

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ÂNIOS POR ELETROFORESE CAPILAR: CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES

Rosana Colombara*, Marina F. M. Tavares e Sérgio Massaro

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 20/11/96; aceito em 22/03/97

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ANIONS BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS: CHARACTERISTICS AND APPLICATIONS. Capillary electrophoresis (CE) encompasses a number of characteristics quite suitable for the simultaneous analysis of small ions such as high efficiency and resolving power, directly associated to its impressively high peak capacity, and short analysis time. In appropriate conditions, it is possible to perform the separation of approximately 36 anions in less than 3 minutes. In this work, the mechanisms by which anion analysis is performed was criteriously discussed, and a thorough review of the literature in the past 5 years, focusing mostly in applications of CE to anion analysis in real matrices, was presented.

Keywords: capillary electrophoresis; ion analysis; anion.

INTRODUÇÃO

A determinação analítica de ânions encontra extensa aplicação em vários segmentos da indústria (química, farmacêutica, alimentícia, etc.), bem como na caracterização de amostras biológicas e ambientais¹. A análise individual de ânions pode ser feita por métodos volumétricos, gravimétricos, espectrofotométricos e eletroanalíticos^{2,3}. Já para análise simultânea de ânions, geralmente são empregados métodos cromatográficos³⁻⁵. A cromatografia iônica (CI)⁴ com detecção condutométrica é empregada principalmente para ânions inorgânicos e alguns orgânicos de cadeia curta, enquanto que, para os ânions derivados de ácidos orgânicos de cadeias maiores, é utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)⁵.

Na última década, a eletroforese capilar (EC)⁶ vem sendo apontada como uma alternativa bastante atraente para a determinação simultânea de ânions. Ela tem se distinguido das demais técnicas utilizadas para o mesmo fim, principalmente no que se refere à versatilidade e simplicidade. Existem inúmeros trabalhos de comparação na literatura, tanto de EC versus CI, especificamente⁷⁻¹¹, quanto de EC versus CLAE¹²⁻¹⁴. Nestes trabalhos as técnicas são avaliadas com relação a diversos aspectos. Talvez o mais importante seja a eficiência da coluna, que se reflete na capacidade de pico (número máximo de solutos separados numa única corrida)¹⁵. A figura 1 ilustra este aspecto em particular, na separação de 36 ânions por eletroforese capilar e cromatografia iônica, mostrando de forma inequívoca o alto desempenho da coluna capilar. Os demais aspectos são: custo e durabilidade das colunas^{16,17}, necessidade de tratamento prévio da amostra, tempo de análise¹⁸, volume de amostra¹⁹, e custo final por análise²⁰. A conclusão que prevalece nestes estudos é que a eletroforese capilar apresenta inúmeras vantagens, o que tem contribuído para assegurar uma posição de destaque entre as técnicas analíticas de separação.

CARACTERÍSTICAS DA ANÁLISE DE ÂNIOS

A separação e identificação de ânions por eletroforese capilar é em geral conduzida em soluções aquosas de eletrólitos,

contendo ânions cromóforos e agentes modificadores da superfície capilar. A presença do cromóforo só se faz necessária em razão do tipo de detecção mais comumente empregada (absorção na região do UV/Vis), onde a maioria dos solutos aniônicos de baixo peso molecular não exibe sinal detectável. Desta forma, a detecção é efetuada indiretamente, pela diminuição momentânea do sinal do *background* devido ao deslocamento do ânion cromóforo do eletrólito pelo ânion do soluto, durante passagem deste pelo detector. A adição de um agente modificador da superfície capilar tem por finalidade promover a inversão do fluxo eletroosmótico e redução do tempo de análise (*vide* próxima seção).

Os capilares de sílica fundida utilizados em EC são os responsáveis pela existência do fluxo eletroosmótico (FEO). Os aspectos teóricos sobre o fluxo eletroosmótico ou fluxo eletroosmótico normal, já foram detalhadamente discutidos^{21,22}, e portanto somente algumas informações básicas sobre seu desenvolvimento serão abordadas nesta seção para subsidiar discussões posteriores.

Os grupos silanol na superfície interna do capilar têm caráter ácido e, em contato com o meio aquoso (pH acima de 2), sofrem dissociação, fazendo com que a carga superficial torne-se negativa, enquanto que os íons H⁺ liberados, difundem para o seio da solução que preenche o capilar. Quando o potencial é aplicado estes cátions migram em direção ao catodo e, ao migrarem, carregam sua esfera iônica de hidratação, induzindo o aparecimento de um fluxo de líquido no capilar. A presença do fluxo eletroosmótico impõe características intrínsecas à determinação simultânea de ânions por eletroforese capilar.

