

УДК 543.544

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – НОВЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ ФАЗЫ С УНИКАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ. ОБЗОР

© 2023 г. М. В. Шашков^{1,2,*}, В. Н. Сидельников^{1,2}, академик РАН В. Н. Пармон¹

Поступило 17.08.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принято к публикации 12.10.2022 г.

Необходимым и при этом наиболее сложным элементом исследования многих химических процессов является достоверный химический анализ как исходных реагентов, так и продуктов их превращения. Один из наиболее распространенных методов такого анализа – газовая хроматография, которая, к сожалению, имеет ряд ограничений. К таким ограничениям относятся, например, низкая термостабильность высокополярных неподвижных жидких фаз (НЖФ). Данное ограничение можно преодолеть использованием ионных жидкостей (ИЖ) в качестве НЖФ. В данном обзоре мы акцентируем внимание на использовании НЖФ на основе ИЖ с катионами различных химических классов. Свойства таких НЖФ рассмотрены с точки зрения их возможной хроматографической селективности и приведены примеры использования колонок с ИЖ для решения конкретных аналитических задач. Обсуждаются характеристики доступных в настоящее время коммерческих колонок, где ИЖ использованы в качестве НЖФ.

Ключевые слова: газожидкостная хроматография, ионные жидкости, термостабильность, высокополярные жидкие фазы, селективность

DOI: 10.31857/S2686953522600556, EDN: EVXOFJ

I. ВВЕДЕНИЕ

На протяжении многих лет полисилоксановые неподвижные жидкие фазы (НЖФ) используются как основной хроматографический материал для приготовления капиллярных колонок. При этом капиллярные колонки с неполярными полисилоксановыми НЖФ являются прекрасным инструментом для разделения неполярных же соединений, например, смесей углеводов. Однако для разделения смесей полярных соединений требуются колонки с другой селективностью.

Хорошим способом решения проблемы разделения полярных соединений могло бы быть использование тех же полисилоксановых полиме-

ров, но с полярными функциональными группами в боковых заместителях. Однако оказалось, что термическая стабильность фаз на основе указанных полимеров уменьшается с увеличением их полярности.

Для неполярных фаз проблема термостабильности решена, и в настоящее время существуют материалы, которые обеспечивают работу капиллярных колонок при температурах до 400°C. В случае высокополярных фаз температура, до которой данные фазы можно нагревать, существенно ниже – не более 280°C [1]. Поэтому поиск новых материалов, обладающих одновременно высокой термостабильностью и полярностью, а также возможностью использования их в качестве НЖФ для газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ), открывает дополнительные возможности для газовой хроматографии.

Одним из новых классов НЖФ, удовлетворяющих отмеченным выше требованиям, являются ионные жидкости (ИЖ) [2]. Под ионными жидкостями понимают соли, состоящие из органического катиона и/или аниона и имеющие точку плавления ниже 100°C, т.е. являющиеся жидко-

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр “Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук”, 630090 Новосибирск, Россия

²ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия

*E-mail: shashkov@catalysis.ru

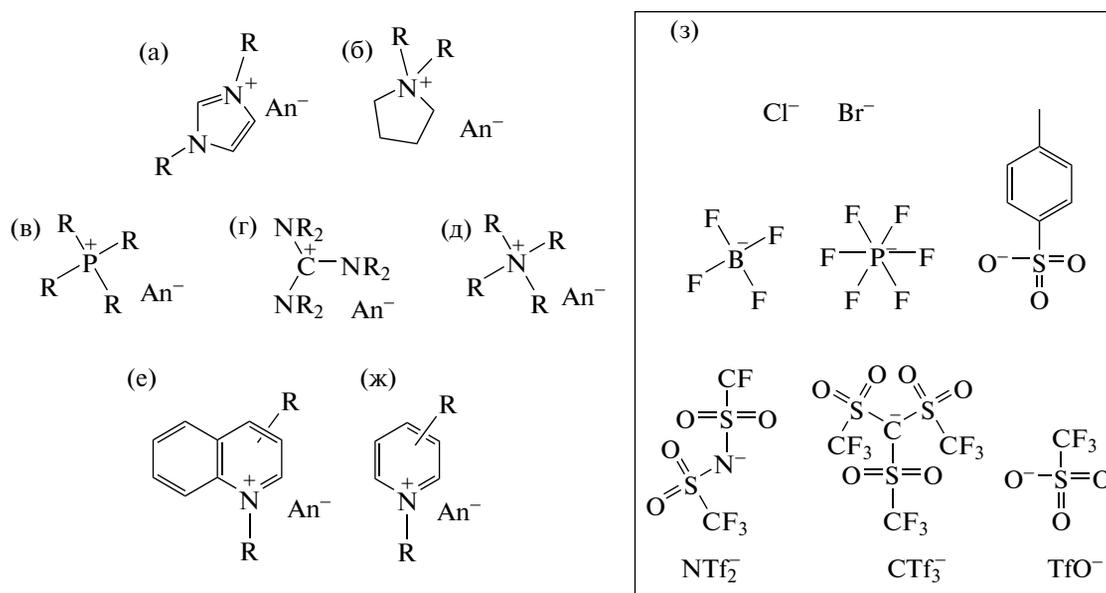


Рис. 1. Однокатионные ионные жидкости на основе катионов: (а) имидазолия, (б) пирроллидия, (в) фосфония, (г) гуанидиния, (д) аммония, (е) хинолиния, (ж) пиридиния, (з) структуры наиболее распространенных анионов ИЖ: бис(трифторметилсульфонил)имид (NTf_2^-), трис(трифторметилсульфонил)метид (CTf_3^-) и трифлат (TfO^-).

стями в широком диапазоне температур. Отдельно выделяют класс ИЖ, жидких уже при комнатной температуре. На рис. 1 приведены структуры некоторых типичных однокатионных ИЖ.

В зависимости от структуры ИЖ обладают самой различной вязкостью в широком диапазоне температур, имеют низкое давление насыщенных паров и обладают высокой термической стабильностью в области температур 250–400°C.

Дополнительным положительным свойством ряда ИЖ в качестве НЖФ для капиллярной газовой хроматографии (ГХ) является способность ИЖ образовывать на поверхности кварца пленки, стабильность которых сохраняется до высоких температур [2, 3].

Разнообразие структур ИЖ позволяет управлять природой взаимодействий между ИЖ и растворенными в них веществами. Это обеспечивает разнообразие свойств ИЖ при использовании их в качестве НЖФ для ГХ. Например, в зависимости от природы катиона и аниона образующие на поверхности капилляра пленки ИЖ могут быть как гидрофобными, так и гидрофильными.

