

Patrycja MAKOŚ, Grzegorz BOCZKAJ*

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

*Autor do korespondencji, e-mail: grzegorz.boczka@gmail.com

Zastosowanie cieczy jonowych w technikach chromatograficznych

Streszczenie: Ciecze jonowe (ang. Ionic Liquids, ILs) z uwagi na swoje unikalne właściwości fizyko – chemiczne oraz możliwość prostej modyfikacji budowy, w znacznym stopniu przyczyniły się do rozwoju technik rozdzielania. W chromatografii gazowej fazy stacjonarne w postaci cieczy jonowych stanowią istotne uzupełnienie istniejących faz stacjonarnych na bazie polisiloksanów i glikolu polietylenowego. Ze względu na wysoką stabilność termiczną oraz wysoką polarność umożliwiają selektywne rozdzielanie szerokiej gamy związków. W chromatografii cieczowej, wykorzystywane są do modyfikacji faz ruchomych w celu tłumienia szkodliwych oddziaływań silanolowych, jak również do pokrywania krzemionkowych faz stacjonarnych dla zapewnienia wysokiej rozdzielczości badanych związków. W technikach elektroforetycznych ciecze jonowe stosuje się głównie jako dodatki do buforu podstawowego dla zwiększenia selektywności związków hydrofobowych.

Słowa kluczowe: ciecze jonowe, ILs, techniki chromatograficzne, chromatografia gazowa, chromatografia cieczowa, elektroforeza kapilarna,

Application of ionic liquids in chromatographic techniques

Abstract: Ionic liquids (ILs) due to their unique physical and chemical properties and the possibility of a simple modification of their composition, have significantly contributed to the development of separation techniques. In gas chromatography the ionic liquids as stationary phases are an important supplement to the existing stationary phases based on polysiloxanes and polyethylene glycol. Due to its high thermal stability and high polarity they allow selective separation of a wide variety of compounds. In liquid chromatography ILs are used to modify the mobile phase to suppress the harmful silanol effects, as well as the coating of the silica stationary phase for high-resolution of test compounds. In electrophoretic techniques, ionic liquids are used mainly as additives in the buffer to increase the selectivity of the basic hydrophobic compounds.

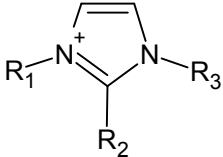
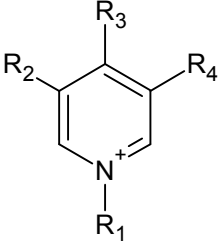
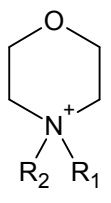
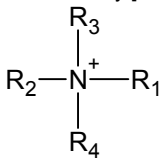
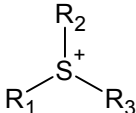
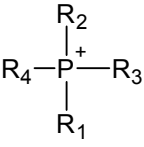
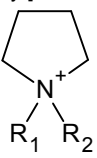
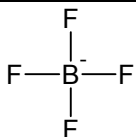
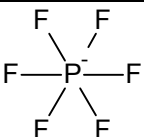
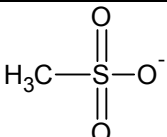
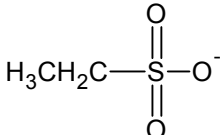
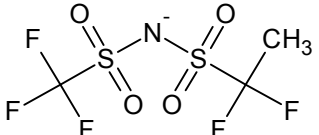
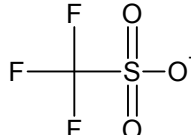
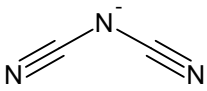
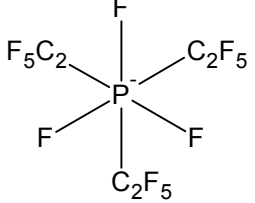
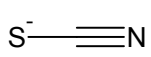
Key words: ionic liquids, ILs, chromatographic techniques, gas chromatography, liquid chromatography, capillary electrophoresis,

1. Wstęp (Introduction)

Ciecze jonowe (Ionic Liquids, ILs) są solami zbudowanymi z dużego, organicznego kationu i znacznie mniejszego organicznego bądź nieorganicznego anionu. Mają charakter wyłącznie jonowy i pozostają w stanie ciekłym w temperaturze poniżej 100 °C. Swoją ogromną sławę zawdzięczają możliwości prostej modyfikacji budowy, poprzez dobór odpowiedniego kationu i anionu (tabela 1), tym samym umożliwiając dostosowywanie ich właściwości fizykochemicznych do określonych celów [1]. Do tej pory ciecze jonowe znalazły zastosowanie m.in. jako alternatywne rozpuszczalniki ekstrakcyjne [2], elektrolity w bateriach [3,4] oraz w czujnikach amperometrycznych [5] i elektrochemicznych [6], procesach galwanizacji [7], oczyszczania biogazu [8], absorpcji ditlenku węgla [9], reakcji Friedela-Craftsa [10], Dielsa-Aldera [11], polimeryzacji olefin [12], produkcji leków [13] jak również w szeroko rozwiniętych technikach analitycznych, do których zaliczane są techniki chromatograficzne w tym chromatografia gazowa (ang. Gas Chromatography, GC), cieczowa (ang. Liquid Chromatography, LC) oraz elektroforeza kapilarna (ang. Capillary Electrophoresis, CE).

Szczególne właściwości cieczy jonowych tj. niska prężność par, wysoka odporność termiczna oraz duża lepkość umożliwiają wykorzystanie ich jako faz stacjonarnych w kolumnach kapilarnych i pakowanych w chromatografii gazowej. Dodatkowo dobra rozpuszczalność ILs w podstawowych rozpuszczalnikach chromatograficznych tj. acetonitryl, tetrahydrofuran, dichlorometan, metanol i woda pozwalają na zastosowanie ich w chromatografii cieczowej jako modyfikatorów faz stacjonarnych oraz modyfikatorów faz ruchomych, tłumiących szkodliwe oddziaływania silanolowe [14]. W elektroforezie kapilarnej ze względu na dobrą przewodność elektryczną, stosowane są głównie jako dodatki do buforu podstawowego, w celu poprawy rozdzielczości i selektywności układów elektroforetycznych.

Tabela 1 Zestawienie powszechnie występujących kationów i anionów w cieczach jonowych.
Table 1 A list of common cations and anions in ionic liquids.

Kationy (Cations)			
			
Imidazoliowy [R ₁ MIM]	Pirydyniowy [RPy]	Morfoliniowy [R ₁ R ₂ Morph]	
			
Amoniowy [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ N]	Sulfoniowy [R ₁ R ₂ R ₃ S]	Fosfoniowy [R ₁ R ₂ R ₃ R ₄ P]	Pirrolidyniowy [R ₁ R ₂ Pyr]
Aniony (Anions)			
Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , F ⁻			
Halogenkowy [X]	Tetrafluoroborowy [BF ₄]	Heksafluorofosforowy [PF ₆]	Metylosulfonowy [MSO ₄]
			
Etylosulfonowy [EtSO ₄]	Bis((trifluorometylo) sulfono)-imidkowy [NTf ₂]		Trifluorometylo Sulfonowy [TfO]
			
Dwucyjanoamidowy [DCA]	Tri(pentafluoroetylo) trifluorofosforowy [FAP]	Tiocyjanian [SCN]	

2. Chromatografia gazowa (Gas Chromatography)

2.1. Fazy stacjonarne (Stationary phases)

Jedno i wielokationowe cieczy jonowe

Ciecze jonowe, a dokładniej ILs które w temperaturze pokojowej pozostają w stanie ciekłym (ang. *Room Temperature Ionic Liquids*, RTIL), stanowią interesujący materiał, do wytwarzania faz stacjonarnych w chromatografii gazowej [15]. Stopione sole osadza się na nośnikach, głównie na krzemionce, którą pakuje się w stosunkowo krótkie kolumny (kilka metrów) lub powleka wewnętrzną ścianę kolumn kapilarnych. Przeważająca liczba zastosowań w procesach separacyjnych dotyczy kolumn kapilarnych, które stanowią istotne uzupełnienie dla komercyjnie dostępnych kolumn z fazami stacjonarnymi w postaci polisiloksanów oraz glikolu polietylenowego.

