

Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

Kimika Zientzien Fakultatea

Kimikako Gradua

GRADU AMAIERAKO LANA

ORIA IBAIKO UREN AZTERKETA HIDROKIMIKOA

Egilea: AINHOA LEKUONA ORKAIZAGIRRE

Zuzendaria(k): AINARA GREDILLA ALTONAGA ETA MAITE MEAURIO ARRATE

Donostia, 2019ko ekaina

LABURPENA

Jarraian aurkezten den lanean Oria ibaiaren hidrokimikaren bilakaera aztertu da, emariaren goraldi batean zehar. Horretarako, Lasarteko aforalekuan 18 lagin hartu dira goraldi batean zehar. Goraldian bi piko antzematen dira non lehenengoa argiagoa den. Lehenengo pikoan hartutako laginek eman dute batez ere interpretaziorako informazioa. Eroankortasuna, pH-a eta alkalinitatea neurtu dira lehenik eta gero, kromatografia ionikoaren bidez, uretako ioiak determinatu dira. Anioien artean, fluoruroak, kloruroak, nitratoak, sulfatoak, nitritoak eta fosfatoak. Katioietan, berriz, sodioa, potasioa, kaltzioa, magnesioa, amonioa eta litioa. Kromatografia ionikoa metodo egokia dela ondorioztatu da.

Emaitzetan ikusi da Espainiako Ministerioak ur edangarriarentzat 140/2003 dekretuan adierazitako legedia errespetatzen dela. Bestalde, lortutako balioak emariarekin batera irudikatuta diluzio-efektua nabarmendu da. Izan ere, alkalinitatearen eta eroankortasunaren balioek behera egin dute emaria handitu ahala eta ioi askoren kontzentrazioek ere behera egin dute lehenengo pikoarekin batera. Azkenik, emaitzen interpretazioa osatzeko tratamendu estatistikoak erabili dira. Batetik, histeresien bidez, ioien jatorria Lasarteko aforo-estaziotik urrunekoa edo gertukoa den ondorioztatu da eta bestetik, korrelazio koefizienteen bidez ioien arteko erlazioak bilatu dira. Ikusi da bi tratamenduekin lortutako informazioaren zati bat datorrela eta Oria arroaren mapa geologikoarekin erlazionatuz atera dira ondorioak.

ABSTRACT

This research work has studied the hydrochemistry of Oria river, when river flow increased. This objective was achieved collecting 18 water samples from the Lasarte gauging station. The flow researched had two peaks and the first peak gave more information for interpretation. Conductivity, pH and alkalinity were measured first, and then, the concentration of different ions was determined by ion chromatography. Exactly, the concentration of fluoride, chloride, nitrate, sulphate, nitrite, phosphate, sodium, ammonium, lithium, potassium, calcium and magnesium was measured. Basing on the results obtained after the validation and quality assurance of the method, it was concluded that the use of ion chromatography was adequate for the analysis of water samples.

The results show that samples comply the legislation for potable water of the Ministry of Spain indicated in 140/2003 decree. In addition, representing the data obtained from chromatography together with river flow it was possible to detect a clear dilution effect in the concentration of the elements and parameters studied. In fact, alkalinity and conductivity values decreased while river flow increased, and the concentration of most ions decreased, too. Finally, the data matrix obtained was statistically studied using hysteresis and correlation analysis. The first revealed the possible source of the ions and the second showed the relation between them. The information obtained from the hysteresis agreed with the results obtained after the correlation analysis. All the information was compared with the geological map of Oria, with satisfactory results.

AURKIBIDEA

1.	SARRERA.....	5
1.1.	Uraren kalitatearen legedia	5
1.2.	Ibaitako uretako ioien jatorria	5
1.3.	Oria ibaia	7
1.4.	Aforalekuen funtzionamendua	8
2.	HELBURUAK.....	10
3.	ATAL ESPERIMENTALA	11
3.1.	Laginketa	11
3.2.	pH-aren determinazioa	12
3.3.	Eroankortasunaren determinazioa	13
3.4.	Alkalinitatearen determinazioa.....	14
3.5.	Laginen tratamendua eta kromatografia ionikoaren bidezko analisia	15
3.5.1.	Iragazketa	15
3.5.2.	Kromatografia ionikoaren bidezko analisia.....	16
4.	EMAITZAK ETA EZTABAIDA.....	21
4.1.	pH-a	21
4.2.	Eroankortasunaren determinazioa	22
4.3.	Alkalinitatearen determinazioa.....	23
4.4.	Kromatografia ionikoa.....	24
4.4.1.	Metodoaren balidazioa	24
4.4.2.	Laginen analisia	30
4.4.3.	Tratamendu estatistikoa	34
5.	ONDORIOAK	39
	CONCLUSIONS	40
6.	BIBLIOGRAFIA.....	41

1. SARRERA

1.1. Uraren kalitatearen legedia

Ibaietako uraren zein beste ur naturalen analisia egitea ezinbestekoa da uraren kalitatea bermatzeko. Analisi horien emaitzak zorrotasunez aztertu behar dira eta **legediko arauak** betetzen dituztela ziurtatu behar da. Espainiako Ministerioak zenbait konposatu kimikorentzat hornidurako uren erreferentziako balio batzuk adierazten ditu **140/2003 dekretuan**. Balio horiek uraren kalitatea bermatzeko ioien kontzentrazio maximoak dira. Lan honetan aztertu diren ioietako batzuentzat ezarritako balio maximo horiek bildu dira 1. taula honetan. Ioi batzuen kontzentrazio maximoak ez dira taulan agertzen; izan ere, kasu gehienetan, erakundearen arabera, eragin toxikoa sortzeko beharko litzatekeen espezie horien kontzentrazioa uretan daukaten kontzentrazioa baino askoz ere handiagoa da ^[1]. Hori dela eta, ez da erreferentziako baliorik ipini.

1. taula: Espainiako Ministerioak ezarritako erreferentziako balioak aztertutako ioi batzuentzat ^[2]

Parametroa	Erreferentziako balioa (mg/L)
Fluoruroa	1,5
Nitritoa	3
Nitratoa	50
Kloruroa	250
Sulfatoa	250
Sodioa	200
Amonioa	0,5

1.2. Ibaietako uretako ioien jatorria

Ibaietako uretako ioien jatorria eztabaidatu aurretik, garrantzitsua da jakitea ur gezetako ioien artean, bikarbonatoa, kloruroak, sulfatoak eta nitratoak direla anioi nagusiak eta katioien artean, kaltzioa, magnesioa, sodioa eta potasioa direla ugarienak. Uraren konposizioan gorabehera batzuk egon daitezke euriaren eraginez, itsasoarekiko dagoen hurbiltasunaren ondorioz, etab.

Lan honetan neurtu diren ioien jatorriari dagokionez, alde batetik, jatorri naturala azter daitezke; litogenikoa, batez ere. Inguruan dauden arroken higadura da askotan ioien jatorria. Baina bestetik, jatorri artifiziala edo antropogenikoa ere kontuan hartu behar da, giza eraginaren ondorioz ere iristen baitira ioiak ibaietara. Ioien jatorria justifikatzeko garaian, bi jatorriak hartu behar dira kontuan eta askotan zaila izaten da nondik datozen zehaztea.

Neurtutako ioiak banan-banan aztertzen badira, **fluoruroen** kasuan fluorita (CaF_2), kriolita (Na_3AlF_6) edo fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) mineralak izan daitezke horien jatorri naturalak, baina industrian edota uren tratamendurako araztegietan egiten diren uraren fluorazioak ere bere ekarpena izan dezake ^[3]. 1. taulan adierazten da fluoruroen erreferentziako balio maximoa.

Bestalde, **sulfatoen** jatorriari dagokionez, jatorri antropogenikoa izan dezakete, azido sulfurikoaren ekoizpenetik, fungizidetatik edo detergenteetatik ^[3]. Igeltsua ere sulfatoen iturria

izan daiteke ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Bestalde, sulfuren ziklo naturala kontuan hartzen bada, sulfuroak arroka eta mineraletan sedimentatzen dira eta sulfuro hori airearekin kontaktuan jartzen bada sulfatoak sortzen dira. Landare eta mikroorganismoek beste zenbait forma organikotara eraldatzen dute sulfuro hori eta organismoetan zehar hedatzen da. Organismoak hil eta deskonposatzen direnean, sulfuro hori sulfato izatera pasatzen da uretan. Beste iturri natural batzuk ere badaude: sumendiak, adibidez ^[4]. Euri azidoa ere izan daiteke sulfatoen iturria; giza emisioetako SO_2 edo VSC (sulfonatutako konposatu iheskorrak) konposatuek atmosferan jasaten dituzten erreakzioen produktuak euri azidoaren bidez iristen dira ibaietara ^[3]. 1. taulan adierazi da sulfatoen balio maximoa.

Sodio eta **kloruro** ioien jatorri nagusia naturala dela esan daiteke eta itsasoetara gerturatu ahala hauen kontzentrazioa asko handitzen da. Iturri naturalen artean halita (NaCl) eta silbinita (KCl) mineralak daude. Oso gatz disolbagarriak osatzen dituzte, hauspeatzeko zailak direnak. Aipatzekoa da baita ere kloruroak oxidatzaile gisa erabiltzen direla industrian eta beraz, industria mota horretako isurketek kloruroen kontzentrazioa igo dezakete. ^[3]

Kaltzio eta **magnesio** ioiek antzeko kimika dute, partzialki disolbagarriak dira eta karbonato, sulfato eta fosfato moduan hauspeatu daitezke. Uraren gogortasunarekin lotura estua dute, beren kontzentrazioa baita gogortasunaren adierazle. Kaltzioaren iturri garrantzitsu bat kareharria (CaCO_3) da.

Nitritoei eta **nitratoari** erreparatuta, 1. taulan ikus daiteke beren erreferentziako balio maximoa. Oro har, ikusi da erreferentziako balio horretatik aurrera osasunean izan dezakeen eragina akutua izan daitekeela. Nitratoaren kasuan, 100 mg/L gaindituz gero metahemoglobina edo jaioberri zianotikoaren sindromea eragin dezake ^[1]. Erreferentziako balioa 50 mg/L ipintzen da badaezpada. Jatorriari dagokionez, kasu honetan jatorri garrantzitsuena antropogenikoa da: nekazaritzako ongarriak, alegia. Horrekin batera, materia organikoaren isurketa baten adierazle ere izan daiteke, materia organikoaren degradazio-produktua delako nitratoa. ^[2]

Bukatzeko, **fosfato** edo **amonio** ioiek ere jatorri antropogenikoa izan dezakete, nekazaritza, hain zuzen, eta uretan dagoen materia organikoaren presentziaren berri ematen dute. Materia organiko hori kutsaduraren adierazlea izaten da. Hala ere, aipatu beharra dago horrez gain iturri naturalak izan ditzaketela. Adibidez, fosfatoak algen mineralizaziotik etor daitezke edo fosfato mineralak disolbatzean handitu daiteke beren kontzentrazioa. ^[3]

1.3. Oria ibaia

Lan honetan Oria ibaiaren (1.irudia) **azterketa hidrokimikoa** egin da eta besteak beste, ur-laginek legediak ezarritakoa betetzen ote duten aztertu da.

Gipuzkoan sei ibai nagusi daude: Urola, Oiartzun, Deba, **Oria**, Urumea eta Bidasoa. Ibai guztien artean Oria ibaia da arrorik handiena duena, 882,5 km²-rekin. Aizkorriko mendian dago bere iturburua, beherago erreka txikiago batzuek isurtzen diote beren ura eta behealdean dagoen ibai-adar garrantzitsuetako bat Leitzarana da. Ondoren Orion itsasoratzen da (2.irudia).



1. irudia: Oria ibaia [5]



2. irudia: Oria ibaiaren planoak [6]

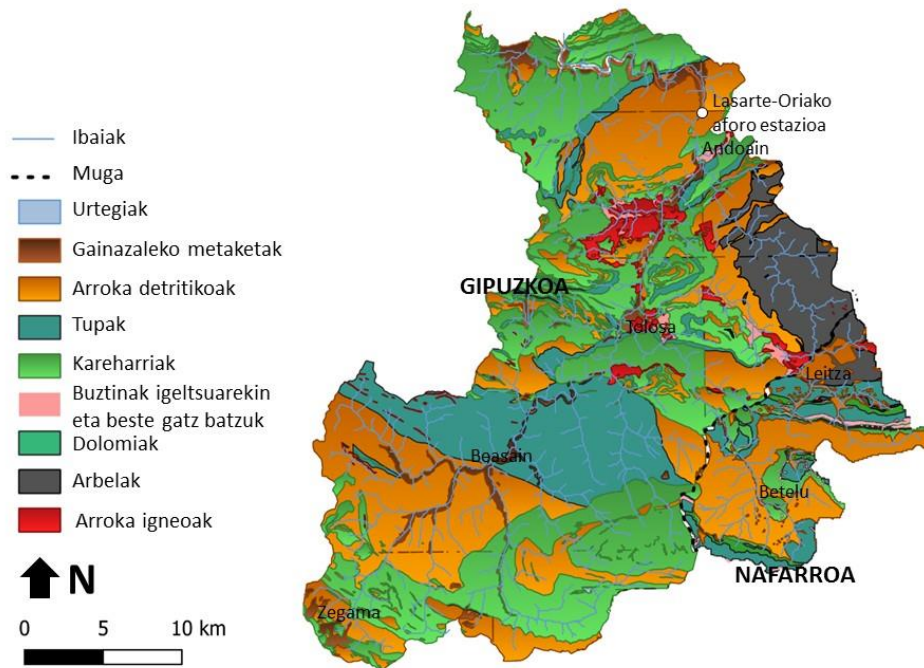
Uraren kalitateari dagokionez, Gipuzkoako kutsatuenetako bat izan da Oria ibaia, baina abian jarri diren Legorretako eta Adunako ur-hondakinen araztegiek uraren kalitate horren hobekuntza eragin dute eta bertako faunaren indartzea ekarri du horrek. [7]

Orduan, egindako neurketetan ez da kutsaduraren adierazle diren ioien presentzia espero, araztegi bat dagoelako oso distantzia txikira. Beren presentziak, hortaz, araztegiaren funtzionamendu okerra adieraz lezake.

