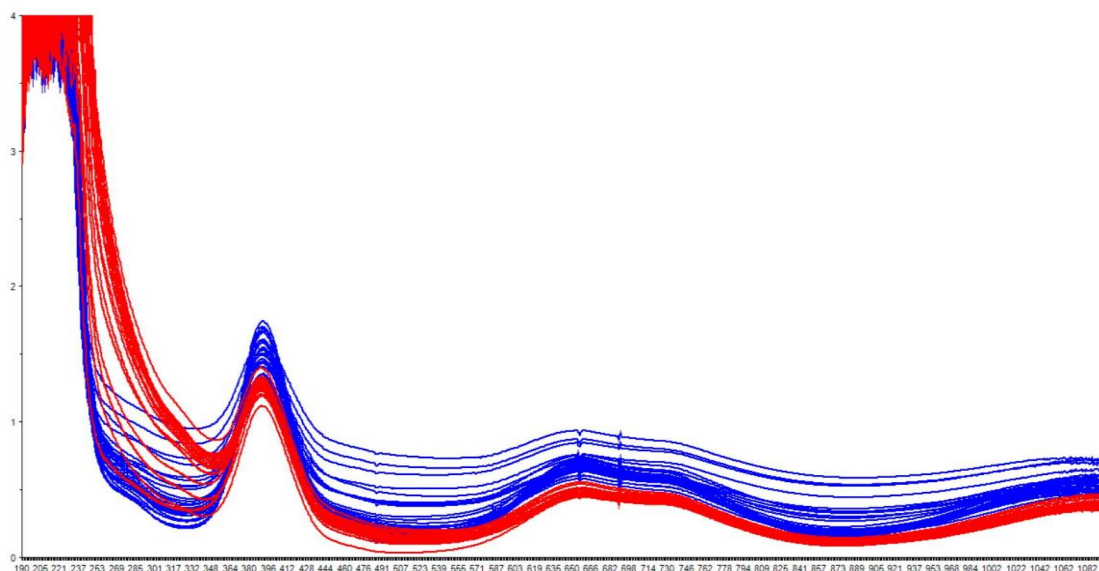
### 5.2.2. Bainua

Atal esperimentalean azaldu den moduan, laborategiko eskalan 2L-ko bainu bat jarri da martxan, bainuan bertan PTFE eta nikelaren determinazioa burutzeko asmoz. Bainu hau 13 egunez egon zen lanean eta guztira 17 plaka estali ziren. 16. Irudian, bainuaren argazkia eta lortutako plaka batzuen irudiak ikus daitezke.



16. Irudia. Bainua eta plaken argazkiak. Ezkerrean bainua. Eskuinean estalitako hiru plaka eta estali gabeko bat. Plaketan ikusi daiteke bainua zahartu ahala estaldura nola aldatu den. Plaken goialdea garbitua dago, baina ez estalia, horregatik du itsura arraroa.

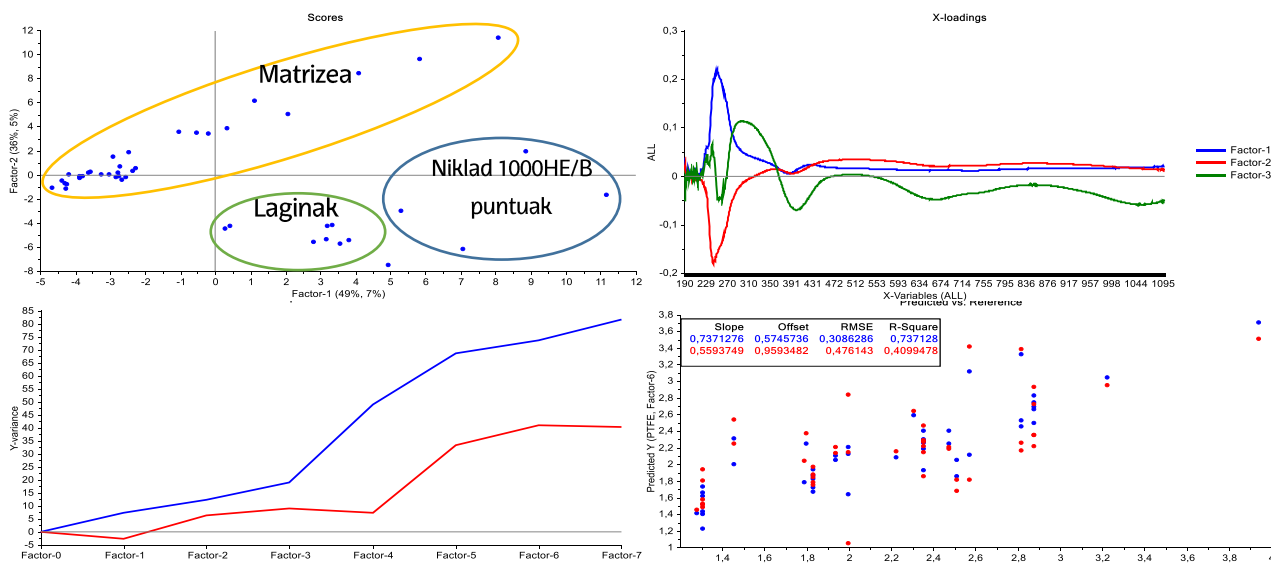
Bainutik lortutako alikuoten neurketa egin ondoren ultramore-ikuskorrean honako espektroa hauek lortu dira (17. Irudia). Espektro horiek modelo osatzeko erabili direnekin konparatuz ikusi daiteke espektroak ez dutela bat egiten; ondorioz, lehen lortutako modelo erabiliko balitz laginen iragarpena egiteko emaitzak ez lirateke zuzenak izango, estrapolazioa gauzatu beharko litzatekeelako. Hori kontuan edukita, modeloan bainua zahartu ahala lortutako bost lagin desberdinen neurketak sartu dira, desberdintasun hori modelatzen saiatzeko.