Po raz pierwszy ciecz jonową w postaci bromku 1-etylopirydynowego zastosowano jako fazę stacjonarną w kapilarnej chromatografii gazowej w 1980 roku. Nowa faza stacjonarna umożliwiała rozdzielanie związków polarnych, jednak w przypadku analitów niepolarnych charakteryzowała się niską selektywnością. Ponadto jej maksymalna temperatura pracy wynosiła jedynie 160°C [16]. Dopiero pod koniec lat dziewięćdziesiątych, wraz z wprowadzeniem faz stacjonarnych opartych na imidazoliowych cieczach jonowych, znacznie rozszerzono zakres stosowalności tego typu kolumn. Zauważono także, że otrzymane fazy stacjonarne posiadają tzw. „podwójny charakter”. Podczas rozdzielania związków polarnych, fazy przyjmują charakter polarny, natomiast, w momencie rozdzielania związków nisko polarnych lub niepolarnych zachowują się jak fazy niepolarne. Dowiedziono również, że znaczny wpływ na retencję związków, ma rodzaj anionu użytej cieczy jonowej. IL zawierająca anion heksafluorofosforanowy powoduje silną retencję związków tj. ketony, aldehydy czy estry, natomiast IL zawierająca anion chlorkowy oddziałuje silniej na związki z ugrupowaniami donorowo-protonowymi [17].

Ciecze jonowe, które zbudowane są z dwóch lub trzech kationów wykazują znacznie wyższą stabilność termiczną w porównaniu do tradycyjnych jednokationowych ILs [18]. Większość tego typu związków może być stosowana w temperaturze powyżej 300°C przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej rozdzielczości względem szeregu związków [20]. W 2008 roku firma Supelco wprowadziła na rynek kolumny kapilarne z fazami stacjonarnymi w postaci dikationowych cieczy jonowych zawierających głównie anion imidazoliowy (Tabela 2) [21]. Fakt ten przyczynił się do znacznego zwiększenia ilości publikacji dotyczących wykorzystania kolumn na bazie cieczy jonowych do różnych zastosowań analitycznych [22]. Handlowo dostępne kolumny charakteryzują się szerokim zakresem temperatury pracy oraz wysokim stopniem polarności, co umożliwia wykorzystanie ich w oznaczaniu m.in. estrów metylowych kwasów tłuszczowych (ang. *Fatty Acid Methyl Esters*, FAME) [23-26], nitrozo amin, metabolitów kofeiny [27], alergenów, pestycydów oraz składu olejków eterycznych [28], lotnych związków tlenoorganicznych [29], jak również związków fosforu i siarki w próbkach paliw [30]. W przypadku benzyny reformułowanej, która w swoim składzie zawiera dodatki organicznych związków tlenowych tj. alkohol etylowy, eter metylo-tert-butyłowy czy eter metylo-tert-amylowy, do przeprowadzenia oznaczeń zawartości beznenu konieczne jest zastosowanie kolumny, która umożliwi rozdzielanie n-alkanów w zakresie C₅-C₁₁, związków z grupy BTEX oraz związków tlenowych. W tym celu próbki paliwa poddano analizie z zastosowaniem kolumn o zróżnicowanej polarności. Kolumny niskopolarne i średniopolarne uniemożliwiały dokonanie oznaczenia, ze względu na występowanie koelucji pików pochodzących od frakcji alifatycznych i aromatycznych. Natomiast najodpowiedniejszą kolumną okazała się SLB-IL111, która w porównaniu z popularną TCEP (1,2,3-tri-(2-cyanoetoksy)propan), zapewniła elucję ciężkich składników w znacznie krótszym czasie oraz lepszą stabilność linii podstawowej w wymaganych warunkach. Tą samą kolumnę przebadano także pod kątem możliwości oznaczenia i identyfikacji związków z grupy estrów metylowych kwasów tłuszczowych w próbkach biodiesla (B20). Zastosowana, w celu porównania, kolumna niepolarna nie zapewniła wymaganej rozdzielczości frakcji n-alkanów i FAME. Podczas gdy IL-111 umożliwiła pełne rozdzielanie mieszaniny, z uwagi na fakt elucji pierwszego głównego składnika FAME po n-C₂₅, czyli po ostatnim związku z grupy n-alkanów [23]. Podobne badania przeprowadzono również dla próbek olejów z alg morskich oraz tłuszczu mleka i wołowiny [24-25]. W próbkach żywności, w których oznaczano zawartość tłuszczów trans, zaobserwowano zmianę kolejności elucji izomerów cis i trans. Podczas zastosowania kolumny SP-2560 (100% grup cyjanopropylowych) frakcja C_{20:0} (kwas arachidowy) eluowała po C_{18:2n6c} (kwas cis-9,12-oktadekadienowy), natomiast w przypadku kolumny z cieczami jonowymi, przed frakcją C_{18:2n6c}. Spowodowane to było silnymi oddziaływaniami dipol-dipol indukowany. Jednocześnie słabsze oddziaływania dyspersyjne wynikające z wyższej polarności kolumny SLB-IL111, przyczyniły się do skrócenia czasu całkowitej elucji FAME w porównaniu z kolumną SP-2560 [26]. Dotychczas stosowane metody identyfikacji i oznaczania polarnych związków tj. metabolity kofeiny (ang. *Caffeine*, CAF) oraz N-nitrosoaminy (ang. *Nitrosoamines*, NAS) opierały się głównie o chromatografię cieczową, eliminując możliwość zastosowania w tym celu chromatografii gazowej, ze względu na zbyt niską selektywność. Dopiero wprowadzenie kolumn kapilarnych zawierających ciecze jonowe, jako fazy stacjonarne pozwoliło na przeprowadzenie tego typu analiz w próbkach pochodzących z osadów ściekowych. W przeprowadzonym badaniu stwierdzono, że najodpowiedniejszą kolumną do oznaczania NAS jest najbardziej polarna SLB-IL 111, ze względu na znaczną rozdzielczość chromatograficzną złożonej matrycy oraz mniejsze ujście fazy stacjonarnej z kolumny, które tym samym przyczyniły się do uzyskania większego sygnału docelowego analitu w stosunku do powstających szumów. Za najodpowiedniejszą do analizy CAF uznano kolumnę SLB-IL 59, ponieważ wykazała dobre rozdzielanie jak i dużą symetrię pików poszczególnych indywidualów wchodzących w skład badanej próbki. Stwierdzono również, że konwencjonalne kolumny, nie zawierające cieczy jonowych, posiadają zbyt niską stabilność termiczną, aby zapewnić kompletną elucję wszystkich składników próbki [27]. Podczas analizy mieszaniny pestycydów, w skład których wchodzi szereg związków z grupy chlorowcoorganicznych, fosfoorganicznych, fenyloamidów, triazoli oraz dikarboksymidów, z wykorzystaniem faz stacjonarnych w postaci cieczy jonowych (IL-60), w porównaniu z niepolarnymi kolumnami uzyskuje się nawet o 50% wyższą selektywność oraz wydajność chromatograficzną. Natomiast do analizy mieszaniny alergenów należących do różnych grup chemicznych i obejmujących szeroki zakres polarności, najlepiej sprawdzają się kolumny z cieczami jonowymi IL-59, IL-60, IL-61, IL-82. Standardowe kolumny niepolarne oraz kolumny ekstremalnie polarne

OV-1701 oraz IL-100 i IL-111, uniemożliwiają pełne rozdzielanie wszystkich składników próbki. Również do oznaczania składu olejków eterycznych, kolumnami które gwarantują wysoką rozdzielczość są IL-59 oraz IL-60 [28]. Faza stacjonarna w postaci IL-111 charakteryzuje się silnymi oddziaływaniami dyspersyjnymi, dipolowymi oraz w mniejszym stopniu oddziaływaniami specyficznymi i wodorowymi, które mają znaczący wpływ na retencję poszczególnych związków z grupy lotnych związków tlenoorganicznych. W porównaniu z niepolarną oraz średniopolarną kolumną, SLB-IL 111, zapewnia najwyższą rozdzielczość oraz selektywność bardziej polarnych związków chemicznych względem n-alkanów [29]. Natomiast kolumną, którą z powodzeniem można wykorzystać do oznaczania krótkołańcuchowych związków fosforu w próbkach paliw węglowodorowych jest SLB-IL 100. Zastosowanie mniej polarnej SLB IL-61 powoduje odwrócenie kolejności elucji poszczególnych związków w podwyższonej temperaturze. Przyczyną takiego zjawiska jest prawdopodobnie występowanie w strukturze ILs tzw. kieszeni, w których mogą zagnieździć się związki o mniej złożonej strukturze, natomiast bardziej złożone posiadają zbyt duże rozmiary aby móc zablokować się w przestrzeniach fazy stacjonarnej [30].

