

# Simultanbestimmung organischer und anorganischer Anionen aus verwitterten Natursteinoberflächen mittels Gradienten-Ionen-Chromatographie

W. Dannecker und K. Selke

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Abt. Angewandte Analytik, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13, Bundesrepublik Deutschland

## Simultaneous determination of organic and inorganic anions from weathered surfaces of natural building stones by gradient ion chromatography

**Summary.** Inorganic anions as well as carboxylic acids in eluates of stone can be separated by anion-exchange chromatography using a gradient elution system. This separation required a HPIC-AS5A(5  $\mu$ ) (DIONEX) separator column, anion micro membrane suppressor (AMMS) (DIONEX) and a continuous NaOH-gradient. The gradient started with an initial concentration of 0.75 mmol/l NaOH, 203 mmol/l NaOH was added. An "Anion Trap Column" (4  $\times$  50 mm) between injector and pump served to clean the NaOH-eluates. Reproducibility and linearity of the gradient method were satisfactory.

### 1 Einleitung

Im Rahmen eines vom BMFT geförderten interdisziplinären Forschungsvorhabens zur Erhaltung von Kulturdenkmälern werden neben den bereits bekannten Schadeinflüssen auf Natursteinbauten durch Luftverunreinigungen wie SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, HF, Kohlenwasserstoffe und Schwebstoffe auch in zunehmendem Maße die schädigenden Wirkungen von Mikroorganismen untersucht. Nach bisherigen Untersuchungsergebnissen scheinen die besonders an den Gesteinsoberflächen angesiedelten, schleimgekapselten und säurebildenden Bakterien die Verwitterungsprozesse der Natursteine durch Umwandlung basischer Bindemittelanteile in Sedimentgesteinen zu beschleunigen und die zerstörerische Gipsbildung zu begünstigen [1, 2].

Zu den Metaboliten dieser Kleinstlebewesen gehören organische Säuren, die durch Umsetzung mit den Gesteinskomponenten möglicherweise ebenfalls zerstörerische Eigenschaften haben [3]. Mit Hilfe quantitativer Bestimmungen soll die tatsächliche Belastung verschiedener Gesteinsmaterialien infolge solcher Einflüsse untersucht werden.

Bei der quantitativen Erfassung der durch Luftverunreinigungen eingetragenen Komponenten in den Stein und deren Reaktionsprodukte kam es bisher aufgrund des teilweise

hohen Anteils organischer Säuren zu Schwierigkeiten bei der ionenchromatographischen Bestimmung der wasserlöslichen Anionengehalte. Zum einen traten bei Anwesenheit von Formiat und Acetat Interferenzen mit den ebenfalls sehr schnell eluierenden Ionen Fluorid und Chlorid auf, zum anderen konnten stärker auf der Säule zurückgehaltene organische Anionen wie Citrat aufgrund der zu geringen Elutionsstärke des verwendeten Standardeluens nicht bestimmt werden und verblieben teilweise auf der Säule. So war bisher die Analytik von Proben mit Anionen weit differierender Retentionszeiten mit Hilfe der Standard-Ionen-Chromatographie nur eingeschränkt möglich [4].

Die bisher in der Literatur zu diesem Thema beschriebenen Lösungen beschränkten sich meist auf Teilaspekte oder erforderten einen hohen zeitlichen und apparativen Aufwand. Um z. B. eine schnellere Elution der stärker zurückgehaltenen Anionen zu erreichen, mußte dann entweder ein stärkeres Elutionsmittel gewählt werden [5] oder unter Beibehaltung des Standardeluens eine kürzere Trennsäule [6]. Damit war jedoch eine zum Teil erhebliche Verschlechterung der Auflösung im Bereich der schnell eluierenden Ionen verbunden. Dieser Nachteil ist vermeidbar, wenn die Probe bei unterschiedlichen analytischen Bedingungen, wie Variation der Eluenskonzentration oder der Säule, gemessen wird [7, 8]. Hierfür ist jedoch ein erhöhter sowohl zeitlicher als auch apparativer Aufwand nötig.