Использование ИЖ в качестве НЖФ является одним из немногих последних значительных нововведений в газовой хроматографии. Это обстоятельство стимулировало появление в последние годы большого числа публикаций, которые касались использования ИЖ как для ГХ, так и для смежных областей аналитической химии. К настоящему времени существует несколько обзор

ров, посвященных различным аспектам использования ИЖ в газовой хроматографии [4–8].

Следует иметь в виду, что ИЖ в аналитической химии используются не только в ГХ. Можно указать обзоры, касающиеся различных аспектов жидкостной хроматографии [9–13], экстракции [13, 14], капиллярного электрофореза [11, 15], масс-спектрометрии [9, 10, 16, 17], а также электрохимии [10, 16].

В данном обзоре мы акцентируем внимание на использовании ИЖ на основе ИЖ с катионами различных химических классов. Рассмотрены свойства таких НЖФ с точки зрения их возможной хроматографической селективности и приведены примеры их использования для решения конкретных аналитических задач. Обсуждаются характеристики доступных в настоящее время коммерческих колонок с ИЖ.

II. ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ОТ ОТКРЫТИЯ ДО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ХРОМАТОГРАФИИ

Впервые ионная жидкость нитрат этиламмония – легкоплавкая соль с температурой плавления 13–14°C – была синтезирована Паулем Вальденом в России еще в 1914 г. [18]. Первое хроматографическое исследование с использованием нитрата этиламмония было выполнено в области температур 40–120°C. Его применение в качестве стационарной фазы обнаружило сильное взаимодействие со спиртами и монозамещенными про-

изводными бензола [19]. Однако разделительные способности приготовленных колонок были неудовлетворительными. Первой ионной жидкостью, применение которой позволило добиться приемлемых хроматографических свойств колонок, стал бромид этилпиридиния [20].

В 1984 г. впервые были приготовлены капиллярные колонки диаметром 0.125 мм с тетрабутил-аммоний тетрафторборатом в качестве НЖФ. Колонки обладали неплохой эффективностью 1500–2000 теор. тарелок/м и могли работать при температурах от 170 до 240°C [21]. Далее в исследованиях ИЖ для целей хроматографии наступила довольно длительная пауза, после которой в 1999 г. Армстронг опубликовал исследование констант Роршнайдера и Мак-Рейнольдса для фаз на основе бутил-3-имидазолия гексафторфосфата и хлорида бутил-3-имидазолия, которые были нанесены на капилляры из плавленого кварца [22]. После этого начинается современный этап использования ионных жидкостей в газовой хроматографии.

III. СПОСОБЫ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ОЦЕНКИ СВОЙСТВ НЖФ НА ОСНОВЕ ИЖ

Неотъемлемой частью исследования новых неподвижных фаз для ГХ является количественная оценка их разделительных возможностей, которая служит критерием выбора колонки как для задач разделения, так и для сравнения НЖФ друг с другом.

В частности, при описании свойств новых НЖФ и ИЖ используют понятия селективности и полярности. Отметим, что понятие полярности, в тех случаях, когда речь идет о хроматографических фазах, отличается от понятия полярности, например, в органической химии, которая определяется в значительной мере равномерностью распределения электронной плотности внутри молекулы [23]. Поэтому далее мы будем использовать термин “полярность” так, как его используют в хроматографии, т.е. как степень проявления любых, помимо дисперсионных, типов специфических взаимодействий между НЖФ и аналитом [23]. Понятие “селективность” характеризует степень разделения двух веществ в конкретных условиях хроматографического процесса [24]. Однако часто понятие “селективность” используют в общем виде для характеристики разделительных свойств системы в целом, например, по отношению к ряду классов аналитов или в отношении любой группы аналитов, проявляющих определенный тип взаимодействий [25]. Если речь идет о селективности фазы к ароматическим соединениям, это означает, что речь идет не только об ароматических углеводородах, но и о

всех аналитах, молекулы которых обладают π -системой.

В настоящее время сложилось несколько подходов к количественному описанию способности фаз по удерживанию аналитов, принадлежащих к различным классам химических соединений.

III.1. Система Мак-Рейнольдса

Система Мак-Рейнольдса является в настоящее время наиболее простой системой количественной оценки разделительных свойств НЖФ [26]. Исторически она является усовершенствованной версией системы Роршнайдера [27]. Система Мак-Рейнольдса удобна для суммарной оценки полярности и ранжирования неподвижных фаз на шкале полярности. Данная система оценки была сформулирована в предположении, что межмолекулярные взаимодействия аддитивны и их индивидуальный вклад в удерживание аналита может быть оценен по различиям в удерживании фиксированного набора характеристических тестовых соединений, полученных при 120°C на измеряемой стационарной фазе и на сквалане (как стандарт полностью неполярной фазы). Уже при исследовании первых НЖФ на основе ИЖ возникла потребность в корректировке описанной шкалы, поскольку полярность первой коммерческой фазы SLB-IL100 выходила из диапазона системы Мак-Рейнольдса [44, 54, 55]. К настоящему времени разработаны несколько систем количественной оценки полярностей, описание которых можно найти в [28]. При этом наиболее распространенной для оценки полярностей хроматографических фаз оказалась система Абрахама.

III.2. Система Абрахама

Данный подход был реализован в разработанной Абрахамом модели линейной зависимости свободной энергии (ЛЗСЭ) [29]. Основой модели является предположение о том, что свободная энергия взаимодействия между веществом и фазой зависит от каждого из индивидуальных типов взаимодействий линейно. Для фиксированной температуры вместо величины энергии используют логарифм коэффициента распределения аналита между подвижной и неподвижной фазами K_L , при этом в итоге базовое уравнение модели выглядит следующим образом:

$$\lg K_L = c + eE + sS + aA + bB + lL$$

Константа уравнения c не определяет какого-либо фундаментального свойства системы, наибольший вклад в c определяет фазовое соотношение для колонки [5]. Величины E, S, A, B, L , называемые дескрипторами, являются эмпирически-

Таблица 1. Диапазоны констант Абрахама как для фаз на основе ИЖ, так и для неионных НЖФ при 100°C [5]

Системные константы	Диапазон типичных значений системных констант	
	Ионные жидкости	Неионные жидкие фазы
e (π - π -взаимодействие и взаимодействие неподеленной электронной пары)	-0.78–0.85	-0.46–0.39
s (диполь-дипольное взаимодействие)	0.29–2.10	0.07–1.90
a (водородное связывание по акцепторному типу)	0.45–4.86	0–2.21
b (водородное связывание по донорному типу)	0.2–2.74	0
l (силы когезии и дисперсионные взаимодействия)	0.22–0.62	0.45–0.65

ми и учитывают вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны аналитов. Значения дескрипторов для большого количества соединений приведены в [30, 31]. Коэффициенты e , s , a , b , l – параметры, которые описывают вклад в межмолекулярные взаимодействия со стороны жидкой фазы. Так, параметр e отвечает за π - π - и n - π -взаимодействия, s – за диполь-дипольные (в том числе и индукционные). Коэффициенты a и b являются оценкой вклада фазы в образование обратимой водородной связи, причем a отвечает за силы, где фаза выступает в качестве акцептора водорода, а b – где фаза является донором. Коэффициент l учитывает дисперсионную составляющую межмолекулярных взаимодействий.