Komercyjnie dostępne kolumny z fazami stacjonarnymi w postaci cieczy jonowych z powodzeniem stosuje się również do szczegółowej analizy złożonych próbek produktów ropy naftowej, olejków eterycznych czy próbek środowiskowych, z zastosowaniem wielowymiarowej chromatografii gazowej (ang. *Multidimensional Gas Chromatography*, MDGC). Podczas zastosowania w pierwszym wymiarze polarnej kolumny SLB-IL100, a w drugim wymiarze niepolarniej kolumny zawierającej fazę stacjonarną w postaci 5% fenylo – 95% metylopolisiloksanu, uzyskano zadowalające rozdzielanie związków z grupy BTEX (benzen, etylobenzen, toluen i ksyleny) oraz związków tlenoorganicznych w próbkach benzyny [31]. Wykorzystanie odwrotnego układu, w którym pierwszy wymiar stanowi niepolarna kolumna, a druga kolumna z cieczą jonową (IL-36), możliwe jest uzyskanie wysokiej rozdzielczości dla 209 związków z grupy polichlorowanych bifenyli (PCB) [32]. Układ trójwymiarowy, w którym kolumna z ILs połączona jest z niepolarną (5% fenylo – 95% metylopolisiloksanu) oraz polarną kolumną (glikol polietylenowy), pozwala na oznaczenie fosforanów dialkylowych w paliwie diesla [33].

Tabela 2 Zestawienie komercyjnie dostępnych kolumn z fazami stacjonarnymi w postaci cieczy jonowych wraz z zakresem temperatur pracy.

Table 2 A list of commercially available columns with ionic liquid stationary phases with operating temperature.

Nazwa kolumny (Column name)	Faza stacjonarna (Stationary phase)		Temperatura pracy [°C] (Operating temperature [°C])	
	Kation (Cation)	Anion (Anion)	Minimalna (Minimum)	Maksymalna (Maximum)
SLB-IL 59	1,12-di(tripropylofosfoniowy) dodekanylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	-	300
SLB-IL 60	1,12-di(tripropylofosfoniowy) dodekanylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	35	300
SLB-IL61	1,12-di(tripropylofosfoniowy) dodekanylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy, trifluorometylosulfonyowy	40	250
SLB-IL76	1,12-di(tripropylofosfonioheksanoami do) trietyloaminowy	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	-	270
SLB-IL82	1,12-di(2,3-dimetyloimidazoliowy) dodekanylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	50	270
SLB-IL100	1,9-di(3-winyloimidazoliowy) nonylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	-	230
SLB-IL111	1,5-di(2,3-dimetyloimidazoliowy) pentylu	bis(trifluorometanosulfonylo) imidkowy	50	270

Polimerowe ciecze jonowe

Ze względu na popularność związków z grupy polisiloksanów oraz ich wysokiej odporności termicznej i możliwości prostej modyfikacji, podjęto próby połączenia zalet polisiloksanów z „podwójną naturą” cieczy jonowych. W tym celu zsyntezowano dwie nowe ILs chlorek 1-polisiloksanu-3- metyloimidazoliowy oraz imidek di(trifluorometylosulfonylo) 1-polisiloksanu-3- metyloimidazoliowy o zawartości części imidazoliowej rzędu 30%, które charakteryzowały się odpornością termiczną wynoszącą odpowiednio 220°C i 380°C. Nowopowstałe kolumny wykazywały wysoką skuteczność rozdzielania analitów w szerokim zakresie polarności m.in. dla izomerów aromatycznych, estrów metylowych kwasów tłuszczowych, polichlorowych bifenyli oraz amin aromatycznych. Dodatkowo zauważono, że siły oddziaływań dyspersyjnych cieczy jonowych w połączeniu z polisiloksanami jako fazami stacjonarnymi są zbliżone do popularnych faz OV-11 (35% grup fenyloowych i 65% polidimetylosiloksanu), a zatem są wysoko selektywne dla słabo polarnych i

niepolarnych analitów [34]. Kolumny z fazą stacjonarną zbudowaną z polimerowych kationów poli(1-winylo-3-heksyloimidazoliowych) i poli(1-winylo-3-heksadecyloimidazoliowych) w konfiguracji z anionem chlorkowym oraz bis(trifluorometylo)sulfoniimidkowy oraz kolumny zawierające kationy poli(winylooktyloimidazoliowe) także odznaczają się dobrą rozdzielczością względem mieszanin związków zawierających alkohole, kwasy karboksylowe, aldehydy, związki aromatyczne, n-alkany i WWA. Dodatkowo stwierdzono zmianę kolejności elucji związków podczas zastosowania kolumn z anionem chlorkowym [35-36].

Chiralne ciecze jonowe

Fazy stacjonarne zawierające chiralne ciecze jonowe (CILs) badano pod kątem możliwości rozdzielania związków optycznie czynnych z grupy alkoholi, amin, ketonów, estrów oraz aminokwasów. Zastosowana ILs w postaci lmidku di(trifluorometylosulfoniowego) (R)-N,N,N-trimetylo-2-aminobutanolu, wykazała się wysokim stopniem enancjoselektywności głównie dla związków tj. N-benzylo-1-fenyletyloamina ($\alpha = 1,08$) i N, N-dimetyloetyloamina ($\alpha = 1,09$) [37]. Parę lat później tą samą cieczą jonową wprowadzono do kolumny kapilarnej zawierającej jednościenne nanorurki węglowe (ang. *Single - Walled Carbon Nanotubes*, SWCN). Zabieg ten zwiększył enancjoselektywność analitów, która według autorów była wynikiem zwiększenia powierzchni, co z kolei miało wpływ na wzrost oddziaływań pomiędzy chiralną fazą stacjonarną i analitami [38].

2.2. Inne zastosowania (Other applications)

W chromatografii gazowej ciecze jonowe mogą być również stosowane jako dodatki do rozpuszczalników lub środków powierzchniowo czynnych. Ciecz jonowa w postaci trifluorometylosulfoniowego 1-benzylo-3-metloimidazoliu [BeMIM][TfO] została zastosowana m.in. jako nośnik do otrzymania fazy stacjonarnej na bazie kompleksu oksazoliny z miedzią (II). W porównaniu z fazami stacjonarnymi zawierającymi wyłącznie cieczą jonową, uzyskano znacznie lepszą rozdzielczość względem związków z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, w temperaturze poniżej 105°C [39]. W innym badaniu, sprawdzano możliwość wytworzenia faz stacjonarnych na bazie cieczy jonowych zawierających micelną pseudofazę, które otrzymuje się poprzez wprowadzenie do ILs niejonowych środków powierzchniowo czynnych. W takim układzie mechanizm rozdzielania mieszaniny zależy od zdolności składników próbki do jednoczesnego podziału między ILs, a micelarne surfaktanty. Zaobserwowano, że dodanie środka powierzchniowo – czynnego do fazy stacjonarnej w postaci cieczy jonowej, znacząco zmienia jej selektywność, a wzrost stężenia miceli powoduje zwiększenie retencji względem szeregu badanych związków [40].