Eine Alternative ist die Anwendung der sogenannten „Drei-Säulen-Chromatographie“. Hierbei handelt es sich um ein kombiniertes Chromatographiesystem, das neben der Ionenaustauschsäule und dem Hohlfasermembransuppressor nachgeschaltet als dritte Säule eine Ionenausschlußsäule enthält. Dieses von Puxbaum et al. [9] eingeführte System dient zur simultanen Bestimmung von anorganischen und organischen Säuren in komplexen Matrices. Wie Untersuchungen zur Anwendung dieses Verfahrens für Regenwasserproben [10] deutlich zeigen, ist die Optimierung der Analysenparameter jedoch recht aufwendig, da neben der Eluenskonzentration, der Ionenaustauschsäule und der Durchflußrate auch die Dimension der manuell zu packenden Ionenausschlußsäule angepaßt werden muß.

In der vorliegenden Arbeit werden die Anwendungsmöglichkeiten eines Gradientensystems in der Ionenaustausch-Chromatographie zur interferenzfreien Bestimmung von Anionen wie Fluorid, Chlorid, Nitrit, Nitrat, Phosphat, Sulfat und biogenen Carbonsäureanionen in Natursteineluaten untersucht.

## 2 Experimenteller Teil

Zur Durchführung der Arbeit wurde ein DIONEX Ionenchromatograph 4000i verwendet, in dem ein Mikroprozessor zur Gradientensteuerung, Mischkammer, Doppelkolbenpumpe, Chromatographiemodul und Leitfähigkeitsdetektor integriert sind. Das Chromatographiemodul enthielt neben Vorsäule und Trennsäule einen Anionenmikromembransuppressor (AMMS). Für carbonathaltige Elutionsmittel wurden die Säulen HPIC-AG4A, HPIC-AS4A und für NaOH-Eluenten die auf deren geringere Elutionsstärke abgestimmten Säulen HPIC-AG5A(5  $\mu$ ), HPIC-AS5A(5  $\mu$ ) der Firma Dionex verwendet. Die Probenaufgabe erfolgte über ein pneumatisch geschaltetes Injektionsventil, das mit einer 50  $\mu$ l-Injektionsschleife ausgestattet war. Bei Verwendung von NaOH-haltigem Eluens wurde zwischen Pumpe und Injektionsventil zusätzlich eine „Anion Trap Column“ ATC-1 (DIONEX) zur Reinigung des Eluens geschaltet.

Die Standardlösungen wurden aus den Stammlösungen der einzelnen Anionen angesetzt. Zur Herstellung der Stammlösungen, mit Konzentrationen von 1 g/l bezogen auf die Anionen, wurden die entsprechenden Salze (alle „p.a.“-Qualität der Firma Merck) sowie deionisiertes und anschließend bidestilliertes Wasser verwendet. Die zur Kalibrierung benötigten verdünnten Standards wurden täglich frisch angesetzt. Das für den Suppressor benötigte Regenerat, 50 mmol/l Schwefelsäure, wurde mit Hilfe eines Stickstoffdruckes von 0,35 bar auf eine Durchflußrate von ca. 4 ml/min einreguliert.

Die  $\text{HCO}_3^-$ - bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$ -haltigen Elutionsmittel wurden durch Verdünnen von konzentrierten Stammlösungen, angesetzt aus den Na-Salzen der Reinheitsstufe „p.a.“ der Firma Merck, hergestellt. Für NaOH-haltige Eluenten wurde 50%ige NaOH der Firma J. T. Baker verdünnt, die Überprüfung der Konzentrationen erfolgte titrimetrisch. Das benötigte deionisierte und anschließend bidest. Wasser mußte vor seiner Verwendung im Wasserstrahlvakuum eine Stunde entgast werden. Dies empfiehlt sich besonders für die NaOH-haltigen Elutionsmittel, da aufgrund der großen Affinität zu  $\text{CO}_2$  verstärkt Verunreinigungen in Form von Carbonat eingeschleppt werden. Alle Eluenten wurden in unter Druck stehenden Vorratsbehältern aufbewahrt. Diese Form der Aufbewahrung war besonders wichtig, um reproduzierbare Gradientenmischungen zu erhalten, da bei diesem System der Gradient nicht, wie in der HPLC üblich, auf der Hochdruckseite zusammengemischt wird. Für die unter Druck stehenden Eluenten-Vorratsbehälter wurde vorzugsweise Helium eingesetzt; bei Verwendung von Argon mußte täglich vakuumentgast werden, da es sonst aufgrund von Blasenbildung zu einem Leistungsabfall der Pumpe kam.

