

**Przemysław Kosobucki<sup>1\*</sup> i Bogusław Buszewski<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiki  
Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika  
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń  
\*email: pkosob@chem.umk.pl

**ROLA CHEMII ANALITYCZNEJ W OCHRONIE ŚRODOWISKA**

## FUNCTION OF ANALYTICAL CHEMISTRY IN ENVIRONMENTAL PROTECTION

**Abstrakt:** W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu w drugiej połowie XX wieku zaobserwować można wzrost znaczenia chemii analitycznej. Jest ona z jednej strony nauką wnoszącą nowe elementy do metodologii chemii analitycznej, np. podstaw teoretycznych metod analitycznych, z drugiej zaś strony ta dziedzina chemii nie może istnieć bez praktycznych zastosowań. Obecnie znajduje ona zastosowanie we wszystkich dziedzinach naszego życia, w tym szczególnie znaczenie ma w ochronie środowiska.

**Słowa kluczowe:** chemia analityczna, ochrona środowiska, ekoanalitka, ciecze jonowe

**Abstract:** Dynamic development of industry in XX century is directly connected with analytical chemistry. Analytical chemistry is from one point of view scientific activity (evolution of analytical methods), and on the other hand analytical chemistry is associated with practical applications. Now, analytical chemistry is applied in all aspects of our life, and special position have got in environmental protection.

**Keywords:** analytical chemistry, environmental protection, ecoanalytics, ionic liquids

W związku z dynamicznym rozwojem przemysłu w drugiej połowie XX wieku można zaobserwować wzrost znaczenia chemii analitycznej. Jest ona z jednej strony nauką wnoszącą nowe elementy do metodologii chemii analitycznej, np. podstaw teoretycznych metod analitycznych, z drugiej zaś strony ta dziedzina chemii nie może istnieć bez praktycznych zastosowań. Obecnie znajduje ona zastosowanie we wszystkich dziedzinach naszego życia, w tym również w ochronie środowiska.

Chemia analityczna zajmuje się analizą pierwiastków, związków chemicznych i ich mieszanin. Wyróżnia się trzy główne rodzaje analizy chemicznej:

1. Chemiczna analiza jakościowa - jej celem jest ustalenie, z jakich składników składa się dana substancja lub ustalenie, czy dany związek chemiczny w ogóle występuje w analizowanej substancji.
2. Chemiczna analiza ilościowa - jej celem jest ustalenie ilościowego składu substancji - np. udział procentowy poszczególnych składników w mieszaninie bądź stężenie wybranego składnika.
3. Chemiczna analiza strukturalna - jej celem jest ustalenie struktury molekularnej badanego związku chemicznego, tj. rodzaj i liczbę pierwiastków tworzących molekuły danego związku oraz struktury [1].

Ochrona środowiska ma na celu całokształt działań (także zaniechanie działań) mających na celu właściwe

wykorzystanie oraz odnawianie zasobów i składników środowiska naturalnego. Ochrona środowiska jest więc zespołem idei, środków i działań zmierzających do utrzymania środowiska w stanie zapewniającym optymalne warunki bytowania człowieka i gwarantującym ciągłość najważniejszych procesów w biosferze jako podstawy produkcyjnej i konsumpcyjnej działalności człowieka.

W ujęciu ustawowym (Ustawa „Prawo ochrony środowiska”) ochrona środowiska „to podjęcie lub zaniechanie działań, umożliwiających zachowanie lub przywracanie równowagi przyrodniczej; ochrona ta polega w szczególności na:

- racjonalnym kształtowaniu środowiska i gospodarowaniu zasobami środowiska zgodnie z zasadą zrównoważonego rozwoju,
- przeciwdziałaniu zanieczyszczeniom,
- przywracaniu elementów przyrodniczych do stanu właściwego” [2].

Stąd rola chemii analitycznej w kontroli tych procesów jest tak ważna.

Chemia analityczna jest głównie wykorzystywana w ochronie środowiska do monitoringu wszelkich elementów ekosystemu, począwszy od powietrza (np. emisja i imisja SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>), poprzez wody (np. WWA, pozostałości farmaceutyków), ścieki (biogeny), a skończywszy na glebach czy osadach ściekowych (np. metale ciężkie).