Ciecze jonowe zastosowano także jako rozpuszczalniki do rozтворzenia fulerenów, którą następnie osadzano w postaci warstwy na wewnętrznych ściankach kolumn kapilarnych. W tym przypadku ILs nie tylko umożliwiły wytworzenie fulerenowych faz stacjonarnych, również spowodowały, że tego typu faza jest w stanie rozdzielić związki wykazujące się niską jak i wysoką polarnością (alkany, aromatyczne węglowodory oraz orto-, meta- i para-ksyleny, alkohole) [41].

Zestawienie powyżej opisanych zastosowań cieczy jonowych w chromatografii gazowej przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3 Zestawienie zastosowań cieczy jonowych w chromatografii gazowej

Table 3 A list of application of ionic liquids in gas chromatography.

Zastosowanie ILs (Application of ILs)	Technika analityczna (Analytical technique)	Ciecz jonowa (Ionic Liquid)	Anality (Analytes)	Literatura (Literature)
Faza stacjonarna	GC/FID	[MIM ₂ PEG ₃][2NTf ₂] [MIM ₂ PEG ₄][2NTf ₂] [MIM ₂ PEG ₅][2NTf ₂] [BzIM ₂ PEG ₃][2NTf ₂] [BzIM ₂ PEG ₄][2NTf ₂] [BzIM ₂ PEG ₅][2NTf ₂] [HieM ₂ PEG ₃][2NTf ₂] [HieM ₂ PEG ₄][2NTf ₂] [HieM ₂ PEG ₅][2NTf ₂]	Alkohole, n-alkany, aldehydy, ketony, aniliny	[20]
	GC/FID	IL-111	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	[23]
	GC/FID	IL-111	BTEX, etanol, eter metylo-tert-butylowy, eter metylo-tert-amylowy	[23]

	GC/MS	IL-82 IL-100	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	[24]
	GCxGC/FID	IL-100	Estry metylowe kwasów tłuszczowych	[25]
	SPE-GC/FID	IL-111	Tłuszcze trans	[26]
	SPE-GC/MS	IL-59 IL-61 IL-82 IL-111	Nitrozoaminy, metabolity kofeiny	[27]
	GC/FID GC/MS	IL-59 IL-60 IL-61 IL-82	Pestycydy (związki chlorowcoorganiczne, fosfoorganiczne, feniloamidy, triazol, dikarboksymidy) Alergeny, alkohole, ketony, kwasy, izoplegol mentolu	[28]
	GC/FID	IL-111	Lotne związki tlenoorganiczne (aldehydy, ketony, alkohole, estry, etery, fenole)	[29]
	GC/FID GC/MS	IL-61 IL-82 IL-100 IL -111	Fosforan trimetylu, fosforan tripropylu, fosforan triizopropylu, fosforan tributylu, fosforan triheksyloxy, fosforan trioktylu	[30]
Faza stacjonarna (II wymiar)	GCxGC/MS	IL-100	Związki tlenoorganiczne, BTEX	[31]
Faza stacjonarna (I wymiar)	GCxGC/FID	IL-36	Polichlorowane bifenyle	[32]
Faza stacjonarna (II wymiar)	GCxGCxGC/FID	IL-100	Dialkylowe fosforany	[33]
Faza stacjonarna	GC/ECD GC/FID	[PSOMIM][NTf ₂] [PSOMIM][Cl]	Estry metylowe kwasów tłuszczowych, aminy, polichlorowane bifenyle	[34]
		[PVOIM][Br] [PVOIM][PF ₆] [PVOIM][NTf ₂]	WWA, n-alkany, alkohole	[35]
		[PViHIM][NTf ₂] [PViHIM][Cl] [PViHDIM][NTf ₂] [PViHDIM][Cl]	Alkohole, kwasy karboksylowe, ketony, aldehydy, związki aromatyczne	[36]
		Imidek di(trifluorometylosulfoniowy) (R)-N,N,N,-trimetylo-2-aminobutanolu	Alkohole, aminy, ketony, estry, aminokwasy	[37,38]
Nośnik do otrzymania fazy stacjonarnej na bazie kompleksu oksazoliny z miedzią (II)	GC/FID	[BeMIM][TfO]	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	[39]
Micelarna faza stacjonarna		[BMIM][Cl] [BMIM][PF ₆]	Alkohole, aldehydy, etery, fenole, ketony, kwasy organiczne, aminy,	[40]
Rozpuszczalnik do wytworzenia faz stacjonarnych na bazie nanorurek węglowych		[BMIM][BF ₆] [BMIM][Cl]	Alkany, aromatyczne węglowodory, orto-, meta-i para-ksyleny, alkohole	[41]

3. Chromatografia cieczowa (Liquid chromatography)

3.1. Ciecze jonowe jako modyfikatory faz ruchomych (Ionic liquids as mobile phase modifiers)

Ciecze jonowe w wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układach faz odwróconych (RP-HPLC) w głównej mierze wykorzystuje się jako modyfikatory fazy ruchomej, do tłumienia szkodliwych oddziaływań

silanolowych. W latach 2004 – 2005 po raz pierwszy stwierdzono, że dodatek nawet niewielkiej ilości ILs (0,5–1,5% (v/v)) do fazy ruchomej powoduje efektywne zablokowanie wolnych grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki. W tym samym badaniu dowiedziano również, że na stopień adsorpcji IL na powierzchni żelu krzemionkowego ma wpływ przede wszystkim długość łańcucha alkilowego, przyłączonego do imidazoliowego pierścienia, który oddziałuje z alkilowymi grupami fazy stacjonarnej [42]. ILs stanowią obiecującą alternatywę dla aktualnie wykorzystywanych modyfikatorów alkiloamoniowych, głównie ze względu na niską lotność, jak również dobrą rozpuszczalność pochodnych amoniowych i imidazoliowych w rozpuszczalnikach chromatograficznych tj. metanol, acetonitryl, dichlorometan, woda czy tetrahydrofuran [43]. Ponadto ILs, w przeciwieństwie do powszechnie stosowanych kwasów i amin nie wpływają znacząco na zmianę pH fazy ruchomej [44]. Zauważono również korzystny wpływ cieczy jonowych na sprawność układu oraz współczynnik asymetrii, podczas rozdzielania β -blokerów, z zastosowaniem modyfikatorów fazy ruchomej w postaci [BMIM][BF₄] i trietyloaminy [45].

Najnowsze badania wykazały również, że dodanie cieczy jonowej do fazy ruchomej, umożliwia detekcję związków niewykazujących absorpcji promieniowania w zakresie ultrafioletu, za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej i pośredniej detekcji UV. W tym przypadku IL zawierająca w swojej budowie kation morfoliniowy, stosowana była jako składnik fazy ruchomej absorbujący światło UV [46].

3.2. Ciecze jonowe jako modyfikatory faz stacjonarnych (Ionic liquids as modifiers of stationary phases)

Kolejnym zastosowaniem cieczy jonowych w chromatografii cieczowej jest wykorzystanie ich jako modyfikatorów krzemionkowych faz stacjonarnych. Badania przeprowadzone z wykorzystaniem kolumny zawierającej fazę stacjonarną w postaci bromku 1-alkilo-3-oktadecylimidazoliowego [C₁₈AyIM][Br], w porównaniu do stosowanej komercyjnej kolumny zawierającej grupy oktadecylosilanowe (ODS), wykazały wyższą selektywność dla związków tj. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), alkilobenzeny, oraz nukleozydy. Taki efekt wywołany jest występowaniem oddziaływań hydrofobowych, elektrostatycznych, π - π , wiązań wodorowych oraz jon – dipol pomiędzy powierzchnią zmodyfikowanej fazy stacjonarnej, a rozdzielanymi substancjami [47]. Wykorzystanie ILs przyczyniło się do poprawy rozdzielczości, jednak wzrost stężenia IL wpłynął na wydłużenie czasu trwania analizy. Takie zachowanie zostało częściowo przypisane oddziaływaniom polarnych grup analitu z kationem imidazoliowym osadzonym na powierzchni krzemionki jak również tworzeniu się słabej podwójnej warstwy struktury elektronowej na powierzchni fazy stacjonarnej. Badano również wpływ 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych cieczy jonowych na sprawność oraz trwałość kolumny chromatograficznej z żelem krzemionkowym, podczas rozdzielania mieszaniny benzenu, bifenylu, naftalenu oraz antracenu. Zastosowane ILs nie miały negatywnego wpływu na wewnętrzną strukturę krzemionki, czego dowodem był brak znaczących zmian we współczynnikach retencji oraz we współczynnikach ogonowania pików (ang. *Peak Tailing Factor*, PTF) substancji stosowanych do testu kolumny, jak również w liczbie pól teoretycznych uzyskanych przed i po ekspozycji kolumny na ciecz jonową [48].