Oria ibaiko **hidrologia datuak** aztertuz gero, urteko batez besteko plubiometria 1633 mm-koa da, tenperatura 13°C-koa eta urteko batez besteko isurketa 29,79 m³/s. [7]. Emariak asko aldatzen dira urtarotik urtarora eta urtetik urtera.

2015. urtean, Gipuzkoako Foru Aldundiak Gipuzkoako ibaien kalitatearen azterketa egin zuen eta besteak beste, Oria ibaiaren datuak agertzen dira [7].

Jarraian, Oria arroari dagokion mapa geologiko sinplifikatu bat ikus daiteke (1. mapa). Mapa geologiko honetan arroaren inguruan dauden arroak agertzen dira. Besteak beste, kareharriak, dolomitak, arroka detritikoak, arroka igneoak, etab.



1. mapa: Oria arroaren mapa geologiko sinplifikatua

1.4. Aforalekuen funtzionamendua

Oria ibaiko uren analisia egiteko, 3. eta 4. irudietan ikus daitekeen Lasarteko **aforalekuak** egindako laginketaz baliatu gara. Aforaleku mota bat baino gehiago dauden arren, funtzionamendu antzekoa dute. Emari naturalean **erregleta** bat eta **limnigrafoa** deritzon gailu bat dute. Limnigrafoa ibaiaren emaria neurtzeko erabiltzen den gailua da. Ibaiaren ur-maila neurtzen du grafiko bat erregistratuz denboran zehar eta **limnigrama** izeneko grafikoak lortzen dira (ur-maila vs denbora). Horrela, denboran zehar ur-mailaren bilakaera baloratzen da, modu jarrai batean [8].



3. irudia: Lasarteko aforalekua [7]



4. irudia: Lasarteko aforalekuko etxola

Emaria **limnigramari** (ur maila vs denbora) matematika-funtzio bat aplikatuta lortzen da, zeinak uraren xafla eta ibaiaren emaria erlazionatzen dituen. Emaria jakinik **hidrogramak** osatzen dira (emaria-denbora irudikapenak).

Neurketak instrumentazio-etxolan egiten dira (4. irudia), zeina ibaiaren ertzean dagoen. Bertan dauden kontrolerako instrumentuak honakoak dira: limnigrafoa eta limnimetro digitala (8.irudia). Argazkiak aztertuz gero, 5. irudian ikus daitezke emari altuak neurtzeko erabiltzen diren tresnak. 6. irudian, pH, eroankortasuna, oxigenoa, tenperatura, amonioa eta fosfatoak neurtzeko tresnak agertzen dira. Azkenik, 7. Irudian lagin hartzaile automatikoa agertzen da. Lan honetan lagin-hartzaile automatikoa uhertasuna 150 NTU denean jarri da martxan.



5., 6., 7. eta 8. irudiak: instrumentazio-etxola

2. HELBURUAK

Lan honen helburu nagusia Oria ibaiaren azterketa hidrokimikoa egitea izan da ibaiaren goraldi batean zehar. Horretarako, ibaiko emaria handitzen hasten denetik jaisten denera bitartean hartu dira laginak eta horien hidrokimika aztertu da.

Alde batetik, uraren kalitatea adierazteko erabiltzen diren zenbait parametro determinatu dira: pH-a, eroankortasuna eta alkalinitatea, beharrezko ekipamendua erabiliz.

Bestalde, kromatografo ionikoa erabiliz uretan dauden zenbait ioien kontzentrazioa determinatu da. Zehatzago esanda, anioien artean sulfatoak, fluoruroak, nitratoak, nitritoak, kloruroak eta fosfatoak determinatu dira eta katioien artean, magnesioa, kaltzioa, amonioa, potasioa, litioa eta sodioa.

Oro har, ikusi nahi izan da ea lortutako balioak legediaren barruan dauden eta aztertu da goraldian zehar nola aldatu diren ioien kontzentrazioak.

Ondoren, zenbait teknika estatistiko erabili dira; histeresiak eta korrelazio bidezko analisiak, hain zuzen. Horien bidez, alde batetik, ioien jatorri posibleak ondorioztatu nahi izan dira, ioien artean harreman posibleak aztertuz. Eta bestetik, emariaren aldaketak ioien kontzentrazioan eta uraren kalitatean izan dezakeen eragina ikusi nahi izan da.

3. ATAL ESPERIMENTALA

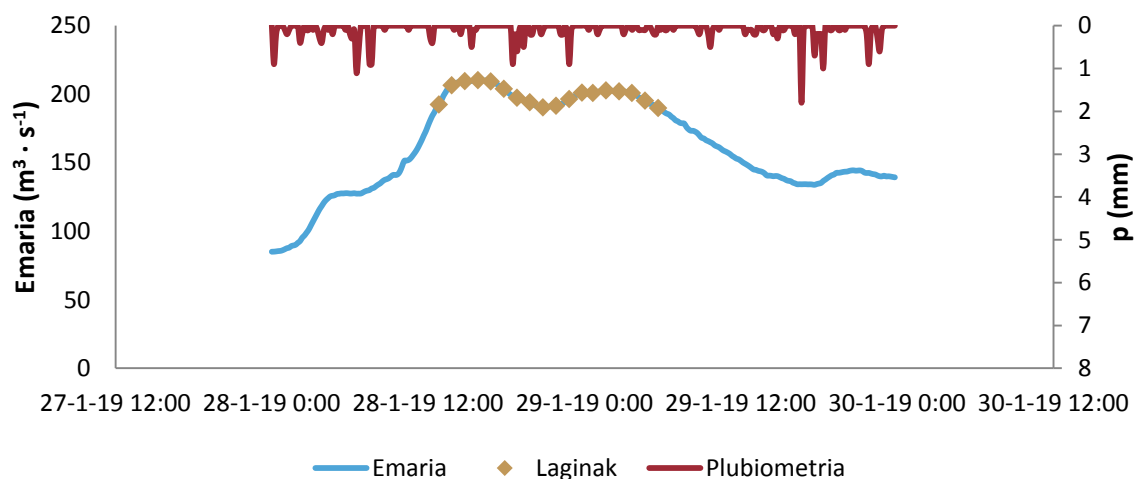
3.1. Laginketa

Lan honetarako erabili diren ur laginak Lasarte-Orian dagoen aforalekutik (3. eta 4. irudiak) hartu dira. Aforalekuaren kodea C9Z1 da eta bere koordenatuak honakoak dira: X=579444 eta Y=4788816)^[7]. Koordenatu horiek UTM (*Universal Transverse Mercator*) koordenatuak dira. Aforalekuan bi lagin-hartzaile automatiko daude (7. Irudia) eta lan honetan analizatutako laginak orduro hartu dira. 2019ko urtarrilaren 28an, eguerdiko 12:50ean hartu da lehenengo lagina eta urtarrilaren 29an, 5:40ean azken lagina, 18.a. 2. taula honetan adierazten da denbora-tarte horretan zehar zein izan den ibaiaren emaria.^[7]

2.taula: ibaiaren emaria lagin bakoitza hartu den unean.

Laginak	Eguna eta ordua	Emaria (m ³ /s)
1	28-1-19 12:50	192,529
2	28-1-19 13:50	206,413
3	28-1-19 14:50	209,609
4	28-1-19 15:50	210,196
5	28-1-19 16:50	209,406
6	28-1-19 17:50	203,997
7	28-1-19 18:50	197,337
8	28-1-19 19:50	194,084
9	28-1-19 20:50	190,387
10	28-1-19 21:50	191,561
11	28-1-19 22:50	196,533
12	28-1-19 23:50	201,089
13	29-1-19 0:40	200,791
14	29-1-19 1:40	202,698
15	29-1-19 2:40	202,134
16	29-1-19 3:40	200,870
17	29-1-19 4:40	195,198
18	29-1-19 5:40	189,873

Emaria denborarekiko irudikatzen badugu, **hidrograma** bat lortuko dugu (9. irudia)^[9]. Alde batetik lerro urdinean ikus daiteke ibaiaren emariak izan duen bilakaera bi egunetan zehar eta puntu laranja adierazten dute noiz hartu diren laginak. Goraldian bi piko ikus daitezke, lehenengoa argia eta bigarrena ez hainbeste. Horrekin batera, hidrograman plubiometria agertzen da gorritz. Plubiometriaren bidez euriaren kantitatea eta intentsitatea neurtzen da eta mm-tan ematen da balioa.



9. irudia: hidrograma

Lagin-hartzailearen bidez jasotako lagin bakoitza plastikozko botila batera pasa da eta ondoren hozkailuan jaso dira, 4°C-tan mantentzeko.

Neurtutako parametroei dagokienez, pH-a, eroankortasuna eta alkalinitatea izan dira neurtutako lehen parametroak. Izan ere, denboran zehar aldaketak jasan ditzaketenak dira.

3.2. pH-aren determinazioa

pH-a disoluzioen azidotasan-maila neurtzen duen parametroa da.

Hidrogeno protoiek disoluzioan duten aktibitatearen logaritmo hamartarra da, kontrako zeinuarekin (1. ekuazioa)^[10]. Disoluzio oso diluituetan, aktibitatearen ordez protoien kontzentrazioa erabiltzen da (2. ekuazioa).^[11]

$$pH = -\log a_H \quad (1) \quad a_H: \text{H}^+ \text{-en aktibitatea}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] \quad (2) \quad [H_3O^+]: \text{H}^+ \text{ protoien kontzentrazioa}$$

Lan honetako neurketak egiteko "Basic 20 pH, Crison" pH-metroa (10. irudia) erabili da. Elektrodoari dagokionez, Crison etxeko 50 12 T pH elektrodoa da. Laginen azidotasan maila-neurtzeko erabili da, bai lagin bakoitzaren pH-a jakiteko eta bai alkalinitatearen determinazioa balorazio potentziometrikoaren bidez egiteko.



10.irudia: "Basic 20 pH, Crison" pH-metroa

Neurketen aurretik laginak denbora batean zehar utzi dira kanpoan, giro-tenperatura har dezaten. Era berean, bi pH tanpoi erabili dira (pH 4 eta 7) instrumentua kalibratzeko.

3.3. Eroankortasunaren determinazioa

Urak korrante elektrikoa pasatzeko duen ahalmenari konduktibitate edo eroankortasun elektrikoa deritzo. Gaitasun hori uretan dauden ioien kontzentrazioarekin zuzenki lotuta dago. Ioi horiek disolbatutako gatzetatik datoz; besteak beste, kloruroak, sulfuroak, karbonatoak... Ioietan disolbatzen diren konposatuei elektrolito ere deitzen zaie. Ioiaren kontzentrazioa handitu ahala uraren konduktibitatea ere handitu egiten da. ^[12]

Ioiaren elektrizitatea garraiatzen dute beren karga positiboa edo negatiboa dela eta. Elektrolitoak uretan disolbatzen direnean, partikula negatibo eta positibotan banatzen dira.

Parametro honetan tenperaturak badu bere eragina. Hori dela eta, analisia egin aurretik lagina giro-tenperatura hartzen uzten da eta ondoren konduktibitatearen balioa 20°C-tan emateko zuzenketa faktorea erabiltzen da, 3. ekuazioa erabiliz.

$$Kond.T = Kond.20/f \quad (3)$$

Temperatura 25°C baino altuagoa izan denean, 25,9°C-ri dagokion balioa erabili da, hots, 0.885 balioa kasu honetan ^[13].

Neurketak egiteko "4510 Conductivity Meter, JENWAY" konduktimetroa erabili da. (11. Irudia)



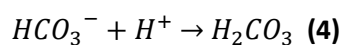
11. irudia: "4510 Conductivity Meter, JENWAY" konduktimetroa

Neurketak egin aurretik, KCl (Panreac, puro) 0,010 M disoluzioa prestatu da eta disoluzio horrekin kalibratu da konduktimetroa.

3.4. Alkalinitatearen determinazioa

Ur lagin baten alkalinitateak adierazten du bere ahalmena protoiekin (H^+) erreakzionatzeko edo horiek neutralizatzeko. Urari alkalinitatea ematen dioten espezie nagusiak hidroxidoak, karbonatoak eta bikarbonatoak dira besteak beste. Orduan, alkalinitatea karbonato-sistemari lotuta dago eta HCO_3^- mg/L edo $CaCO_3$ mg/L –tan adierazten da bere balioa. ^[9]

Ur laginen alkalinitatea determinatzeko kasu honetan azido-base bolumetria erabili da eta azido klorhidrikoa erabili da baloratzaille gisa. Balorazio-erreakzioa 4. ekuazioan adierazi da eta baliokidetz-puntua pH 4,5 denean izango da. pH-aren balio horretan honakoa beteko da: HCO_3^- mmolak = HCl mmolak.



Balorazioan zehar pH 10 arte hidroxidoek erreakzionatzen dute eta 8,3 arte karbonatoek.

Balorazioa adierazleekin egin daiteke, fenolftaleina eta metil gorria erabiliz. Laginaren pH > 8,3 bada, balorazioa bi urratsetan egingo da: lehenengoa pH 8,3 lortu arte (amaipuntua fenolftaleina adierazlearekin). Horri *alkalinitate fenolftaleinikoa* deitzen zaio. Balorazioaren bigarren urratsean jarraituko da pH 4,5 lortu arte (amaipuntua metil gorria adierazlearekin). Horri *alkalinitate totala* deitzen zaio ^[13] eta 4. erreakzioaren baliokidetz-puntuari dagokio. Gure laginen pH-a kontuan hartuta kasu guztietan alkalinitate totala determinatu da.