## 417

ROZPORZĄDZENIE MINISTRA ZDROWIA<sup>1)</sup>

z dnia 29 marca 2007 r.

w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi<sup>2)</sup>

Na podstawie art. 13 ustawy z dnia 7 czerwca 2001 r. o zbiorowym zaopatrzeniu w wodę i zbiorowym odprowadzaniu ścieków (Dz. U. z 2006 r. Nr 123, poz. 858) zarządza się, co następuje:

1) podstawowe wymagania mikrobiologiczne określone w załączniku nr 1 do rozporządzenia;

2) podstawowe wymagania chemiczne określone w załączniku nr 2 do rozporządzenia.

Załącznik nr 2

## PODSTAWOWE WYMAGANIA CHEMICZNE, JAKIM POWINNA ODPOWIADAĆ WODA

Lp.	Parametry	Najwyższe dopuszczalne stężenie	Jednostka
1	Akryloamid	0,10 <sup>1),2)</sup>	µg/l
2	Antymon	0,005	mg/l
3	Arsen	0,010	mg/l
4	Azotany	50 <sup>3)</sup>	mg/l
5	Azotyny	0,50 <sup>3)</sup>	mg/l
6	Benzen	1,0	µg/l
7	Benzo(a)piren	0,010	µg/l
8	Bor	1,0	mg/l
9	Bromiany	0,025 <sup>3)</sup>	mg/l

Załącznik nr 9

## CHARAKTERYSTYKI METOD BADAŃ

## A. Parametry chemiczne, dla których określono charakterystykę metod badawczych

Dla podanych w tabeli parametrów określono, że stosowana metoda analizy musi co najmniej umożliwiać oznaczenie wartości dopuszczalnej z podaną poprawnością, precyzją i granicą wykrywalności. Niezależnie od czułości zastosowanej metody analizy, wyniki należy wyrażać z co najmniej taką samą liczbą miejsc po przecinku, jaką podano w wartościach dopuszczalnych w załącznikach nr 2 i 3 do rozporządzenia.

Lp.	Parametry	Poprawność [% wartości parametrów] <sup>1)</sup>	Precyzja [% wartości parametrów] <sup>2)</sup>	Granica wykrywalności [% wartości parametrów] <sup>3)</sup>	Warunki
1	2	3	4	5	6
1	Akryloamid	—	—	—	4)
2	Amonowy jon	10	10	10	
3	Antymon	25	25	25	
4	Arsen	10	10	10	
5	Azotany	10	10	10	
6	Azotyny	10	10	10	
7	Barwa	10	10	10	
8	Benzen	25	25	25	
9	Benzo(a)piren	25	25	25	

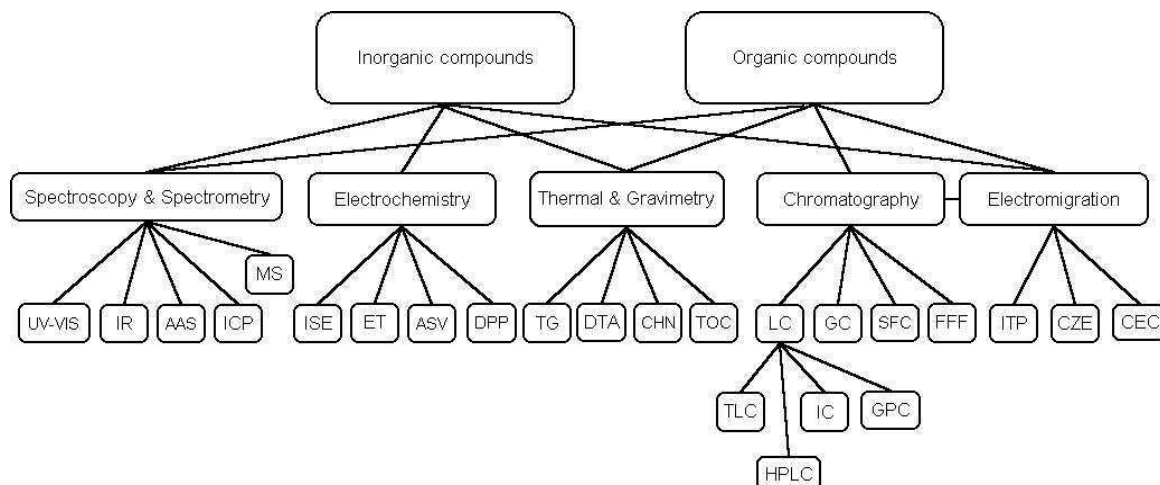
Rys. 1. Fragmenty Rozporządzenia ministra zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi [3]