Die Elution des homogenisierten Probenmaterials (1 g Gestein/10 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) wurde mit Hilfe eines Kationenaustauschers durchgeführt, der durch Austausch von  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$ , die leicht wasserlöslichen Salze lieferte. Die Probeneluate wurden steril filtriert (Membranfilter, Typ Minisart NML, mittlere Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ , Fa. Sartorius) und konnten anschließend ionenchromatographisch gemessen werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

Um mit Hilfe eines Gradientensystems noch Ionen weit differierender Retentionszeiten eluieren zu können, muß die Elutionsstärke und damit die Eluentenzusammensetzung

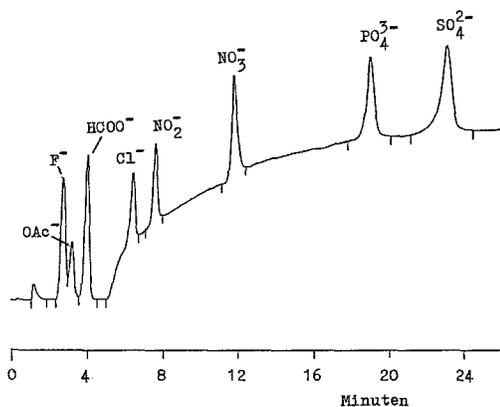


Abb. 1. Chromatogramm eines  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ -Gradienten zur Trennung von  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  je 3 mg/l;  $\text{NO}_2^-$  5 mg/l; Acetate, Formiat,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  je 10 mg/l; Eluens 1: 4 mmol/l  $\text{NaHCO}_3$ , Eluens 2: 4 mmol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Eluens 3:  $\text{H}_2\text{O}$ ; Durchflußrate: 1,5 ml/min; Detektorempfindlichkeit: 30  $\mu\text{S}$

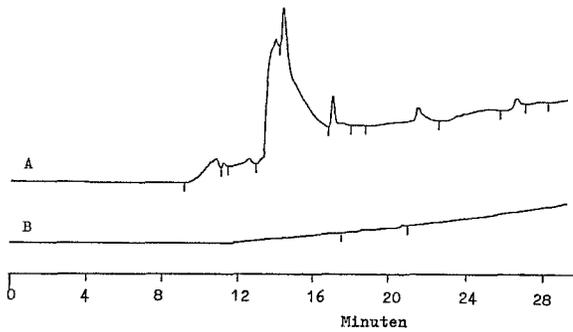
### Gradientenprogramm

Zeit t [min]	0	2,5	2,6	10	15	20	25
% Eluens 1	6	6	18	48	54	54	54
% Eluens 2	2	2	6	18	26	30	30

stark variiert werden. Bei einem derartigen Wechsel des Elutionsmittels bzw. Zunahme der Konzentration kommt es zu erheblichen Problemen durch starke Basisliniendrift, Anreicherung von Verunreinigungen und langen Gleichgewichtseinstellungen auf der Trennsäule.

Für die Ionen-Chromatographie mit Suppressortechnik ist bei der Suche nach geeigneten Elutionsmitteln deren Grundleitfähigkeit das wichtigste Auswahlkriterium. Geeignete Elutionsmittel sind daher besonders die Salze schwacher Säuren mit einem  $\text{pK}_a > 7$ , da deren Grundleitfähigkeitsanstieg gut durch Suppressorreaktion auf wenige  $\mu\text{S}$  reduziert werden kann [11]. Bei Säuren mit einem  $\text{pK}_a < 7$  nimmt der Dissoziationsgrad nach erfolgter Suppressorreaktion stark zu und damit verbunden die Grundleitfähigkeit während eines Gradientenlaufes. Somit sind carbonathaltige Eluenten mit dem  $\text{pK}_a$  von 6,2 für Kohlensäure nicht geeignet; wie das Chromatogramm eines reinen  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentrationsgradienten in Abb. 1 belegt, wurde die Drift der Basislinie zu groß und damit verbunden die Nachweisempfindlichkeit zu gering. Auch ist die gebildete Kohlensäure nur in begrenztem Maße in Wasser löslich und das überschüssige  $\text{CO}_2$  kann zu einem störenden Rückdruck führen. Um hier zu annähernd akzeptablen Nachweisgrenzen zu gelangen, ist ein Postsuppressor zur Entfernung von  $\text{CO}_2$  unumgänglich [12, 13].