A figura 2 ilustra a influência do fluxo eletroosmótico na análise de ânions, exemplificando os possíveis mecanismos de separação. Neste trabalho, X. Huang e colaboradores²³ demonstraram a separação de uma mistura de ácidos carboxílicos de cadeia normal de 1 a 6 carbonos, em três condições. Em (A), a separação é conduzida sob fluxo eletroosmótico normal, ou seja, fluxo direcionado ao catodo (pólo aterrado), representado pelo vetor velocidade v_{osm} . A migração eletroforética dos ânions, v_{ef} , é sempre dirigida ao pólo positivo, sendo o produto da mobilidade do ânion e a força do campo elétrico, de magnitude constante no exemplo da figura 2. Nota-se, no entanto, que passam pelo detector os ânions maiores (mais lentos), que são arrastados pelo fluxo, por possuírem mobilidade menor que este. Em (B), a polaridade da fonte de alta tensão é invertida; neste caso o detector está posicionado próximo ao anodo (pólo aterrado) e o fluxo eletroosmótico continua direcionado ao

* Endereço atual: Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora - Campus Universitário - Martelos - 36036-330 - Juiz de Fora - MG

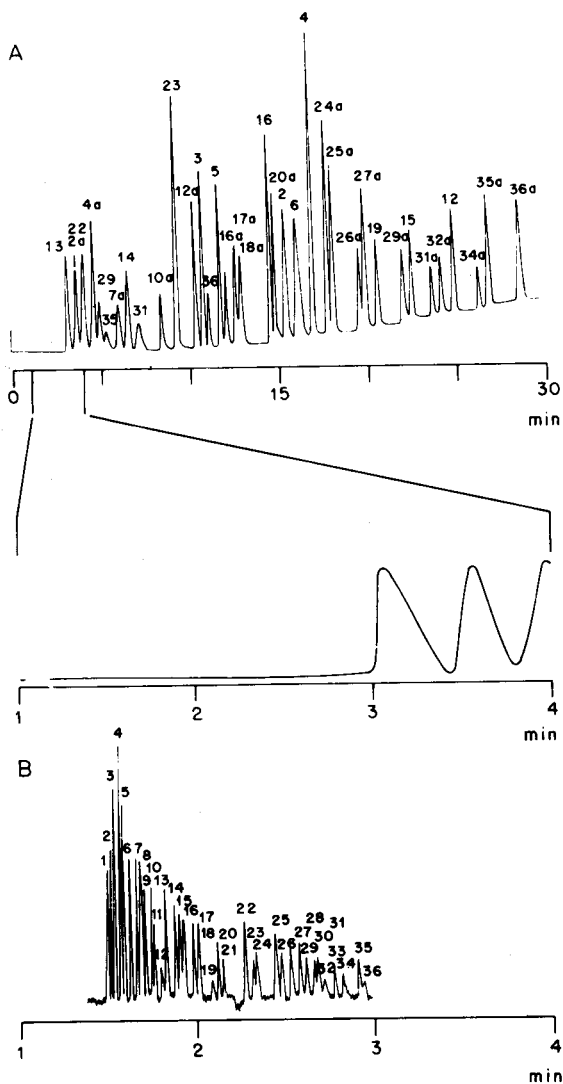


Figura 1. Comparação de desempenho entre cromatografia iônica (A) e eletroforese capilar (B) para análise simultânea de ânions.

Condições: (A) Eluente: gradiente de 0,75 mM NaOH a 100 mM NaOH; coluna: Dionex HPIC-ASSA com supressor; detector de condutividade; (ref. 4, p. 118, adaptado). (B) Eletrólito: 5 mM cromato, 0,4 mM OFM anion-BT% (agente tensoativo), pH 8; capilar: 50 mm, 52 cm até detector; detecção indireta: 254 nm; injeção eletrocinética: 1 kV, 15s; temperatura: ambiente, voltagem: -30 kV; (ref. 6, p. 260, adaptado); Identificação: (1) tiosulfato, (2) brometo, (2a) α -hidroxibutirato, (3) cloreto, (4) sulfato, (4a) glicolato, (5) nitrito, (6) nitrato, (7) molibdato, (7a) α -hidroxivalerato, (8) azoteto, (9) tungstato, (10) monofluorofosfato, (10a) piruvato, (11) clorato, (12) citrato, (12a) bromato, (13) fluoreto, (14) formiato, (15) fosfato, (16) fosfito, (16a) glucuronato, (17) clorito, (17a) dicloroacetato, (18) glutarato, (18a) trifluoroacetato, (19) o-ftalato, (20) galactarato, (20a) selenito, (21) carbonato, (22) acetato, (23) cloroacetato, (24) etanosulfonato, (24a) oxalato, (25) propionato, (25a) selenato, (26) propanosulfonato, (26a) α -cetoglutarato, (27) DL-aspartato, (27a) fumarato, (28) crotonato, (29) butirato, (29a) oxaloacetato, (30) butanosulfonato, (31) valerato, (31a) arsenato, (32) benzoato, (32a) cromato, (33) L-glutamato, (34) pentanosulfonato, (34a) isocitrato, (35) D-gluconato, (35a) cis-aconitato, (36) D-galacturonato e (36a) trans-aconitato.

catodo (extremidade de injeção). O único ânion detectado é o formiato, que apresenta uma mobilidade eletroforética maior que a do fluxo, desta forma, mesmo migrando na direção oposta, consegue eventualmente superá-lo. Nota-se ainda, que o acetato não foi detectado em nenhuma das duas condições, o que indica que sua mobilidade é igual ou muito semelhante à mobilidade do fluxo, permanecendo imóvel ou migrando muito

lentamente no contra-fluxo, fora do tempo estipulado para a detecção. Em (C), o fluxo foi invertido pela adição de um surfactante catiônico (*vide* próxima seção), e a polaridade continua invertida. Nesta condição, tanto o fluxo quanto os ânions migram na mesma direção, possibilitando a detecção de todos os componentes da mistura em um tempo apreciavelmente menor.