Fig. 1. Polish Ministry of Health, Quality of drinking water [3]

Wspomniane wyżej analyty stanowią tylko mały fragment związków chemicznych koniecznych do oznaczenia z prawnego punktu widzenia analitów.

Jako przykład można podać Rozporządzenie ministra zdrowia w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (rys. 1). Wymienia ono 26 podstawowych wymagań chemicznych, którym powinna odpowiadać woda.

Poza wymaganiami chemicznymi, wspomniane Rozporządzenie podaje także parametry mikrobiologiczne, radiologiczne, fizykochemiczne oraz organoleptyczne. Okazuje się więc, że konieczna jest kontrola w sumie kilkudziesięciu parametrów w zależności od pochodzenia wody i jej zużycia ze zmienną częstotliwością [3].



AAS - atomowa spektroskopia absorpcyjna, ICP - plazma wzbudzona indukcyjnie, MS - spektrometria masowa, ISE - elektrody jonoselektywne, ET - elektromiareczkowanie, ASV - woltamperometria inwersyjna, DPP - polarografia, TG - termogravimetria, DTA - różnicowa analiza termiczna CHN - analiza elementarna, TOC - ogólny węgiel organiczny, LC - chromatografia cieczowa, TLC - chromatografia cienkowarstwowa, HPLC - wysokosprawna chromatografia cieczowa, GPC - chromatografia żelowa, GC - chromatografia gazowa, SFC - chromatografia w stanie nadkrytycznym, FFF - frakcjonowanie w polu zewnętrznym, ITP - izotachoforeza, CZE - elektroforeza strefowa, CEC - elektrochromatografia)

Rys. 2. Podział metod analitycznych ze względu na charakter fizykochemiczny analitów [4]

Fig. 2. Divide of analytical methods [4]

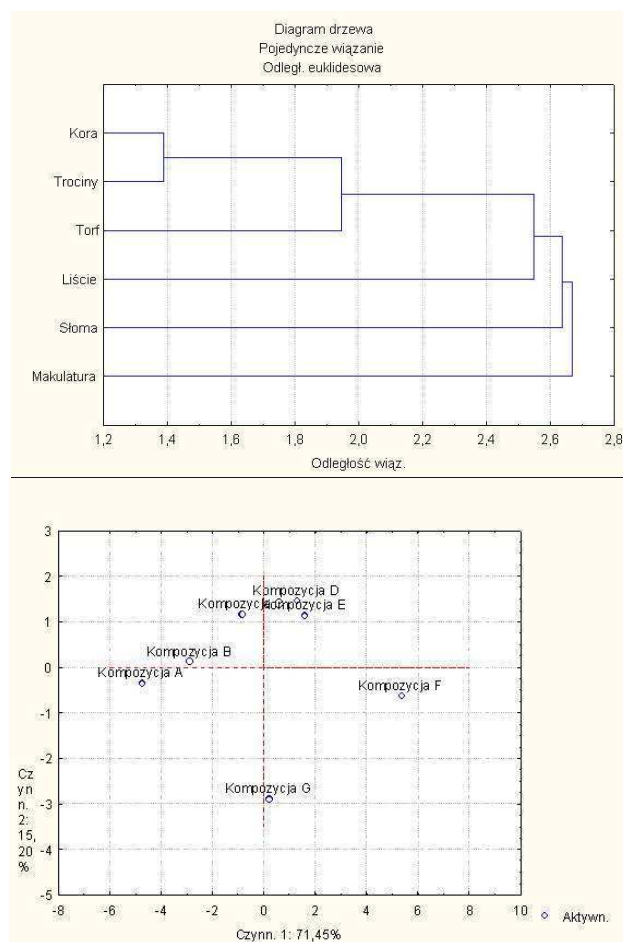
Ich kontrola wymaga stosowania szerokiego spektrum metod analitycznych (rys. 2), zarówno klasycznych (np. metody miareczkowe, UV-VIS), jak i nowoczesnych (np. ICP-MS, HPLC). Wyposażenie laboratorium badawczego w sprzęt pozwalający na oznaczanie tych zanieczyszczeń z odpowiednią poprawnością, precyzją oraz granicą wykrywalności jest więc koniecznością [4].