Система Абрахама в настоящее время наиболее распространена для характеристики типов взаимодействий стационарных фаз в газовой хроматографии и используется чаще, чем любой другой метод для количественной оценки разделимых свойств новых НЖФ на основе ИЖ [32–35]. В табл. 1 представлены диапазоны системных констант Абрахама как для фаз на основе ИЖ, так и для неионных НЖФ при 100°C.

Из табл. 1 видно, что колонки с ИЖ обладают селективностью, существенно отличающейся от селективности колонок с неионными НЖФ на основе полисилоксана и полиэтиленгликолей. Другим достоинством колонок с ИЖ является их высокая термостабильность, превышающая характерные значения для полярных полисилоксанов и НЖФ на основе полиэтиленгликолей, так называемых WAX-фаз. Поскольку не все ИЖ обладают высокими значениями термостабильности, ее оценка является одним из важных этапов в ходе разработки новых НЖФ на основе ИЖ.

III.3. Термостабильность колонок на основе ИЖ

Одним из наиболее существенных качеств нового поколения ИЖ, используемых в качестве НЖФ, является их потенциальная термическая стабильность, обуславливающая возможность

применения при достаточно высоких рабочих температурах. Установлено, что наибольшую термостабильность имеют дикатионные и полимерные фосфониевые ИЖ с анионом NTf₂, единственные на настоящий момент коммерческие фазы с максимальной допустимой рабочей температурой до 300°C [36]. Им немного уступают имидазолиевые дикатионные ИЖ [36]; сравнимы характеристики хинолиниевых и пиридиниевых ИЖ [37, 38]. Остальные классы исследованных ИЖ значительно уступают по термостабильности [35, 39]. Термическая нестабильность ИЖ является следствием как деструкции молекулы ИЖ в колонке, так и ее уноса посредством испарения вследствие наличия незначительного, но конечного давления насыщенных паров [40].

При использовании в качестве НЖФ ИЖ могут проявлять исключительно высокие по сравнению с полярными полисилоксанами значения термостабильности [41]. Однако не все ИЖ обладают свойствами, которые позволяют применять их в качестве НЖФ. В связи с этим были проведены многочисленные исследования, посвященные поиску новых ИЖ для их использования в ГХ.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЖ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Несмотря на широкое применение ИЖ в ряде областей химии и химической технологии в 80–90-е годы прошлого столетия [17, 42–44], успешное использование ИЖ в качестве НЖФ для газовой хроматографии относится уже к 21 веку. Связано это с тем, что далеко не все классы ИЖ обладают необходимым набором свойств для их успешного применения в ГХ. Как уже указывалось выше, в первую очередь к этим свойствам относятся низкая летучесть, термическая стабильность и гидрофобность, а также по возможности минимальное поверхностное натяжение, что важно при процедуре создания стабильной равномерной пленки фазы на внутренней поверхности кварцевого капилляра.

Среди ИЖ, используемых в качестве НЖФ для капиллярной хроматографии, наибольшее распространение получили анионы с трифторметильными заместителями: трифлат (TfO^-), бис(трифторметилсульфонил)имид (NTf_2^-), трис(трифторметилсульфонил)метид (CTf_3^-) [5].

Список катионов для фаз на основе ИЖ намного шире и продолжает пополняться. Именно катионы определяют свойства ИЖ в качестве НЖФ, поэтому в настоящее время идет постоянный поиск катионов, на основе которых возможно приготовление колонок с новыми разделительными свойствами. Рассмотрим ИЖ с различными катионами, которые были использованы в качестве НЖФ для капиллярной газовой хроматографии. Структуры катионов и анионов, рассмотренных в этом разделе ИЖ, приведены на рис. 1.

IV.1. Имидазолиевые ИЖ

Первые результаты применения имидазолиевых ИЖ в качестве неподвижных фаз описаны в работах Армстронга и соавт. [22, 33]. В работе 1999 г. [22] была исследована однокатионная ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий с такими анионами, как хлорид, тетрафторборат и гексафторфосфат. В работе 2004 г. [3] исследован ряд алкил- и арилзамещенных однокатионных ИЖ с широким набором фторсодержащих анионов. Полученные результаты не показали выдающихся по нынешним меркам эффективности и качества разделения. Тем не менее впервые было показано, что фазы на основе ИЖ обладают высокой полярностью при относительно высокой термической стабильности, а также уникальной селективностью, по сравнению с ранее известными НЖФ. В том числе это касается НЖФ, описанной в работе [22].

Начиная с 2005 г. были изучены дикатионные имидазолиевые ИЖ [45], а также тригональные трикатионные [46] и гексакатионные [47]. Оказалось, что увеличение числа катионов в одной молекуле ИЖ приводит к увеличению термической стабильности и, как следствие, к повышению максимальной допустимой температуры работы колонки [33]. При этом некоторые дикатионные и трикатионные имидазолиевые ИЖ оказались настолько эффективными и термостабильными, что применяются в коммерческих колонках (см. далее раздел V). Следует упомянуть дикатионные ИЖ, в которых мостиком между катионами являются полиэтиленгликолевые (ПЭГ) звенья [48]. Обнаружено, что такие ИЖ обладают более высокой селективностью к кислородсодержащим соединениям и устойчивостью к воде. Поэтому в дальнейшем ПЭГ-содержащие ИЖ стали осно-

вой для коммерческих НЖФ, устойчивых к воде (см. раздел V).

