

## ANALYSE ET DETERMINATION DES HALOGÉNURES ET DES OXYHALOGENURES PAR CHROMATOGRAPHIE D'ÉCHANGE D'IONS AVEC DETECTION UV-INDIRECTE

R. Boulahjar<sup>1,2</sup>, M. El Haddad<sup>2,3</sup>, R. Mamouni<sup>2,4</sup>, T. Fechtali<sup>1</sup>,  
S. El Antri<sup>1</sup>, M. Akssira<sup>2</sup>, S. Lazar<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Laboratoire de Biochimie, Environnement & Agroalimentaire, Université Hassan II-Mohammédia, BP 146, 20800, Mohammédia, Morocco*

<sup>2</sup>*Laboratoire de Chimie Bioorganique & Analytique, Université Hassan II-Mohammédia, BP 146, 20800, Mohammédia, Morocco*

<sup>3</sup>*Faculté Poly disciplinaire, Département Sciences de la Matière, Université Cadi Ayyad, BP 4162, 46000 Safi, Morocco*

<sup>4</sup>*Faculté des Sciences, Université Ibn Zohr, BP 8061, 8000 Agadir*

\*Corresponding author: [lazar\\_said@yahoo.fr](mailto:lazar_said@yahoo.fr)

Received: 11/10/2006

Accepted after revision: 29/11/2006

**Abstract:** Analysis and determination of a mixture of halides ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  and  $I^-$ ) and oxyhalides ( $ClO_3^-$  and  $BrO_3^-$ ) have been realized by ion exchange chromatography (IEC) with UV-indirect detection mode (IEC-IPD). We have used a stationary phase Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.), polymeric phase constituted by hydroxyethyle methacrylate with mobile phase formed by aqueous solution of *ortho*-phtalic acid as ion developer. In this case, profile separation was presented by effects study; concentration of *ortho*-phtalique and mobile phase pH. We have also realized the separation of both couples ( $BrO_3^-/Br^-$ ) and ( $ClO_3^-/Cl^-$ ).

Chromatographic system developed is stable, no perturbation of base line and no interferences of analyzed anions have been occurred.

**Keywords:** *halides, oxyhalides, ion exchange chromatography, UV-indirect*

**Résumé :** L'analyse et la détermination des halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ) et des oxyhalogénures ( $ClO_3^-$  et  $BrO_3^-$ ) ont été réalisées par chromatographie d'échange d'ions avec une détection absorptiométrique UV en mode indirect (CEI-DPI). La séparation des ions inorganiques a été effectuée en mode isocratique sur la colonne Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.) polymérique à base d'hydroxyéthyle méthylacrylate avec une phase mobile constituée d'une solution aqueuse d'acide *ortho*-phtalique comme ion développeur. En effet, un profil de séparation des ions inorganiques sera présenté en étudiant les effets ; de la concentration de l'acide *ortho*-phtalique et du pH de la phase mobile. La séparation des couples ( $BrO_3^-/Br^-$ ) et ( $ClO_3^-/Cl^-$ ) a été aussi optimisée. Le système chromatographique développé est stable, ne présente pas de perturbation de la ligne de base et s'effectue sans interférences des ions analysés.

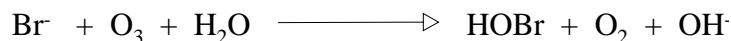
**Mots clés :** *halogénures, oxyhalogénures, chromatographie d'échange d'ions, détection UV-indirecte.*

## INTRODUCTION

Il est reconnu que la chromatographie d'échange d'ions (CEI) a été utilisée pour la séparation et la détermination des anions et des cations inorganiques dans des eaux de différentes provenances (eau potable, eaux souterraines, eaux de surface...). La CEI met en jeu trois composantes essentielles ; phase mobile, phase stationnaire et système de détection. Le choix d'un tel système chromatographique dépend du problème à analyser. De notre part, nous avons apporter notre contribution à l'analyse des anions inorganiques ( $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$ ) et des cations inorganiques ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$ ) en réalisant le couplage en ligne de la CEI avec le détecteur évaporatif à diffusion de la lumière (DEDL), en recherchant les conditions chromatographiques nécessaires en respectant les exigences du DEDL qui réside dans la différence de volatilité des ions analysés et la phase mobile [1, 2].