Lan honetan 0,02 M den HCl (%37ko purutasuna, Panreac, for analysis) disoluzioa prestatu da eta Na_2CO_3 (Probus, puro) patroia primarioarekin estandarizatu da. Azido klorhidrikoaren kontzentrazio zehatza ezagututa, ur-laginen analisisa egin da. Kasu honetan ez da adierazlerik erabili eta balorazio potentsiometrikoa egin da. Horretarako pH-metroa erabili da eta azidoaren gehikuntzak egiten ziren bitartean denboran zehar pH-aren balioa apuntatu da. ^[13]

Ondoren, pH vs V_{HCl} irudikatu da eta deribatuak kalkulatu azkenean baliokidetz-puntuari dagokion HCl-ren bolumen zehatza lortu da eta bertatik ur-lagin bakoitzaren bikarbonato kontzentrazioa. Hori jakinik $CaCO_3$ mg/L moduan eman da alkalinitate totalaren balioa.

Aipatutako hiru parametro hauek neurtu ondoren, ioien kontzentrazioa ezagutzeko kromatografo ionikoa erabili da. Instrumentua erabiltzeko ezinbestekoa da laginak ongi iragaztea. Hori dela eta, prozedura esperimentaleko hurrengo pausoa laginak iragaztea izan da.

3.5. Laginen tratamendua eta kromatografia ionikoaren bidezko analisia

3.5.1. Iragazketa

Behin pH, konduktibitatea eta alkalitatea determinatuta, ur laginak iragazi dira, 13. irudian ikusten den muntaia erabilita.

Laginak iragazteko 45 µm-ko diametroko poroak dituzten zelulosazko filtroak (MF-Millipore) erabili dira (12. irudia).



12. irudia: 45 µm-ko zelulosazko MF-Millipore filtroak

Iragazketa-prozesua azkartzeko 13. irudian ikusten den huts-sistema erabiliz iragazi dira laginak. Materialari dagokionez, kitasatoa (esmerilatutakoa eta esmerilatu gabea) 12. irudiko filtroak, pintzak, etab. erabili dira.



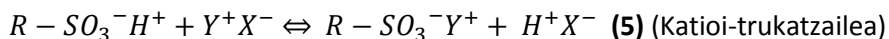
13. irudia. Iragazketarako huts-sistema

Behin laginak iragazita kromatografo ionikoaren bidez analizatu dira.

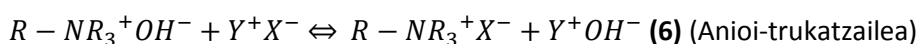
3.5.2. Kromatografia ionikoaren bidezko analisisa

Kromatografia honetan **fase geldikorra erretxina** bat da. Teknika **ioi-trukaketan** oinarritzen da. Erretxina kationikoa erabiliko da katioiak determinatu nahi ditugunean, katioiak trukatzeko dituelako eta alderantziz, anioiak determinatzeko anionikoa. Honakoa da anioien analisirako erretxinaren forma: $R-NR_3^+OH$. Bestetik, katioien analisirako erabiltzen dena: $R-SO_3^-H^+$. [14]

Ioi-trukaketan, ur disoluzio bateko ioiak trukatzeko dira erretxinak dituen kontraioiekin. Hurrengo erreakzioek adierazten dituzte gertatzen diren ioi-trukeak:



Truka daitezkeen katioiak (Y^+): Na^+ , NH_4^+ , K^+ ...



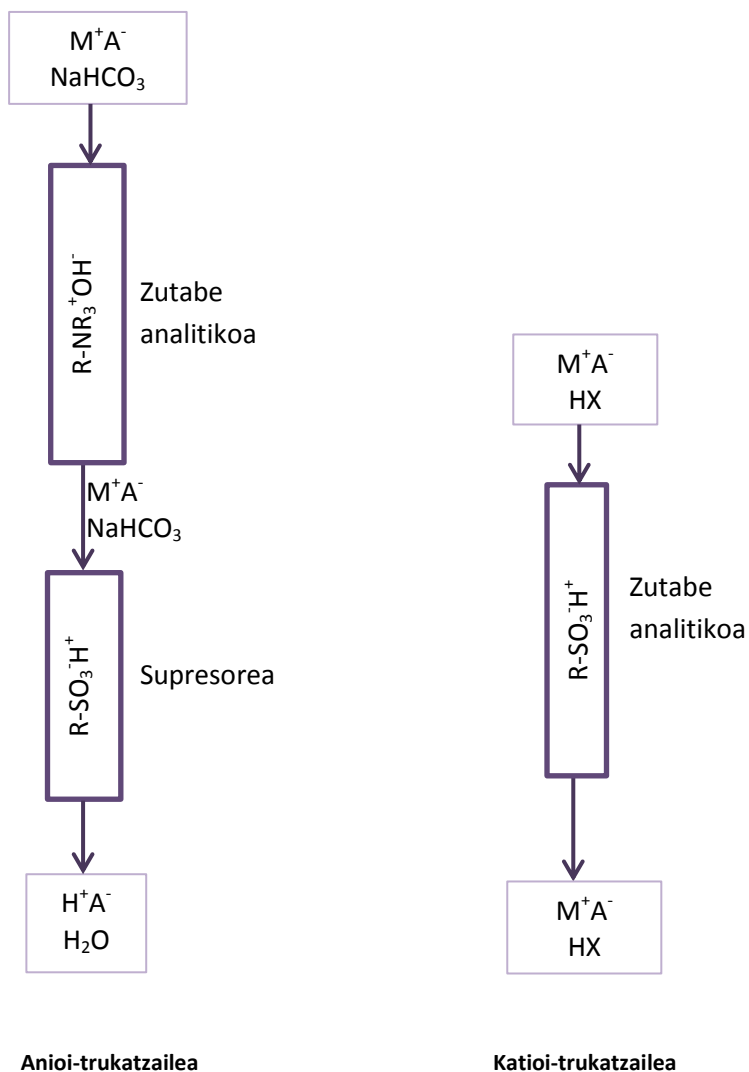
Truka daitezkeen anioiak (X^-): F^- , Cl^- , NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} ...

Oro har, **fase mugikorra** tanpoi bat da, azidoa katioiekin eta basikoa anioiekin. Fase mugikorrek ioi guztiak eramango ditu zutabearen zehar, baina erretxinarekiko afinitate handiagoa dutenak gehiago atxikituko dira eta beranduago aterako dira, erretentzio-denbora handiagoa izango dutelarik. Horrela lortuko da ioiak banatzea. Lan honetan azido dipikolinikoaren 0,7 mmol/L eta azido nitrikoaren 1,7 mmol/L duen disoluzio bat prestatu da katioien determinazioa egiteko, eta anioientzat 1,7 mmol/L $NaHCO_3$ eta 1,8 mmol/L Na_2CO_3 duen disoluzioa.

Ioia banatu direnean, konduktibitatearen bidez egiten du kuantifikazioa detektagailuak. Beraz, disoluzioaren **konduktibitate elektrikoa** neurtzen duten detektagailuak erabiltzen dira. Konduktibitatea $\mu S/cm$ unitateetan ematen da eta proportzionala da disoluzioan dagoen ioi kontzentrazioarekiko. Hori dela eta, ioia zutabetik ateratzen denean konduktibitatea aldatu egingo da eta seinale edo piko kromatografiko bat erregistratuko da. Katioien analisisan konduktibitatea altuagoa da anioietan baino. Izan ere, eroankortasun handiena duen ioia H^+ da, hain txikia izanik karga dentsitate handiena berak duelako. Horregatik igotzen da hainbeste konduktibitatea katioien analisisan, H^+ protoien presentzia dagoelako.

Konduktibitatea neurtzean **hondoaren konduktibitatea** da sortzen den arazoetako bat. Fase mugikorrek berak konduktibitatea du eta estali egiten du analitoek ematen dutena. Hondoaren seinale hori kentzeko, zutabe supresoreak erabiltzen dira. Anioien kasuan katioi trukatzailerik bat izango da bere forma azidoan, eta katioien analisisan, anioi trukatzailerik bat. Lan honetan, anioien kasuan, bikarbonato/karbonato tanpoiak ematen duen hondoaren seinalea ezabatzen **supresorea** erabili da. Katioien determinazioarako, ordea, supresorerik gabeko kromatografoa erabili da. Izan ere, protoien presentzia dela eta asko handitzen da seinalea eta ez dago supresio horren beharrik. Supresore lana egingo duen disoluzioa prestatzeko, H_2SO_4 50 mM disoluzioa prestatu da.

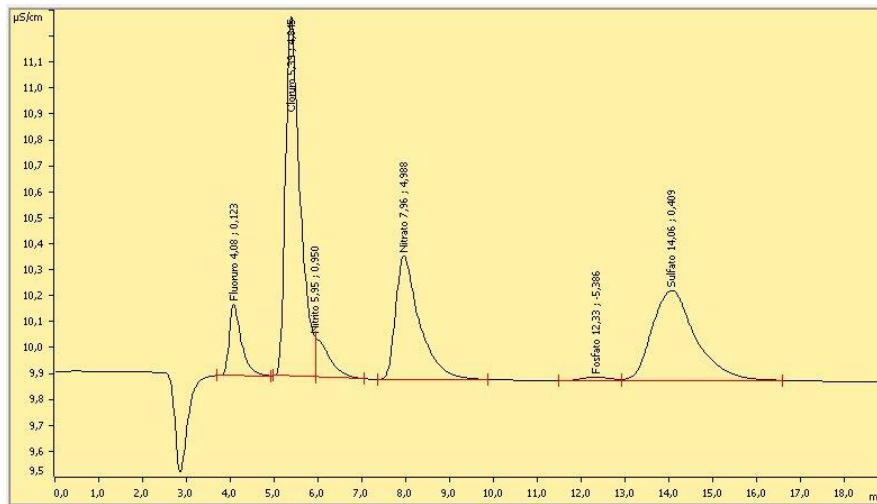
Hurrengo bi eskema hauek (14. irudia) anioi trukatzailearen eta katioi trukatzailearen eskemak dira. Argi ikusten da bien arteko desberdintasuna: supresorea egotea edo ez.



14. irudia: anioi- eta katioi-trukatzaileen eskemak

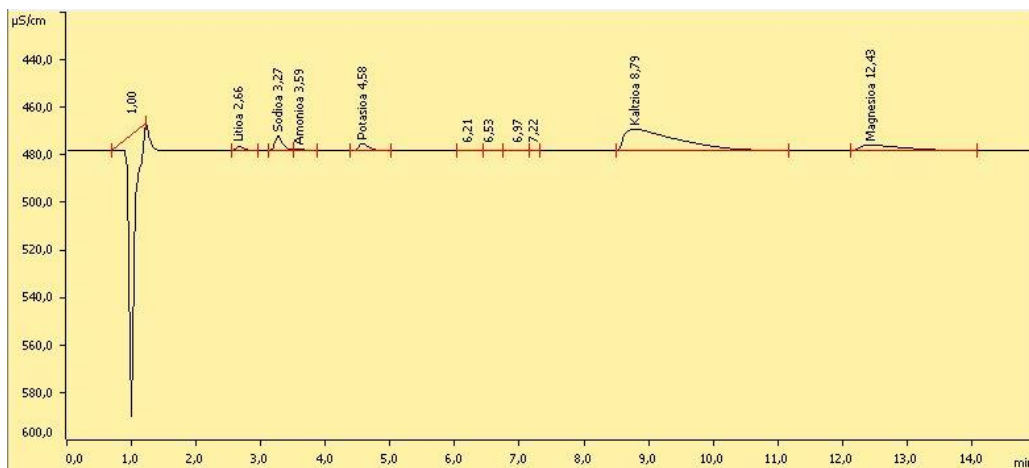
Beraz, teknika honekin lortuko diren emaitzak **kromatograma** batzuk izango dira, berezitasun batekin: konduktibitatea izango dugu ordenatuen ardatzean, $\mu S/cm$ unitateen bidez adierazita.

Anioien kromatogramari dagokienez, lagin eta patroia bakoitzarekin 19 minutuko neurketak egin dira eta 15. irudian ikus daiteke gutxi gorabehera zein diren anioi bakoitzari dagozkion erretentzio-denborak. Erretentzio denbora hori estimatzeko, neurketak hasi aurretik ioi bakoitzaren 2 mg/L-ko kontzentrazioa duten patroiak injektatu dira.



15. irudia: anioiei dagokien kromatograma

Bestalde, katioien determinaziorako 15 minutuko neurketak egin dira eta 16. irudian ikus daiteke zein erretentzio-denboratan agertzen den katioi bakoitza.



16. irudia: katioiei dagokien kromatograma

Lan honetan erabili den instrumentazioari dagokionez, “883 Basic IC plus” kromatografo ionikoa erabili da (17. irudia).



17. irudia: 883 Basic IC plus ^[15]

Kromatografoa *MagIC Net 3.2* software-arekin programatzen da eta horren bidez eskuratzen ditugu datuak, kromatogramak...

Anioiak determinatzeko “Metrosep A Supp 4- 250/4.0” zutabea erabili da (18. irudia).



18. irudia: Metrosep A Supp 4- 250/4.0 ^[16]

Bestalde, katioien analisirako “Metrosep C 4-100/4.0” zutabea erabili da (19. irudia).



19. irudia: Metrosep C 4-100/4.0 ^[17]

Prozedura experimentalari dagokionez, lehenik katioi bakoitzaren kalibraketa-zuzenak kalkulatu dira eta horretarako katioi bakoitzari dagokion gatzen disoluzioak prestatu dira. Metodoaren balidazioaren atalean (4.4.1. atala) adierazi dira patroi-disoluzio bakoitzaren kontzentrazio zehatzak. Lehenik stock disoluzio multielemental bat prestatu da eta diluzioak eginez patroi-disoluzioak lortu dira. Aipatzekoa da disoluzioak prestatzeko ur birdistilatua erabili dela.

Katioien kalibrazio-zuzen egokiak lortu ondoren, neurketak egin dira katioiak determinatzeko. Lagin bakoitzarekin hiru neurketa errepikatu dira eta lagin baten hiru injekzioen ondoren ur birdistilatua pasa da xiringa eta hodiak garbitzeko.