17. Irudia. Alikuoten eta matrizearen espektroen konparaketa. Urdinez matrizeko puntuak eta gorrix alikuotak.

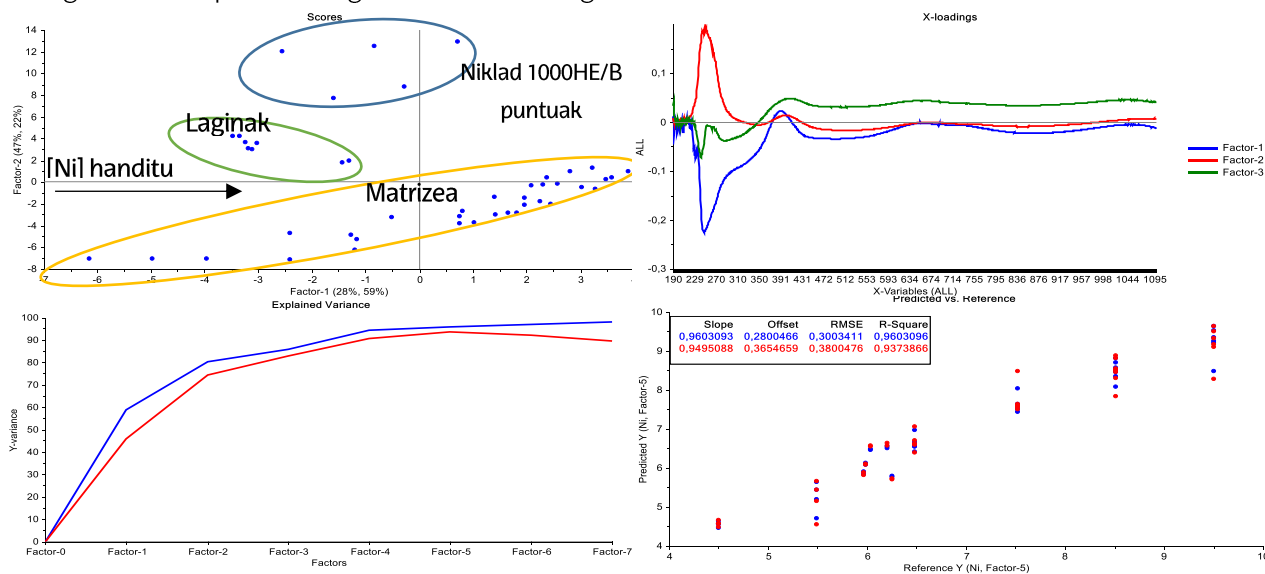
Egin den lehenengo modeloak matrizea, Niklad 1000HE eta Niklad 1000B gehitutako puntuak eta bost plaken neurketak ditu. Hau da, guztira 45 lagin eta 913 aldagaiak osatutako

matrizea erabili da PLS modeloak kalkulatzeko. Ez da aurretratamendurik aplikatu eta neurtu den uhin-luzera tarte guztia hartu da kontuan.



18. Irudia. PTFE-aren PLS-a. 45x913 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

PTFE-aren PLS-a begiratu (18. Irudia) lehenengo grafikoan ikusi daiteke lehen zeuden bi taldeak mantentzen direla, baina orain gehitu diren plaken neurketak tartean daude. Bigarren grafikoan lehenengo hiru osagai nagusien irudikapen lineala ikusi daiteke, lerro urdina (1. PC-a) da gehien gerturatu dena itxuran espektro errealer. Hirugarren grafikoari dagokionez modeloaren bariantza adierazten du. Modeloak sei PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 74 azaltzen da kalibraziorako eta % 41 balidaziorako. Azkeneko grafikori dagokionez, puntu guztietan dispersioa dago eta ez da lerro argi bat ikusten.