Traditionnellement, le chlore a été considéré comme l'outil le plus efficace pour désinfecter les eaux potables. Aujourd'hui, il existe d'autres types de désinfectants à l'exception du rayonnement UV, des oxydants tel que les chloramines, l'ozone et le dioxyde de chlore. Bien que ces désinfectants sont très efficaces pour le contrôle biologique, ils réagissent avec la matière organique ou inorganique contenue dans l'eau pour donner des sous produits organiques (trihalométhane et les acides haloacétiques et inorganiques (sous produits inorganiques de désinfection IDBPs) [3]. En effet, l'ozonation constitue une technique alternative à la chloration de désinfection.

Cependant, elle génère une oxydation des bromures  $\text{Br}^-$  en bromates  $\text{BrO}_3^-$  et des chlorures  $\text{Cl}^-$  en chlorates  $\text{ClO}_3^-$ . Les équations suivantes traduisent les étapes d'oxydation de  $\text{Br}^-$  en  $\text{BrO}_3^-$  à travers la formation d'un intermédiaire hypobromite  $\text{BrO}^-$ . Ces équations montrent aussi que l'acide hypobromure  $\text{HOBr}$  ne peut pas être oxydé par l'ozone en  $\text{BrO}_3^-$ . La minimisation de  $\text{BrO}_3^-$  peut être réalisée en opérant à concentration faible en acide  $\text{H}_3\text{O}^+$ . La concentration des bromates dépend de la concentration initiale existante dans l'eau des ions bromures, concentration en ozone et la durée de contact. La toxicité de  $\text{BrO}_3^-$  a été étudiée révélant un effet cancérigène [4].



Plusieurs méthodes analytiques ont été développées concernant l'analyse et la détermination des oxyhalogénures ( $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ...) par CEI. Hautman et *al.* ont réalisé la séparation de  $\text{BrO}_3^-$  dans un mélange d'anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) par utilisation de l'acide borique/tetraborate comme phase mobile [5]. Joyce et *al.* ont pu éliminé des chlorures par un pré traitement avec une résine cationique à base d'argent [6]. Cependant, ces méthodes sont moins sélectives pour  $\text{BrO}_3^-$  du fait qu'ils ont utilisé une détection conductimétrique. Takeuchi et *al.* ont réalisé une séparation sélective de  $\text{IO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$  dans des eaux potables avec une micro-colonne par CEI avec un enrichissement en pré-colonne avec UV comme système de détection [7].

L'objet de ce travail est de réaliser une séparation des halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ) et des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) séparément puis une séparation simultanée des couples suivants ( $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ) et ( $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ ) par CEI-DPI. Le choix de l'acide *ortho*-phtalique comme ion développeur réside dans le fait de sa forte absorption dans le domaine UV du spectre électromagnétique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'appareillage chromatographique comprend une pompe isocratique Modèle 307 Gilson (Villiers-le-Bel, France), une vanne d'injection Rheodyne VS 7725 (Californie, USA) munie d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{L}$ , un intégrateur Hewlett Packard 3395 et un détecteur spectrophotométrique UV-Visible Modèle 118 Gilson. Toutes les séparations ont été réalisées sur la colonne Metrosep anion dual 1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.), remplie avec un polymère à base d'hydroxyéthyle méthacrylate rigide sur lequel est greffé les groupes ammonium quaternaires comme groupements fonctionnels. Tous les produits utilisés sont des réactifs de qualité analytique. Toutes les solutions sont préparées avec une eau ultra pure 18  $\Omega\text{M}$  obtenue par le système de purification ELGA (Antony, France). Les éluants utilisés sont préparés à partir des solutions d'acide *ortho*-phtalique de Merck (Darmstadt, Allemagne) et du TRIS (trihydroxy-éthylaminométhane) de Fluka (St Quentin Fallavier, France). Les solutés sont fournis par : chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), fluorure de potassium (KF), iodure de potassium (KI),

bromure de potassium (KBr), bromate de sodium ( $\text{NaBrO}_3$ ) et chlorate de sodium ( $\text{NaClO}_3$ ) de Prolabo (Paris, France). Les concentrations injectées de chaque soluté sont de 100 et de 300 mg/L.

La valeur du pH pour chaque phase mobile est déterminée par un pH mètre Beckman (Modèle  $\Phi$  10, Gagny, France).