Poprzez osadzenie N-metyloimidazoliowej cieczy jonowej na krzemionce, uzyskano anionowymienną fazę stacjonarną, dzięki której możliwe stało się oznaczenie typowych nieorganicznych anionów tj. jodan, chlorek, bromek, jodek, azotan, i tiocyjanianu, z zastosowaniem techniki RP-HPLC/UV-VIS. Zadowolające wyniki uzyskano również w przypadku związków z grupy nukleotydów i amin [49]. Tego typu fazy stacjonarne doskonale sprawdzają się także podczas oznaczania peptydów w próbkach charakteryzujących się złożoną matrycą. W badaniach, w których zastosowano fazę stacjonarną w postaci [Si-C₈C₄IM][Br] oraz fazę ruchomą acetonitryl : woda, rozdzielanie uzyskano w czasie nie przekraczającym 5 minut [50].

Krzemionkowa faza stacjonarna modyfikowana cieczą jonową w postaci chlorku 1-oktylo-3-propyloimidazoliowego, umożliwia jednoczesne oznaczenie kwasowych, zasadowych i obojętnych związków z zastosowaniem chromatografii z eluentem w stanie nadkrytycznym (ang. *Supercritical Fluid Chromatography*, SFC). Tego typu kolumna w porównaniu ze standardową kolumną z fazą stacjonarną typu C18, wykazuje się znacznie lepszą rozdzielczością względem badanych związków tj. fenoprofen, ibuprofen, paracetamol, metoprolol, naftalen i testosteron. Stwierdzono, również, że główny wpływ na retencję związków kwasowych i zasadowych mają oddziaływania elektrostatyczne oraz wiązania wodorowe, natomiast w przypadku związków obojętnych, słabe oddziaływania hydrofobowe [51].

Aktualnie istnieje niewielka liczba publikacji dotyczącej zastosowania ILs w technice przeciuprądowej chromatografii cieczowej (ang. *Countercurrent Chromatography*, CCC). Ze względu na konieczność zastosowania zarówno fazy stacjonarnej jak i fazy ruchomej w postaci dwóch niemieszających się cieczy, użycie RTILs jako nieruchomej fazy wydaje się w pełni uzasadnione. [BMIM][PF₆] która charakteryzuje się dużą lepkością oraz temperaturą topnienia rzędu -8°C, pełni rolę fazy stacjonarnej o dużej polarności. Zastosowanie układu trójfazowego woda : [BMIM][PF₆] : acetonitryl (40:20:40 v/v), przyczynia się do rozdzielania szerokiej gamy związków, w tym związków aromatycznych, organicznych kwasów, zasad i związków obojętnych. Jednak zastosowanie IL o tak wysokiej lepkości ma swoje wady, gdyż wpływa na znaczny wzrost ciśnienia układu [52].

Geminalne dikationowe cieczy jonowe na bazie 1,4-bis(3-alliluimidoliu)butanu i 1,8-bis(3-allilolimidazoliu)octanu, w konfiguracji z anionami [Br⁻] i [NTf₂⁻] wykazują duży potencjał do zastosowań jako modyfikatory faz stacjonarnych w chromatografii oddziaływań hydrofilowych (ang. *Hydrophilic Interaction Chromatography*, HILIC). Pozwalają na rozdzielenie związków z grupy hydrofilowych nukleozydów, których nie można rozdzielić stosując kolumny na bazie monokationowych ILs. Ponadto takie kolumny charakteryzują się dużą sprawnością – liczba pól teoretycznych wynosi powyżej 130 000 [53].

Porównanie zastosowań cieczy jonowych w technikach opartych na chromatografii cieczowej zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4 Zestawienie zastosowań cieczy jonowych w chromatografii cieczowej.

Table 4 A list of application of ionic liquids in liquid chromatography.

Zastosowanie ILs (Application of ILs)	Technika analityczna (Analytical technique)	Ciecz jonowa (Ionic Liquid)	Anality (Analytes)	Literatura (Literature)
Dodatek do fazy ruchomej (0,5-1,5% v/v)	RP-HPLC/UV-DAD	[EMIM][BF ₄] [HMIM][BF ₄]	Kwasy karboksylowe, fenole, aniliny	[42]
Dodatek do fazy ruchomej (0,4% v/v)	RP-HPLC-ICP-MS	[BMIM][Cl] [BMMIM][BF ₄]	Selen organiczny i nieorganiczny	[44]
Dodatek do fazy ruchomej	RP-HPLC/UV	[BMIM][BF ₄]	β-blokery (acebutolol, alprenolol, labetalol, metoprolol, nadolol, pindolol i propranolol)	[45]
Dodatek do fazy ruchomej – reagent absorbujący promieniowanie w zakresie UV	RP-HPLC/IUV	[BMIM][BF ₄] [EMIM][BF ₄] [PMIM][BF ₄] [AMIM][BF ₄]	Kationy morfoliniowe	[46]
Dodatek do fazy stacjonarnej na bazie krzemionki	RP-HPLC/UV-VIS	[C ₁₈ AylM] Br	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, alkolobenzeny, nukleozydy	[47]
		[BMIM][BF ₄]	Efedryny (Neuroefedryna, efedryna, pseudoefedryna, metyloefedryna), Benzen, bifenyl, naftalen, antracen	[48]
		N-metyloimidazol	Aniony, aminy, nukleotydy	[49]
Faza stacjonarna		[Si-C ₈ C ₄ IM][Br]	Peptydy (glicyna-tyrozyna (Gly-Tyr), walina, tyrozyna, walina (Val-Tyr-Val), leucyna, enkefalina, enkefaliną, metioniny	[50]
Modyfikacja fazy stacjonarnej typu C18	SFC/DAD	[OPIM][Cl]	fenoprofen, ibuprofen, paracetamol, metoprolol, naftalen i testosteron	[51]
Ciekła faza stacjonarna	CCC/UV	[BMIM][PF ₄]	Anilina, benzonitryl, 3-chlorofenol, histydyna, kwas 4-hydroksybenzoesowy, kwas nitrobenzoesowy, 2-nitroanilina, 2-nitrofenol, fenol, kwas ftalowy, 2-toluidyna, sulfacetamid	[52]
Dodatek do fazy stacjonarnej na bazie krzemionki	HILIC/DAD	[C ₄ DIL][NTF ₂] [C ₈ DIL][NTF ₂] [C ₄ DIL][Br] [C ₈ DIL][Br]	Nukleozydy (adenina, cytozyna, 5-metylouridyna, 1-metyloguanina, melamina, cytydina, inozyna), fenol, kwasy organiczne	[53]

4. Elektroforeza kapilarna (*Capillary Electrophoresis*)

Elektroforezę kapilarną z powodzeniem wykorzystuje się do oznaczania zawartości aminokwasów, peptydów, białek, kwasów nukleinowych, oligonukleotydów, jonów nieorganicznych oraz witamin i leków. Natomiast głównym ograniczeniem tej techniki jest słaba rozdzielczość związków hydrofobowych. Problem ten w pewnym stopniu rozwiązano poprzez dodatek cieczy jonowych do buforu podstawowego (BGE). W tym celu, w 2001 roku po raz pierwszy zastosowano ciecz jonową w postaci pochodnej 1-butylo-metyloimidazolu w niewodnym układzie (ang. *Non Aqueous Capillary Electrophoresis*, NACE). W skutek czego uzyskano lepszą rozdzielczość kwasów karboksylowych, fenoli oraz mieszaniny barwników syntetycznych. Tym samym wykazano, że wpływ na mobilność i rozdzielanie składników, ma przede wszystkim część anionowa cieczy jonowej [54]. Rozdzielenie flawonoidów techniką NACE z wykorzystaniem dodatku 1-etylo-3-metyloimidazoliowej cieczy jonowej możliwe jest jedynie podczas zastosowania dodatniego napięcia i niskiego stężenia IL oraz odpowiednio ujemnego napięcia i wysokiego stężenia cieczy jonowej [55]. Również poprzez dodanie tetrafluoroboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego do buforu, możliwe jest rozdzielenie kwasu nikotynowego oraz jego izomerów strukturalnych [56].