Wykorzystanie tych metod analitycznych pociąga za sobą konieczność walidacji stosowanych procedur analitycznych, tak aby wyniki były wiarygodne. Walidacja powinna obejmować wyznaczenie pewnych parametrów charakteryzujących metodą analityczną. Wśród nich można wymienić:

- selektywność/specyficzność,
- granica wykrywalności (LOD),
- granica oznaczalności (LOQ),
- zakres roboczy,
- liniowość,
- czułość,
- poprawność,
- precyzja,
- powtarzalność,
- odzysk,
- dokładność,

tak, aby finalnie można było określić niepewność otrzymanych wyników [5].

Uzupełnieniem tych działań jest chemometria, dzięki której możliwe jest klasyfikowanie, opisanie i ocena uzyskanych wyników. Przykładem może być analiza skupień materiałów poddawanych kompostowaniu wraz z osadami ściekowymi lub analiza składowych głównych otrzymanych kompostów (rys. 3) [6].



Rys. 3. Wykorzystanie chemometrii w klasyfikacji i ocenie wyników [6]

Fig. 3. Application of chemometrics in data classification and evaluation [6]

Jednocześnie konieczne jest obniżanie poziomów oznaczalności, ponieważ nowe zanieczyszczenia (np. ciecze jonowe), które mogą być spotykane w środowisku, występują na bardzo niskich poziomach stężeń.

## Ciecze jonowe

Ciecze jonowe (*room-temperature ionic liquids* RTIL) są związkami chemicznymi, które w niskich temperaturach (<100°C) są ciekłe, pomimo tego, że zbudowane są wyłącznie z kationu i anionu. Kation jest dużą molekułą organiczną, anion może wykazywać charakter organiczny i nieorganiczny. Ciecze jonowe charakteryzują się dużą polarnością, są nietlne, niepalne, stabilne na powietrzu oraz wykazują się rozpuszczalnością w wodzie [7]. Dodatkowo łatwa zmiana długości i rodzaju łańcucha alkilowego, przyłączonego do kationu, powoduje, że możliwe jest „projektowanie” cieczy jonowych do specyficznych zastosowań.

Możliwość sterowania właściwościami fizycznymi i chemicznymi cieczy jonowych pozwala na ich syntezowanie pod kątem konkretnych zastosowań, np. reakcji chemicznych, procesów technologicznych. Z tego względu sole te są coraz powszechniej wykorzystane w syntezie organicznej zwłaszcza na potrzeby przemysłu farmaceutycznego i spożywczego, reakcjach katalitycznych oraz biokatalitycznych. Znalazły one zastosowanie także w elektrochemii, ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz, w mikroekstrakcji do fazy ciekłej i stałej, a także w technikach rozdzielających jako dodatek lub fazy stacjonarne [8-10]. Ciecze jonowe wykorzystane są w technikach spektrometrycznych i spektroskopowych, a także do produkcji selektywnych ciekłych membran, do balsamowania i utrwalań tkanek, jako środki bakterio- i grzybobójcze, jako środki smarujące, antyelektrostatyczne, plastyfikatory.

Ze względu na tak szerokie możliwości zastosowań cieczy jonowych ich szerokie wykorzystanie na skalę przemysłową jest obecnie kwestią najbliższej przyszłości. Możliwość „dostrajania” ich właściwości do potrzeb konkretnego procesu technologicznego stwarza szerokie perspektywy dla nowych rozwiązań. Użycie cieczy jonowych prowadzi do uzyskania wyższych wydajności, lepszej selektywności, krótszego czasu prowadzenia procesu, a w niektórych przypadkach niższych temperatur reakcji w porównaniu ze stosowanymi tradycyjnymi rozpuszczalnikami organicznymi, nie przeszkadzają w syntezie substancji dla przemysłu spożywczego, stąd nazywane bywają rozpuszczalnikami „zielonej chemii”. Wszystkie te zalety wiążą się również ściśle z obniżeniem kosztów prowadzenia procesu [7].