## RESULTATS ET DISCUSSION

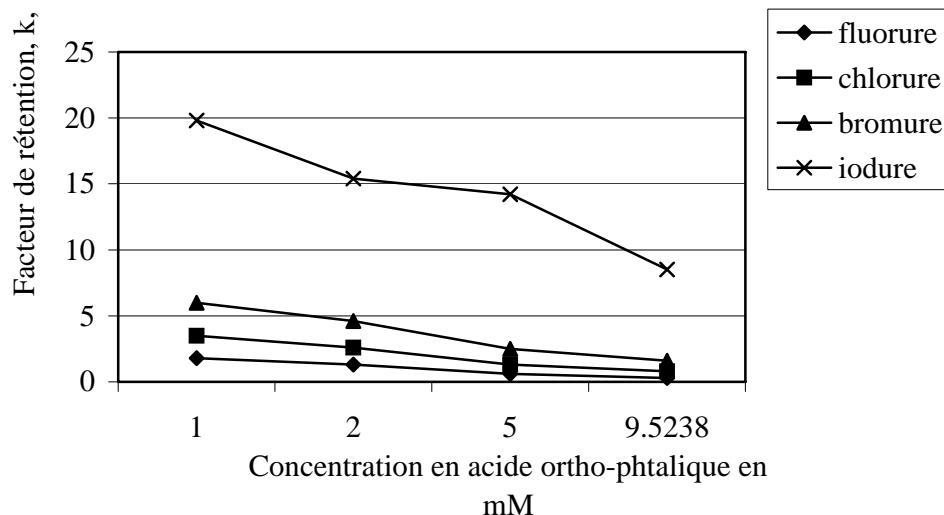
Les acides aromatiques sont connus comme des agents de visualisation en UV. Les plus répandus sont : l'acide *ortho*-phtalique, salicylate de sodium, pyromellitate, phtalate de potassium, acide 4-hydroxybenzoïque. La séparation en CEI peut être effectuée en modes isocratique ou en gradient d'élution. Ce dernier permet parfois l'élution de certains ions inorganiques trop retenus et qu'on ne pouvait pas les éluer en mode isocratique, mais ces modes supposent que la phase mobile soit totalement compatible avec le détecteur. Nous avons déjà démontré que l'acide *ortho*-phtalique peut être utilisé avec succès pour la séparation des anions inorganiques ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) avec un système à double détection ; conductimétrie et UV en mode indirect. Nous avons démontré qu'une diminution de la concentration en ion développeur permet d'avoir un éluant de faible conductivité électrique ce qui est favorable à une détection conductimétrique et permet aussi d'utiliser une courte longueur d'onde ce qui est favorable à une détection absorptiométrique. Toutefois, nous avons noté une dérive de la ligne de base en mode conductimétrique [8]. Dans cette étude, nous avons utilisé une détection absorptiométrique en mode indirect. La plupart des anions inorganiques n'ont pas de groupements chromophores ou présentent des coefficients d'absorptivité molaire trop faibles si bien que la détection UV en mode indirect est mise en œuvre.

### Effet de la concentration de l'ion développeur et du pH de la phase mobile sur la rétention des halogénures ( $\text{F}^-$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ et $\text{I}^-$ )

Dans ce contexte, nous avons tenté la séparation des halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ) et des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) en mode isocratique. Nous avons choisi l'acide *ortho*-phtalique comme agent de visualisation en UV. L'éluant utilisé est préparé à partir de l'acide *ortho*-phtalique et une solution TRIS : trihydroxyéthylaminométhane, utilisée pour ajuster le pH et une solution d'acétonitrile (ACN) à 2% du volume de la phase mobile pour éviter la prolifération des micro-organismes. La figure 1 montre la variation des facteurs de rétention,  $k$ , des halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ) en fonction de la concentration en acide *ortho*-phtalique (1, 2, 5 et 9,5238 mM) dans la phase mobile aqueuse à pH fixe égal à 6.