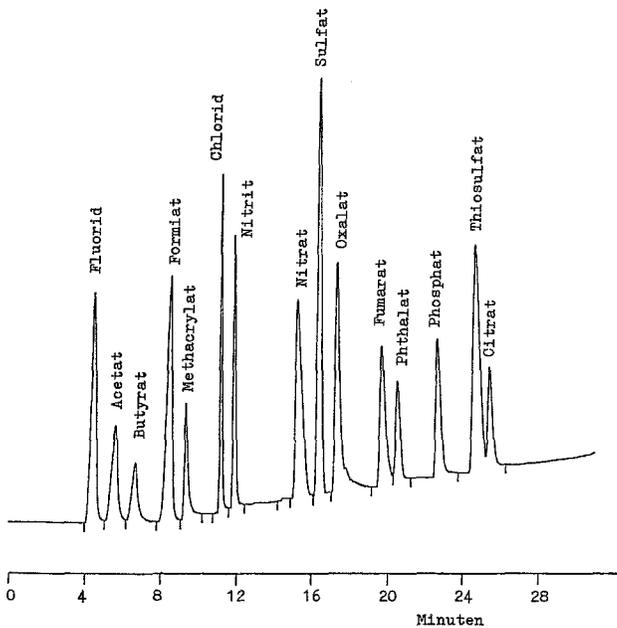
In der Regel ergaben sich die geringsten Probleme mit Konzentrationsgradienten, die Durchführung kombinierter Gradienten in der Ionenaustauschchromatographie erwies sich dagegen als schwieriger. Bei Versuchen mit kombinierten  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Gradienten kam es aufgrund von angereicherten Verunreinigungen in Form von Chlorid und von Verdrängungseffekten zu Störungen der Basislinie [14]. Ein weiterer Nachteil solcher kombinierten Eluenten liegt in den langen Äquilibrierungszeiten zwischen zwei Messungen. Um einen Gradienten dieser Art wiederholen zu können, muß die mit starkem Eluens belegte Säule wieder vollständig



**Abb. 2.** Basislinienverlauf eines NaOH-Gradienten, *A* ohne ATC-1; *B* mit ATC-1. Eluens 1: 0,75 mmol/l NaOH, Eluens 2: 203 mmol/l NaOH; Durchflußrate: 1,0 ml/min; Detektorempfindlichkeit: 30  $\mu$ S

*Gradientenprogramm*

Zeit t [min]	0	5	15	30
% Eluens 1	100	100	85	57
% Eluens 2	0	0	15	43

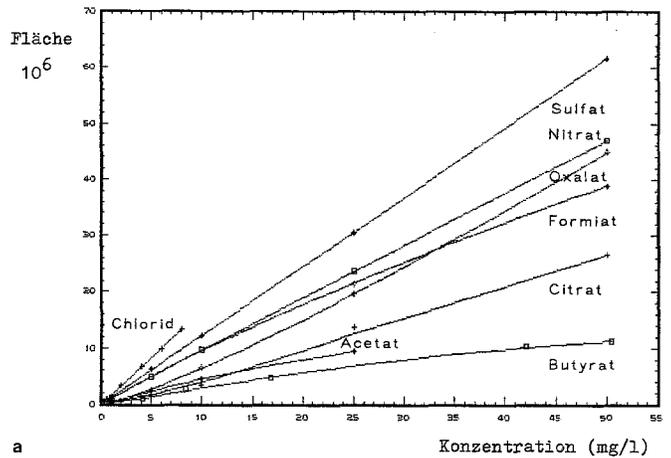


**Abb. 3.** Chromatogramm eines Multi-Standards mit optimiertem Gradientenprogramm; Eluens 1: 0,75 mmol/l NaOH; Eluens 2: 203 mmol/l NaOH; Durchflußrate: 1,0 ml/min; Detektorempfindlichkeit: 30  $\mu$ S; F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> je 3 mg/l, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> je 5 mg/l, Butyrat 8 mg/l, restliche Anionen je 10 mg/l