Более поздние исследования [49], касающиеся имидазолиевых ИЖ в ГХ, относятся к применению и изучению свойств коммерческих фаз Supelco. Тем не менее существует несколько работ, посвященных изучению свойств новых и ранее неисследованных типов имидазолиевых ИЖ. Среди них работы Шашкова [50, 51] по комплексному исследованию ряда алкилзамещенных однокатионных и дикатионных имидазолиевых ИЖ. В этих работах представлены результаты изучения таких свойств, как полярность, термическая стабильность, зависимости высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) от скорости потока носителя и загрузочные характеристики колонок с НЖФ на основе имидазолия. В работе [52] описано использование нафтилзамещенной дикатионной ИЖ. Помимо сравнимых с аналогичными ИЖ-колонок по полярности и селективности, в работе показана для этой ИЖ очень хорошая селективность при разделении изомеров ароматических и полиароматических углеводородов. В работе [53] исследовали дикатионные ИЖ с ароматическим мостиком между анионами (геминальные ИЖ), колонки на основе которых также показали хорошую селективность при разделении изомеров легких ароматических углеводородов. В работе 2017 г. [54] синтезировали фазы с длинными алкильными заместителями (10–18 атомов C), которые ожидаемо имели полярность ниже, но тем не менее обеспечивали хорошее разделение сложной неполярной смеси типа керосина методом двумерной хроматографии. Две работы Талеби и соавт. [55, 56] посвящены дикатионным имидазолиевым ИЖ с алкильным разветвленным мостиком. Изучены характеристики ряда колонок с такими ИЖ и показаны преимущества данных колонок для разделения сложных смесей эфиров жирных кислот и полиароматики. В работе 2019 г. [57] впервые использованы для ГХ цвиттер-ионные имидазолиевые ИЖ. Анионная часть этих ИЖ (сульфонильная группа) структурно связана с имидазолиевым катионом через алкильный заместитель. Было показано, что колонки с такими ИЖ можно эффективно использовать для разделения свободных жирных кислот.

IV.2. Фосфониевые ИЖ

Первым упоминанием об использовании фосфониевых ИЖ в газовой хроматографии является работа 1988 г. [58], где были исследованы колонки на основе ИЖ с катионом тетрабутилфосфоний и различными анионами и показана более высокая термическая стабильность (до 230°C) по сравнению с аммониевыми ИЖ. Изучались также полярность по Мак-Рейнольсу, термодинамиче-

ские характеристики и физические свойства данных ИЖ. Показана высокая полярность данных ИЖ и способность удерживать широкий круг полярных аналитов. Другая НЖФ на основе тетрабутилфосфоний метилсульфоната описана в [59]. Однако эффективность колонки с данной ИЖ оказалась всего 1381 теор. тарелка/м при термической стабильности менее 250°C. Впервые эффективные и термически стабильные колонки получены на основе однокатионных и дикатионных фосфониевых ИЖ и описаны в работе [60] в 2008 г. Данные колонки сравнимы по полярности с фазами на основе полиэтиленгликоля, имеют эффективность 3200–3800 теор. тарелок/м, и некоторые из них стабильны при температурах свыше 300°C. В качестве недостатка была отмечена несимметричная форма пиков спиртов на хроматограмме. Тем не менее в дальнейшем одна из описанных в [60] структур ИЖ успешно использована в ряде коммерческих колонок (см. раздел 5). Некоторые свойства и примеры разделения на данной ИЖ опубликованы в работе [61] в 2012 г.

Известны работы по изучению однокатионных ИЖ на основе тригексилтетрадецилфосфония. В работах [62, 63] охарактеризованы колонки на основе этих ИЖ для разделения терпеновых соединений и эфиров жирных кислот и других природных смесей. Показано, что селективность таких фаз в целом сравнима с традиционными фазами на основе полиэтиленгликоля и коммерческой ИЖ-фазы SLB-IL60i. А в работах [64, 65] более детально исследованы свойства ИЖ на основе катиона тригексилтетрадецилфосфония. В этих же работах обсуждается селективность по отношению к широкому кругу аналитов, зависимость ВЭТТ от скорости потока газа-носителя, устойчивость к воздуху и влаге и термостабильность.

В работе [66] впервые изучены дикатионные фосфониевые ИЖ с ароматическими заместителями. Такие ИЖ оказались термически стабильными при температуре выше 300°C. Как и следовало ожидать, введение этих заместителей обеспечивает увеличение селективности фаз по отношению к ароматическим аналитам. Выявлены преимущества полученных колонок при анализе смесей фталатов, диоксинов, полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов.

IV.3. Пироллидиниевые ИЖ

Примеры использования пироллидиниевых ИЖ в качестве неподвижных фаз единичны. В работах Андерсона и соавт. [33, 67] есть сведения о некоторых физических свойствах, термостабильности и о селективности, измеренной методом Абрахама. Термостабильность дикатионных пироллидиниевых ИЖ оказалась выше, чем анало-

гичных имидазолиевых. В то время как селективность по Абрахаму оказалась в среднем сравнимой с имидазолиевыми [32]. При этом для данного типа НЖФ не описано никаких примеров разделения.

IV.4. Пиридиниевые ИЖ

Не считая нескольких ранних работ, где упоминаются колонки на основе пиридиниевых ИЖ, для которых опубликованы только системные константы Абрахама и константы Мак-Рейнольдса [19, 32, 68], все публикации, касающиеся исследования ГХ-колонок на основе пиридиниевых ИЖ относятся к работам Шашкова и соавторов. Так, в работах [50, 69] приведены результаты исследования ряда одно- и дикатионных пиридиниевых ИЖ, для которых установлены параметры полярности по Мак-Рейнольдсу, селективности по Абрахаму, ВЭТТ-зависимости в сравнении с традиционными полисилоксановыми фазами и НЖФ на основе имидазолиевых ИЖ. В работах [37, 70–72] представлены примеры использования пиридиниевых ИЖ для разделения сложных смесей продуктов пиролиза, терпеновых соединений, смесей фенольных соединений и эфиров жирных кислот. Было найдено, что пиридиниевые ИЖ обладают схожей полярностью и термостабильностью, по сравнению с имидазолиевыми, однако, благодаря более широким возможностям варьирования структуры катиона, НЖФ на основе пиридиниевых ИЖ имеют более широкий диапазон селективностей. Благодаря этому ожидается, что колонки с пиридиниевыми НЖФ при их использовании в качестве второй колонки в ГХ × ГХ расширят возможности двумерной хроматографии.