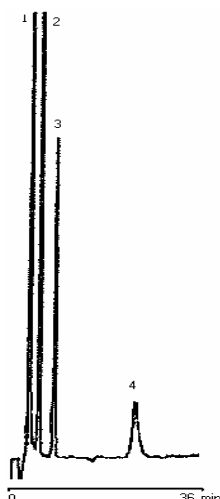
Il apparaît que lorsque la concentration de l'ion développeur augmente le facteur de rétention,  $k$ , de chaque halogénure diminue. Ce qui est en accord avec le principe de la séparation par CEI. L'ordre d'élution croissant est le suivant :  $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ , quelque que soit la concentration de l'acide *ortho*-phtalique. Cet ordre varie d'une façon inversement proportionnelle à l'électronégativité de l'halogénure. La forte rétention de l'iodure est liée à son pouvoir volumineux, contrairement pour le fluorure. Les longueurs d'ondes des maximums d'absorption des différents éluants utilisés (1, 2, 5 et 9,5238 mM) sont respectivement (273, 273, 291 et 300 nm). Ainsi, l'utilisation d'une

courte longueur d'onde ( $\lambda = 273 \text{ nm}$ ) permet l'emploi d'une concentration faible en acide *ortho*-phtalique.



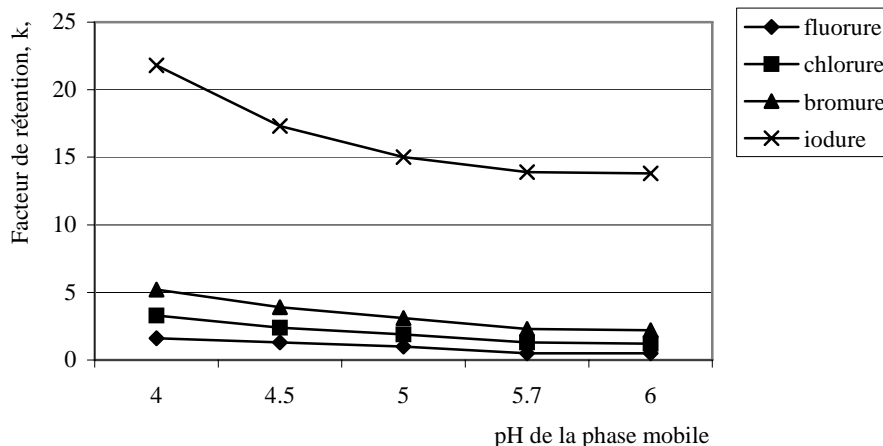
**Figure 1.** Effet de la concentration de l'acide *ortho*-phtalique sur la rétention des halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ). Phase mobile : acide *ortho*-phtalique, solution TRIS, 2% ACN, pH 6. Débit : 0,6 mL/min. Colonne : Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur : UV-Visible

Les sélectivité concernant les couples ( $Cl^-/F^-$ ) et ( $Br^-/Cl^-$ ) restent constantes respectivement au voisinage de 2 et 1,7 quelque soit la concentration en acide *ortho*-phtalique. Une sélectivité notable pour le couple ( $I^-/Br^-$ ) a été obtenue. La figure 2 représente la séparation d'un mélange d'halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ) avec une concentration en acide *ortho*-phtalique de 2 mM à pH 6.



**Figure 2.** Séparation d'un mélange d'halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ). Phase mobile: acide *ortho*-phtalique 2 mM, solution TRIS, 2% ACN, pH 6. Débit: 0,6 mL/min. Colonne: Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur: UV-Visible. Identification des pics: (1) :  $F^-$ , (2) :  $Cl^-$ , (3) :  $Br^-$  et (4) :  $I^-$ . Volume injecté : 20  $\mu$ L

La figure 3 montre la variation des facteurs de rétention,  $k$ , des halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ) en fonction du pH de la phase mobile aqueuse à concentration fixe en acide *ortho*-phthalique 2 mM.



**Figure 3.** Effet du pH de la phase mobile sur la rétention des halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ). Phase mobile: acide *ortho*-phthalique, solution TRIS, 2% ACN. Débit: 0,6 mL/min. Colonne: Metrosep Anion Dual I Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur: UV-Visible

La rétention des halogénures diminue lorsque la valeur de pH augmente ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ). Cette diminution s'explique par le fait que l'accroissement du pH de la phase mobile augmente sa teneur en charges négatives et par suite, il y aura plus d'affinité pour le support hydroxyéthyle méthacrylate avec ammoniums quaternaires. Par ailleurs, plus l'ion développeur a plus d'affinité pour l'échangeur, plus il sera retenu et moins il sera échangé par l'halogénure, ce qui implique une faible rétention des halogénures ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  et  $I^-$ ). La sélectivité entre deux halogénures adjacents ( $Cl^-/F^-$ ), ( $Br^-/Cl^-$ ) et ( $I^-/Br^-$ ) reste constante quelque soit le pH de la phase mobile. Notons aussi que le pH n'influe pas sur l'ordre d'élution ( $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ ).