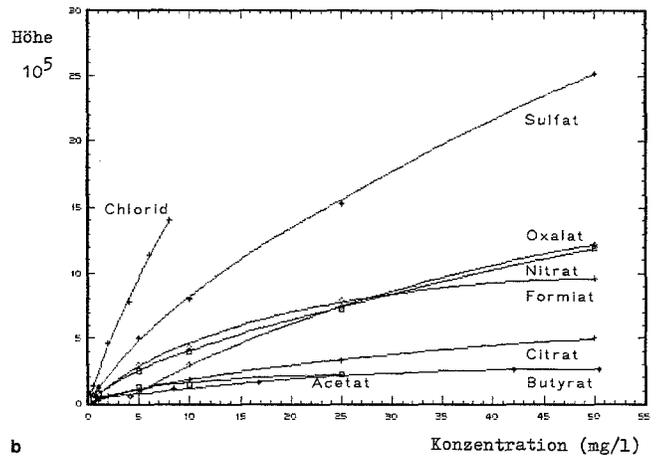
*Gradientenprogramm*

Zeit t [min]	0	4	8	14	20	30
% Eluens 1	100	100	90	83	72	45
% Eluens 2	0	0	10	17	28	55

mit schwachem Eluens belegt werden. Aufgrund dessen geringer Elutionsstärke läßt sich dieses nur mit Hilfe einer hohen Konzentration des schwachen Eluens durchführen, doch damit verbunden sind dann entsprechend lange Äquilibrierungszeiten.



**a**



**b**

**Abb. 4a.** Linearitätsprüfung für einige ausgewählte Anionen bei Peakflächenauswertung; **b** Linearitätsprüfung für einige ausgewählte Anionen mittels Peakhöhenauswertung

Als Elutionsmittel gut geeignete Salze schwacher Säuren mit geringer Grundleitfähigkeit sind dagegen Natronlauge, Borate und einige Phenolate wie z. B. p-Cyanophenolat. Da bei der Optimierung dieser Methode ein Einsatz im Routinebetrieb angestrebt wurde, beschränkten sich die weiteren Optimierungsversuche auf NaOH-haltige Elutionsmittel, bei denen als Suppressorprodukte lediglich H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anfallen.

Eines der grundlegenden Probleme bei der Verwendung von NaOH-Eluents ist die Beseitigung der in Spuren vorhandenen Verunreinigungen von Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, die sich im Verlauf eines Gradienten auf der Trennsäule aufkonzentrieren und somit zu störenden Interferenzen mit den eigentlich zu analysierenden Ionen führen (Abb. 2). Dieses Problem der Anreicherung konnte durch den Einsatz einer Reinigungssäule (ATC) beseitigt werden. Die so zurückgehaltenen Verunreinigungen wurden im späteren Verlauf des Gradienten bei genügend hoher Elutionsstärke eluiert. Die geringe Effizienz des verwendeten Ionenaustauscherharzes bewirkte eine derartige Spreizung der Peaks, daß störende Interferenzen im Chromatogramm vermieden wurden. Die Kapazität der verwendeten ATC-1 war jedoch zu gering, die Säule mußte täglich regeneriert werden. Für weitere Versuche wurde eine größere Säule (4 × 50 mm) präpariert, so daß nur noch ein wöchentliches Regenerieren erforderlich wurde.

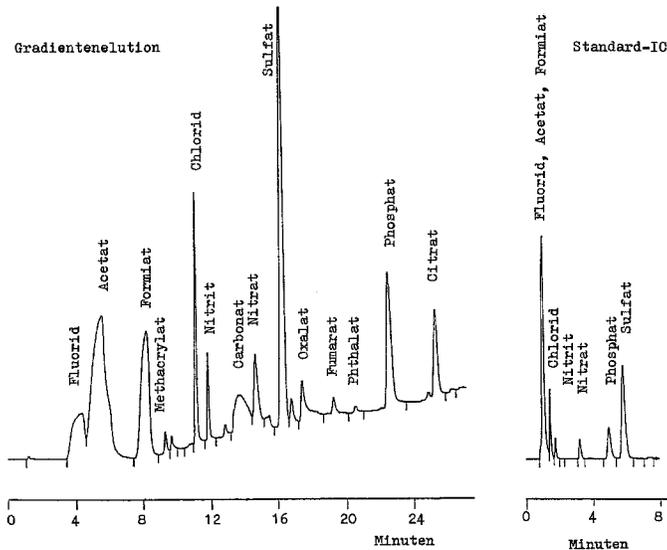


Abb. 5. Vergleich von Standard-IC und Gradiententechnik, Eluat einer Gesteinskruste (Blasensandstein von Schloß Schillingsfürst, Nähe Rothenburg/Tauber)