W badaniach wykorzystujących technikę micelarnej elektrokinetycznej chromatografii (ang. *Micellar Electrokinetic Chromatography*, MECK), ciecze jonowe sprawdziły się jako dodatki do polimerowych związków powierzchniowo – czynnych. W takim połączeniu wpływają na wyższą sprawność rozdzielania w warunkach elektroforezy oraz na wzrost powtarzalności i szybkości rozdzielania ketonów aromatycznych i alifatycznych, jak również chiralnych pochodnych binaftylu [57]. Dodanie ILs do układu micelnego może również skutkować zmniejszeniem micelarnej gęstości ładunku powierzchniowego oraz w niewielkim stopniu zwiększeniem polarności w rzeniu miceli [58].

Ciecze jonowe mogą być również stosowane jako środki powlekające kolumny monolityczne na bazie krzemionki. Wykorzystana w tym celu [BMIM][BF₄], w technice elektrochromatografii kapilarnej (CEC) wykazuje znaczący wpływ na poprawę rozdzielczości związków fenolowych [59]. Natomiast w przypadku modyfikacji kapilary z zastosowaniem reakcji silanizacji wolnych grup silanolowych za pomocą 1-metyloimidazolu i 1-chloropropylotrimetoksylanu uzyskano zmianę kierunku przepływu osmotycznego (ang. *Electroosmotic Flow*, EOF) [60]. Jednak wytworzenie takich kolumn, zachowujących jednolitą warstwę ILs na całej powierzchni, w trakcie trwania analizy jest dość trudne, gdyż duża część cieczy jonowych ma tendencję do tworzenia złożonych aglomeratów w wysokich temperaturach. W takich sytuacjach doskonałym rozwiązaniem okazało się zastosowanie polimerowych cieczy jonowych (ang. *Polymeric Ionic Liquids*, PILs). ILs zawierające kation 1-winylo-3-oktyloimidazoliowy umożliwiają stabilny odwrócony przepływ elektroosmotyczny w szerokim zakresie pH od 2,0 do 12. W połączeniu z anionem [Br] doskonale sprawdzają się w przypadku rozdzielania mniejszych cząsteczek, natomiast anion [NTf₂] umożliwia rozdzielenie węglowodorów aromatycznych oraz białek [61].

Duża część badań nad cieczami jonowymi dotyczy zastosowań w technikach łączonych. Jednym z takich przykładów jest wykorzystanie ILs jako medium sorpcyjnego w mikroekstrakcji do pojedynczej kropli sprężonej z elektroforezą kapilarną (IL – SDME – CE). Takie połączenie znacząco wpływa na poprawę czułości oraz umożliwia oznaczenie śladowych zawartości związków fenolowych w próbkach wód środowiskowych [62]. W innym przypadku badano ciecz jonową [C₈MIM] [PF₆] w połączeniu z dypersyjną mikroekstrakcją w układzie ciecz – ciecz (IL – DLLME – CE), do oznaczania fenoli w wodach kosmetycznych, w tym bisfenolu-A, β-naftolu, α-naftolu, 2, 4-dichlorofenolu, dla których uzyskano odpowiednio wartości granic wykrywalności 5,0, 5,0, 8,0 i 100 µg/L [63]. Coraz większe zainteresowanie technikami analitycznymi opartymi na zastosowaniu tandemowej spektrometrii mas (MS/MS), przyczyniło się również do opracowania metodyki oznaczania sildenafilu w próbkach ludzkiej surowicy. W wyniku zastosowania cieczy jonowej na bazie 1-metyloimidazolu w układzie łączącym ekstrakcję do fazy stałej ze strefową elektroforezą kapilarną i tandemową spektrometrią mas (SPE – CZE – MS/MS) uzyskano czułą i selektywną metodę identyfikacji sildenafilu oraz jego metabolitu, dla których wartość granicy wykrywalności (ang. *Limit Of Detection*, LOD) wynosiła 14 µg/L oraz 17 µg/L [64].

Zestawienie opisanych zastosowań cieczy jonowych w technikach elektroforetycznych przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5 Zestawienie zastosowań cieczy jonowych w elektroforezie kapilarnej.
Table 5 A list of application of ionic liquids in capillary electrophoresis.

Zastosowanie ILs (Application of ILs)	Technika analityczna (Analytical technique)	Ciecz jonowa (Ionic Liquid)	Anality (Analytes)	Literatura (Literature)
Dodatek do buforu podstawowego	NACE	[BMIM][TFA]	Kwasy karboksylowe, fenole, barwniki syntetyczne	[54]
		[EMIM][Cl] [EMIM][HSO ₄] [EMIM][BF ₄]	Flawonoidy (kwercetyna, luteolina, kemferol)	[55]
		[EMIM][BF ₄]	Kwas nikotynowy, izonikotynowy, pikolinowy	[56]
W połączeniu z polimerowymi surfaktantami -dodatek do buforu podstawowego	MECK	[EMIM][PF ₆] [EMIM][BF ₄] [EMIM][SO ₃ F ₃] [EMIM][Cl] [BMIM][BF ₄]	Aromatyczne i alifatyczne ketony, pochodne binaftylu	[57]
Środek powlekający wewnętrzne ściany krzemionkowych kolumn kapilarnych	CEC	[BMIM][BF ₄]	Fenole	[59]
		[C ₁₈ VIM][Br] [C ₁₈ VIM][NTf ₂] [C ₁₈ VIM][BF ₄] [C ₁₈ VIM][PF ₆]	Węglowodory aromatyczne, fenole, białka	[61]
Medium ekstrakcyjne	IL-SDME-CE	[BMIM][PF ₆] [HMIM][PF ₆] [OMIM][PF ₆]	Fenole	[62]
	IL-DLLME-CE	[OMIM][PF ₆]	Fenole	[63]
Środek powlekający wewnętrzne ściany krzemionkowych kolumn kapilarnych	SPE-CZE-MS/MS	1-metyloimidazol	Sildenafil	[64]