Stopniowe wprowadzanie cieczy jonowych do przemysłu stwarza jednak poważne zagrożenie ich szybkiego rozprzestrzeniania się i kumulacji w środowisku wodnym i glebowym [11].

Typowa molekuła cieczy jonowej zawiera organiczny kation z delokalizowanym ładunkiem oraz mały anion,

zwykle słabo skoordynowane fluoroaniony, takie jak:  $\text{BF}_4^-$  lub  $\text{PF}_6^-$  (tab. 1) [10].

Tabela 1. Najczęściej stosowane kationy i aniony cieczy jonowych [10]

Table 1. Most popular ionic liquids cations and anions [10]

Kation	
Nazwa i skrót	Wzór
czwartorzędowe sole alkiloamoniowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> N]	
sole alkilofosfoniowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> P]	
sole sulfonowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> S]	
sole alkilimidazoliowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> IM]	
sole alkilpirydiniowe [R <sub>1</sub> Py]	
sole alkilpirolidyniowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> Pyr]	
sole tiazoliowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> Tiaz]	
sole triazoliowe [R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> Triaz]	
Anion	
Nazwa i skrót	Wzór
tetrafluoroboranowy [BF <sub>4</sub> ]	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
heksafluorofosforanowy [PF <sub>6</sub> ]	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
octanowy [Ac]	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
trifluorooctanowy [TFA]	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
metylosiarczanowy [MeSO <sub>4</sub> ]	CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
trifluorometylosulfonianowy [TfO]	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
bis[(trifluorometylo)sulfonylo] amidowy [Tf <sub>2</sub> N]	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>
bromkowy [Br]	Br <sup>-</sup>
chlorkowy [Cl]	Cl <sup>-</sup>
azotanowy [NO <sub>3</sub> ]	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
tetrachloroglinianowy [AlCl <sub>4</sub> ]	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>

gdzie: R<sub>1-4</sub> - grupy alkilowe: M - metyl, E - etyl, P - propyl, B - butyl, A - amyl, H - heksyl, He - heptyl, O - oktyl, N - nonyl, D - decyl, Dd - dodecyl, Td - tetradecyl, Hd - heksadecyl, Od - oktadecyl



Ciecze jonowe zalicza się do grupy ksenobiotyków oraz trwałych zanieczyszczeń środowiska (tzw. POPs). Z tego punktu widzenia analiza cieczy jonowych w różnych matrycach środowiskowych (woda, gleby, osady) jest bardzo ważna i konieczna. W związku z tym poszukiwanie nowych metod analitycznych (jakościowych i ilościowych) do szybkich, powtarzalnych i tanich analiz jest bardzo potrzebne.

W praktyce w celu analizy kationowej części molekuly cieczy jonowej wykorzystuje się metody wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) [12] lub metody elektroforezy kapilarnej (CZE) [13].

Izotachoforeza (ITP) z detekcją konduktometryczną jest bardzo użyteczną metodą do analizy zarówno kationowej, jak i anionowej części molekuly cieczy jonowej [10]. Wcześniej izotachoforeza została wykorzystana w analizie środowiskowej (woda, ścieki, osady ściekowe, komposty) [14-16].

US EPA, Dyrektywy UE i Polskie Normy rekomendują chromatografię jonową z różnymi typami detekcji (konduktometryczną, UV-VIS, amperometryczną) do rutynowych analiz związków jonowych w analizie środowiskowej [3].