Uma vez que o fluxo eletrosmótico afeta drasticamente o resultado das separações, a necessidade de exercer um controle apropriado deste na realização da análise de ânions por eletroforese capilar é praticamente um consenso. Há diferentes maneiras de efetivar este controle. Alguns autores alteram o pH do meio²⁴, outros incorporam aditivos ao eletrólito condutor, como solventes orgânicos²⁵, ou outros compostos²⁶. O uso de capilares revestidos com fases ligadas é em geral utilizado para a completa eliminação do fluxo eletrosmótico²⁷. Para promover a inversão do fluxo, o método mais amplamente estudado e utilizado é o da adição de surfactantes catiônicos ao eletrólito condutor, principalmente os derivados de sais quaternários de amônio de cadeia longa. Como demonstrado pela figura 2, a separação de ânions sob fluxo invertido é comparativamente a mais vantajosa entre as demais.

FLUXO ELETROSMÓTICO INVERTIDO

O uso de surfactantes catiônicos, visando a inversão do fluxo eletrosmótico, teve seu início com o trabalho pioneiro de D. W. Fuerstenau²⁸, que estudou o efeito de sais quaternários de alquilamônio na magnitude do potencial zeta de esferas de quartzo. Verificando uma inversão de sinal com o aumento da concentração de surfactantes com cadeias entre 10 e 18 carbonos, Fuerstenau postulou, pela primeira vez, a adsorção superficial de semi-micelas, agregados bidimensionais formados pela interação lateral das cadeias alifáticas.

Apesar do uso indiscriminado de eletrólitos aditivados com surfactantes catiônicos na prática da análise de ânions por eletroforese capilar, são poucos os trabalhos que se dedicam a explicar o mecanismo pelo qual a inversão do fluxo ocorre²⁹⁻³¹. O modelo atualmente aceito para inversão do fluxo está baseado na formação de uma camada de semi-micelas na superfície interna do capilar. A seqüência de modificações estruturais propostas pela teoria de adsorção das semi-micelas pode ser vista na figura 3. A estrutura (I₀) representa a situação para o fluxo eletrosmótico normal, no qual a superfície está negativamente carregada e os cátions, na proximidade da superfície, estão arranjados de acordo com uma dupla camada elétrica. Com a adição do surfactante catiônico ao eletrólito condutor, uma pequena quantidade de monômeros do surfactante desloca os cátions da dupla camada e são adsorvidos na superfície (estrutura I). As forças que governam a adsorção nesta etapa são de caráter coulômbico, e atuam entre os sítios de carga negativa da superfície e as cabeças dos monômeros, carregadas positivamente.

Quando a concentração do surfactante adicionado ao eletrólito condutor aumenta, surgem duas possibilidades. A adsorção de monômeros prossegue, e eventualmente, alcança um ponto no qual todos sítios de carga da superfície são completamente neutralizados (estrutura I_a). Este estágio caracteriza a formação de uma monocamada, na qual a cabeça dos monômeros está firmemente ligada à superfície e a cauda voltada para a solução. Desde que, com este arranjo não há carga efetiva na superfície, o fluxo eletrosmótico é suprimido. Alternativamente, uma rota secundária pode ser visualizada, onde a adsorção de semi-micelas prevalece, levando à estrutura (I_b).

Conforme mencionado anteriormente, semi-micelas são formadas devido a interações de dispersão (forças de London) entre as caudas dos monômeros do surfactante. Um aumento da concentração do surfactante na solução aumenta a possibilidade de interações coesivas entre as caudas, convertendo ambas estruturas I_a e I_b na estrutura II, que representa a bicamada. Na bicamada, a adsorção das semi-micelas é tal que