IV.5. Гуанидиниевые ИЖ

В 2010 г. ученые из Пекинского университета впервые предложили использование ИЖ на основе тетраметилдиоктилгуанидиний-катиона с NTf₂-анионом в качестве неподвижной фазы [39]. В данной работе описано разделение тестовых смесей, смесей спиртов и метиловых эфиров. Полярность обсуждаемой ИЖ оказалась ниже, чем для WAX-фаз и, соответственно, ниже, чем для других известных ИЖ, а термостабильность этой ИЖ не превышала 250°C. В следующей работе [73] исследовали три новых гуанидиниевых ИЖ. Помимо разделения тестовых смесей для исследуемых фаз были найдены индексы полярности Мак-Рейнольдса и параметры селективности Абрахама. Полярность новых ИЖ оказалась немного ниже, чем для коммерческой полярной фазы Carbowax 20M, хотя по параметрам селективности данные фазы показывают высокие, типичные для других типов ИЖ, значения диполь-дипольных взаимодействий и водородной связи. В дру-

гих работах проведены исследования по использованию комбинированной НЖФ на основе гуанидинеовой ИЖ с добавкой кукурбитурилов [34, 74, 75]. В данных работах декларируются термостабильность до 250°C и полярность на уровне полиэтиленгликоля. Приведены несколько примеров разделения, показывающие лучшие, чем у Carbowax 20M, результаты разделения для некоторых конкретных пар тестовых аналитов, например, пары бутандиол/метилдеканат. Эти же авторы синтезировали дикатионную гуанидинеовую ИЖ с мостиком на основе устойчивой молекулы – триптицена [76]. Колонка с этой ИЖ обладала термостабильностью 270°C и высокой эффективностью – свыше 3800 теор. тарелок/м. В работе изучены ВЭГТ-зависимости, полярность по Мак-Рейнольдсу, селективность по Абрахаму и представлены примеры разделения ряда тестовых аналитов: позиционные ароматические изомеры, а также образцы эфирного масла растительного происхождения.

IV.6. Хинолиниевые ИЖ

Как и пиридинеовые, хинолиниевые ИЖ в качестве НЖФ изучались только Шашковым и соавт. [38, 77]. В данных работах представлены результаты изучения новых одно- и дикатионных хинолиниевых ИЖ, использованных в качестве НЖФ. Показано, что колонки с этими фазами обладают высокой термостабильностью и могут работать до температуры 300–320°C. Было найдено, что по полярности Мак-Рейнольдса хинолиниевые ИЖ немного уступают аналогичным имидазолиевым и пиридинеовым ИЖ. Селективность по Абрахаму показывает традиционно высокие для ИЖ значения дипольных взаимодействий и водородной связи, а также высокую селективность по отношению к ароматическим соединениям. Благодаря этому полученные колонки эффективны для разделения ароматических соединений, что подтверждено примерами разделения ароматических углеводородов в бензине, разделением компонентов бионефти, свободных жирных кислот, а также успешным разделением еще более сложной смеси – продукта пиролиза иловых осадков [78].

IV.7. ИЖ с металлсодержащими ионами

Современных попыток использования металлсодержащих ионов в составе ИЖ для ГХ немного. Предполагалась возможность достигнуть особой селективности по отношению к конкретному типу аналитов. Например, в работе [79] фосфониевая ИЖ с анионом на основе хлорида железа позволила улучшить разделение алканов и циклоалканов при анализе керосина методом двумерной хроматографии. А в работе Нан и со-

авт. [80] колонки с ИЖ с серебросодержащими катионами позволили достичь селективности при разделении непредельных углеводородов. Тот же коллектив авторов представил результаты изучения ряда ИЖ с фосфониевыми катионами и анионами на основе фторацетонатных комплексов Ni(II), Co(II), Mn(II), Dy(III), Gd(III), Nd(III) [35]. Показано, что природа металла влияет на селективность ИЖ. Для некоторых анионов, например, комплекс марганца (II) характеризуется высокой основностью водородной связи, в то время как комплексы диспрозия (III) отличаются преобладанием дипольных взаимодействий. Обнаружено также влияние природы металла на эффективность приготовленных колонок. В работе [81] изучены термическая стабильность и хроматографическая селективность хелатных комплексов меди с ИЖ на основе бензилимидазолия. Показано, что такая ИЖ термически стабильна при температуре до 300°C, причем комплексы меди обеспечивают повышение селективности при разделении ароматических соединений по сравнению с ИЖ без меди [81].

IV.8. Высокомолекулярные фазы на основе ИЖ

Существенное отличие ИЖ от всех известных традиционных фаз для хроматографии заключается в том, что ИЖ являются низкомолекулярными. Тем не менее благодаря ионной природе ИЖ остаются нелетучими, термостабильными и в меру вязкими даже при температурах 250–300°C [82, 83]. Возможным путем повышения термостабильности, при сохранении полярности, характерной для ионных жидкостей, является создание высокомолекулярных ИЖ.

Один из подходов к созданию таких ИЖ заключается в пришивке ИЖ к структуре традиционной полимерной фазы, например, к полисилоксану [84, 85]. Оказалось, что полярность полученных таким образом НЖФ находится на уровне полиэтиленгликоля, т.е. имеет промежуточное значение между высокополярной ИЖ и неполярным полисилоксаном. Термическая стабильность фазы в этом случае определяется стабильностью бокового заместителя ИЖ, введенного в структуру.

Еще один подход предполагает использование смеси полисилоксана с ИЖ в качестве НЖФ. Нами найдена единственная публикация, в которой описаны свойства смеси фаз с ИЖ [86]. Термостабильность смеси НЖФ оказалась невысокой, к тому же наблюдалась асимметрия пиков полярных веществ, что обусловлено наличием неполярного компонента в смешанной фазе. Другим типичным недостатком смешанной фазы является низкая воспроизводимость приготовления смесей полисилоксан/ИЖ, что сказывается на воспроизводимости характеристик удерживания.

Достаточно успешным способом получения колонки с полимерной ИЖ оказался золь-гель синтез фазы из предшественников непосредственно внутри колонки [87–89]. При использовании в качестве предшественников имидазольной ИЖ с триэтоксисилильным заместителем удается получить колонки с эффективностью до 4000 теор. тарелок/м и термостабильностью свыше 300°C. Селективность и полярность данной фазы сравнима с соответствующими однокатионными имидазолиевыми ИЖ [87].

Успешный метод приготовления колонок на основе фосфониевых ИЖ с термостабильностью до 350°C и эффективностью 3200–3900 теор. тарелок/м описан в [90, 91]. Для приготовления полимерной фазы использовали винилсодержащие мономерные фосфониевые ИЖ с дальнейшей их полимеризацией при помощи радикального инициатора. Полимеризацию проводили внутри колонки после нанесения мономеров с добавкой инициатора статическим методом. Оказалось, что полимерная фосфониевая ИЖ сама по себе является эффективной и термостабильной.