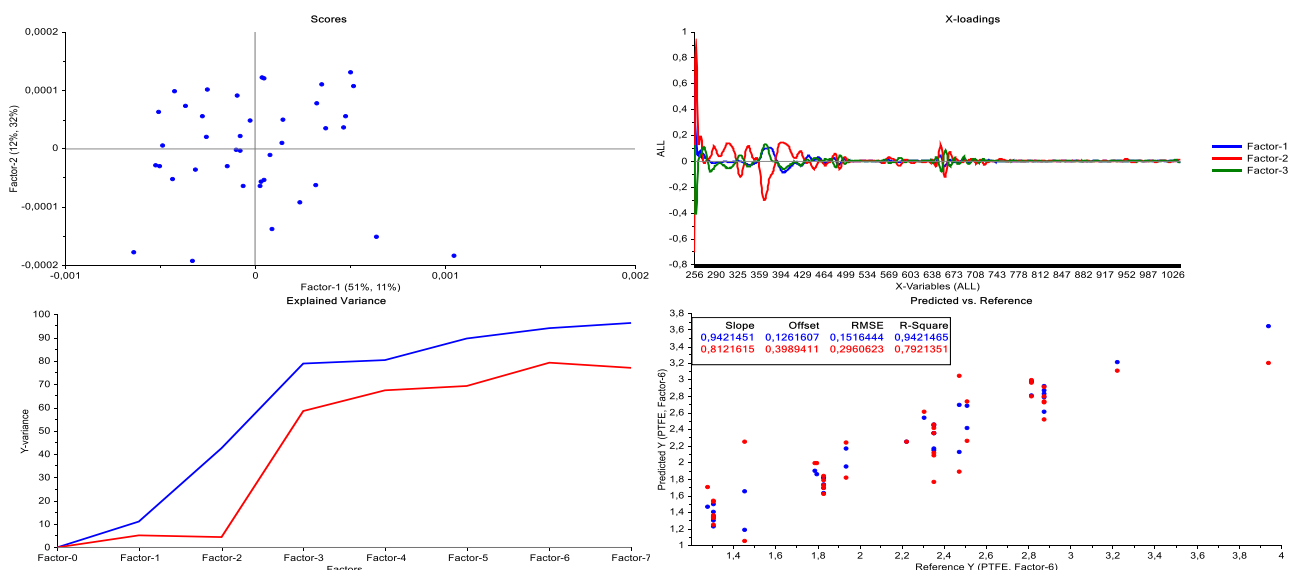


19. Irudia. Nikelaren PLS-a. 45x913 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

Nikelaren PLS-an (19. Irudia) scores grafikoan ikusi daiteke lehenengo osagai nagusiak nikelaren kontzentrazioa adierazten duela eta kasu honetan hiru taldetan banatzen direla neurketak. Bigarren grafikoan, ikusi daiteke lerro gorria (2. PC-a) dela espektro errealer gehien

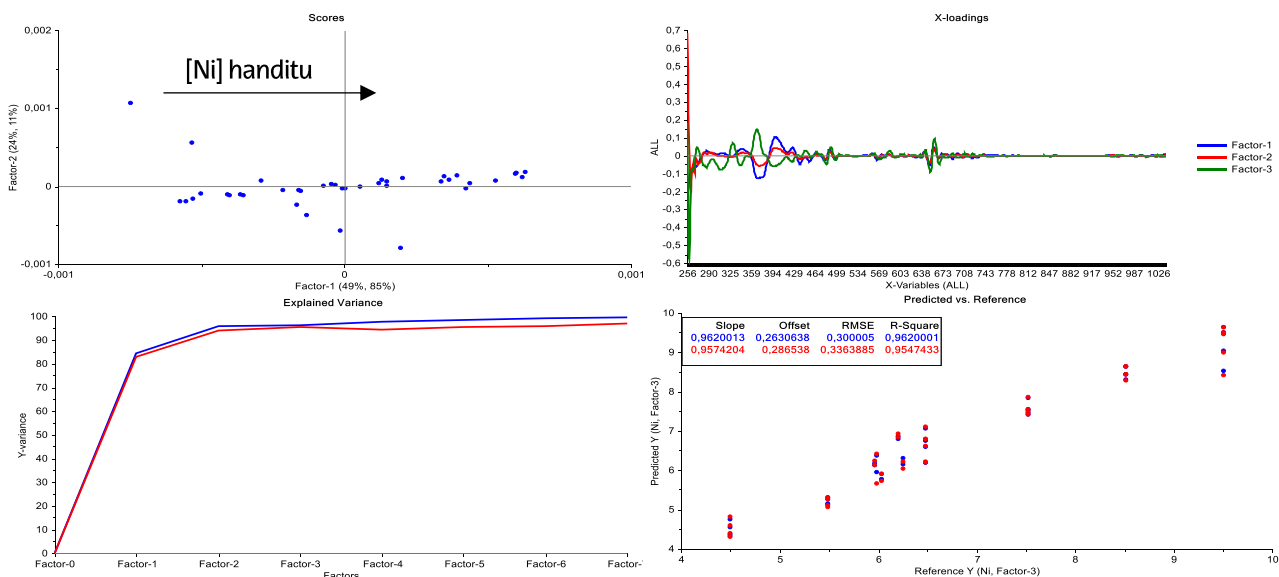
gerturaten dena. Hirugarren grafikoan ikusi daiteke modelo honek bost PC-rekin lortzen duela bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 96 azaltzen da kalibraziorako eta % 94 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, dispersio txikia dago modeloan.