Katioekin bukatu ondoren, anioien kalibraketa egin da, 4.4.1. atalean zehaztutako stock disoluzioa eta patroi-disoluzioak prestatuz. Katioien kasuan bezala, kalibraketa-zuzen egoki bat lortu denean egin dira 18 laginen analisiak. Kasu honetan ere ur birdistilatua erabili da garbiketarako eta hiru errepikapen egin dira lagin bakoitzarekin.

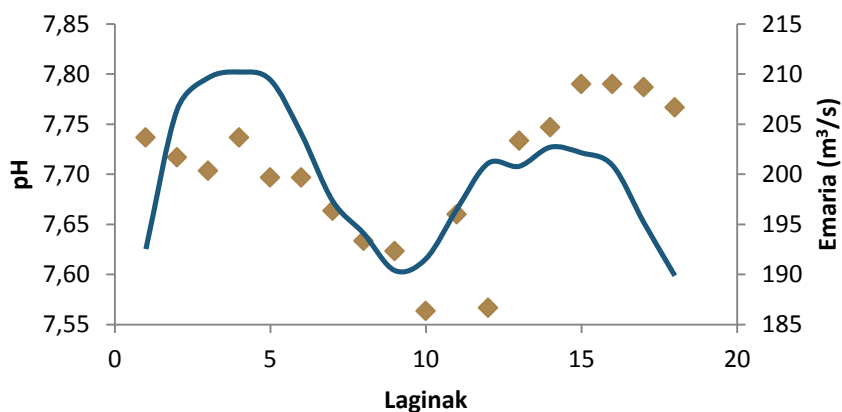
4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.1. pH-a

Lagin guztien pH-a egun berean neurtu da. (3. taula eta 20. irudia)

3. taula: laginen pH-a (\pm a konfiantza tartea delarik)

Laginak	pH
1	7,74 \pm 0,01
2	7,72 \pm 0,04
3	7,70 \pm 0,05
4	7,7 \pm 0,1
5	7,70 \pm 0,01
6	7,70 \pm 0,06
7	7,66 \pm 0,05
8	7,63 \pm 0,08
9	7,62 \pm 0,05
10	7,56 \pm 0,09
11	7,66 \pm 0,02
12	7,6 \pm 0,1
13	7,7 \pm 0,2
14	7,75 \pm 0,05
15	7,79 \pm 0,09
16	7,79 \pm 0,06
17	7,79 \pm 0,05
18	7,77 \pm 0,06



20. irudia: laginen pH-a

Lagin guztien pH balioen batez bestekoa 7,70 da, minimoa 7,56 eta maximoa 7,79. (3. taula).

Etxeetako kontsumorako urek 5,5 eta 9,5 bitarteko pH-a izan behar dute ^[18] eta ikusten da laginen pH balioen tartea (7,56-7,79) tarte horretan sartzen dela.

Bestalde, ikus daiteke balioak Gipuzkoako beste ibaietan aurkitu daitezkeen pH balioekin bat datozela ^[7]; Bidasoa eta Oiartzun azidoagoak izan daitezke, Aiako Harrien eraginagatik.

Gipuzkoan, bi zonalde bereizten baditugu, Aiako Harrietatik gertu ura azidoagoa izan ohi da, granitoaren presentzia dela eta ^[19]. Aralarrera gerturatuta, ordea, ura basikoagoa izan ohi da, kareharriaren ondorioz ^[20].

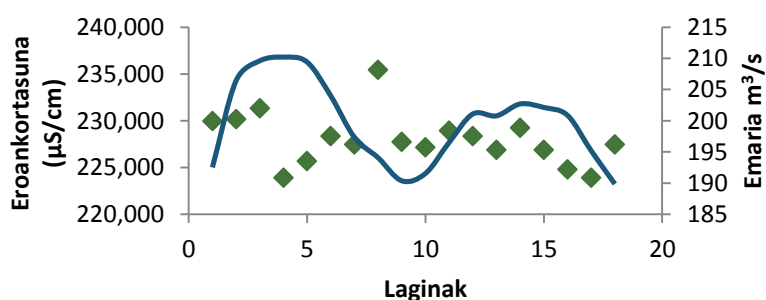
Beste alde batetik, ibaiaren emariaren bilakaera aztertuz gero, ikus daiteke pH-aren eta emariaren artean erlazioa egon daitekeela. Adibidez, pH-aren balio minimoa eta emariaren balio minimoak nahiko ados datoz. (20. irudia).

4.2. Eroankortasunaren determinazioa

Lagin guztien eroankortasuna egun berean neurtu da. (4. taula eta 21. irudia)

4. taula: laginen eroankortasuna (\pm a konfiantza tartea delarik)

Laginak	Eroankortasuna ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1	229 \pm 7
2	230 \pm 15
3	231 \pm 16
4	224 \pm 27
5	225 \pm 13
6	228 \pm 6
7	227 \pm 11
8	235 \pm 6
9	228 \pm 12
10	227 \pm 13
11	229 \pm 7
12	228 \pm 13
13	227 \pm 14
14	229 \pm 6
15	227 \pm 10
16	225 \pm 15
17	224 \pm 11
18	227 \pm 8



21. irudia: laginen eroankortasuna

Oro har, eroankortasunaren aldaketak aztertuz gero, ondorioztatzen da ioien kontzentrazioak izan dituen gorabeherak. Ioien kontzentrazioa handitu daiteke arroken higadura dela eta, edo isurketaren bat egon delako, itsasora gerturatzen ari garelako, etab.

4. taulan lortutako balioei erreparatuz gero, 224 $\mu\text{S}/\text{cm}$ da eroankortasunaren balio minimoa eta 235 $\mu\text{S}/\text{cm}$ balio maximoa. Guztien batez bestekoa 228 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

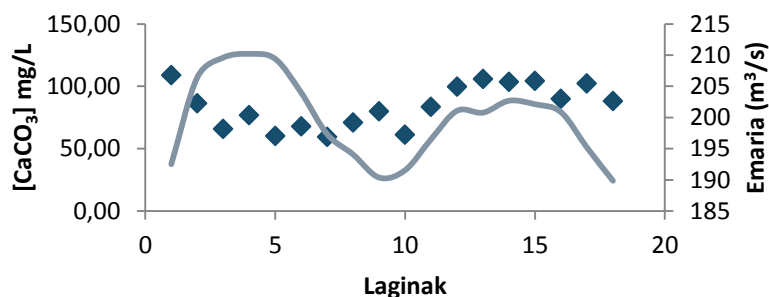
Eroankortasunaren eta emariaren arteko erlazioari dagokionez (21. irudia), ezin da esan biek joera berdina dutenik baina adibidez, laugarren laginean dago eroankortasun minimoa eta emariaren maximoarekin bat dator. Era berean, zortzigarren puntuan dagoen eroankortasun maximoa emariaren minimoarekin bat dator. Aipatutako bi kasuetan emariaren diluzio-efektua izan daiteke lortutako emaitzen erantzule. Efektu hori kontuan hartuta, uraren emaria handitzeak ioien kontzentrazioa jaistera ekar dezake.

4.3. Alkalinitatearen determinazioa

Honakoak dira lortutako alkalinitatearen datuak. (5. taula eta 22. irudia)

5. taula: laginen alkalinitatea

Laginak	CaCO_3 mg/L
1	109±33
2	86±8
3	66±39
4	77±15
5	60±47
6	68±47
7	59±42
8	52±1
9	80±42
10	61±30
11	83±56
12	99±20
13	106±25
14	103±31
15	104±22
16	90±29
17	102±25
18	99±49



22. irudia: laginen alkalinitatea

5. taulako balioak aztertuz gero, 52 mg/L –tik 109 mg/L –ra aldatzen dira balioak. 84 mg/L da guztien arteko batez bestekoa.

22. irudia kontuan hartuta, oro har, ez da harreman handirik ikusten emariaren eta alkalinitatearen balioen artean. Baina hasierako zatiari begiratuz gero, ikusten da emariaren igoera handia dagoenean (lehenengo 1-4 puntuak) alkalinitateak behera egiten duela. Hortaz, eroankortasunaren kasuan ikusi den moduan, diluzio-efektua dela eta, emaria handitzean bikarbonato ioien kontzentrazioa jaitsi ahal izan da. Ez da efektu berdina behatzen 10. laginaren ondoren ematen den maximoan. Kasu honetan badirudi alkalinitateak eta emariak joera berdina dutela.

4.4. Kromatografia ionikoa

Laginei dagozkien emaitzak aztertzen hasi aurretik, ezinbestekoa da metodoaren balidazioa egitea.

4.4.1. Metodoaren balidazioa

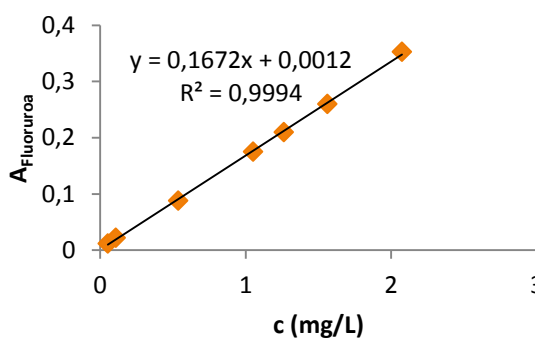
Metodo analitiko baten balidazioa egitea metodoa aplikazio jakin baterako egokia dela frogatzea da ^[21]. Horretarako, zenbait parametro aztertzen dira. Kasu honetan, aztertu behar da ea kromatografo ionikoa definitutako baldintzetan metodo egokia den uren analisisa egiteko.

Lehenik, **linealtasuna** aztertuko da. Parametro honen bidez aztertzen da ea metodoak analito kontzentrazioarekiko erantzun zuzenki proportzionalak ematen dituen ^[22]. Horretarako, stock disoluzio multielemental bat prestatu da lehenik eta ondoren disoluzio-ama horretatik beharrezko diluzioak eginez prestatu dira patroi-disoluzioak. Kontuan hartuta espezie bakoitzaren presentzia oso ezberdina izan daitekeela, osagai bakoitzarentzat prestatutako kontzentrazio-tarteak ezberdinak izan dira.

Anioiei dagokienez, gatz guztiak sodikoak izan dira, interferentziak murrizteko. Etxea eta kalitateari dagokionez, honako gatzak erabili dira: NaNO_3 (Fluka, purum p.a.) Na_2SO_4 (Fluka, purum p.a.) NaNO_2 (Geheco), NaF (Panreac, for analysis), NaCl (Panreac, for analysis) eta Na_3PO_4 (Panreac). Prestatutako stock disoluzioan kloruroen, nitratoen eta sulfatoen (ioi nagusiak) kontzentrazioa 1000 mg/L-takoa da eta fluoruroen, nitritoen eta fosfatoen (ioi minoritarioak) kontzentrazioa 100 mg/L-takoa. Ama-disoluzio horretatik abiatuta zazpi patroi prestatu dira, non anioi maioritarioen kontzentrazioa 0,5, 1, 5, 10, 12, 15 eta 20 mg/L diren. Ioi-minoritarioen kontzentrazioa hamar aldiz txikiagoa da.

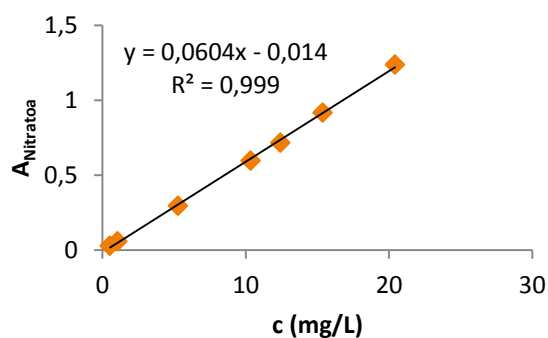
Banan-banan aztertuko da anioi bakoitzarekin lortutako kalibraketa-zuzena. Kalibraketa kromatogramako pikoen azalerarekin edo altuerarekin egin daiteke. Kasu honetan, azalera erabiltzea erabaki da.