Несколько публикаций касаются использования полимерных имидазолиевых ИЖ [92–94]. В этих работах описаны примеры использования полимерных имидазолиевых ИЖ с термостабильностью для некоторых колонок до 300°C и выше и эффективностью для некоторых экземпляров до 3800 теор. тарелок/м. Там же представлены примеры разделения тестовых смесей и образцов кerosина методом двумерной хроматографии с использованием колонок на основе полимерных имидазолиевых ИЖ [94].

Еще один способ синтеза полимерных ИЖ основан на формировании полимерной цепочки путем последовательного алкилирования мономерных имидазольных предшественников другими имидазолиевыми мономерами [65]. Полученный полимер обладает непревзойденной, по сравнению с другими ИЖ, термостабильностью — свыше 350°C.

V. КОММЕРЧЕСКИЕ КОЛОНКИ С НЕПОДВИЖНЫМИ ЖИДКИМИ ФАЗАМИ НА ОСНОВЕ ИЖ

Поскольку доступные коммерческие колонки с НЖФ на основе ИЖ все чаще используются при решении различных задач разделения, рассмотрим их свойства с точки зрения селективности и возможности использования данных колонок в сравнении с уже существующими. В настоящее время ИЖ используют в качестве НЖФ только для капиллярных колонок открытого типа. Как прави-

ло, фирмы, производящие колонки, не афишируют детали технологии нанесения фаз.

V.1. Колонки серии SLB. Характеристики и применение

В 2008 г. компания Supelco начала производство капиллярных колонок с ионными жидкостями в качестве НЖФ. Первой в этом ряду стала колонка SLB-IL100, после чего появились такие колонки, как SLB-IL59, SLB-IL60, SLB-IL61, SLB-IL76, SLB-IL82, SLB-IL111, которые отличались друг от друга различной полярностью [36, 62]. Разделительные свойства и селективность этих колонок с ИЖ представляли большой интерес для различных областей ГХ, но в ряде случаев эти колонки обладали избыточной активностью по отношению к полярным анализам. В 2016 г. были разработаны инертные колонки с тремя наиболее часто применявшимися ИЖ (SLB-IL60i, SLB-IL76i и SLB-IL111i). Их инертность была достигнута определенным способом подготовки поверхности кварцевой колонки перед нанесением слоя ИЖ [96–99]. В табл. 2 приведены структуры НЖФ SLB и их рабочие температурные диапазоны.

Подробное изучение свойств коммерческих колонок описано в [100]. Колонки SLB-IL59, SLB-IL76, SLB-IL82 и SLB-IL100 были исследованы с точки зрения эффективности, полярности и сольватационных свойств. Колонка SLB-IL59 обеспечивает лучшее разделение гомологов, а колонки SLB-IL76 и SLB-IL100 являются наиболее основной и наиболее кислой соответственно. Доминирующим типом удерживания для данных фаз являются взаимодействия дипольного типа и водородных связей типа *a*, в то время как π - π - и *n*- π -взаимодействия *e* оказывают сравнительно небольшой вклад в удерживание.

Также было показано [100], что удельная эффективность колонок составила 4400–4700 теор. тарелок/м (при 110°C для нафталина, фактор удерживания >4.9). Значения эффективности от теоретически возможной (UTE%) для всех колонок более 96%, за исключением колонки IL76. Это говорит о том, что колонки имеют равномерную толщину пленки ИЖ, аналогичную той, которую обычно получают для неполярных неподвижных фаз [101].

Следует подчеркнуть, что SLB-фазы обладают инертностью по отношению к соединениям с высокой способностью взаимодействовать через водородную связь, что не позволяет использовать данные колонки для количественного определения таких соединений на уровне микропримесей. Родригез-Санчез и соавт. [100] утверждают, что данные коммерческие колонки заполняют об-

Таблица 2. Коммерческие колонки SLB с ИЖФ на основе ИЖ, структура ИЖ, и диапазоны рабочих температур

Колонка	Диапазон рабочих температур и ИЖ в качестве ИЖФ	Структура ИЖ
SLB-IL59, SLB-IL60, SLB-IL60i SLB-ILPAH	до 300°C (280°C для SLB-IL60i) 1,12-Ди(трипропилфосфоний)- додеканбис(трифторметилсульфо- нил)имид	
SLB-IL61	40–290°C 1,12-Ди(трипропилфосфоний)- додеканбис(трифторметилсульфо- нил)имидтрифторметилсульфонат	
SLB-IL76, SLB-IL76i,	20–270°C Три(трипропилфосфонийгексан- амидо)триэтиламинбис(трифтор- метилсульфонил)имид	
SLB-IL82	50–270°C 1,12-Ди(2,3-диметилимидазолий)- додеканбис(трифторметилсульфо- нил)имид	
SLB-IL100	до 230°C 1,9-Ди(3-винилимидазолий)нонан- бис(трифторметилсульфонил)имид	
SLB-IL111, SLB-IL111i	50–270°C 1,5-Ди (2,3-диметилимидазолий)- пентанбис(трифторметилсульфо- нил)имид	

ласть селективности, недоступную для всех современных фаз.

Аналогичное исследование свойств колонок с фазами SLB можно найти в [102], где приведены значения дескрипторов при температурах 60 и 100°C для колонок SLB-IL59, SLB-IL61, SLB-IL76, SLB-IL82, SLB-IL100, SLB-IL111, а также сравнение фаз SLB с некоммерческими фазами на осно-

ве имидазолия и пирролидиния [33, 67, 103]. В [102] также приведены данные о значениях системных констант. Был сделан вывод о том, что величина параметра *b*, характеризующая водородное связывание донорного типа в модели Абрахама для SLB фаз, является наиболее изменчивой и вместе с величиной параметра *a*, которая описывает водородное связывание акцепторного