#### Effet de la concentration de l'ion développeur et du pH de la phase mobile sur la rétention des oxyhalogénures ( $ClO_3^-$ et $BrO_3^-$ )

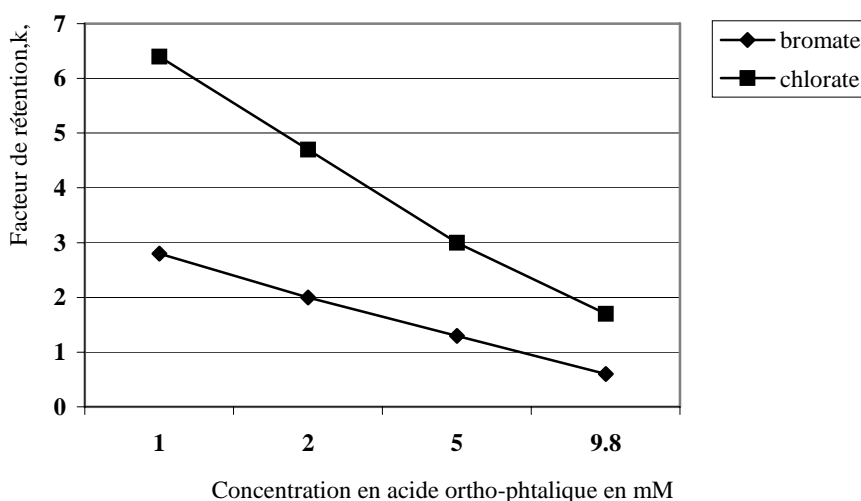
Après avoir étudié la séparation des halogénures, nous avons tenté la séparation des oxyhalogénures  $ClO_3^-$  et  $BrO_3^-$ . Suivant la même procédure, la séparation est effectuée avec l'acide *ortho*-phthalique comme ion développeur. Les bromates et les chlorates n'absorbent pas en UV, ce qui permet leur détection en UV par chute d'absorbance. La figure 4 montre l'effet de concentration en ion développeur sur la rétention des  $ClO_3^-$  et  $BrO_3^-$ .

Les facteurs de rétention diminuent quand la concentration de l'acide *ortho*-phthalique augmente. Le système chromatographique présenté permet la séparation de ces oxyhalogénures avec une sélectivité notable. Les bromates sont plus retenus que les chlorates.

Nous étions amené à chercher le mécanisme de séparation des bromates et des chlorates. Une séparation par un mécanisme pur d'échange d'ions suit la relation suivante :

$$\text{Log } k = a \text{ Log } [X] + b$$

avec  $k$  est le facteur de rétention de l'ion  $X^-$  de concentration  $[X]$ ,  $a$  et  $b$  sont des constantes dont  $a$  représente la charge de l'ion analysé. S'il s'agit d'un mono chargé  $a$  vaut (-1) et prend (-2) s'il est di chargé [9]. Le tracé de la droite  $\text{Log } k = f(\text{Log } [X])$  dans un domaine de concentration en ion développeur (1-9,8 mM) permet de tirer les valeurs de  $a$  (Tableau 1). Les valeurs de  $a$  sont respectivement (-0,6563) pour les bromates et (-0,5797) pour les chlorates. Ce sont des valeurs qui sont nettement différents de (-1), ce qui nous laisse supposer que la rétention des bromates et des chlorates ne s'effectue pas suivant un mécanisme pur d'échange d'ions. Ce sont éventuellement des interactions hydrophobiques qui interviennent. La mise en évidence de ces interactions est justifiée par l'ajout d'un modificateur organique [10].