#### Elutionsbedingungen

	Standard-IC	Gradiententechnik
Eluens:	2,0 mmol/l NaHCO <sub>3</sub> +0,75 mmol/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,75 mmol/l NaOH/200 mmol/l NaOH-Gradient wie in Abb. 4
Durchflußrate:	2,0 ml/min	1,0 ml/min
Betriebsdruck:	ca. 70 bar	ca. 135 bar
Säulen	HPIC-AG4A, HPIC-AS4A, AMMS	ATC, HPIC-AG5A(5 µ) HPIC-AS5A(5 µ) AMMS
Regenerat:	50 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 mmol H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Detektorempfindlichkeit:	jeweils 30 µS	

Bedingt durch die geringe Elutionsstärke der NaOH im Vergleich zu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mußte die Konzentration über einen großen Bereich (Faktor 100) variiert werden können. Die Austauschkapazität der herkömmlichen Hohlfasermembransuppressoren war hierfür nicht mehr ausreichend, lediglich der Anionmikromembransuppressor (AMMS) wurde diesen Anforderungen gerecht [15].

Anhand einiger ausgewählter Anionen wurden die linearen Zusammenhänge von Eluentenkonzentration und Gradientensteigung auf das Retentionsverhalten [14] sowohl für isokratische Elution wie auch für Gradientenelution untersucht und zur Optimierung des Verfahrens herangezogen. Für die eingangs beschriebene angestrebte Trennung wurde dann durch Variation und Kombination verschiedener Gradientensteigungen mit isokratischen Abschnitten ein geeignetes Gradientenprogramm (Abb. 3) entwickelt. Das dort dargestellte Chromatogramm macht deutlich, daß mit dieser Methode sowohl die Identifizierung als auch die Quantifizierung verschiedener Carbonsäureanionen wie Acetat, Butyrat, Formiat, Oxalat, Fumarat und Citrat – Anionen, die als Stoffwechselprodukte der auf Gesteinsoberflächen angesiedelten Mikroorganismen gelten – neben den üblichen anorganischen Anionen möglich wurden. Weitere Carbonsäureanionen wie Propionat, Isobutytrat, Pyruvat, Glyoxylat, Galacturat, Malonat, Tartrat, Maleat, 2-Oxoglutarat

Tabelle 1. Reproduzierbarkeit für Konzentrationen ≤ 1 mg/l

Anionen	Konz.	Standardabweichung			
		n. Peakfläche		n. Peakhöhe	
		[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]
Fluorid	0,25	0,01	5,3	0,02	7,8
Acetat	0,50	0,05	9,4	0,02	5,0
Butyrat	1,00	0,02	2,1	0,03	3,3
Formiat	0,50	0,02	4,2	0,02	4,0
Methacrylat	1,00	0,09	9,2	0,08	7,6
Chlorid	0,25	0,01	1,0	0,01	3,7
Nitrit	0,50	0,01	1,5	0,01	0,8
Nitrat	0,50	0,01	2,3	0,03	6,5
Sulfat	0,50	0,01	2,0	0,03	6,0
Oxalat	0,50	0,11	21,1	0,09	16,5
Fumarat	1,00	0,14	14,3	0,11	11,4
Phthalat	1,00	0,04	3,6	0,03	2,9
Phosphat	1,00	0,08	7,8	0,06	6,3
Thiosulfat	1,00	0,05	5,4	0,05	4,7
Citrat	1,00	0,06	6,4	0,06	5,9

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit für Konzentrationen ≤ 10 mg/l

Anionen	Konz.	Standardabweichung			
		n. Peakfläche		n. Peakhöhe	
		[mg/l]	[%]	[mg/l]	[%]
Fluorid	3,0	0,05	1,6	0,04	1,3
Acetat	10,0	0,16	1,6	0,08	0,8
Butyrat	8,0	0,13	1,6	0,11	1,3
Formiat	10,0	0,49	4,9	0,86	8,6
Methacrylat	9,0	0,21	2,2	0,15	1,6
Chlorid	3,0	0,04	1,3	0,10	3,3
Nitrit	5,0	0,10	2,0	0,15	2,9
Nitrat	10,0	0,09	0,9	0,12	1,2
Sulfat	10,0	0,05	0,5	0,36	3,6
Oxalat	10,0	0,61	6,1	1,15	11,5
Fumarat	10,0	1,73	17,3	1,69	16,9
Phthalat	10,0	0,26	2,6	0,17	1,7
Phosphat	10,0	0,32	3,2	0,16	1,6
Thiosulfat	5,0	0,15	2,9	0,09	1,7
Citrat	10,0	0,37	3,7	0,42	4,2

und Isocitrat können bei entsprechender Gradientenanpassung nachgewiesen und quantifiziert werden.