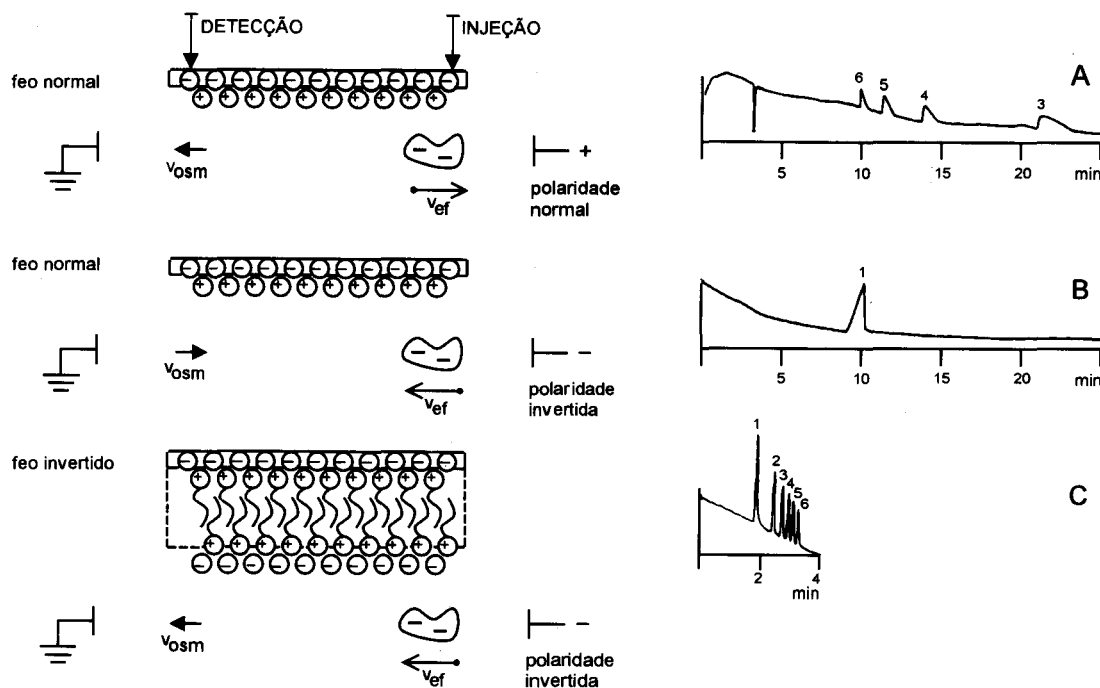


Figura 2. Ilustração dos possíveis mecanismos de separação de ânions por eletroforese capilar.

Condições: eletrólito: 10 mM ác. 2-morfolino-etanosulfônico/histidina, pH 5,9; em (C) foi adicionado ao eletrólito 0,5 mM TTAB; capilar: 75 mm x 40 cm até detector; detecção de condutividade; injeção por gravidade; voltagem: 20 kV; (ref. 23, adaptado); Identificação: (1) formiato, (2) acetato, (3) propanoato, (4) butanoato, (5) pentanoato e (6) hexanoato.

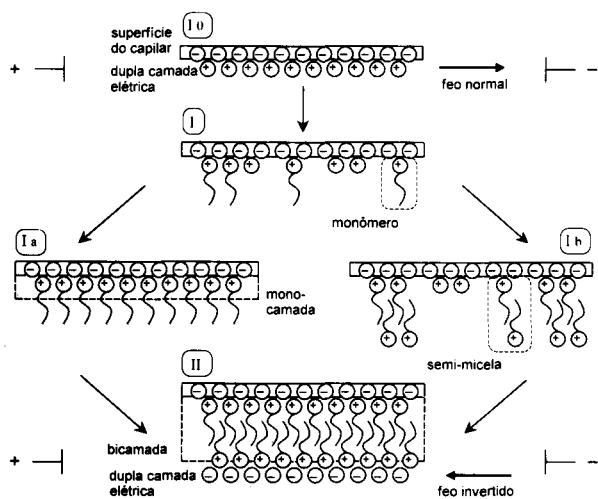


Figura 3. Representação esquemática da adsorção de surfactantes catiônicos sobre a superfície interna de capilares de sílica fundida.

uma das cabeças é firmemente ligada à superfície, enquanto que a cabeça diametralmente oposta está voltada para a solução. Uma dupla camada composta de ânions é então organizada na solução interfacial e, sob ação de um campo elétrico, o fluxo eletrosmótico é invertido, ou seja, migra em direção ao anodo.

A única diferença entre os mecanismos apresentados na figura 3 é, de fato, a existência da monocamada. Neste sentido, a rota I_a somente é viável se a monocamada puder ser formada antes que uma interação apreciável entre as caudas dos surfactantes ocorra. Esta situação é, portanto, dependente da natureza do surfactante e das características do meio, tais como, força iônica e constante dielétrica. Com um aumento da força iônica ou da habilidade de solvatação do meio, há um enfraquecimento das forças coulômbicas de atração entre as cabeças do surfactante catiônico e a superfície carregada negativamente, retardando

ou mesmo impedindo a formação da monocamada. Por outro lado, um aumento da força iônica ou diminuição da constante dielétrica antecipa a formação da bicamada. A interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante é intensificada ao mesmo tempo que a repulsão eletrostática entre as cabeças do surfactante diminui. Assim sendo, a existência da monocamada é de certa forma limitada a uma faixa estreita de concentrações do surfactante, e condições restritas de força iônica, geralmente não encontradas na prática da análise de ânions.

As isotermas de adsorção correspondentes às modificações estruturais da superfície, livre de monômeros, até a formação completa da bicamada, passando pelas estruturas I_a e I_b , são mostradas na figura 4. A presença da monocamada define um patamar intermediário, enquanto que sua ausência implica numa transição única. O efeito da força iônica sobre a estabilidade da mono e bicamada,