Lortutako PLS-ak ikusita datu multzo hori hartu eta aurretratatamendua aplikatu zaie. Lehendabizi *Smoothing* eta SNV aplikatu dira, gainera uhin-luzera tartea txikitu da (256-1040 nm), baina ikusi da taldeak mantendu direla *scores* grafikoan (matrizea, laginak eta Niklad 1000B eta Niklad 1000HE duten puntuak). Hortaz, aurretratatamendua aldatu da eta *Smoothing* eta SNV-az gain hirugarren deribatua aplikatu zaie espektroei. Gainera, Niklad 1000HE eta Niklad 1000B gehitutako puntuak beste puntuekiko oso urrun agertzen direnez kendu egin dira, honako bi PLS-ak lortuaz.



20. Irudia. PTFE-aren PLS-a. 40x785 (lagin x aldagai) dimentsiokoa. *Smoothing*, SNV eta 3. Deribatua aurretratatamendua aplikatuta.

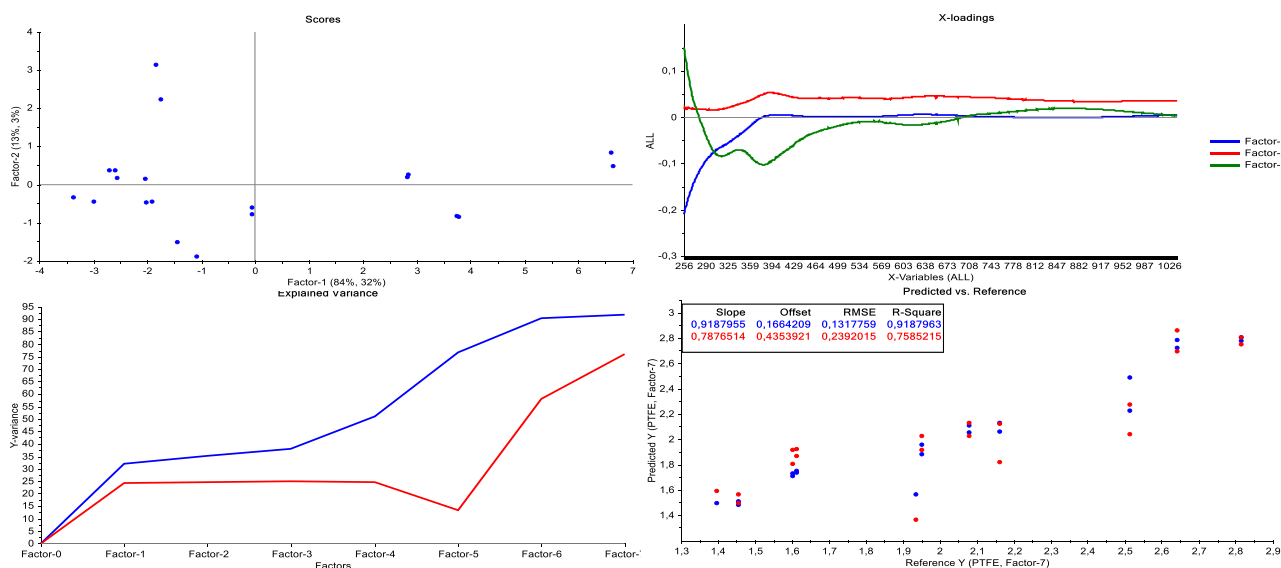
20. Irudiko PLS-eko lehenengo grafikoan puntu guztiak batera agertzen dira, baina ez dago argi lehenengo PC-ak ze adierazten duen. Modeloak sei PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 94 azaltzen da kalibraziorako eta % 79 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, puntu guztietan dispersioa dago, baina oraingoan ikusi daiteke lerro zuzena non dagoen.



21. Irudia. Nikelaren PLS-a. 40x785 (lagin x aldagai) dimentsiokoa. Smoothing, SNV eta 3. Deribatua aurretratamenduak aplikatuta.