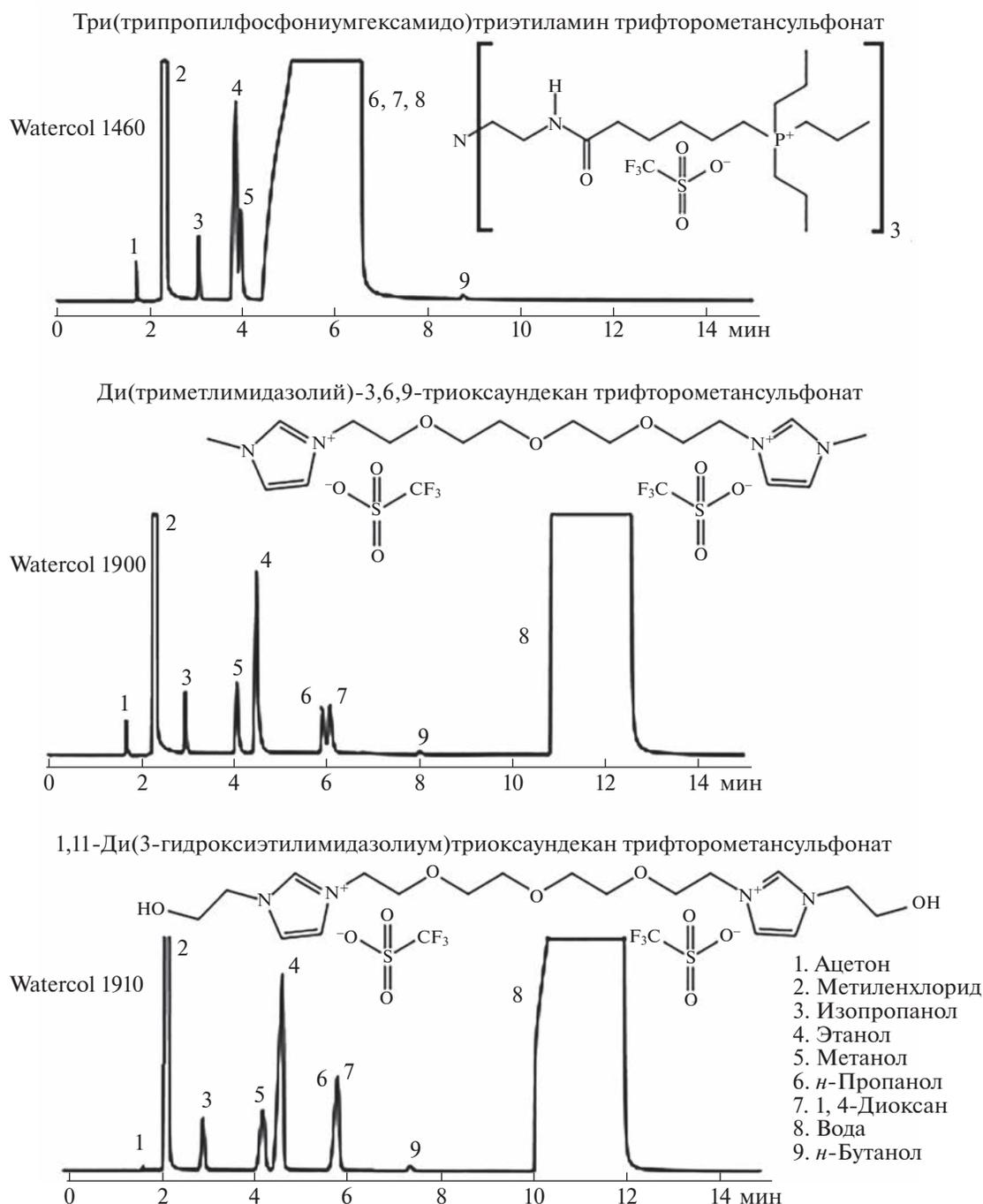


Рис. 2. Разделение примесей органических растворителей в воде на колонках Watercol 1460, 1900 и 1910. Параметры всех колонок: длина 30 м, внутренний диаметр 0.25 мм, размер частиц 0.2 мкм. Программирование температуры от 35 до 125°C, скорость нагрева 4°C мин⁻¹. Детектор ДТГ, 300°C, газ-носитель гелий 25 см сек⁻¹, объем пробы 1 мкл, сброс 100 : 1 [107].

типа, является главным фактором, придающим уникальную селективность ИЖ в качестве НЖФ. Наличие коммерческих колонок SLB с ИЖ стало стимулом к поиску области их преимущественного использования. Поэтому вскоре появились работы, в которых данные колонки были использованы при решении различных аналитических задач (см. раздел VI).

V.2 Колонки серии Watercol

Количественное определение содержания воды является одной из самых распространенных аналитических задач в мире. Наличие НЖФ, позволяющих проводить определение в случае, когда вода является основным компонентом в анализируемой матрице, устраняет стадию подготовки

пробы и упрощает аналитическую методику [104–107].

В настоящее время разработаны НЖФ на основе ИЖ, которые обладают способностью получать симметричную форму пиков для воды, при этом пики других как полярных, так и неполярных соединений также имеют симметричную форму. Колонки с этими фазами имеют фирменные названия Watercol 1460, Watercol 1900 и Watercol 1910. На рис. 2 приведены структуры этих НЖФ и примеры разделения на них одной и той же смеси органических соединений в воде. Колонки Watercol 1900 и Watercol 1910 примерно одинаково удерживают воду, но обладают несколько различной селективностью при разделении других соединений. Эта разница в селективности в первую очередь обусловлена разными заместителями в имидазольном кольце дикатионных фрагментов ИЖ [108]. Колонки Watercol могут работать не только с макропробами, но и со следовыми количествами растворенных в воде веществ.

Следует отметить, что колонки серии Watercol обеспечивают возможность решения задач, связанных с анализом воды, которые были нерешаемы с использованием других НЖФ.

VI. РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОЛОНОК НА ОСНОВЕ ИЖ

Как правило, новые типы капиллярных колонок появляются с целью улучшения их характеристик по сравнению с уже существующими колонками. В этом случае результатом усовершенствования могут являться ускорение процесса разделения, улучшения эксплуатационных характеристик колонки, снижение предела обнаружения за счет лучшей селективности или увеличения нагрузочных характеристик, расширение возможного круга используемых детекторов или упрощение процедуры анализа, например, за счет исключения стадии пробоподготовки.

Другой целью разработки новых колонок может являться расширение области решаемых задач газовой хроматографии, т.е. включение в область анализа объектов, ранее не решаемых методом ГХ. Именно к этой области относятся колонки с ИЖ, существенно расширившие область применения газовой хроматографии за счет возможности решать сложные аналитические задачи.

Высокая полярность и уникальная селективность колонок с ИЖ дают возможность применять их для детального разделения полярных аналитов: кислородсодержащих (эфирные жирные кислоты, терпеноиды, ароматизаторы), ароматические соединения, гетеросоединения (например, полихлорированные дифенилы) [5]. А высокая термостабильность позволяет использовать ко-

лонки с ИЖ для анализа полярных компонентов и при высоких температурах, в том числе для двумерной хроматографии [7].