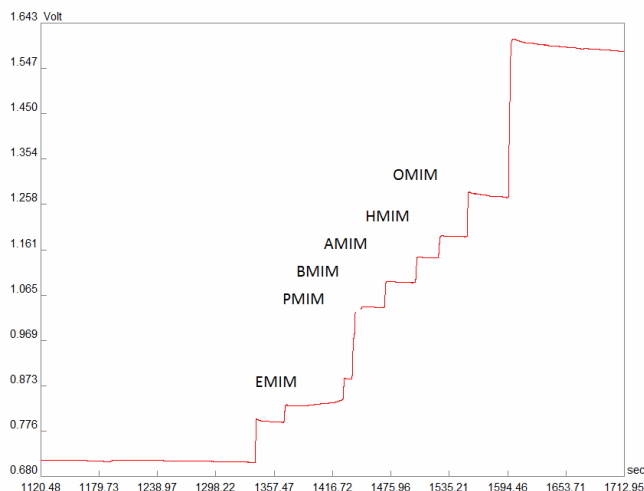
Wobec powyższego, konieczne staje się opracowanie selektywnych i tanich narzędzi analitycznych, umożliwiających oznaczanie cieczy jonowych w próbkach technologicznych, w materiale biologicznym oraz różnych matrycach środowiskowych na relatywnie niskich poziomach stężeń. Metody jakościowego oraz ilościowego oznaczania tych soli będą wykorzystywane w kontroli poszczególnych etapów procesu technologicznego, podczas którego dana ciecz jonowa jest syntezowana lub też wykorzystywana np. jako środowisko reakcji. W przypadku skażenia środowiska cieczami jonowymi metodyki te znajdą natomiast zastosowanie w analizie próbek wody lub gleby. Z tego względu opracowywanie odpowiednich metod analitycznych, które pozwolą oznaczyć ciecze jonowe, jest zagadnieniem ważnym z praktycznego punktu widzenia.

## Izotachoforeza

Zastosowanie izotachoforezy pozwala na rozdzielanie oraz ilościowe i jakościowe oznaczanie kationów i anionów cieczy jonowych w próbkach pochodzenia biologicznego i środowiskowego oraz przemysłowego. Opracowana metoda pozwala na oznaczanie tych soli w sposób szybki, tani, dokładny i precyzyjny na niskim poziomie stężeń.

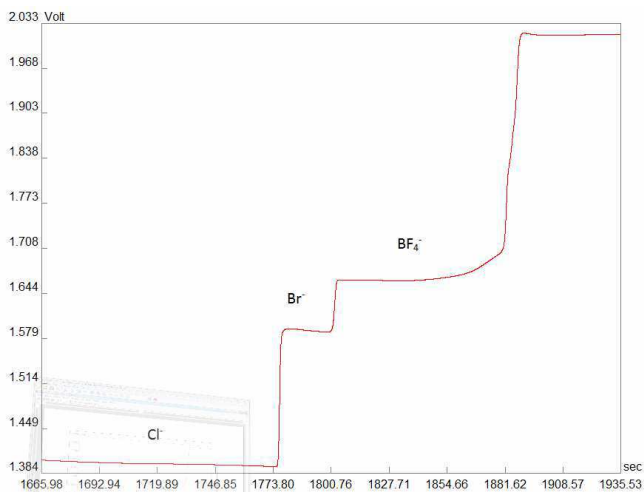
Zaproponowany sposób oznaczania kationów i anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy polega na tym, że wykorzystuje się różnice w ruchliwości elektroforetycznej oznaczanych jonów, przy udziale różnych elektrolitów wiodących (5÷20 mmol/dm<sup>3</sup> octan amonu, 0,05÷0,2% v/v hydroksyetyloceluloza, pH = 5,0÷5,5; 5÷10 mmol/dm<sup>3</sup> kwas solny, 1÷5 mmol/dm<sup>3</sup> β-alanina + 1,3-bis[tris(hydroksymetylo)-metyloamino]propan, 0,05÷0,2% v/v hydroksyetyloceluloza, pH = 3,0÷4,0) oraz kończących (2÷8 mmol/dm<sup>3</sup> chloran(VII) tetrabutylamoniowy, 1÷3 mmol/dm<sup>3</sup> kwas cytrynowy) w zależności od rodzaju

oznaczanych jonów (kationów lub anionów). Wykorzystuje się sprzężony układ dwu kolumn: przedseparacyjnej (0,3 x 90 mm) oraz analitycznej (0,3 x 160 mm) wypełnionej odpowiednimi buforami, z detekcją konduktometryczną oraz roboczym natężeniem prądu w etapie detekcji w zakresie 25÷100 μA [10]. Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono wyniki rozdzielania kationów i anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy.