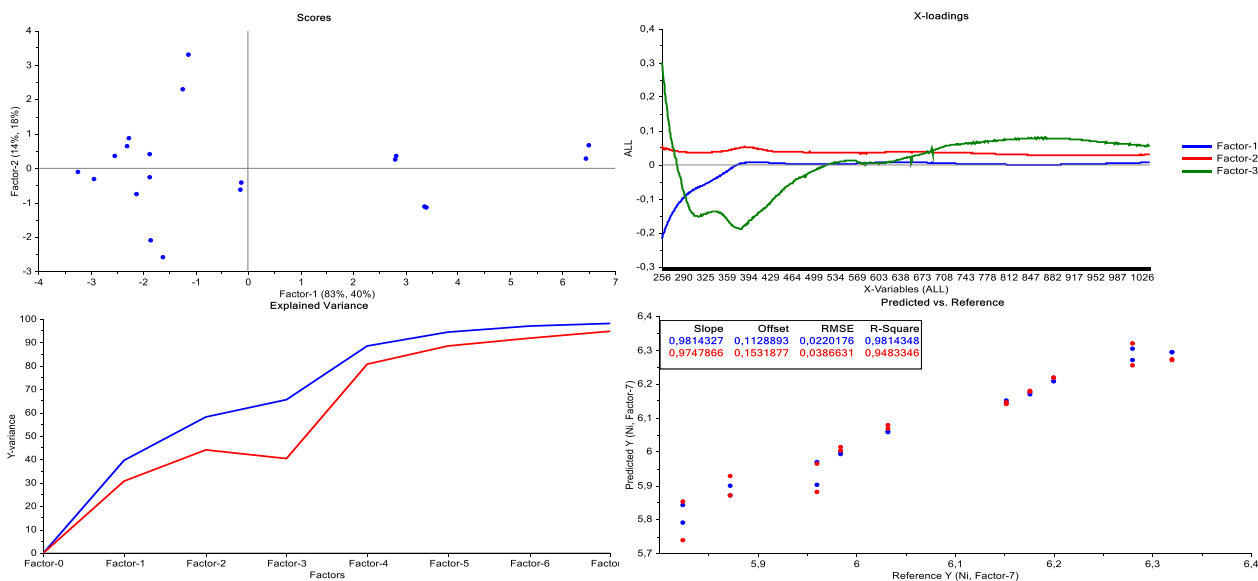
21. Irudiko scores grafikoan ikusi daiteke neurketak nahiko elkarrekin daudela eta lehenengo osagai nagusiak nikelaren kontzentrazioa adierazten duela. Hiru PC-rekin lortzen duela bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 96 azaltzen da kalibraziorako eta % 95 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, dispersio txikia dago modeloan.

Aurreko modeloak itsura ona eduki arren lagin errealetan iragarpena gauzaterakoan errore esanguratsuak lortzen dira. Horregatik erabaki da modelo berri batzuk sortzea, baina bainutik lortutako neurketekin bakarra. Bi modelo egin dira, aurretratamendurik gabea eta aurretratamenduarekin (Smoothing, SNV eta 3. Deribatua). Laginen kontzentrazio teorikoa behar denez erreferentziako teknikekin lortutako balioak erabili dira, balorazioa nikelaren kasuan eta pisaketa PTFE-arentzat.



22. Irudia. PTFE-aren PLS-a. 20x785 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

22. Irudiko PLS-eko lehenengo grafikoan puntu guztiak batera agertzen dira, prozesuan zehar doiketak egin direnez ez dago argi lehenengo PC-ak ze adierazten duen. Bigarren grafikoan lehenengo hiru osagai nagusien irudikapen lineala ikusi daiteke, kasu honetan ez dago espektro errealaren itxurara gerturatzen den irudikapenik. Hirugarren grafikoari dagokionez modeloaren bariantza adierazten du. Modeloak zazpi PC proposatzen ditu, honela bariantzaren % 92 azaltzen da kalibraziorako eta % 76 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, puntu guztietan dispersioa dago, baina oraingoa ikusi daiteke lerro zuzena non dagoen.



23. Irudia. Nikelaren PLS-a. 20x785 (lagin x aldagai) dimentsiokoa.

23. Irudiko scores grafikoan ikusi daiteke neurketak nahiko elkarrekin daudela, nikela doitzen joan delako prozesuan zehar ez da argi ikusten lehenengo PC-ak ze adierazten duen. Bigarren grafikoan, ez dago lerrorik espektro errealaren itxurara gerturatzen denik. Hirugarren grafikoan ikusi daiteke modelo honek zazpi PC-rekin lortzen duela bariantza handiena, hain zuzen, bariantzaren % 97 azaltzen da kalibraziorako eta % 92 balidaziorako. Azkeneko grafikoari dagokionez, dispersio txikia dago modeloa.

4. eta 5. Tauletara bueltatuz, oraingoa modelo guztiak kontuan edukita ondorio hauek ateratzen dira. PTFE-aren kasuan kalibratioari dagokionez errore txikiena plakak soilik dituen modeloak du, balidazioan ordea matrizeak du, baina, plakak soilik dituenak ere errore txikia du. Irargarpenari dagokionez matrizeak du txikiena, alde nahiko handiarekin. Taula hau (4. Taula) begiratuta ondorioztatzen da matrizea dela modelo egokiena, hurrengoa plaka soilik dituen eta hirugarrena Matrizea+plakak+SM+SNV+Der.

Nikelaren kasuan (5. Taula) kalibratioan errore txikiena plakak+SM+SNV+Der modeloak du, baina, plakak soilik modeloak ere errore txikia du. Balidazioa dagokionez errore txikiena, tarte handiarekin, plakak soilik modeloak du. Azkeneko, irargarpenean ere alde handiarekin errore txikiena plakak soilik modeloak du. Laburbilduz, datu hauekin ondorioztatzen da plaka soilik