Fluoruroak



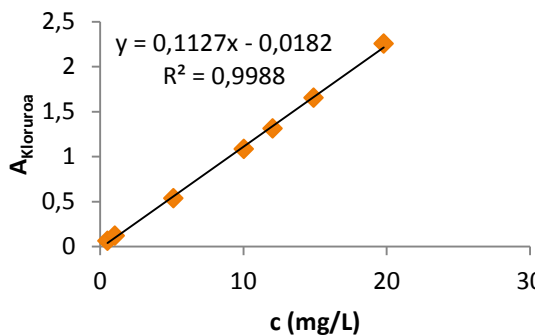
23. irudia: fluoruroen kalibrazio-zuzena

Nitratoak



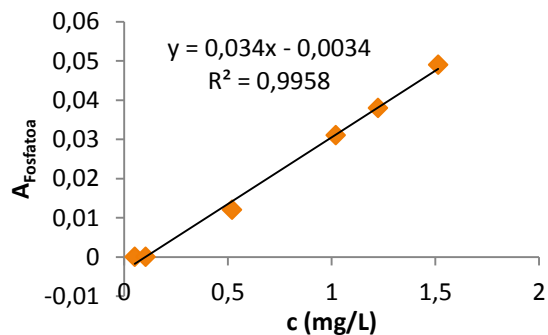
26. irudia: nitratoen kalibrazio-zuzena

Kloruroak



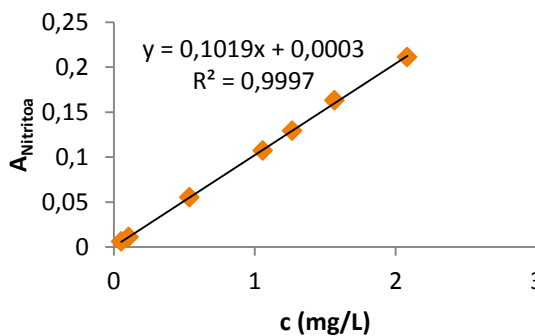
24. irudia: kloruroen kalibrazio-zuzena

Fosfatoak



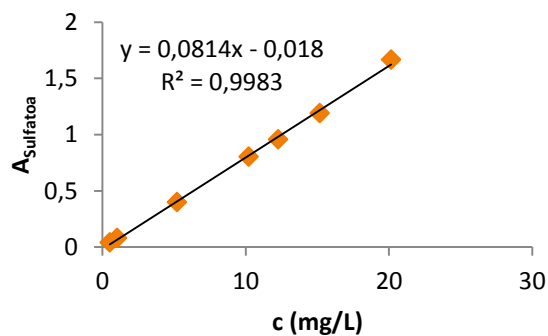
27. irudia: fosfatoen kalibrazio-zuzena

Nitritoak



25. irudia: nitritoen kalibrazio-zuzena

Sulfatoak



28. irudia: sulfatoen kalibrazio-zuzena

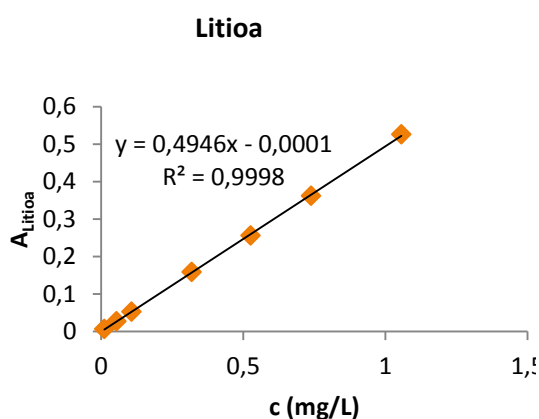
Linealtasuna egokia den edo ez esateko, erregresio zuzenaren korrelazio koefizientea begiratzen da eta orokorrean, $R^2 > 0,999$ baino handiagoa bada, kalibrazio-ekuazio egokitzat hartzen da [23]. Anioi guztien kalibraketa-zuzenak aztertuta, ikus daiteke $R^2 > 0,999$ dela fluoruroen, nitratoen eta nitritoen kasuan eta gainerakoetan, $R^2 > 0,99$ baino altuagoa da. Beraz, esan daiteke linealtasuna ondo mantentzen dela. (23, 24, 25, 26, 27 eta 28 irudiak)

Katioien linealtasunari erreparatuta, katioien kasuan ere stock disoluzio bat prestatu da, multielementala. Erabilitako gatz guztien kontraioia nitratoa izan da, litioarena izan ezik, LiCl erabili baita. Honako gatzak erabili dira: NaNO_3 (Fluka, purum p.a.), LiCl (Panreac, purísimo), NH_4NO_3 (Panreac, purísimo), $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 4-hidrato (Panreac, purísimo), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 6-hidrato (Panreac, para análisis) eta KNO_3 (Probus).

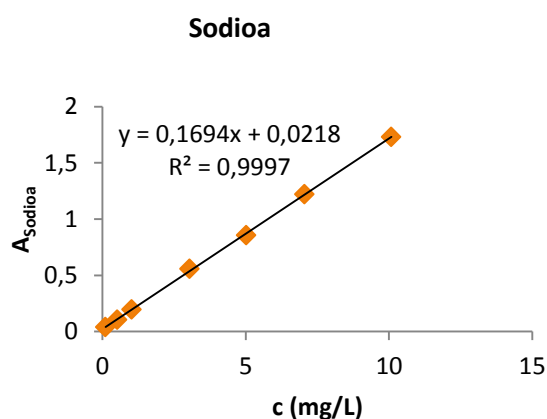
Katioien kasuan katioi nagusia kaltzioa izan da, 1000 mg/L-ko kontzentrazioarekin. Gero sodio, potasio eta magnesioaren kontzentrazioa 100 mg/L izan da eta katioi minoritarioak litioa eta amonioa izan dira, 10 mg/L-ko kontzentrazioarekin.

Stock horretatik abiatuta, zazpi patroi prestatu dira. Katioi nagusia erreferentziatzat hartuta 1, 5, 10, 30, 50, 70 eta 100 mg/L-ko kontzentrazioko disoluzioak.

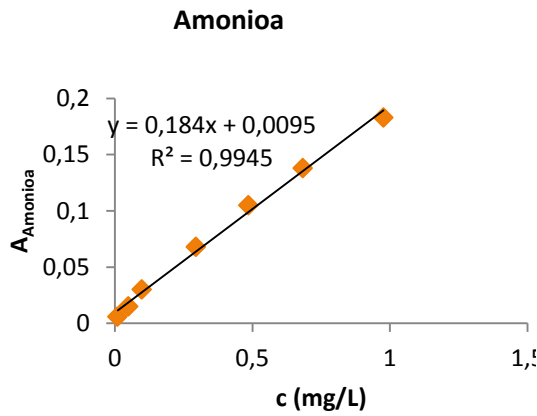
Jarraian katioi bakoitzaren kalibraketa-zuzenak aztertuko dira.



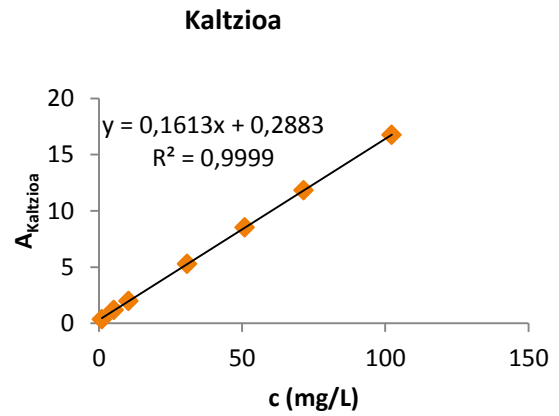
29. irudia: litioaren kalibraketa-zuzena



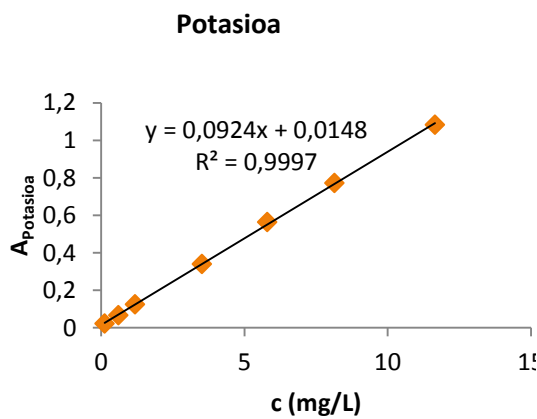
30. irudia: sodioaren kalibraketa-zuzena



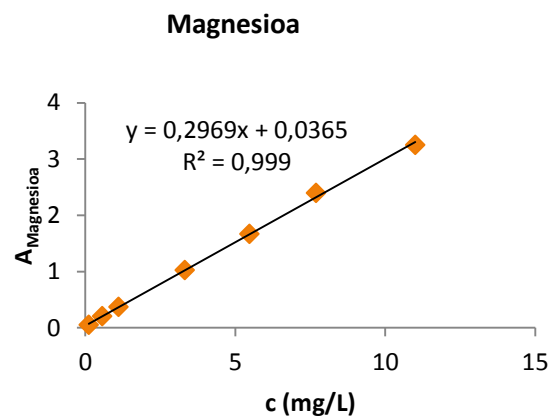
31. irudia: amonioaren kalibrazio-zuzena



33. irudia: kaltzioaren kalibrazio-zuzena



32. irudia: potasioaren kalibrazio-zuzena



34. irudia: magnesioaren kalibrazio-zuzena

Katioien kasuan ikusten da $R^2 > 0,999$ dela kasu guztietan, amonioaren kasuan izan ezik. Beraz, oro har, linealtasuna ondo mantentzen da (29, 30, 31, 32, 33 eta 34 irudiak) [23].

Aztertuko den hurrengo parametroa **detekzio-muga** izango da. Definizioz metodo analitiko jakin baten bidez fidagarritasunez detekta daitekeen substantzia baten kontzentrazio minimoa da. Kontuan hartuta zuriaren neurketa egitean katioi zein anioi askoren seinalea ez dela agertu, erabaki da detekzio-muga kalibrazioko datuekin neurtzea. 8. ekuazioaren bidez kalkulatu da detektatzen den seinalerik txikiena, eta 9. ekuazioan adierazten den moduan seinale txikienari dagokion kontzentrazioa lortzeko kalibraketa-ekuazioa (7. ekuazioa) erabili da [22].

$$y = b + m \cdot c \quad (7)$$

$$y_{LD} = 3.3 \cdot S_r + b \quad (8)$$

$$c_{LD} = \frac{(y_{LD} - b)}{m} \quad (9)$$

y: seinalea

c: analitoaren kontzentrazioa

b: ordenatua jatorrian

S_r : kalibraketa zuzenaren desbideratze estandarra

y_{LD} : detekzio-muga (seinalea)

c_{LD} : detekzio-muga (kontzentrazioa)

Detekzio-mugari lotuta, **kuantifikazio-muga** dago. Definizioz metodo analitiko baten bidez fidagarritasunez kuantifika daitekeen substantzia baten kontzentrazio minimoa da. Kalkulatzeko moduen artean, 10. ekuazioan agertzen den adierazpenarekin kalkula daiteke. [24]

$$c_{LQ} = 3c_{LD} \quad (10)$$

c_{LD} : detekzio-muga (kontzentrazioa)
 c_{LQ} : kuantifikazio-muga (kontzentrazioa)

Linealtasuna eta detekzio-mugarekin batera, metodoaren balidazioa osatzeko errepikakortasuna eta erreproduzigarritasuna kalkulatu dira.

Errepikakortasuna egun berean egindako determinazioen bidez determinatu da kasu honetan. Parametro honek deskribatzen du pertsona batek lagin baten analisisan prozedura esperimental, ekipamendu eta laborategi berdina erabiliz zein ondo lor ditzakeen emaitza berdinak [21]. Lan honetan bost determinazio egin dira kasu bakoitzean. Ondoren %RSD moduan eman da emaitza eta lagin baten determinazioak eginez kalkulatu da.

Erreproduzigarritasuna edo bitarteko doitasuna, ordea, egun, analista eta laborategi ezberdinetan egindako determinazioetan oinarritzen da. Definizioz, neurtzen du pertsona ezberdinek, laborategi ezberdinekin eta ekipamendu ezberdinekin zenbaterainoko emaitza antzekoak lortzen dituzten, prozedura esperimental berdina erabiliz lagin berdinentzat [21]. Lan honetan ezin izan da analista eta laborategia aldatu eta beraz, konparatutako datuak bost egun ezberdinetan lagin berarekin lortutakoak dira anioien kasuan, eta katioien kasuan hiru egunetan lagin berarekin lortutako datuak. Kasu honetan ere %RSD moduan eman dira emaitzak eta lagin baten neurketak eginez determinatu da.

6. eta 7. tauletan bildu dira linealtasunaren eta aipatutako azken parametroen balioak.

6. taula: metodoaren balidazioa anioien determinaziorako

Anioia	Ekuazioa	R ²	Erreproduz. %RSD	Errepikakort. %RSD	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
F ⁻	A=0,1672c+0,0012	0,9994	8,4	4,4	0,069	0,21
Cl ⁻	A=0,1127c-0,0182	0,9988	0,20	0,60	0,92	2,8
NO ₂ ⁻	A=0,1019c+0,0003	0,9997	-	-	0,051	0,15
NO ₃ ⁻	A=0,0604c-0,014	0,9990	1,4	0,70	0,87	2,6
PO ₄ ³⁻	A=0,034c-0,0034	0,9958	-	-	0,28	0,84
SO ₄ ²⁻	A=0,0814c-0,018	0,9983	1,8	0,60	1,1	3,2

7. taula: metodoaren balidazioa katioien determinaziorako

Katioia	Ekuazioa	R ²	Erreproduz. %RSD	Errepikakort. %RSD	LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)
Li ⁺	A=0,4946c-0,0001	0,9998	-	-	0,020	0,061
Na ⁺	A=0,1694c+0,0218	0,9997	2,0	1,0	0,23	0,70
NH ₄ ⁺	A=0,184c+0,0095	0,9945	52	69	0,098	0,29
K ⁺	A=0,0924c+0,0148	0,9997	0,4	2,9	0,28	0,84
Ca ²⁺	A=0,1613c+0,2883	0,9999	1,0	0,8	1,1	3,2
Mg ²⁺	A=0,2969c+0,0365	0,9990	4,6	1,0	0,46	1,4

Bestalde, ikus daiteke orokorrean errepikakortasunaren eta erreproduzigarritasunaren balioak %5 baino txikiagoak direla. Amonioaren kasuan, ordea, balioak oso handiak dira. Izan ere, oso seinale txikia ematen du eta bere kuantifikazioa zaila da. Sodioa eta amonioaren pikoak gainjarrita agertzen dira eta amonioaren piko txikia eta zabala izan denez zaila izan da sodioaren seinalearekin ezberdintzea. Baliorik ez agertzeak adierazten du laginetan ez direla detektatu ioi horiek.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists) elkarteak erreferentziazko balio batzuk ditu errepikakortasunaren balioa onargarria den edo ez ikusteko. Balio horiek ioien kontzentrazioaren arabera kalkulatu dira [22] (8. taula).