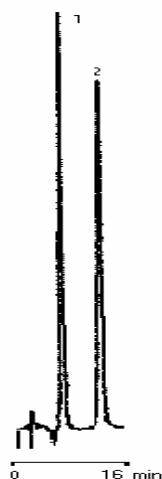
**Figure 4.** Effet de la concentration de l'acide ortho-phthalique sur la rétention des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ). Phase mobile: acide ortho-phthalique, solution TRIS, 2% ACN. Débit: 0,6 mL/min. Colonne: Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur: UV-Visible

**Tableau 1.** Paramètres  $a$ ,  $b$  et  $r^2$  de l'équation  $\text{Log } k = f(\text{Log } [X])$

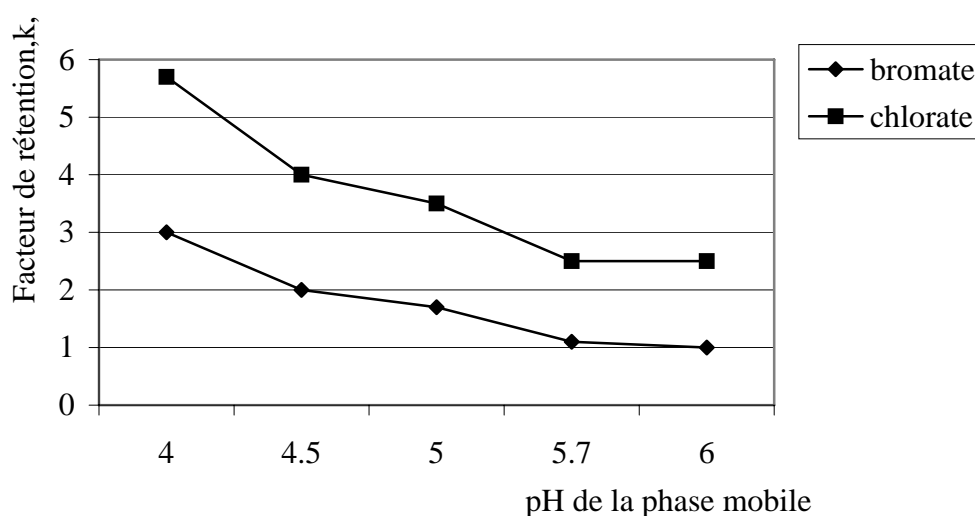
Oxyhalogénure	Pente ( $a$ )	( $b$ )	Coefficient de régression ( $r^2$ )
$\text{BrO}_3^-$	-0,6563	0,4746	0,9962
$\text{ClO}_3^-$	-0,5797	0,8251	0,9964

Un profil de séparation de  $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$  est présenté dans la figure 5. La figure 6 montre la variation des facteurs de rétention,  $k$ , des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) en fonction du pH de la phase mobile aqueuse à concentration fixe en acide ortho-phthalique 1 mM. Même si la rétention des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) ne s'effectue pas par un mécanisme pur d'échange d'ions, elle diminue lorsque le pH de la phase mobile augmente ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ). Après avoir réalisé la séparation des halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ) et des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) séparément, nous avons tenté cette fois-ci la séparation simultanée des couples ( $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ) et ( $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ ). Ainsi, avec les mêmes conditions chromatographiques, de telles séparations s'effectuent sans

interférences et un rapport de concentration  $[\text{BrO}_3^-]/[\text{Br}^-]$  de 5% a été obtenu pour le couple  $(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ . La figure 7 montre la séparation des couples  $(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$  et  $(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-)$ .