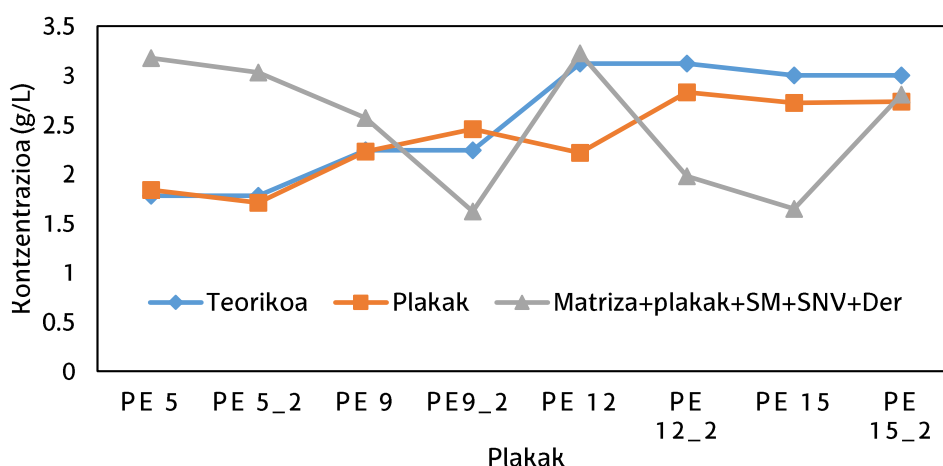
dituen modeloa dela egokiena nikelarentzat, hurrengoa plakak+SM+SNV+Der modeloa izanez, baina, modelo guztiak errore baxuak dituzte.

Lortutako modelo horiekin bainutik lortutako laginen iragarpena gauzatu da (6. Taula). Egin diren lehenengo hiru modeloez, plaken neurketarik ez dutenak, iragarpen oso txarrak egiten dituzte % 100-eko errore erlatiboa baino handiagoko erroreekin. Besteei dagokionez, bainuko laginak soilik dituen modeloez egiten du iragarpen onena, espero zen moduan. Baina, plakak dituzten beste modeloez nahiko iragarpen onak egiten dituzte. Hau dena PTFE-ari dagokionez. Nikelaren kasuan modelo gehienek iragarpen egokia egiten dute. Detekzio muga ere kalkulatu da modelo guztientzat.

6. Taula. Bainuko laginen (plakak) batez besteko erroreak eta modeloen LOD-a.

Modeloak	Analitoa	RE (%)	LOD
Matrizea	Ni	7 ± 4	0,837
Matrizea+plakak+SM+SNV+Der	PTFE	32 ± 21	0,497
	Ni	7 ± 8	1,05
Plakak	PTFE	12 ± 9	1,22
	Ni	2 ± 1	0,0796

Azkeneko taula horretan dauden datuak bisualki ikusteko grafikoak irudikatu dira. 24. Irudian ikusi daiteke PTFE-aren bi modeloen irudikapena eta balio teorikoak. 25. Irudian nikelaren hiru modelo daude eta balio teorikoa.

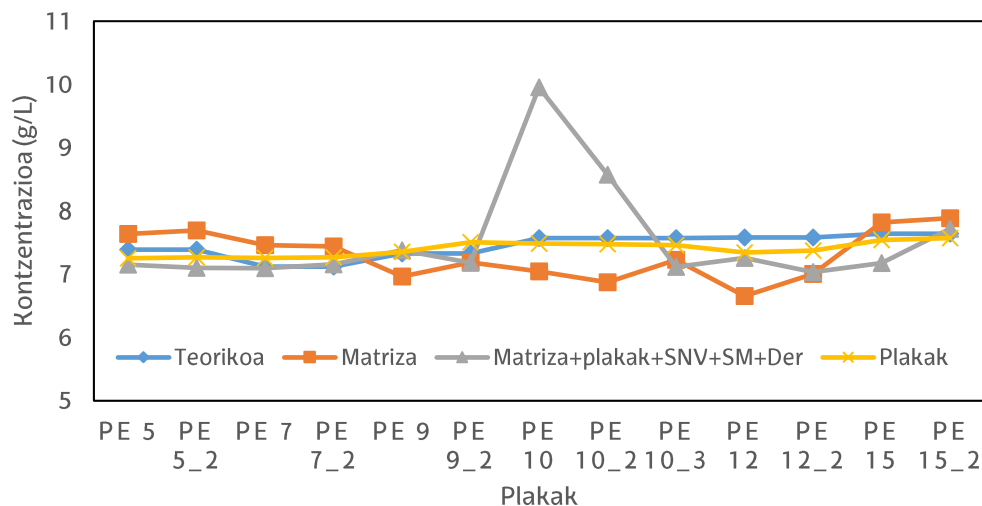


24. Irudia. PTFE-aren modelo desberdinen iragarpenaren irudikapena balio teorikoekin.

24. Irudia begiratu argi geratzen da iragarpenen eta balio teorikoen artean aldea dagoela. Gehien gerturatu den modeloa plakak soilik dituen da, hasierako plaketan bat egiten dute eta gero joera berdina dago. Beste modeloei dagokionez errore erlatiboek adierazten zuten



moduan denetan aldea dago bien artean, puntu batzuetan bat egiten dute baino beste askotan urrun daude. Joeran gehien gerturatzeko den beste modeloa Matrisea+Plakak+SM+SNV+Der da, baina, esan bezala puntu askotan ez dute bat egiten balio teorikoak eta iragarritakoak.