8. taula: AOAC-ren arabeko doitasun onargarriak analito kontzentrazio desberdinetarako [22]

Analito %	Analito frakzioa	Unitatea	RSD%
100	1	%100	1,3
10	10 ⁻¹	%10	2,8
1	10 ⁻²	%1	2,7
0,1	10 ⁻³	%0,1	3,7
0,01	10 ⁻⁴	100 ppm	5,3
0,001	10 ⁻⁵	10 ppm	7,3
0,0001	10 ⁻⁶	1 ppm	11
0,00001	10 ⁻⁷	100 ppb	15
0,000001	10 ⁻⁸	10 ppb	21
0,0000001	10 ⁻⁹	1 ppb	30

9. taula: analito bakoitza eta dagokion RSD% onargarria (AOAC) eta esperimentalak

Analitoa	Unitatea	RSD% (balio onargarria)	RSD% (errepikakort.)	RSD% (erreproduzig.)
F⁻	10-100 ppb	15-21	4,4	8,4
Cl⁻	1-10 ppm	7,3-11	0,60	0,20
NO₃⁻	1-10 ppm	7,3-11	0,70	1,4
SO₄²⁻	10-100 ppm	5,3-7,3	0,60	1,8
Na⁺	1-10 ppm	7,3-11	1,0	2,0
NH₄⁺	10 ppb-1 ppm	11-21	69	52
K⁺	1-10 ppm	7,3-11	2,9	0,4
Ca²⁺	10-100 ppm	5,3-7,3	0,8	1,0
Mg²⁺	1-10 ppm	7,3-11	1,0	4,6

9. taula aztertuz gero, ikus daiteke esperimentalki lortutako errepikakortasunari eta erreproduzigarritasunari dagozkien RSD% balioak onartutako maximoen azpitik daudela, amonioaren kasuan izan ezik. Beraz, esan daiteke errepikakortasun eta erreproduzigarritasun onak lortzen direla metodo honekin ioi guztientzat, amonioaren kasuan izan ezik. Amonioarentzat balioak asko urruntzen dira balio onargarritik; izan ere, aurretik aipatu den moduan bere kuantifikazioa zaila da.

4.4.2. Laginen analisisia

10. taulan bildu dira laginen kromatografia ioniko bidezko analisisia egin ostean lortutako emaitzak.

10. taula: laginen anioi eta katioi desberdinen kontzentrazioa

	Anioien determinazioa						Katioien determinazioa					
	[F ⁻] mg/L	[Cl ⁻] mg/L	[NO ₃ ⁻] mg/L	[NO ₂ ⁻] mg/L	[PO ₄ ³⁻] mg/L	[SO ₄ ²⁻] mg/L	[Li ⁺] mg/L	[Na ⁺] mg/L	[NH ₄ ⁺] mg/L	[K ⁺] mg/L	[Ca ²⁺] mg/L	[Mg ²⁺] mg/L
Lagina 1	0,09±0,03	8,59±0,08	6,16±0,09	<LOD	<LOD	14,5±0,1	<LOD	8,2±0,3	<LOD	2,0±0,2	40±1	2,87±0,08
Lagina 2	0,09±0,03	8,0±0,2	5,89±0,08	<LOD	<LOD	13,9±0,4	<LOD	5,79±0,05	0,22±0,04	1,14±0,05	40±2	2,7±0,3
Lagina 3	0,09±0,03	7,81±0,08	5,84±0,05	<LOD	<LOD	14,0±0,8	<LOD	5,3±0,2	<LOD	1,1±0,4	40,7±0,2	2,7±0,1
Lagina 4	0,079±0,009	7,54±0,07	5,65±0,06	<LOD	<LOD	13,6±0,7	<LOD	5,5±0,3	0,10±0,04	1,3±0,4	41±2	2,8±0,4
Lagina 5	0,08±0,02	7,9±0,1	6,0±0,1	<LOD	<LOD	14,6±0,1	<LOD	5,41±0,02	<LOD	1,06±0,07	42±1	2,9±0,1
Lagina 6	0,075±0,009	7,9±0,2	5,9±0,1	<LOD	<LOD	14,6±0,3	<LOD	5,5±0,2	<LOD	1,07±0,07	42,4±0,7	2,9±0,2
Lagina 7	0,07±0,02	7,8±0,3	5,9±0,2	<LOD	<LOD	14,3±0,6	<LOD	5,43±0,04	<LOD	1,2±0,4	42,5±0,9	2,98±0,08
Lagina 8	<LOD	7,9±0,1	5,90±0,05	<LOD	<LOD	14,5±0,1	<LOD	5,4±0,2	<LOD	1,0±0,1	43,0±0,7	3,0±0,2
Lagina 9	<LOD	7,93±0,05	5,8±0,2	<LOD	<LOD	14,6±0,8	<LOD	5,56±0,07	<LOD	1,0±0,1	42,5±0,3	3,0±0,3
Lagina 10	<LOD	7,90±0,07	5,78±0,02	<LOD	<LOD	14,6±0,2	<LOD	5,41±0,04	<LOD	1,0±0,2	42,4±0,3	3,0±0,2
Lagina 11	<LOD	7,9±0,1	5,9±0,1	<LOD	<LOD	14,7±0,1	<LOD	5,4±0,1	<LOD	1,0±0,2	42,8±0,6	3,1±0,1
Lagina 12	<LOD	7,88±0,10	5,81±0,05	<LOD	<LOD	14,8±0,2	<LOD	5,4±0,1	<LOD	1,0±0,1	43,1±0,3	3,1±0,1
Lagina 13	0,08±0,02	7,95±0,01	5,92±0,09	<LOD	<LOD	14,8±0,2	<LOD	5,46±0,08	<LOD	1,1±0,1	42,1±0,7	3,0±0,1
Lagina 14	0,08±0,03	7,9±0,1	5,8±0,1	<LOD	<LOD	14,8±0,5	<LOD	5,4±0,2	0,12±0,05	1,1±0,2	42,4±0,8	3,2±0,2
Lagina 15	0,075±0,009	7,9±0,2	5,78±0,06	<LOD	<LOD	14,8±0,1	<LOD	5,48±0,08	<LOD	1,0±0,2	42,4±0,4	3,08±0,08
Lagina 16	0,075±0,009	7,83±0,09	5,75±0,09	<LOD	<LOD	14,6±0,2	<LOD	5,3±0,1	0,12±0,06	1,12±0,07	42,0±0,6	3,0±0,2
Lagina 17	0,079±0,009	7,7±0,1	5,71±0,02	<LOD	<LOD	14,25±0,08	<LOD	5,3±0,2	<LOD	1,1±0,2	42±1	3,0±0,1
Lagina 18	0,07±0,02	7,77±0,05	5,86±0,04	<LOD	<LOD	14,3±0,2	<LOD	5,3±0,2	<LOD	1,1±0,2	42±1	3,1±0,1

Laginetan zegoen fosfatoen, nitritoen eta litioaren determinaziorik ez da agertzen 10. taulan, hain kontzentrazio txikiak izanik seinaleak ezin izan baitira integratu. Horrekin batera, taulan agertzen diren <LOD ikurrek adierazten dute balioak detekzio mugaren azpitik daudela. Esan beharra dago fluoruro eta amonio kontzentrazio guztiak dagokion kuantifikazio mugaren azpitik daudela.

Datuei dagokienez, lortutako ioien kontzentrazioak 1. taulan adierazitako kontzentrazio maximoen azpitik dauden ala ez azter daiteke. Horretarako, 11. taulan aldera daitezke lortutako balioak eta Espainiako Ministerioak 140/2003 dekretuan adierazitako balio onargarri maximoak.

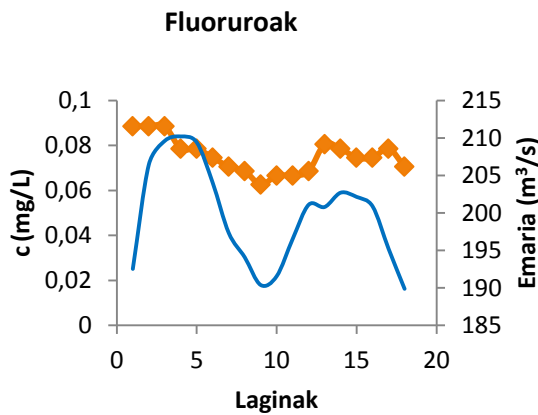
11. taula: lortutako balioen eta balio onargarrien arteko konparaketa

Parametroa	Erreferentziazko balioa (mg/L)	Laginetako balio-tarteak (mg/L)
Fluoruroa	1,5	0,063-0,09
Nitritoa	3	-
Nitratoa	50	5,65-6,16
Kloruroa	250	7,54-8,59
Sulfatoa	250	13,6-14,8
Sodioa	200	5,3-8,2
Amonioa	0,5	0,01-0,22

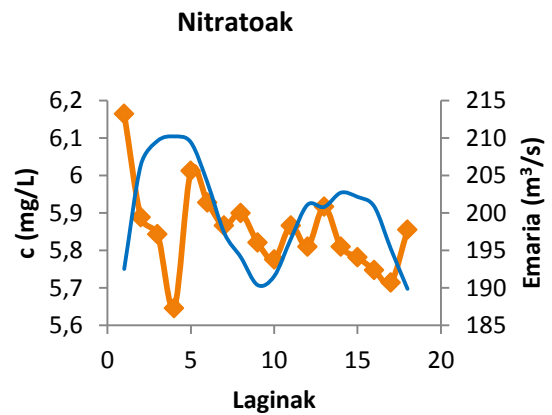
Fluoruroen kasuan, 1,5 mg/L da maximo onargarria eta lortutako emaitzetan ez da 0,09 mg/L –tik gorako baliorik ikusten. Bestalde, ez da nitritoen determinazioa egitea lortu. Nitratoetan 50 mg/L da maximoa eta laginetan 6 mg/L inguruan daude balioak. Kloruroetan, 250 mg/L da maximoa eta laginetan 8,59 mg/L da ikusitako baliorik altuena; beraz, maximotik oso urrun dago. Sulfatoetan, lortutako balioak 8 mg/L inguruan daude, 250 mg/L –tik oso urrun. Sodioaren kasuan ere laginetako balioak erreferentziazko baliotik oso urruti daude. Azkenik, amonioaren kasuan, 0,22 mg/L da laginetako balio maximoa eta 0,5 mg/L da erreferentziazkoa. Hala ere, aipatu behar da fluoruroetako datu batzuk eta batez ere, amonioari dagozkion datu asko metodoaren kuantifikazio-mugaren azpitik daudenez ez direla guztiz fidagarriak. Oro har, ikusten da ibaiko ioien kontzentrazioak balio onargarrien barruan daudela.

Jarraian agertzen diren grafikoetan ioi bakoitzari dagozkion kontzentrazioak eta ibaiaren emaria daude irudikatuta (kontzentrazioa laranja eta emaria urdinez). Laginen kontzentrazio bakoitza egindako hiru neurketen batez bestekoa da.

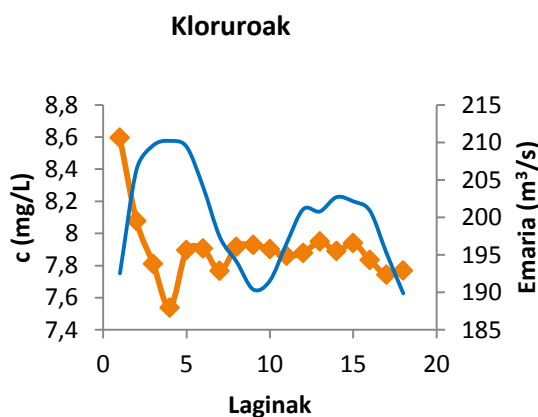
❖ Anioien determinazioa



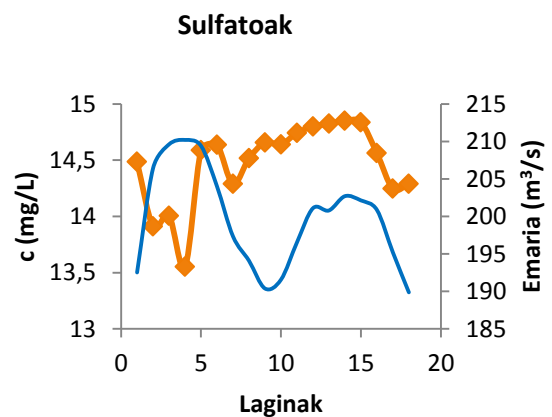
35. irudia: fluoruroak laginetan



37. irudia: nitratoak laginetan



36. irudia: kloruroak laginetan

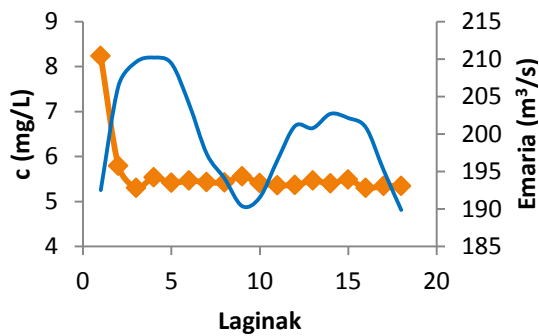


38. irudia: sulfatoak laginetan

Irudikatutako grafikoak aztertzen badira, bilakaera begiratu, emariaren lehenengo pikoak informazio esanguratsua ematen du bigarren pikoak baino. Izan ere, bigarren pikoak ez da hain garbia eta behaldi txiki bat ere badu maximora iritsi aurretik. Lehenengo pikoari erreparatu gero, kasu guztietan bat datoz emariaren lehenengo pikoaren maximoa eta ioiaren kontzentrazioaren minimoa. 1. laginetik 4. laginera kasu guztietan emaria handitu ahala kontzentrazioaren beherakada ikusten da. Diluzio-efektua izan daiteke emaitza horien arrazoi nagusia. Kloruro, nitrato eta sulfatoen kasuan ikusten da efekturik handiena. (36, 37, 38 irudiak). Bigarren pikoan ez da efektu hori behatzen.