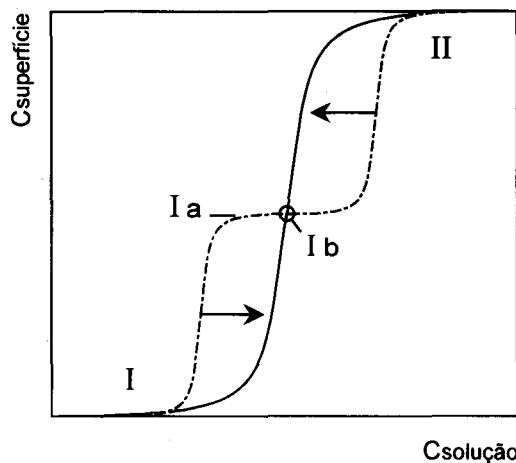


Figura 4. Isotermas de adsorção correspondendo à formação da bicamada numa transição única (linha cheia) e em etapas sucessivas (linha pontilhada).

está representado na figura 4, por meio de flechas convergentes. O aumento da força iônica induz o colapso da isoterma de dois estágios, favorecendo a transição única. O patamar final (II) é definido quando a concentração de surfactante atinge a concentração micelar crítica (CMC)³², situação em que micelas são formadas na solução, permanecendo em equilíbrio dinâmico com os monômeros. Acima da CMC, a concentração livre do monômero é invariável, e portanto, um aumento de concentração do surfactante não promove mais mudanças estruturais na superfície.

A compreensão do mecanismo de reversão do fluxo e das variáveis que o afetam é necessária³¹, para que a importância relativa de cada um destes fatores seja determinada e levada em consideração, quando a busca de condições apropriadas para otimização da separação de uma determinada mistura se fizer necessária.

APLICAÇÕES

Os primeiros trabalhos de aplicação para determinação de ânions inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular por eletroforese capilar começaram a aparecer entre 1979 e 1990 e foram tabelados por P. Jandik e W. R. Jones.¹⁹ A

tabela 1 apresenta uma compilação de trabalhos, a partir de 1991, que utilizam a eletroforese capilar para determinação simultânea de ânions em matrizes de caráter ambiental, biológico e industrial.

COMENTÁRIOS FINAIS

Várias abordagens têm sido propostas para otimização das condições de análise de ânions por eletroforese capilar^{11,15-17,79-87}. Embora muitos destes trabalhos apresentem estudos fragmentados sobre o efeito parcial de algumas variáveis do sistema, todos fornecem informações fundamentais para subsidiar o desenvolvimento de metodologia adequada, como requerem amostras de matrizes complexas, por exemplo, e são satisfatórios em uma dada extensão. No entanto, uma estratégia mais abrangente, considerando não só o efeito, mas a importância relativa das variáveis no desenvolvimento de metodologia e otimização das condições de análise está sempre em demanda. Recentemente, os autores publicaram um trabalho, no qual é apresentado um fluxograma, que sugere uma seqüência de procedimentos que agilizam e permitem a otimização da separação de uma determinada mistura de ânions por eletroforese capilar⁸⁸.

Tabela 1. Compilação de aplicações em análise de ânions por eletroforese capilar (1991-1996).

Matriz	Ânions Analisados	Ref.
Aerossol Atmosférico	Brometo, cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, oxalato, formiato, ftalato, metanosulfonato, carbonato, acetato, propionato, butirato e benzoato.	45
Aerossol Atmosférico	Formiato, ftalato, metanosulfonato, carbonato, acetato, cloroacetato, dicloroacetato, propionato, butirato, benzoato, fumarato, glutarato, adipato, pimelato, suberato e azelato.	46
Água	Glifosato (N-fosfonometilglicina) e ácido aminometilfosfônico (AMPA).	75
Água de Chuva	Cloreto, nitrato, sulfato, oxalato, malonato, maleato, succinato, formiato, carbonato, acetato e azelato.	56
Água de Chuva	Cloreto, nitrito, sulfato, nitrato, perclorato, fluoreto, fosfato e carbonato.	60
Água de Chuva	Fluoreto.	68
Água de Chuva e Neve	Formiato, acetato, propionato, butirato, oxálico e benzoato.	49
Água de Rio	Nitrito e nitrato.	65
Água do Mar, Organismos Marinhos	Arsenito, arsenato, ácidos monometilarsênico e dimetilarsênico.	35
Água e Solo	Ácidos 2,4,5-triclorofenoxiacético, 2,4-diclorofenoxiacético, orange II, trypan blue, 2,4,5-triclorofenoxipropiônico, 3-nitrobenzóico e 4-clorobenzenosulfônico.	40
Água Extraída da Cabeça do Disco Rígido de Computadores	Cloreto, sulfato, nitrato, oxalato, fluoreto, formiato e carbonato.	77
Água Potável	Brometo, cloreto, iodeto, sulfato, nitrito, nitrato, clorato, perclorato, fluoreto, fosfato, clorito, carbonato, acetato, monocloroacetato e dicloroacetato.	8
Água Potável	Cloreto, sulfato, nitrato e fluoreto.	67
Águas de Estuário e Solo	Cloreto, sulfato, nitrato, carbonato, citrato e fosfato.	41
Águas e Efluentes Industriais	Cloreto, sulfato, nitrato, fluoreto e carbonato.	10
Águas Subterrâneas	Nitrato e tiocianato.	52
Amostras de Ar	Formiato, succinato, glicolato, acetato, fosfato, propionato, butirato, caproato e caprilato.	34
Banhos de Cromação	Cromato.	42
Banhos de Galvanoplastia	Cloreto, citrato e acetato.	69

Continuação da Tabela 1.