25. Irudia. Nikelaren modeloen modelo desberdinen iragarpenaren irudikapena balio teorikoekin.

Nikelari dagokionez, erroreek erakusten zuten moduan, iragarritako balio eta balio teorikoen artean desberdintasun oso txikia dago. Modeloetako batek 10. plakaren iragarpena egitean desberdintasun handia erakusten du balio teorikoarekiko, hiru aldiz neurtu da eta bi neurketetan erakusten du desberdintasun hori.

7. Taula. Prezisioaren neurketa, nikela. Bi egunetan egindako neurketen konparaketa.

Analittoa	Modeloa	C <sub>jarria</sub> (g/L)	Eguna	C <sub>kalk</sub> (g/L)	S	RSD (%)
Nikela	Matrisea	5,5	13	5,7	0,2	2,8
		5,5	15	6,5	0,2	3,0
		6,5	13	6,7	0,2	4,0
		6,5	15	6,7	0,1	2,0
		7,5	13	7,8	0,2	2,0
		7,5	15	7,8	0,1	1,3
		8,5	13	8,9	0,3	3,1
		8,5	15	8,8	0,2	2,2
	Matrisea+plakak+SM+SNV+Der 3	5,5	13	6,2	0,2	2,6
		5,5	15	7,0	0,02	0,26
		6,5	13	7,3	0,3	4,0
		6,5	15	7,0	0,2	2,3
		7,5	13	8,4	0,2	2,0
		7,5	15	8,3	0,1	1,2
		8,5	13	9,5	0,2	2,6
		8,5	15	9,2	0,1	0,9



8. Taula. Prezioaren neurketa, PTFE. Bi egunetan egindako neurketen konparaketa.

Analitoa	Modeloa	$C_{jarría}$ (g/L)	Eguna	$C_{kalk}$ (g/L)	S	RSD (%)
PTFE	Matrizea	2,0	13	1,4	0,1	4,2
		2,0	15	1,5	0,1	5,6
		2,8	13	1,7	0,2	9,1
		2,8	15	1,8	0,1	7,0
	Matrizea+plakak+ SM+SNV+Der 3	2,0	13	1,5	0,1	5,7
		2,0	15	1,5	0,1	9,2
		2,8	13	2,0	0,2	7,8
		2,8	15	1,7	0,1	3,9

Prezioa ere kalkulatu da. Kalkuluak soilik matrizea duten bi modeloetan egin dira, neurtu diren disoluzioak matrizekoak bai dira. 7. eta 8. Taulan ikusi daiteke lortu diren balioak. RSD-ak begiratzuz balioak % 10tik behera daude, balio guztien batezbestekoa egin da PTFE-arena % 6,5 da eta nikelarena % 2,2. Beraz, metodo balidazio gidalerroak segituaz metodo honen prezisio egokia du.

## 6. ONDORIOAK

Lan honetan ikusi da espektroskopia bidez lortu daitekeela PTFE-ren kontzentrazioari buruzko informazioa, baina, bainuaren izaera konplexuak arazoak ekartzen ditu horretarako. Eragin edo interferentzia horiek modelatzeko saiakera egin da, emaitza egokienak bainua zahartu ahala lortutako laginak sartuz lortzen dira. Emaitza egokiak lortu diren arren erroreak hobetu beharko lirateke, hala ere, bainuko laginak sartu ondoren 1 mg/L-ko errorea lortu da, industrian onartuta dagoen errorea.

Bainuko laginak sartu behar izan direnez ez da lortu matrize sintetiko batekin interferentziak modelatzea, aspektu hau gehiago ikertu beharko da. Matrizearekin egondako arazoak izan daitezke, matrizea bainua martxan jarri baino hilabete batzuk lehenago neurtu zela, horregatik agian espektroek ez dute bat egiten edo ez da jakin kontzentrazio egokiak aurkitzen. Beraz, aurrera begira probatu beharko da ea matrizea eta laginak egun berdinetan neurtuta arazoren bat konpontzen den. Gainera, lortutako modelo hauek beste bainuren batentzat balio duen ere ikertu beharko da, horretarako beste bainu bat jarri daiteke martxan. Bestalde, aurrera begira beste algoritmo kimiometrikoak erabili daitezke interferentziak modelatzeko; esate baterako, MCR-ALS.

Nikelaren kasuan ez da arazorik egon bere determinaziorako, sortu diren modelo guztiekin lortzen da bere kontzentrazioa errore txikiarekin. Industria-mailan erabiltzen diren metodoekin konparatuz denbora gutxiago behar da, pisaketa egiteko ordu bat eta erdi beharrezkoak dira. Gainera, bi analitoen determinaziorako bolumen handiak behar dira, garatutako metodoarekin, ordea, bi analitoak aldiberean determinatzen direnez bainutik alikuota bakarra behar da eta bolumen txikikoa. Beraz, metodo hau egokia izan daiteke bi konposatuak determinatzeko modu azkar eta lagin kantitate txikiarekin

## CONCLUSIONS

This work has shown that spectroscopy can provide information on PTFE concentration, but the complex nature of the bath create problems in doing so. Attempts have been made to model these effects or interference, obtaining the best results by introducing the samples obtained as the bath ages. Although satisfactory results have been obtained, the errors should be improved: however, after the introduction of the bath samples, an error of 1 mg / L has been obtained, an error that is accepted in the industry.