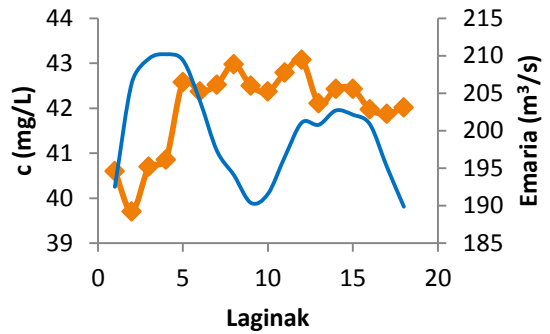
❖ Katioien determinazioa

Sodioa



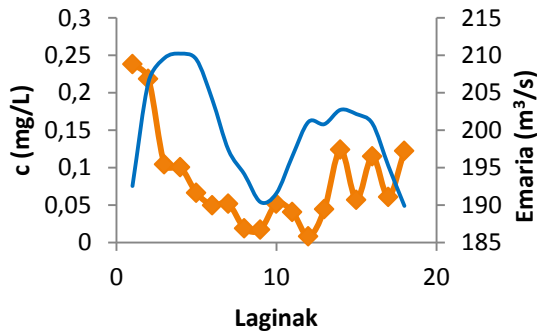
39. irudia: sodioa laginetan

Kaltzioa



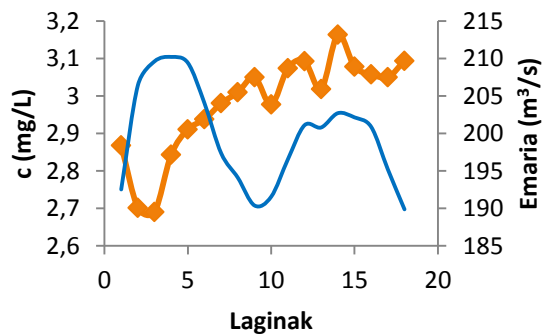
42. irudia: kaltzioa laginetan

Amonioa



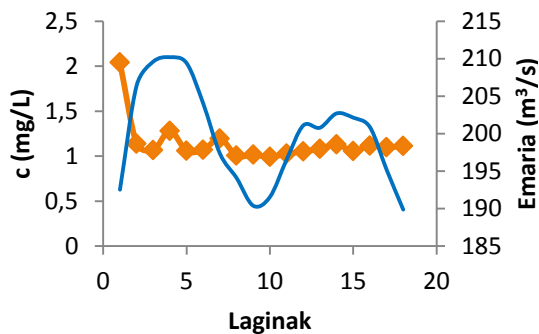
40. irudia: amonioa laginetan

Magnesioa



43. irudia: magnesioa laginetan

Potasioa



41. irudia: potasioa laginetan

Anioien kasuan bezala, hasierako laginetan emaria handitu ahala kontzentrazioaren beherakada ikusten da. Diluzio-efektua ikus daiteke hemen ere. Baina ez da hain argi ikusten emariaren maximoa eta kontzentrazioaren minimoa bat datozela. 2. piko txikian ez da efektu hori behatzen, emaria eta katioien presentzia bat datoz (Na eta K-ren kasuan izan ezik).

4.4.3. Tratamendu estatistikoa

Histeresiak

Ekaitz-aldi batek ibaietako uraren kalitatean eragina du. Horretarako, denborale zehatz batean uraren emariaren eta uraren kalitatearen arteko harremana aztertu izan dute zenbait ikerlarik. Hala nola, konduktibitatea, uhertasuna, disolbatutako solidoak, suspenditutako sedimentuak... izan dira aztertutako parametroetako batzuk ^[25].

Gehienetan, ibaiaren emariaren handitzea izaten da ibaiko uraren konposizio kimikoaren aldakuntzaren erantzule garrantzitsuenetako bat. Hala ere, nahiz eta emariaren aldaketarekin kontzentrazioaren aldakuntza nabaria gertatzen den, bi aldagaien arteko harremana ez da lineala izaten. Orokorrean, emariaren eta disolbatutako gatzen kontzentrazioaren erlazioa ziklikoa izaten da ^[26].

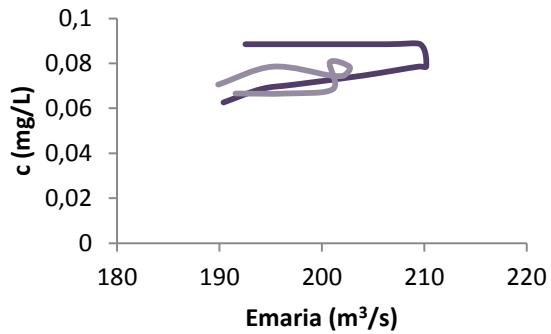
Substantzia bakoitzari dagokion kontzentrazioa emariaren funtzioan irudikatzen bada, kiribil moduko irudikapenak lortzen dira. Irudikapen horiei **histeresi** deritzegu. Kasu batzuetan, kontzentrazioaren maximoa emariaren pikoa baino lehenago agertzen da. Lortutako irudikapena erloju-orratzen noranzkoko histeresi-kiribila izango da. Beste kasu batzuetan, ordea, kontzentrazioaren pikoa emariarena baino beranduago agertzen da eta erloju-orratzen kontrako noranzkoan doan histeresi-kiribila lortuko da. ^[27]

Lan honetan, Oria ibaiaren emariaren goraldi batek uraren kalitatean duen eragina ikusi nahi izan da eta bilakaera interpretatzen saiatzeko, histeresi irudikapenak egin dira.

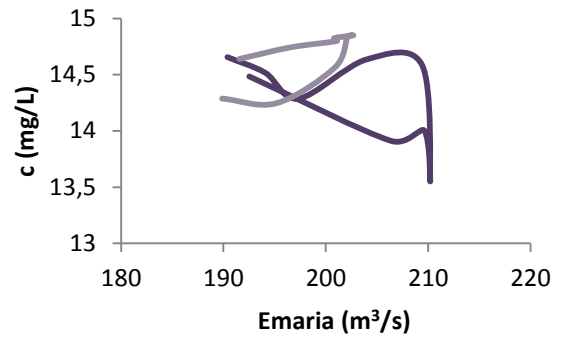
Neurtutako laginen kasuan, lortutako histeresi-kiribilak nahiko konplexuak dira eta datu guztiak jarraian irudikatzen badira, oso kiribil nahasiak lortzen dira, interpretatzeko zailak direnak. Hori dela eta, kontuan hartuta hidrograman (9. irudia) bi piko agertzen direla, bi zatitan banatu dira kontzentrazio-emari erlazioak, lehenengo zatia 1. laginetik 9.era (kolore ilunagoa) eta bigarrena 10.etik 18.era. Lagin askotan ikusi da bigarren zatiari dagokion kiribila nahiko nahasia dela eta oro har, lehenengo zatiaren kiribila garbiago ikusten da; izan ere, pikoa ere argiagoa da. Horregatik, lehen zatiari garrantzi handiagoa eman zaio.

Jarraian goraldiaren lehen zatiari dagozkion histeresiak agertzen dira (44. iruditik 53. irudira). Laburpen moduan 12. taula garatu da.

Fluoruroak (erloju-orratzen noranzkoa)



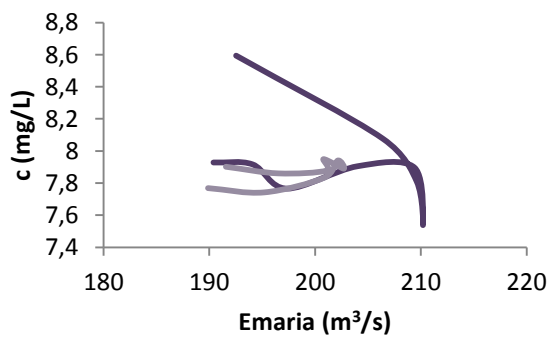
Sulfatoak (erloju-orratzen kontrakoa)



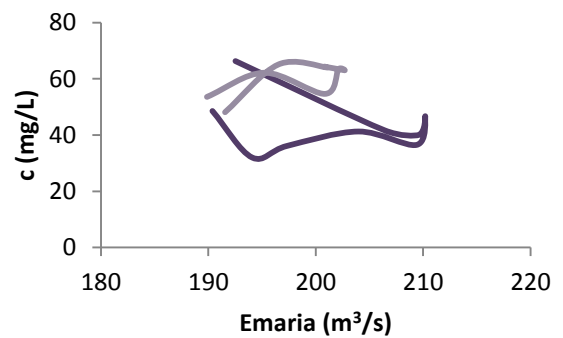
44. irudia: fluoruroei dagozkien histeresi-kiribilak

47. irudia: sulfatoei dagozkien histeresi-kiribilak

Kloruroak (erloju-orratzen noranzkoa)



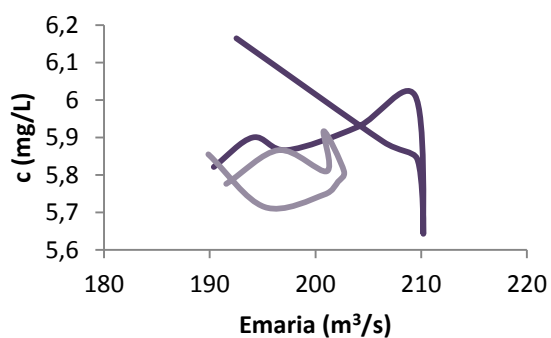
Bikarbonatoak (erloju-orratzen noranzkoa)



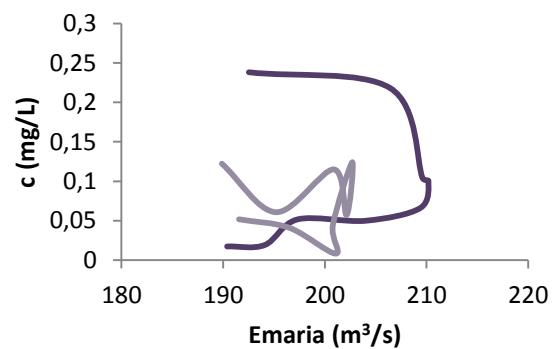
45. irudia: kloruroei dagozkien histeresi-kiribilak

48. irudia: bikarbonatoen histeresi-kiribilak

Nitratoak (erloju-orratzen noranzkoa)



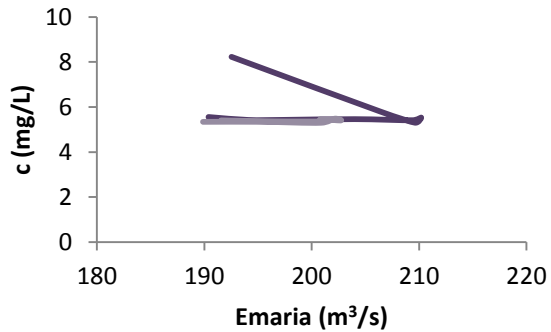
Amonioa (erloju-orratzen noranzkoa)



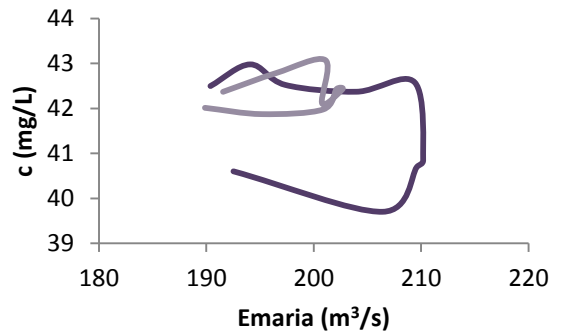
46. irudia: nitratoei dagozkien histeresi-kiribilak

49. irudia: amonioari dagozkion histeresi-kiribilak

Sodioa (erloju-orratzen noranzkoa)



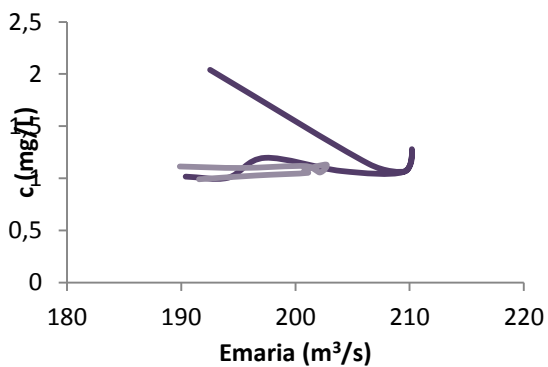
Kaltzioa (erloju-orratzen kontrakoa)



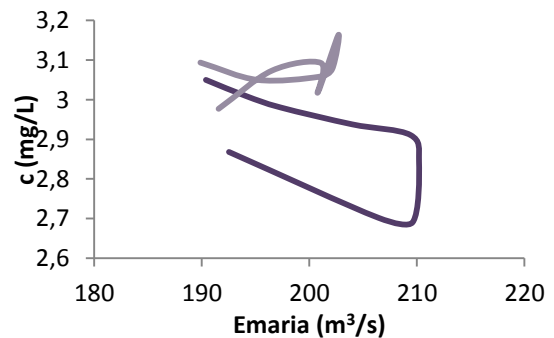
50. irudia: sodioari dagozkion histeresi-kiribilak

52. irudia: kaltzioari dagozkion histeresi-kiribilak

Potasioa (erloju-orratzen noranzkoa)



Magnesioa (erloju-orratzen kontrakoa)



51. irudia: potasioari dagozkion histeresi-kiribilak

53. irudia: magnesioaren histeresi-kiribilak

12. taula honetan histeresiekin lortutako emaitzak bildu dira.

12. taula: lehenengo pikoaren histeresien emaitzak

Ioia	Erloju-orratzen noranzkoa	Erloju-orratzen kontrako noranzkoa
Fluoruroak	X	
Kloruroak	X	
Sulfatoak		X
Bikarbonatoak	X	
Amonioa	X	
Sodioa	X	
Potasioa	X	
Kaltzioa		X
Magnesioa		X

4.4.2. *Laginen analisisia* atalean ikusi den moduan, ibaiaren emariaren goraldiak diluzio-efektua eragiten du eta uretako ioien kontzentrazioa jaisten da. Hala ere, ioi bakoitzaren jatorriaren arabera, diluzio hori ez da modu berean gertatzen.

Aurretik esan bezala, histeresiak erloju-orratzen noranzkoa duenean, ioien kontzentrazio maximoa emariaren pikoa baino lehenago heltzen da. Joera hori edukitzeak adierazten du ioi horien jatorria gertuko dela, ibaiko edo ibaitik gertuko, alegia. Esate baterako, amonioaren kasuan ur gora dagoen araztegia izan daiteke ioien jatorria.