Rys. 4. Oznaczenie kationów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy [10]

Fig. 4. Determination of ionic liquids cations by isotachophoresis [10]



Rys. 5. Oznaczenie anionów cieczy jonowych za pomocą izotachoforezy [18]

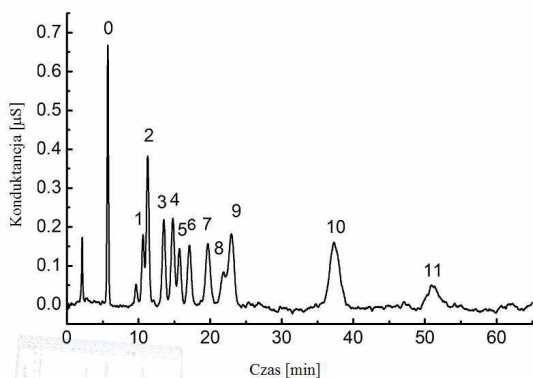
Fig. 5. Determination of ionic liquids anions by isotachophoresis [18]

## Chromatografia jonowa

Możliwe jest oznaczanie cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej (IC). Chromatografią jonową w zależności od warunków analizy można oznaczać zarówno kationy, jak i aniony omawianej grupy soli.

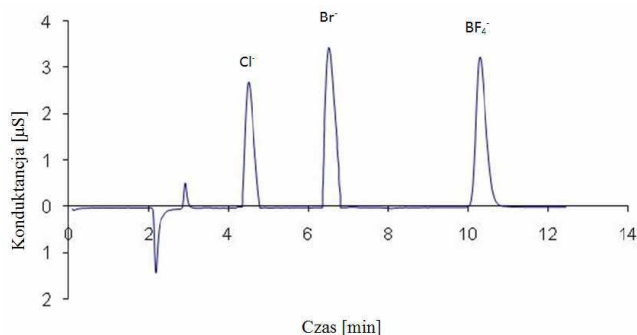
Do oznaczania kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej stosuje się wypełnienie, w którego strukturze znajduje się eter koronowy oraz grupy węglanowe

i fosfoniowe, związane z polimerem *diwinylobenzen/etylowinylobenzen*. Fazą ruchomą jest mieszanina acetonitrylu oraz kwasu metanosulfonowego w stosunku objętościowym od 20% (v/v) do 75% (v/v) rozpuszczalnika organicznego. Stężenie kwasu metanosulfonowego w fazie ruchomej wynosi od 1 do 9 mmol/dm<sup>3</sup>, a pH = 2,0÷3,0. Przepływ fazy ruchomej jest równy 1 cm<sup>3</sup>/min. Wykorzystywana jest detekcja konduktometryczna wraz z tłumieniem chemicznym z użyciem roztworu KOH o stężeniu od 30 do 50 mmol/dm<sup>3</sup> [17]. Na rysunku 6 przedstawiono wyniki rozdzielania kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej.



Rys. 6. Oznaczanie kationów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej [17]

Fig. 6. Determination of ionic liquids cations by ion chromatography [17]



Rys. 7. Oznaczanie anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej [18]

Fig. 7. Determination of ionic liquids anions by ion chromatography [18]

Do oznaczania anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej wykorzystuje się technikę wymiany jonowej, w której fazą ruchomą stanowi bufor węglanowy o pH = 8,0÷9,2, przy czym stężenie węglanu sodu wynosi od 3,0 do 6,0 mmol/dm<sup>3</sup>, a wodorowęglanu sodu od 1,0 do 2,0 mmol/dm<sup>3</sup>. Wykorzystuje się silnie polarną fazę stacjonarną zawierającą czwartorzędowe sole amoniowe, związane z kopolimerem *styren/diwinylobenzen*, oraz detekcję konduktometryczną wraz z tłumieniem elektrochemicznym z prądem o natężeniu od 25 do 38 mA [18]. Na rysunku 7 przedstawiono wyniki rozdzielania anionów cieczy jonowych za pomocą chromatografii jonowej.