5. Wnioski końcowe (Conclusions)

Unikalne właściwości cieczy jonowych, a także możliwość prostej modyfikacji ich właściwości, przyczyniły się do znacznego wzrostu zainteresowań ze strony środowisk analitycznych nad wykorzystaniem ILs w technikach separacyjnych. Ze względu na wysoką stabilność termiczną oraz wysoką polarność, ciecze jonowe stanowią interesujący materiał do wytwarzania faz stacjonarnych w chromatografii gazowej, jako uzupełnienia oraz alternatywy dla powszechnie stosowanych kolumn kapilarnych na bazie glikolu polietylenowego oraz polisiloksanów. Kolumny z fazą stacjonarną w postaci ILs odznaczają się bardzo dobrą selektywnością dla polarnych jak i niepolarnych związków, wobec czego umożliwiają rozszerzenie zakresu zastosowań chromatografii gazowej dla nowych indywidualów. Dobra rozpuszczalność ILs w podstawowych rozpuszczalnikach chromatograficznych tj. acetonitryl, tetrahydrofuran, dichlorometan, metanol i woda oraz duża lepkość pozwala na zastosowanie cieczy jonowych jako modyfikatorów faz stacjonarnych oraz ruchomych tłumiących szkodliwe oddziaływanie silanofilowe, w wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz odwróconych. Dodanie nawet niewielkiej ilości cieczy jonowej do fazy ruchomej powoduje efektywne zablokowanie wolnych grup hydroksylowych na powierzchni krzemionki. W technikach elektroforetycznych ciecze jonowe z powodzeniem stosuje się jako modyfikatory buforu podstawowego w celu zwiększenia selektywności związków hydrofobowych oraz jako dodatki do polimerowych środków powierzchniowoczynnych w technice micelarnej elektrokinetycznej chromatografii. Ciecze jonowe na szeroką skalę stosowane są także we wszelkiego rodzaju technikach przygotowania próbek głównie w technikach ekstrakcyjnych. Jednak bez względu na sposób zastosowania, ILs zapewniają szereg zalet m.in. wpływają na zwiększenie rozdzielczości i selektywności dla wielu grup związków chemicznych oraz przyczyniają się do skrócenia czasu analizy. Do wad cieczy jonowych należą przede wszystkim wysokie koszty wynikające z trudności otrzymania chemicznie czystych ILs, jak również problemy z ich utylizacją oraz brak dostatecznego stanu wiedzy na temat stopnia toksyczności poszczególnych związków.

6. Literatura (Literature)

1. A.K. Abdul-Sada, K.R. Seddon, N.J. Stewart, *Ionic liquids of ternary melts*, World Pat., **95** (1995) 21872.
2. D. Chen, X. OuYang, Y. Wang, L. Yang, C. He, *Liquid-liquid extraction of caprolactam from water using room temperature ionic liquids*, Sep. Purif. Technol., **104** (2013) 263.
3. J. Saint, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, J. Kerr, J-H. Shin, M.M. Doeff, *Compatibility of $\text{Li}_x\text{TiyMn}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0, 0.11$) electrode materials with pyrrolidinium-based ionic liquid electrolyte systems*, J. Electrochem. Soc., **155** (2008) 172.
4. M. Egashira, M. Tanaka-Nakagawa, I. Watanabe, S. Okada, J. Yamaki, *Charge-discharge and high temperature reaction of LiCoO_2 in ionic liquid electrolytes based on cyano-substituted quaternary ammonium cation*, J. Power Sources, **160** (2006) 1387.
5. L. Zhou, J-P. Wang L. Gai, D-J. Li, Y-B. Li, *An amperometric sensor based on ionic liquid and carbon nanotube modified composite electrode for the determination of nitrite in milk*, Sensor Actuat. B-Chem., **181** (2013) 65.
6. N.V. Khrenova, M.G. Chernyshov, D.V. Formanovsky, A.A. Baulin, V.E.Pletnev, *Ionic liquids plasticize and bring ion-sensing ability to polymer membranes of selective electrodes*, Electroanalysis **18** (2006) 1416.
7. A. P. Abbott, G. Frisch, K.S. Ryder, *Electroplating Using Ionic Liquids*, Annu. Rev. Mater. Res., **43** (2013) 335.
8. E. Privalovaa, S. Rasib, K. Eränen, D.Y. Murzin, J-P. Mikkola, *Ionic liquids versus amine solutions in biogas upgrading: the level of volatile organic compounds*, Biofuels, **4** (2013) 3.
9. J.F. Brennecke, B.E. Gurkan, *Ionic Liquids for CO₂ Capture and Emission Reduction*, J. Phys. Chem. Lett., **24** (2010) 3459.
10. C.J. Adams, M.J. Earle, G. Roberts, K.R. Seddon, *Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids*, Chem. Commun. **19** (1998) 2097.
11. Earle, M.J., McCormac, P.B. and Seddon, K.R., *Diels-Alder Reactions in ionic liquids: A safe recyclable green alternative to lithium perchlorate-diethyl ether mixtures*, Green Chem. **1** (1999) 23.
12. N.J. Stewart, *Ionic liquids of imidazolium halide for oligomerization or polymerization of olefins*, World Pat., WO **95** (1995) 21871.
13. M.J. Earle, K.R. Seddon, P.B. McCormac, *The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid*, Green Chem. **2** (2000) 261.
14. J. Zheng, Y. Polyakova, K.H. Row, *Effects of Ionic Liquid as Additive and the pH of the Mobile Phase on the Retention Factors of Amino Benzoic Acids in RP-HPLC*, J. Chromatogr. Sci., **45** (2007) 256.
15. T. Welton, *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*, Chem. Rev. **99** (1999) 2071.
16. F. Pacholec, C.F. Poole, *Stationary phase properties of the organic molten salt ethylpyridinium bromide in gas chromatography*, Chromatographia, **17** (1983) 370.
17. D.W. Armstrong, L. He, Y. Liu, *Examination of ionic liquids and their interactions with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography*, Anal Chem., **71** (1999) 3873.
18. J.L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D. W. Armstrong, *Structure and Properties of High Stability Geminal Dicationic Ionic Liquids*, J. Am. Chem. Soc., **127** (2005) 593.
19. T. Payagala, J. Huang, Z.S. Breitbach, P.S. Sharma, D.W. Armstrong, *Unsymmetrical Dicationic Ionic Liquids: Manipulation of Physicochemical Properties Using Specific Structural Architectures*, Chem. Mater., **19** (2007) 5848.
20. K. Huang, X. Han, X. Zhang, D.W. Armstrong, *PEG-linked geminal dicationic ionic liquids as selective, high-stability gas chromatographic stationary phases*, Anal Bioanal Chem., **389** (2007) 2265.
21. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Posters/1/ionic_liquid_gc_columns.pdf (data dostępu: 16.10.2014).
22. <https://m.webofknowledge.com/>, (data dostępu: 17.12.2012).
23. M. D. Buchanan, K. K. Stenerson, L.M. Sidisky, *SLB-IL111 for Petroleum Applications, Technical Report SIGMA-ALDRICH* 2012.
24. Q. Gu, F. David, F. Lynen, P. Vanormelingen, W. Rumpel, G. Xu, P. Sandra, *Evaluation of ionic liquid stationary phases for one dimensional gas chromatography-mass spectrometry and comprehensive two dimensional gas chromatographic analyses of fatty acids in marine biota*. J. Chromatogr. A, **1218** (2011) 3056.
25. C. Villegas, Y. Zhao, J.M. Curtis; *Two methods for the separation of monounsaturated octadecenoic acid isomers*, J. Chromatogr. A, **1217** (2010) 775.
26. K. K. Stenerson; *Efficient Determination of Trans Fats in Cookies Using SP™-2560 and SLB™-IL111 GC Columns after Silver-Ion SPE Fractionation*, Reporter Supelco Analytical, **52** (2012) 5.