Matriz	Ânions Analisados	Ref.
Base para Produção	C4 - C12 alquilsulfonatos.	34
Bebidas Alcoólicas (Vinhos) de Shampoo	Ácidos siríngico, cumárico, vanílico, caféico, 3,4-hidroxibenzóico e gálico.	57
Bebidas para Reposição de Sais, Sucos e Chás	Oxalato, citrato, acetato, tartarato, maleato, succinato, lactato, carbonato, aspartato, glutamato, ascorbato e gluconato.	54
Creme Dental	Fluoreto, fosfato e carbonato.	71
Detergente	Sulfato inorgânico.	50
Detergente	Cloreto, sulfato e nitrato.	38
Efluente de Fábrica de Papel	Cloreto, tiosulfato, sulfito, sulfato, sulfeto, hidróxido e carbonato.	37
Efluente de Fábrica de Papel e Celulose	Tiosulfato, cloreto, sulfato, oxalato, formiato, carbonato, acetato, propionato e butirato.	34
Efluente de Indústria de Couro	Tiosulfato e sulfeto.	78
Efluente Industrial (Processamento de Carne)	Cloreto, sulfato, nitrato, hidrogenofosfato e carbonato.	44
Extrato da Produção de Álcool Isopropílico - Refinaria de Petróleo	C1 - C7 alquilsulfonatos.	34
Extrato de Placa Dentária - Saliva Humana	Cloreto, sulfato, formiato, succinato, acetato, lactato, fosfato e propionato.	34
Fluido Cerebral	Lactato, piruvato, oxalato, fumarato, fosfato, glutamato e ascorbato.	47
Fumaça de Cigarro	Formiato, succinato, glicolato, acetato e lactato.	43
Geléia Real	Ácido 10-hidroxi-2-decenóico.	53
Gotas de Chuva	Cloreto, sulfato, nitrato, formiato, acetato, carbonato e oxalato.	74
Impurezas em Ácido Bórico	Brometo, cloreto, sulfato, nitrato, oxalato, clorato, malonato, fluoreto, fosfato e acetato.	63
Matéria-Prima para Resinas	Oxalato, malonato, fumarato, 1,3,5-benzenotricarboxilato, maleato, succinato, 1,2,4-benzenotricarboxilato, glutarato, isoftalato, tereftalato, adipato, ftalato, pimeliato, cis-1,4-ciclohexanodicarboxilato, trans-1,4-ciclohexanodicarboxilato e suberato.	70
Plasma Sangüíneo	Ácidos nicotínico, 6-hidroxicotínico e nicotinúrico.	55
Processo Biosintético de Vitamina C	Ácidos 2-ceto-L-glucônico, 2-ceto-D-glucônico e 2,5-diceto-D-glucônico.	72
Processo de Extração de Alumínio	Oxalato.	73
Processo de Produção de Açúcar	Formiato, tartarato, maleato, citrato, succinato, glicolato, acetato e lactato.	14
Produção de Alumínio	Cloreto, sulfato, oxalato, malonato, fluoreto, formiato, fosfato, carbonato e acetato.	58
Produtos de Limpeza para Lentes de Contato	Cocoanfocarboxiglicinato.	51
Produtos Farmacêuticos	Brometo, cloreto, sulfato, nitrito, citrato, fluoreto, fosfato e acetato.	9
Resíduos de Explosivos	Cloreto, nitrito, clorato, nitrato, sulfato, tiocianato, perclorato e brometo.	7
Solo	Fluoreto, cloreto, carbonato, brometo, nitrato e formiato.	11
Soro Sangüíneo	Piruvato, fosfato, citrato, maleato, acetoacetato e lactato.	59
Soro Sangüíneo	Aminometilfosfonato (AMPA) e glifosato (GLYP).	12
Soro Urêmico - Fluido Hemodialisado	Ácido hipúrico, úrico, hidroxihipúrico, nicotínico, ferúlico e 4-hidroxifenilacético.	61
Sucos (Maça e Tomate), Molho De Soja e Vinho	Citrato, tartarato, maleato, succinato, acetato, lactato e butirato.	20
Suspensão de Bactérias	Selenato e selenito.	76

Continuação da Tabela 1.

Matriz	Ânions Analisados	Ref.
Urina	Brometo, cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, fluoreto, fosfato, oxalato, citrato, carbonato, ascorbato, arsenato e arsenito.	33
Urina	Metilmalonato, glutarato, 3-metilglutarato, N-acetilaspártato, 2-aminoadipato, propionato, lactato, 2-oxoisovalerato, isovalerato e homogentisato.	64
Urina	Oxalato, formiato, malonato, fumarato, succinato, cetoglutarato, citrato, acetato, piruvato, lactato, isovalerato e hipurato.	48
Vapor D'água Gerado (Usina Nuclear)	Cloreto, sulfato, nitrato, oxalato, fluoreto, formiato, fosfato, acetato e propionato.	36
Vegetais	Cloreto, sulfato, nitrito, nitrato, oxalato, carbonato e fosfato.	62
Veneno Para Ratos	Monofluoracetato.	66
Vitaminas	Cloreto, sulfato, nitrato, citrato, fumarato, fosfato, carbonato e acetato.	39

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro recebido pelo CNPq e FAPESP.