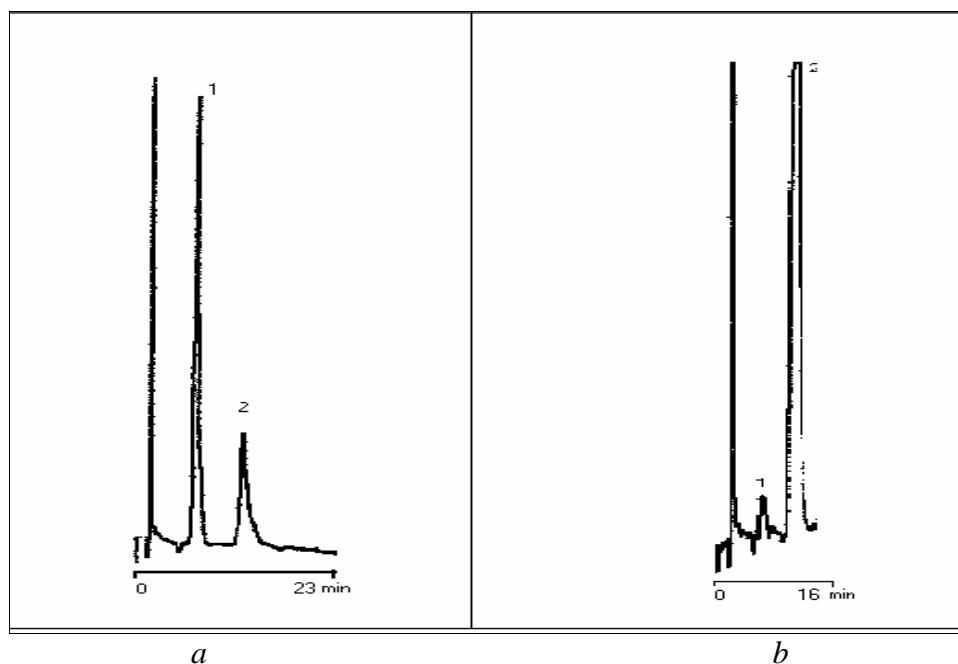


**Figure 5.** Séparation des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ). Phase mobile: acide ortho-phthalique 1 mM, solution TRIS, 2% ACN, pH 6. Débit: 0,6 mL/min. Colonne: Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur: UV-Visible. Identification des pics: (1) :  $\text{BrO}_3^-$ , (2) :  $\text{ClO}_3^-$ . Volume injecté: 20  $\mu\text{L}$



**Figure 6.** Effet du pH de la phase mobile sur la rétention des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ). Phase mobile: acide ortho-phthalique, solution TRIS, 2% ACN. Débit: 0,6 mL/min. Colonne: Metrosep Anion Dual1 Metrohm (150 x 3 mm D.I.). Détecteur: UV-Visible





**Figure 7.** Séparation des couples ( $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ) et ( $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ ) par CEI-DPI. Eluant: acide ortho-phthalique 1 mM, pH 6,0 (Tris), 2% ACN. Débit: 0,6 mL/min. Détecteur: UV-Visible. Volume injecté: 20  $\mu\text{L}$ . (a) Identification des pics: (1)  $\text{Cl}^-$  (25 ppm), (2)  $\text{ClO}_3^-$  (25 ppm). (b) Identification des pics: (1)  $\text{BrO}_3^-$  (5 ppm), (2)  $\text{Br}^-$  (100 ppm)

## CONCLUSION

L'analyse et la séparation des halogénures ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  et  $\text{I}^-$ ) et des oxyhalogénures ( $\text{ClO}_3^-$  et  $\text{BrO}_3^-$ ) ont été réalisées par CEI avec DPI comme système de détection en mode isocratique avec de bonnes sélectivités. L'acide ortho-phthalique est utilisé comme agent de visualisation. Les effets de la concentration de l'ion développeur et du pH de la phase mobile ont été étudiés, révélant que la rétention diminue lorsque la concentration de l'acide ortho-phthalique et le pH de la phase mobile augmentent.

Une analyse simultanée des couples ( $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ ) et ( $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ ) a été réalisée et un rapport de concentration  $[\text{BrO}_3^-]/[\text{Br}^-]$  égale à 5% a été déterminé.

## REFERENCES

1. El Haddad, M., Mouchère, F., Elfakir, C., Dreux, M.: *Journal of Chromatography A*, **2001**, 914, 167.
2. El Haddad, M., Mamouni, R., Khouili, M., El Antri, S., Akssira, M., Dreux, M., Lazar, S.: *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2003**, 26, 3117.
3. Hautman, D.P., Munch, D.J.: *Journal of Chromatography A*, **2001**, 920, 221.
4. Kurokawa, Y., Hayashi, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., Kokubo, T., Odashima, S.: *Journal Natural Cancer I*, **1983**, 71, 965.
5. Hautman, D.P., Bolyard, M.: *Journal of Chromatography*, **1992**, 602, 65.

6. Joyce, R.J., Dhillon, H.S.: *Journal of Chromatography*, **1994**, 671, 165.
7. Takeuchi, T., Kitamaki, Y.: *Analytical Sciences*, **2004**, 20, 1399.
8. Lazar, S., Herbreteau, B., El Haddad, M., Lafosse, M., Akssira, M., Dreux, M.: *Analysis*, **1999**, 27, 882.
9. Djerde, D.T., Fritz, J.S.: *Ion chromatography*, 2<sup>nd</sup> Ed., Huthing, Heidelberg, **1987**.
10. El Haddad, M., Lazar, S., El Antri, S., Benchekroun, M.N., Akssira, M., Dreux, M.: *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* **2003**, 26, 751.