27. C. Reyes-Contreras, C. Domínguez, J. M. Bayona, *Determination of nitrosamines and caffeine metabolites in wastewaters using gas chromatography mass spectrometry and ionic liquid stationary phases*, *J. Chromatogr. A*, **1261** (2012) 164.
28. C. Cagliero, C. Bicchi, C. Cordero, E. Liberto, B. Sgorbini, P. Rubiolo, *Room temperature ionic liquids: New GC stationary phases with a novel selectivity for flavor and fragrance analyses*, *J. Chromatogr. A*, **1268** (2012) 130.
29. G. Boczkaj, P. Makoś, *Zastosowanie chromatografii gazowej do rozdzielania związków tlenoorganicznych - porównanie selektywności faz stacjonarnych o różnej polarności*, *Cam. Sep.* **5** (2013) 70.
30. B. M. Weber, J. J. Harynuk, *Gas chromatographic retention of alkyl phosphates on ionic liquid stationary phases*, *J. Chromatogr. A*, **1271** (2013) 170.
31. D. Sciarone, P.Q. Tranchida, C. Ragonese, L. Schipilliti, L. Mondello, *Multidimensional GC coupled to MS for the simultaneous determination of oxygenate compounds and BTEX in gasoline*, *J. Sep. Sci.*, **33** (2010) 594.
32. M. Zapadlo, J. Krupčík, P. Májek, D.W. Armstrong, P. Sandra, *Use of a polar ionic liquid as second column for the comprehensive two-dimensional GC separation of PCBs*, *J. Chromatogr. A*, **1217** (2010) 5859.
33. W.C. Siegler, J.A. Crank, D.W. Armstrong, R.E. Synovec, *Increasing selectivity in comprehensive three-dimensional gas chromatography via an ionic liquid stationary phase column in one dimension*, *J. Chromatogr. A*, **1217** (2010) 3144.
34. X. Sun, Y. Zhu, P. Wang, J. Li, C. Wu, J. Xing, *High temperature and highly selective stationary phases of ionic liquid bonded polysiloxanes for gas chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **1218** (2011) 833.
35. Y-N. Hsieh, W-Y. Ho, R.S. Horng, P-C. Huang, C-Y. Hsu, H-H. Huang, C-H. Kuei, *Study of anion effects on separation phenomenon for the vinyloctylimidazolium based ionic liquid polymer stationary phases in GC*, *Chromatographia*, **66** (2007) 607.
36. Q. Zhao, J. L. Anderson, *Highly selective GC stationary phases consisting of binary mixtures of polymeric ionic liquids*, *J. Sep. Sci.* **33** (2010) 79.
37. L.M. Yuan, Y. Han, Y. Zhou, X. Meng, Z. Li, M. Zi, Y. Chang, *(R)-N,N,N-trimethyl-2-aminobutanol-bis(trifluoromethane-sulfon)imidate chiral ionic liquid used as chiral selector in HPCE, HPLC, and CGC*, *Anal. Lett.* **39** (2006) 1439.
38. L. Zhao, P. Ai, A-H. Duan, L-M. Yuan, *Single-walled carbon nanotubes for improved enantioseparations on a chiral ionic liquid stationary phase in GC*, *Anal. Bioanal. Chem.* **399** (2011) 143.
39. K-P. Huang, T.K. Misra, G.-R. Wang, B.-Y. Huang, C-Y. Liu, *Novel stationary phase for complexation gas chromatography originating from ionic liquid and metallomesogen*, *J. Chromatogr. A*, **1215** (2008) 177.
40. A.W. Lantz, V. Pino, J.L. Anderson, D.W. Armstrong, *Determination of solute partition behavior with room-temperature ionic liquid based micellar gas-liquid chromatography stationary phases using the pseudophase model*, *J. Chromatogr. A*, **1115** (2006) 217.
41. L-M. Yuan, C-X. Ren, L. Li, P. Ai, Z-H. Yan, M. Zi, Z-Y. Li, *Single-walled carbon nanotubes used as stationary phase in GC*, *Anal. Chem.*, **78** (2006) 6384.
42. R. Kaliszan, M.P. Marszał, M.J. Markuszewski, T. Bączek, J. Pernak, *Suppression of deleterious effects of free silanols in liquid chromatography by imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids*, *J. Chromatogr. A*, **1030** (2004) 263.
43. C.F. Poole, B.R. Kersten, S.S.J. Ho, M.E. Coddens, K.G. Furton, *Organic salts, liquid at room temperature as mobile phases in liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **352** (1986) 407.
44. B. Chen, M. He, X. Mao, R. Cui, D. Pang, B. Hu, *Ionic liquids improved reversed-phase HPLC on-line coupled with ICP-MS for selenium speciation*, *Talanta*, **83** (2011) 724.
45. M.J. Ruiz-Angel, S. Carda-Broch, A. Berthod, *Ionic liquids versus triethylamine as mobile phase additives in the analysis of β -blockers*, *J. Chromatogr. A*, **1119** (2006) 202.
46. H. You, Y-M. Sun, C-M. Zou, *Imidazolium ionic liquid as the background ultraviolet absorption reagent for determination of morpholinium cations by high performance liquid chromatography-indirect ultraviolet detection*, *Chin. Chem. Lett.* **25** (2014) 1371.
47. H. Qiu, A.K. Mallik, M. Takafuji, X. Liub, S. Jiang, H. Ihara, *A new imidazolium-embedded C_{18} stationary phase with enhanced performance in reversed-phase liquid chromatography*, *Anal. Chim. Acta*, **738** (2012) 95.
48. L.I. He, W.Z. Zhang, L. Zhao, X. Liu, S.X. Jiang, *Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **1007** (2003) 39.
49. H. Qiu, S. Jiang, X. Liu, *N-Methylimidazolium anion-exchange stationary phase for high-performance liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **1103** (2006) 265.

50. K. R. Chitta, D. S. Van Meter, A. M. Stalcup, *Separation of peptides by HPLC using a surface-confined ionic liquid stationary phase*, *Anal Bioanal Chem*, **396** (2010) 775.
51. F.-M. Chou, W.-T. Wang, G.-T. Wei, *Using subcritical/supercritical fluid chromatography to separate acidic, basic, and neutral compounds over an ionic liquid-functionalized stationary phase*, *J. Chromatogr. A*, **1216** (2009) 3594.
52. A. Berthod, S. Carda-Broch, *Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography*, *Anal Bioanal Chem*, **380** (2004) 168.
53. L. Qiao, H. Li, Y. Shan, S. Wang, X. Shi, X. Lu, G. Xu, *Study of surface-bonded dicationic ionic liquids as stationary phases for hydrophilic interaction chromatography*, *J. Chromatogr. A*, **1330** (2014) 40.
54. M. Vaheer, M. Koel, M. Kaljurand, *Ionic liquids as electrolytes for nonaqueous capillary electrophoresis*, *Electrophoresis*, **23** (2003) 426.
55. Y. Lu, C. Jia, P. Yao, H. Zhong, MC Breadmore, *Analysis of flavonoids by non-aqueous capillary electrophoresis with 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic-liquids as background electrolytes*, *J. Chromatogr.* **1319** (2013) 160.
56. M.P. Marszał, M.J. Markuszewski, R.Kaliszan, *Separation of nicotinic acid and its structural isomers using 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquid as a buffer additive by capillary electrophoresis*, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **41** (2006) 329.
57. S.M. Mwangela, A. Numan, N.L. Gill, R.A. Agbaria, I.M. Warner, *Separation of Achiral and Chiral Analytes Using Polymeric Surfactants with Ionic Liquids as Modifiers in Micellar Electrokinetic Chromatography*, *Anal. Chem.* **75** (2003) 6089.
58. M. Yu, D. Hang, Y. Cao, *Effects of ionic liquids on micellar microstructures and separation performance in micellar electrokinetic chromatography*. *Chin. J. Chromatogr.* **29** (2011) 131.
59. Y. Tian, R. Feng, L. Liao, H. Liu, H. Chen, Z. Zeng, *Dynamically coated silica monolith with ionic liquids for capillary electrochromatography*, *Electrophoresis*, **29** (2008) 3153.
60. E.G. Yanes, S.R. Gratz, M.J. Baldwin, S.E. Robison, and A.M. Stalcup. *Capillary Electrophoretic Application of 1-Alkyl-3 methylimidazolium-Based Ionic Liquids*, *Anal. Chem.* **73** (2001) 3838.
61. C.C. Liu, Q.L. Deng, G.Z. Fang, H.L. Liu, J.H. Wu, M.F. Pan, S. Wang, *Ionic liquids monolithic columns for protein separation in capillary electrochromatography*, *Anal. Chim. Acta*, **804** (2013) 313.
62. Q. Wang, H. Qui, J. Li, X. Liu, S. Jiang, *On-line coupling of ionic liquid-based single-drop microextraction with capillary electrophoresis for sensitive detection of phenols*, *J. chromatogr. A*, **1217** (2010) 5434.
63. C. Zhou, S. Tong, Y. Chang, Q. Jia, W. Zhou, *Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds*, *Electrophoresis*, **33** (2012) 1331.
64. W. Qin, S.F.Y. Li, *An ionic liquid coating for determination of sildenafil and UK-103, 320 in human serum by capillary zone electrophoresis – ion trap mass spectrometry*, *Electrophoresis*, **23** (2002) 1440.