REFERÊNCIAS

- AOAC - Official Methods of Analysis of AOAC International, Volumes 1 e 2, 1995.
- Willians, W. J.; *Handbook of Anion Determination*; Butterworths; London, 1979.
- Skoog, D. A.; Leary, J. L.; *Principles of Instrumental Analysis*; Saunders College Publishing; New York, 1992.
- Haddad, P. R.; Jackson, P. E.; *Ion Chromatography - Principles and Applications*; Elsevier; Amsterdam, 1990.
- Snyder, L. R.; Kirkland, J. J.; *Introduction to Liquid Chromatography*; John Wiley & Sons; 1979.
- Jandik, P.; Bonn, G.; *Capillary Electrophoresis of Small Molecules and Ions*; VCH Publishers; New York, 1993.
- Hargadon, K. A.; McCord, B. R.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 241.
- Romano J. P.; Krol, J.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 205.
- Nair, J. B.; Izzo, C. G.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 445.
- Romano, J. P.; Krol, J.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 403.
- Stahl, R.; *J. Chromatogr.* **1994**, *686*, 143.
- Tomita, M.; Okuyama, T.; Nigo, Y.; Uno, B.; Kawai, S.; *J. Chromatogr.* **1991**, *571*, 324.
- Bachmann, K.; Steeg, K. H.; Groh, T.; Roder, A.; Haumann, I.; Boden, J.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1992**, *49*, 87.
- Lalljie, S. P. D.; Vindevogel, J.; Sandra, P.; *J. Chromatogr.* **1993**, *652*, 563.
- Jones, W. R.; Jandik, P.; *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 445.
- Jones, W. R.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 387.
- Jones, W. R.; Jandik, P.; *J. Chromatogr.* **1992**, *608*, 385.
- Schoots, A. C.; Verheggen, T. P. E. M.; De Vries, P. M. J. M.; Everaerts, F. M.; *Clin. Chem.* **1990**, *36*, 435.
- Jandik, P.; Jones, W. R.; *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 431.
- Kenney, B. F.; *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 423.
- Tavares, M. F. M.; *Química Nova* **1996**, *19*, 173.
- Tavares, M. F. M.; McGuffin, V. L.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 3687.
- Huang, X.; Luckey, J. A.; Gordon, M. J.; Zare, R.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 766.
- Amram, M. B.; Lakkis, M. D.; Lagarde, F.; Rauret, G.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *345*, 420.
- Buchberger, W.; Haddad, P. R.; *J. Chromatogr.* **1992**, *608*, 59.
- Oefner, P. J.; *Electrophoresis* **1995**, *16*, 46.
- Tindall, G. W.; Perry, R. L.; *J. Chromatogr.* **1995**, *696*, 349.
- Fuerstenau, D. W.; *J. Phys. Chem.* **1956**, *60*, 981.
- Kaneta, T.; Tanaka, S.; Taga, M.; *J. Chromatogr.* **1993**, *653*, 313.
- Lucy, C. A.; Underhill, R. S.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 300.
- Tavares, M. F. M.; Colombara, R.; Massaro, S.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *772*, 171.
- Hinze, W. L.; Armstrong, D. W.; (Eds.); *Ordered Media in Chemical Separations*; American Chemical Society; Washington, DC, 1987.
- Wildman, B. J.; Jackson, P. E.; Jones, W. R.; Alden, P. G.; *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 459.
- Romano, J.; Jandik, P.; Jones, W. R.; Jackson, P. E.; *J. Chromatogr.* **1991**, *546*, 411.
- Morin, P.; Amran, M. B.; Favier, S.; Heimburger, R.; Leroy, M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 357.
- Bondoux, G.; Jandik, P.; Jones, W. R.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 79.
- Salomon, D. R.; Romano, J.; *J. Chromatogr.* **1992**, *602*, 219.
- Pretswell, E. L.; Morrisson, A. R.; Park, J. S.; *Analyst* **1993**, *118*, 1265.
- Swartz, M. E.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 441.
- Brumley, W. C.; Brownrigg, C. M.; *J. Chromatogr.* **1993**, *646*, 377.
- Jackson, P. E.; Haddad, P. R.; *J. Chromatogr.* **1993**, *640*, 481.
- Martinez, M.; Aguilar, M.; *J. Chromatogr.* **1994**, *676*, 443.
- Lagoutte, D.; Lombard, G.; Nisseron, S.; Papet, M. P.; Saint-Jalm, Y.; *J. Chromatogr.* **1994**, *684*, 251.
- Oehrle, S. A.; Blanchard, R. D.; Stumpf, C. L.; Wulfeck, D. L.; *J. Chromatogr.* **1994**, *680*, 645.
- Dabek-Zlotorzynska, E.; Dlouhy, J. F.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671*, 389.
- Dabek-Zlotorzynska, E.; Dlouhy, J. F.; *J. Chromatogr.* **1994**, *685*, 145.
- Hiraoka, A.; Akai, J.; Tominaga, I.; Hattori, M.; Sasaki, H.; Arato, T.; *J. Chromatogr.* **1994**, *680*, 243.
- Shirao, M.; Furuta, R.; Suzuki, S.; Nakazawa, H.; Fujita, S.; Maruyama, T.; *J. Chromatogr.* **1994**, *680*, 247.
- Turcat, S.; Masclet, P.; Lissolo, T.; *Sci. Total Environ.* **1994**, *158*, 21.
- Jordan, J. M.; Moese, R. L.; Johnson-Watts, R.; Burton, D. E.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671*, 445.
- Chardwick, R. R.; Hsieh, J. C.; Resham, K. S.; Nelson, R. B.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671*, 403.
- Song, L.; Ou, Q.; Yu, W.; Fang, L.; Jin, L.; *J. Chromatogr.* **1995**, *715*, 376.