Bestalde, erloju-orratzen kontrako noranzkoa duen histeresia duten ioien kasuan, ioien kontzentrazio maximoa emariaren pikoaren ondoren ematen da. Horrek adierazten du ioi horien jatorria urrutiago dagoela. Kasu honetan, sulfatoek, kaltzioak eta magnesioak erakusten dute joera hori; beraz, erlazionatuta egon daitezke. Sulfatoen eta kaltzioaren arteko erlazioa igeltsuarekin ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lotu daiteke (1. mapa).

Histeresien formekin ere ioi batzuk erlazionatu daitezke. Adibidez, 50. eta 51. irudiak aztertuz gero, ikusten da sodioaren eta potasioaren histeresi-kiribilek antzeko itxura dutela. Zenbait ikerketatan ere ikus daiteke bien arteko kiribilek duten antzekotasuna (ikus artikulu honetako 6c eta 6d irudiak ^[26]). Horrek adieraz dezake jatorri berdina dutela.

ioien arteko erlazioak hurrengo atalean aztertuko dira zehatzago.

Korrelazio zenbakiak

Korrelazio bidezko analisiaren helburua aldagaien arteko harremana detektatzea da, korrelazio koefizienteak erabiliz. Aldagai anitzeko datu-taula batean aldagaien arteko harremana bilatzeko, korrelazio teknika bat baino gehiago daude; besteak beste, korrelazio matrizea osatu daiteke. 13. taulan adierazi da korrelazio koefizienteen matrizea.

Oro har, $\pm 0,8-1$ balioek korrelazio sendoa adierazten dute, $\pm 0,5-0,8$ arteko balioek neurrizko korrelazioa adierazten dute eta bukatzeko $\pm 0,5$ baino balio txikiagoek korrelazio ahula adierazten dute. ^[28]

13. taula: ioien arteko korrelazio zenbakiak

	HCO_3^-	F^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
HCO_3^-	1,000									
F^-	0,028	1,000								
Cl^-	0,267	0,368	1,000							
NO_3^-	-0,055	0,326	0,807	1,000						
SO_4^{2-}	0,438	-0,441	0,302	0,258	1,000					
Na^+	0,269	0,448	0,865	0,681	-0,041	1,000				
NH_4^+	0,107	0,750	0,539	0,364	-0,423	0,653	1,000			
K^+	0,277	0,510	0,702	0,559	-0,188	0,952	0,700	1,000		
Ca^{2+}	0,077	-0,810	-0,278	-0,110	0,729	-0,450	-0,828	-0,497	1,000	
Mg^{2+}	0,511	-0,678	-0,178	-0,243	0,703	-0,277	-0,496	-0,270	0,797	1,000

13. taula aztertuz gero, horiz adierazi dira $\pm 0,8-1$ balioak. Alde batetik, potasioak eta sodioak korrelazio sendoa dutela ikus daiteke eta bestetik sodioak eta kloruroek ere erlazio sendoa dute. $\pm 0,8$ -tik gorako balioak ikusten dira honakoetan ere: kloruroak eta nitratoak, amonioa eta kaltzioa, eta azkenik, kaltzioa eta fluoruroen kasuan. Azken bi bikoteetan harremana alderantzizkoa da; hau da, baten kontzentrazioa handitzearekin batera bestearen kontzentrazioa jaisten da.

Bestalde, urdinez adierazi dira $\pm 0,5-0,8$ bitarteko balioak. Korrelazio moderatu hori honako bikoteetan ikus daiteke: sodioa eta nitratoak, amonioa eta fluoruroak, amonioa eta kloruroak, sodioa eta amonioa, potasioa eta fluoruroak, potasioa eta kloruroak, potasioa eta nitratoak, potasioa eta amonioa, kaltzioa eta sulfatoak, magnesioa eta bikarbonatoak, magnesioa eta fluoruroak, magnesioa eta sulfatoak eta azkenik, magnesioa eta kaltzioa.

Lortutako emaitzak aztertuz gero, korrelazio sendoa duten ioiek jatorri amankomuna izan dezakete. Esate baterako, kaltzioa eta fluoruroen arteko harremanari dagokionez, CaF_2 fluorita minerala izan daiteke bien jatorria. Fluoroaren familiako mineralak arro barruko Troya meategitik etor daitezke. Horrekin batera, sodioa eta kloruroen arteko erlazioa itsasoarekiko gertutasunarekin lotu daiteke, itsasoan bi ioi horiek duten ugaritasuna dela eta. NaCl-ren, eta proportzio txikiagoan egon daitezkeen KCl-ren (korrelazio moderatua) beste jatorri posible bat arroan aurkitu daitezkeen gatzak dira (1. mapa). Azkenik, sodioak eta potasioak oro har korrelazio ona izaten dute, histeresietan ikusi den moduan. Bi horien jatorria litogenikoa da batez ere, hau da, arroketatik datoz. 1. mapa begiratzuz gero, iturburu nagusietako bat arroka igneo azidoak dira.

Korrelazio moderatua duten ioi batzuen kasuan, jatorria interpreta daiteke. Adibidez, magnesioa eta bikarbonatoen arteko lotura dolomita mineralarekin erlazioa daiteke, arroan ikus baitaiteke (1. mapa). Kaltzioa eta sulfatoen arteko harremana, histeresietan ikusi den moduan, igeltsutik etor daiteke. Magnesioa eta kaltzioaren arteko erlazioa ere ulergarria da, sodioa eta potasioarekin gertatzen den moduan, elementu antzekoak izanik joera antzekoak dituzte.

5. ONDORIOAK

Egindako lanaren ondoren, zenbait ondorio atera dira, lau multzotan adierazi direnak.

Alde batetik, Oria ibaiko ioien kontzentrazioak Espainiako Ministerioak 140/2003 dekretuan ur edangarriarentzat adierazitako kontzentrazio maximoen azpitik dauden ala ez aztertzea izan da lanaren helburua. Lortutako balio-tarteak 1. taulako balioekin konparatuz (11. taula) ikusi da balio guztiak maximo onargarriaren azpitik daudela; beraz, legedia errespetatzen da.

Beste alde batetik, erabilitako instrumentazioari dagokionez, kromatografia ionikoa izan da lan honetan gehien erabili den tresna. Metodoaren balidazioa egin ondoren, ikusten da metodoa egokia dela ibai bateko ioien kontzentrazioa modu fidagarri batean determinatzeko. Kasu batzuetan, litioaren, nitritoen eta fosfatoen kasuan, ez dira kuantifikazio egokiak lortu, hain seinale txikiak izanik integrazioerik ezin izan delako egin. Baina gainerako ioientzat, oro har, metodo espezifikoa, azkarra eta egokia izan da egindako lanerako.

Lortutako emaitzen interpretazioa egiteko, lehenik, bai parametro fisiko-kimikoekin eta bai ioien kontzentrazioarekin, neurtutako balioak emariarekin batera irudikatu dira. Oro har, goraldiaren lehenengo pikoarekin, diluzio-efektua izan da datuetan ikus daitekeena, konduktibitatearen, alkalinitatearen eta ioien kontzentrazioaren jaitsiera ikusita. Emariaren pikoarekin batera agertu da askotan ioien kontzentrazioaren minimoa. Lehenengo pikoaren ondoren ez da hain joera nabarmena ikusi.

Ondoren, tratamendu estatistikoak erabilia, histeresiekin ioien jatorria Lasarteko aforo estaziotik gertukoa ala urrutikoa den ondorioztatu da. Igeltsua adibidez, urrutitik datorrela ikusi da. Ioien arteko erlazioa ere bilatu nahi izan da, histeresien itxura konparatuta, adibidez. Sodioaren eta potasioaren kasuan joera antzekoak ikusi dira. Bukatzeko, korrelazio analisien bidez, ioien arteko erlazioak zehatzago aztertu dira eta ioiak beren jatorriarekin lotzeko saiakera egin da.

CONCLUSIONS

Different conclusions have been obtained from this work, which are summarized in the following four main ideas.

On the one hand, the aim of this work has been to see if the concentration of ions of the samples comply with legislation of potable water of the Ministry of Spain indicated in the 140/2003 decree. Comparing the results with the legislation (table 11), it can be concluded that the water of the Oria river does not exceed the values established by the decree.

On the other hand, after the validation of the method it has been observed that ion chromatography is a suitable method for the determination of the concentration of ions of the river-water. In some cases (such as lithium, nitrite and phosphate), the quantification has not been suitable because the signals were too small that they could not be adequately integrated. In general, it has been a specific, fast and suitable method for the determination of ions in water samples.

The interpretation of results has been done by representing physico-chemical parameters and the concentration of ions together with the river flow. The clearest effect has been the dilution effect, due to the decrease of conductivity, alkalinity and the concentration of ions. In some cases the maximum of the peak of the flow agrees with the minimum concentration. After the first peak of the flow this trend has not been clear.

Regarding the statistical analysis of the data obtained some conclusions were obtained. The use of hysteresis, revealed the near origin of some ions. Oppositely, it has been observed that sulphate comes from a far gypsum source. Moreover, comparing the form of the hysteresis it has been observed that sodium and potassium may have a common origin. Finally, a more exact relationship between ions has been discussed by using correlation coefficients.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) OMS | Guías para la calidad del agua potable, tercera edición: Volumen 1 - Recomendaciones
http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/gdwq3/es/ (accessed Jun 19, 2019).
- (2) BOE.es - Documento consolidado BOE-A-2003-3596
<https://www.boe.es/buscar/act.php?id=BOE-A-2003-3596> (accessed Jun 10, 2019).
- (3) Nollet, L. M. L.; Gelder, L. S. P. D. *Handbook of Water Analysis*; CRC Press, 2007.
- (4) Sulfur Cycle <https://enviroliteracy.org/air-climate-weather/biogeochemical-cycles/sulfur-cycle/> (accessed Jun 19, 2019).
- (5) Lasarte-Oria, Oria ibaia <http://www.eitb.eus/usuarios/fotos/tiempo-naturaleza/detalle/41792620875/lasarte-oria-oria-ibaia/> (accessed Apr 11, 2019).
- (6) Río Oria - WebCHC <https://www.chcantabrico.es/rios/oria> (accessed Apr 11, 2019).
- (7) Obra Hidraulikoak - Obra Hidraulikoak
<https://www.gipuzkoa.eus/eu/web/obrahidraulikoak/hasiera> (accessed Apr 11, 2019).
- (8) <http://hidrologia.usal.es/temas/Aforos.pdf>
- (9) Escuder, R. *Hidrogeología: conceptos básicos de hidrología subterránea*; Fundación Centro Internacional de Hidrología Subterránea, 2009.
- (10) Christian, G. D. *Analytical chemistry, 6th ed*; Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- (11) Batanero, P. S.; Río, M. I. G. del. *Química analítica general: Equilibrios en fase homogénea y métodos analíticos. Volumen 1*; Síntesis, 2006.
- (12) Conductivity, Salinity & Total Dissolved Solids
<https://www.fondriest.com/environmental-measurements/parameters/water-quality/conductivity-salinity-tds/> (accessed Apr 26, 2019).
- (13) Rodier, J. *Análisis de las aguas: aguas naturales, aguas residuales, agua de mar ; química, fisicoquímica, bacteriología, biología*; Omega, 1990.
- (14) Michalski, R. Application of Ion Chromatography in Clinical Studies and Pharmaceutical Industry. *Mini Rev. Med. Chem.* 2014, 14 (10), 862–872.
- (15) 883 Basic IC plus <https://www.metrohm.com/es/productos/cromatografia-ionica/930-compact-ic-flex/28830020> (accessed Apr 16, 2019).
- (16) Metrosep A Supp 4 - 250/4,0 <https://www.metrohm.com/es/productos/61006430> (accessed Apr 16, 2019).
- (17) Metrosep C 4 - 100/4.0 <https://www.metrohm.com/en-sg/products/61050410> (accessed Jun 12, 2019).
- (18) Fifield, F. W.; Haines, P. J. *Environmental Analytical Chemistry*; Wiley, 2000.
- (19) Aiako Harriko natura parkea - Mendiak eta eremu naturalak
<https://www.gipuzkoa.eus/es/web/mendiak-eremunaturalak/espacios-naturales-protegidos/parques-naturales/aiako-harria> (accessed Jun 12, 2019).
- (20) Parque Natural de Aralar - Mendiak eta eremu naturalak
<https://www.gipuzkoa.eus/es/web/mendiak-eremunaturalak/espacios-naturales-protegidos/parques-naturales/aralar> (accessed Jun 10, 2019).
- (21) Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*; W. H. Freeman, 2010.
- (22) Rambla-Alegre, M.; Esteve-Romero, J.; Carda-Broch, S. Is It Really Necessary to Validate an Analytical Method or Not? That Is the Question. *J. Chromatogr. A* 2012, 1232, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.050>.
- (23) Green, J. M. Peer Reviewed: A Practical Guide to Analytical Method Validation. *Anal. Chem.* 1996, 68 (9), 305A-309A. <https://doi.org/10.1021/ac961912f>.
- (24) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*; Elsevier, 1997.

- (25) Lloyd, C. E. M.; Freer, J. E.; Johnes, P. J.; Collins, A. L. Using Hysteresis Analysis of High-Resolution Water Quality Monitoring Data, Including Uncertainty, to Infer Controls on Nutrient and Sediment Transfer in Catchments. *Sci. Total Environ.* 2016, *543*, 388–404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>.
- (26) Evans, C.; Davies, T. D. Causes of Concentration/Discharge Hysteresis and Its Potential as a Tool for Analysis of Episode Hydrochemistry. *Water Resour. Res.* 1998, *34* (1), 129–137. <https://doi.org/10.1029/97WR01881>.
- (27) Cerro, I. Impacto de las crecidas en la calidad del agua (cuenca agrícola del río Alegría, País Vasco). Aplicación del modelo agro-hidrológico swat. <http://purl.org/dc/dcmitype/Text>, Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea, 2013.
- (28) Hanrahan, G. *Environmental Chemometrics: Principles and Modern Applications*; CRC Press, 2008.