Due to the need to introduce bathing samples, it was not possible to model interference with a synthetic matrix; this aspect should be investigated further. The problems with the matrix may be due to the fact that the matrix was measured a few months before the start of the bath, so perhaps that is why the spectra may not match or the appropriate concentrations may not have been found. Therefore, it will be necessary to test if the problems are solved if the matrix and the sample are measured on the same days. In addition, it will be necessary to investigate whether the model obtained is valid for another bath, for which another bath can be set up. On the other hand, in the future, other chemometrics algorithms can be used to model interference; for example, MCR-ALS.

In the case of nickel, there has been no problems in its determination, with all the models that have been created; its concentration is obtained with a small error. If we compared the developed method with the method used at industrial level, it takes less time, since in the case of the PTFE weighing it takes hour and a half. In addition, the determination of the two analytes requires large quantities of volumes, but with the developed method, since both analytes are determined simultaneously, a single aliquot and a small volume are required. Therefore, this method may be suitable for the rapid determination of the two compounds with a small amount of samples.

## BIBLIOGRAFIA

1. HARI KRISHNAN, K., JOHN, S., SRINIVASAN, K.N., PRAVEEN, J., GANESAN, M., KAVIMANI, P.M. (2006). An Overall Aspect of Electroless Ni-P Depositions—A Review Article. *Metallurgical and materials transaction A*, 37A, 1917-1926.
2. SUDAGAR, Jothi, LIAN, Jianshe, SHA, Wei (2013). Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings- A critical review. *Journal of alloys and compounds*, 571, 183-204.
3. ARAWALA, R.C., AGARWALA, Vijaya (2003). Electroless alloy/composite coating; A review. *Sadhana*, 28 (3-4), 475-493.
4. MAFI, Iman R., DEHGHANIAN, Changiz (2011). Comparison of the coating properties and corrosion rates in electroless Ni-P/PTFE composites prepared by different types of surfactants. *Applied Surface Science*, 257 (20), 8653-8658.
5. ZHAO, Q.; LIU, Y., MÜLLER-STEINHAGEN, H., LIU, G. (2002). Graded Ni-P-PTFE coatings and their potential applications. *Surface and Coatings Technology*, 155 (2-3), 279-284.
6. ZHAO, Q., LIU, Y. (2004). Electroless Ni-Cu-P-PTFE composite coatings and their anticorrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, 200 (7), 2510-2514.
7. HUANG, Y.S., ZENG, X.T., ANNERGREN, I., LIU, F.M. (2003). Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating. *Surface and Coatings Technology*, 167 (2-3), 207-211.
8. TOMOYOSHI, Soga, SERWE, Maria (2008). Monitoring of electroless plating baths by capillary electrophoresis. *Agilent Technologies, Application Note*, 5989-9812.
9. ALBIZU, Gorka, BORDAGARAY, Ane, DÁVILA, Sergio, GARCIA-ARRONA, Rosa, OSTRÁ, Miren, VIDAL, Maider (2020). Analytical control of nickel coatings baths by digital image analysis. *Microchemical Journal*, 154, 104600.
10. OSTRÁ, Miren, UBIDE, C., VIDAL, Maider, ZURRIARRAIN, J. (2011). Process analytical chemistry in a nickel electroplating bath. Automated sequential injection for additive determination. *Analytical Methods*, 3(12), 2726-2732.
11. DA SILVA, J. E., Pimentel, M. F., DA SILVA, V. L., MARIA DA CONCEIÇÃO, B. S. M., ARAÚJO, A. N. (2004). Simultaneous determination of pH, chloride and nickel in electroplating baths using sequential injection analysis. *Analytica chimica acta*, 506(2), 197-202.

12. CHEN, Weiwei, GAO, Wei, HE, Yedong (2010). A novel electroless planting of Ni-P-TiO<sub>2</sub> nano-composite coatings. *Surface & Coatings Technology*, 204, 2493-2498.
13. HARRIS, D.C. (2016). *Quantitative chemical Analysis*. W.H. Freeman and Company, 9. edizioa.
14. CHRISTIAN, G. D. (2019). *Química Analítica*. McGraw-Hill, 6. edizioa.
15. LI, Jingwei, TONG, Yifei, GUAN, Li, WU, Shaofeng, LI, Dongbo (2019). A turbidity compensation method for COD measurements by UV-vis spectroscopy. *Optik*, 186, 129-136.
16. WOLD, Svante (1995). Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 30 (1), 109-115.
17. ESBENSEN, K. H., SWARBRICK, B. (2018). *Multivariate Data Analysis*. CAMO Software As, 6. edizioa.
18. WOLD, Svante, SJÖSTRÖM, Michael, ERIKSSON, Lennart (2001). PLS-regression: a basics tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 58 (2), 109-130.