Die Linearität der Methode war im geprüften Bereich von 0,25 – 50 mg/l (Abb. 4a, b) bei einer Detektorempfindlichkeit von 10 µS bzw. 30 µS zumindest für die Flächenauswertung annähernd gewährleistet, die Reproduzierbarkeit war bis auf Oxalat und Fumarat auch bei niedrigen Konzentrationen (Tabellen 1, 2) gegeben. Die ermittelten Nachweisgrenzen betragen bei einem Probevolumen von 50 µl und einer Detektorempfindlichkeit von 10 µS jeweils 0,05 mg/l für Fluorid und Chlorid; 0,1 mg/l Nitrit und je 0,2 mg/l für Butyrat, Formiat, Methacrylat, Nitrat, Sulfat, Oxalat, Fumarat, Phthalat, Phosphat und Citrat. Zusätzlich ergaben sich aus den Linearitätsuntersuchungen für die rasch eluierenden Anionen Fluorid, Butyrat und Acetat obere Konzentrationsgrenzen. Bei Konzentrationen von 8 mg/l Fluorid, 50 mg/l Acetat und 100 mg/l Butyrat konnte aufgrund der

Überladung der Trennsäule keine Trennung der rasch eluierenden Anionen erzielt werden.

Die Anwendbarkeit des optimierten Verfahrens wurde anhand der Bestimmung der anionischen Inhaltsstoffe von Gesteinseluaten überprüft. Exemplarisch sei hier das Resultat einer Oberflächenprobe des Blasensandstein des Schlosses Schillingsfürst (Nähe Rothenburg/Tauber) angeführt. Zur Verdeutlichung der Unterschiede bzgl. Standard-Ionenchromatographie und Gradiententechnik sind in Abb. 5 die Chromatogramme eines Probeneluates aufgeführt. Die gute Leistungsfähigkeit bzgl. der anorganischen Anionen konnte durch Vergleich mit der Standard-Ionenchromatographie aufgezeigt werden. Für die Carbonsäuren soll ein systematischer Leistungsvergleich mit den bisher in diesem Bereich eingesetzten Verfahren, wie HPLC und GC, noch durchgeführt werden.

*Danksagung.* Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

1. Blaschke R (1986) Sonderheft 38, Bautenschutz Bausanierung. Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH, Köln
2. Wolters B, Sand W, Ahlers B, Sameluck D, Meincke C, Krause-Kupsch T, Bock E (1988) VI<sup>th</sup> International Congress on Determination and Conversation of Stone, Toruń
3. Eckhardt FEW (1982) Habilitationsschrift „Mikroorganismen und Gesteinsverwitterung“. Math Naturwiss Fak, Universität Kiel
4. Weiß J (1985) Handbuch der Ionenchromatographie. VCH GmbH Weinheim
5. Hansen LB, Richter BE, Rollins DK, Lambs JD, Eatough DJ (1979) Anal Chem 51:633
6. Trujillo FJ, Miller MM, Skoherboe RK, Taylor HE, Grant CL (1981) Anal Chem 53:1944
7. DIONEX Application Note 7R (1982) DIONEX: Sunnyvale, CA
8. Rocklin RD, Johnson EL (1983) Anal Chem 55:4
9. Pimminger M, Puxbaum H, Kossina J, Weber M (1985) Fresenius Z Anal Chem. 320:445
10. Schwikowski M (1986) Diplomarbeit „Untersuchungen zur Simultanbestimmung von Anionen in Regenwasser unter Anwendung der Ionenchromatographie“. Fachber Chem, Universität Hamburg
11. Rocklin RD, Pohl CA, Schibler JA (1987) J Chromatogr 411:107
12. Sunden T, Cedergren A (1984) Anal Chem 56:1085
13. Siemer DD, Johnson VJ (1984) Anal Chem 56:1033
14. Selke K (1988) Diplomarbeit „Einsatz eines Gradientensystems zur ionenchromatographischen Bestimmung von Anionen in ausgewählten Proben“. Fachber Chem, Universität Hamburg
15. Shintani H, Dasgupta PK (1987) Anal Chem 59:802

Eingegangen am 7. Juni 1989; neue Fassung 28. Juli 1989