## Podsumowanie

Z ekologicznego punktu widzenia konieczne jest poszukiwanie nowych metod identyfikacji cieczy jonowych. Z powodzeniem można do tego celu wykorzystać izotachoforezę oraz chromatografię jonową.

Bez chemii analitycznej nie ma właściwej ochrony środowiska. W przyszłości chemia analityczna będzie ściśle powiązana z kilkoma trendami:

- intensywnie będą poszukiwane nowe aplikacje,
- skutkiem rozwoju aparatury, a także łączenia technik będzie obniżenie wartości LOD i LOQ,
- miniaturyzacja (np. *lab on a chip*), spowoduje znaczne obniżenie zużycia odczynników i zmniejszy ilość próbek niezbędną do analizy, a także pozwoli na budowanie systemów mobilnych,
- wynikiem tych wszystkich zabiegów będzie rozwój „zielonej chemii”.

## Literatura

- [1] Hulanicki A.: Współczesna chemia analityczna. WN PWN, Warszawa 2001.
- [2] Prawo ochrony środowiska. DzU 2008.25.150.
- [3] Woda przeznaczona dla ludzi. DzU 2007.61.417.
- [4] Kosobucki P., Chmarzyński A. i Buszewski B.: *Sewage sludge composting*. Polish. J. Environ. Stud., 2000, **9**(4), 243-248.
- [5] Konieczka P.: Jakość wyników pomiarów analitycznych: problemy i wyzwania. Wyd. PG, Gdańsk 2007.
- [6] Kosobucki P.: Tezy rozprawy doktorskiej. UMK, Toruń 2003.
- [7] Kowalska S., Stepnowski P. i Buszewski B.: *Rzecz o cieczach jonowych - właściwości i analityka*. Analityka, 2006, (3), 4-9.
- [8] Xiaohua X., Liang Z., Liu X. i Jiang S.: *Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography: Analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids*. Anal. Chim. Acta, 2004, (519), 207-211.
- [9] Stepnowski P.: *Solid-phase extraction of room-temperature imidazolium ionic liquids from aqueous environmental samples*. Anal. Bioanal. Chem., 2005, (381), 189-193.
- [10] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Isotachophoretic separation of selected imidazolium ionic liquids*. Talanta, 2008, **74**, 1670-1674.
- [11] Latała A., Stepnowski P., Nędzi M. i Mrozik W.: *Marine toxicity assessment of imidazolium ionic liquids: Acute effects on the Baltic algae-Oocystis submarina and Cyclotella meneghiniana*. Aqua Toxicol., 2005, **73**, 91-98.
- [12] Kowalska S., Buszewski B. i Stepnowski P.: *The influence of stationary phase properties on ionic liquids cations separation in RP-HPLC*. J. Separat. Sci., 2006, **29**, 1116-1125.
- [13] Markuszewski M.J., Stepnowski P. i Marszał M.P.: *Capillary electrophoretic separation of cationic constituents of imidazolium ionic liquids*. Electrophoresis, 2004, **25**, 3450-3454.
- [14] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Electromigration techniques as a modern tool to control work of sewage treatment plant*. Toxicol. Environ. Chem., 2001, **19**, 109-116.
- [15] Kosobucki P. i Buszewski B.: *The application of isotachophoresis to the compost analysis*. Chem. Anal. (Warsaw), 2003, **48**, 555-565.
- [16] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Application of isotachophoresis for quality control of drinking and mineral waters*. J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol., 2006, **29**(13), 1951-1960.
- [17] Molikova M., Studzińska S., Kosobucki P., Jandera P. i Buszewski B.: *Determination of imidazolium and pyridinium ionic liquids cations by ion chromatography*. J. Liquid Chromatogr. & Rel. Technol., 2010, **33**(2), 225-238.
- [18] Kosobucki P. i Buszewski B.: *Determination of tetrafluoroborate and chloride anions by isotachophoresis and ion chromatography*. Chem. Anal. (Warsaw), 2008, **53**, 895-903.