53. Jia, L.; Zhang, H. X.; Kou, X. L.; Hu, Z. D.; *Chromatographia* **1995**, *41*, 605.
54. Wu, C. H.; Lo, Y. S.; Lee, Y. H.; Lin, T. I.; *J. Chromatogr.* **1995**, *716*, 291.
55. Zarzycki, P. K.; Kowalski, P.; Nowakowska, J.; Lamparczyk, H.; *J. Chromatogr.* **1995**, *709*, 203.
56. Roder, A.; Bachmann, K.; *J. Chromatogr.* **1995**, *689*, 305.
57. Cartoni, G.; Ciccioli, F.; Jasinowska, R.; *J. Chromatogr.* **1995**, *709*, 209.
58. Haddad, P. R.; Harakuwe, A. H.; Buchberger, W.; *J. Chromatogr.* **1995**, *706*, 571.
59. Dolnik, V.; Donikova, J.; *J. Chromatogr.* **1995**, *716*, 269.
60. Nguyen, H.; Tamisier-Karolak, S. L.; Czok, M.; Laugier, R.; Cardot, P.; *Analisis* **1995**, *23*, 82.
61. Petucci, C. J.; Kantes, H. L.; Strein, T. G.; Veening, H.; *J. Chromatogr.* **1995**, *668*, 241.
62. Jimidar, M.; Hartmann, C.; Cousement, N.; Massart, D. L.; *J. Chromatogr.* **1995**, *706*, 479.
63. Boden, J.; Darius, M.; Bachmann, K.; *J. Chromatogr.* **1995**, *716*, 311.
64. Jariego, C. M.; Hernanz, A.; *Clin. Chem.* **1996**, *42*, 477.
65. Guan, F.; Wu, H.; Luo, Y.; *J. Chromatogr.* **1996**, *719*, 427.
66. Guan, F.; Wu, H.; Luo, Y.; *J. Chromatogr.* **1996**, *719*, 421.
67. Oehrle, S. A.; *J. Chromatogr.* **1996**, *733*, 101.
68. van den Hoop, M. A. G. T.; Cleven, R. F. M. J.; van Staden, J. J.; Neele, J.; *J. Chromatogr.* **1996**, *739*, 241.
69. Oehrle, S.; *J. Chromatogr.* **1996**, *739*, 413.
70. Buchberger, W.; Winna, K.; *J. Chromatogr.* **1996**, *739*, 389.
71. Harakuwe, A. H.; Haddad, P. R.; *J. Chromatogr.* **1996**, *734*, 416.
72. Choi, O. K.; Kim, C. G.; Kim, Y. D.; Kim, H.; Jo, J. S.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 249.
73. Harakuwe, A. H.; Haddad, P. R.; Jackson, P. E.; *J. Chromatogr.* **1996**, *739*, 399.
74. Tenberken, B.; Ebert, P.; Hartmann, M.; Kibler, M.; Mainka, A.; Prokop, T.; Roder, A.; Bachmann, K.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 209.
75. Cikalo, M. G.; Goodall, D. M.; Matthews, W.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 189.
76. Walker, E. B.; Walker, J. C.; Zaugg, S. E.; Davidson, R.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 111.
77. Oehrle, S. A.; *J. Chromatogr.* **1996**, *745*, 81.
78. Font, J.; Gutiérrez, J.; Lalueza, J.; Pérez, X.; *J. Chromatogr.* **1996**, *740*, 125.
79. Chang, H. T.; Yeung, E. S.; *J. Chromatogr.* **1992**, *608*, 65.
80. Devèvre, O.; Putra, O.; Botton, B.; Garbaye, J.; *J. Chromatogr.* **1994**, *679*, 349.
81. Oehrle, S. A.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671*, 383.
82. Shamsi, S. A.; Danielson, N. D.; *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3757.
83. Cousins, S. M.; Haddad, P. R.; Buchberger, W.; *J. Chromatogr.* **1994**, *671*, 397.
84. Jimidar, M.; Massart, D. L.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *294*, 165.
85. Boden, J.; Ehmann, T.; Groh, T.; Haumann, I.; Bachmann, K.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 572.
86. Friedl, W.; Kenndler, E.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 576.
87. Harakuwe, A. H.; Haddad, P. R.; *J. Chromatogr.* **1996**, *734*, 416.
88. Colombara, R.; Tavares, M. F. M.; Massaro, S.; Rubim, J. C.; *J. Cap. Elec.* **1996**, *3*, 147.