Одной из первых и в настоящее время наиболее представленной в литературе областей применения колонок с ИЖ является разделение эфиров жирных кислот. Данной проблеме посвящен отдельный обзор, вышедший в 2017 г. [109]. Отметим, что в основном разделение эфиров жирных кислот проводили на коммерческих ИЖ-колонках, и наилучшие результаты достигнуты с использованием наиболее полярных колонок SLB-100, SLB-111. Немало примеров, демонстрирующих возможности колонок, посвящено разделению искусственных смесей стандартов эфиров жирных кислот [56, 110, 111]. Тем не менее наибольший интерес представляют примеры решения реальных задач. Например, разделение сложной смеси жирных кислот в молочном жире на колонке SLB-111 длиной 100 м описано в [112]. Эфиры пищевых карбоновых кислот C_{14} – C_{20} определяли в образцах фастфуда [113], маргарине, рыбьем жире [114], в мышечных волокнах сельскохозяйственных животных [115]. Решаются задачи, связанные с метаболизмом: определение липидного профиля бактерий [116] или определение изомеров C_{18} ненасыщенных кислот в ногтях и волосах человека [117]. В этих задачах достигается наилучшее разделение между позиционными изомерами по двойной связи, *цис-транс*-изомерами и между изомерами разветвления алкильной цепи, что невозможно достигнуть с применением традиционных фаз, например, на колонках с высокополярными цианопропилполисилоксановыми НЖФ [112]. Использование колонок с ИЖ для определения компонентов биодизеля позволяет одновременно разделять метиловые эфиры кислот растительного происхождения и линейные алканы [56, 118].

Другим обширным классом задач, для которых используют колонки на основе ИЖ, является разделение летучих компонентов ароматизаторов и эфирных масел. В [62, 63, 119–122] приведены данные о разделении эфирных масел, среди которых масла лимона, ветивера, кукурузной мяты, перечной мяты, а также искусственных сложных смесей терпеноидов и пищевых ароматизаторов. В основном для этих целей использовали ИЖ фосфониевого типа, которые, с одной стороны, обеспечивают высокую селективность для кислородсодержащих терпенов, включая различные их изомеры, и в то же время дают наименьшую асимметрию пиков, в особенности для терпеновых спиртов [119]. Для решения этой же задачи существуют единичные примеры использования фаз гуанидиниевого типа [76]. Среди примеров практических задач можно отметить возможность анализа аллергенов в объектах парфюмерии на

коммерческих фазах серии Watercol [123] и летучих ароматизаторов из яблочного сока на ковалентно-пришитой имидазолиевой ИЖ [88].

Значительное число примеров посвящено использованию колонок на основе ИЖ для решения экологических задач. Среди них, в первую очередь, стоит выделить анализ полиароматических углеводородов (ПАУ). Пример разделения ПАУ с использованием колонки с имидазолиевой ИЖ, полученной по золь-гель технологии, можно найти в [87]. Для этой же цели была использована имидазолиевая дикатионная ИЖ с разветвлением в алкильном мостике катиона [56]. Также существует коммерческая колонка SLB-ILPAN (дикатионная фосфониевая ИЖ), специально разработанная для анализа ПАУ [124]. Во всех этих примерах продемонстрировано высокое разрешение при анализе традиционно проблемных пар ПАУ: фенантрен/антрацен, бензо[*b*]флуорантен/бензо[*k*]флуорантен. На менее полярных колонках такого разделения, как на колонках с ИЖ, достигнуть не удастся. Еще одной экологической задачей, где использование колонок с ИЖ существенно расширяет возможности ГХ, является анализ пестицидов, в частности, полихлорированных дифенилов (ПХБ). В работе [124] отмечается, что применение термостабильных имидазолиевых ИЖ дает преимущества в селективности (по сравнению с неполярной колонкой) разделения между рядом изомерных и близких по структуре ПХБ. При этом сравнение с традиционными полярными фазами невозможно по причине их недостаточной термостабильности для анализа высококипящих ПХБ. Хорошие результаты разделения сложных многокомпонентных смесей ПХБ на колонках с ИЖ можно найти в работах [56, 125], а в работе [125] проводится сравнение всех коммерческих колонок с ИЖ, использованных при решении указанной задачи.

Преимущества колонок с ИЖ были показаны также при определении бензотриазолов и нитрозаминов в сточных водах [126], галоанизолов в вине [127], воды в нефтепродуктах [108], экстракта смолы хвойных деревьев [51], смеси углеводов после дериватизации [128].

Поскольку колонки с НЖФ на основе ИЖ являются одновременно высокополярными и термостабильными, то, судя по публикациям, наблюдается активный рост их использования для двумерной хроматографии [7, 129].

VI.1. Двумерная хроматография (ГХ × ГХ) с ИЖ колонками

Этот метод предполагает использование двух последовательно работающих колонок различной селективности. На первой, длинной колонке, происходит разделение пробы с максимально

возможной эффективностью. В течение процесса разделения на первой колонке, небольшие порции элюента, прошедшие первую колонку, попадают в устройство, называемое модулятором. В модуляторе эти порции накапливаются в течение короткого времени (около 2 с) и затем поступают во вторую, короткую колонку, где происходит их экспрессное разделение в течение тех же двух секунд.

Для достижения наилучшего результата разделения в двумерной хроматографии необходимо использовать две колонки, максимально отличающиеся по селективности. Как правило, одна из колонок должна быть неполярной, а вторая максимально полярной. В связи с этим одной из проблем, ограничивающих область применения ГХ × ГХ, является невысокая максимально допустимая рабочая температура современных высокополярных НЖФ – не более 280 °С [1]. Поэтому с развитием ГХ × ГХ возникла задача поиска термостабильных материалов, которые можно использовать в качестве высокополярных НЖФ для второй колонки. На роль таких НЖФ подходят колонки на основе ионных жидкостей [7]. К настоящему моменту известно достаточно много примеров успешного решения сложных задач разделения методом ГХ × ГХ с помощью колонок на основе ИЖ. Большинство этих примеров, опубликованных до 2018 г., обсуждается в обзоре [7].

Первая работа по использованию колонки на основе ИЖ в ГХ × ГХ опубликована в 2006 г. [130]. И хотя авторы не привели результатов разделения сложных реальных объектов, были показаны принципиальная возможность использования колонок на основе ИЖ для ГХ × ГХ и возможность ускорения процесса разделения по сравнению с одномерным вариантом.

Большое количество работ по использованию колонок с ИЖ в ГХ × ГХ посвящено разделению метиловых эфиров жирных кислот. Известны детальные исследования по анализу сложных смесей метиловых эфиров, полученных из растительных масел [131, 132], водорослей [6], морских организмов [133], животных жиров [97, 110, 134, 135], биодизеля [136]. В литературе встречаются примеры разделения стандартных смесей метиловых эфиров жирных кислот, которые использовали для подбора оптимальной комбинации ИЖ-колонок для двумерной хроматографии [110, 137, 138]. Во всех перечисленных выше работах использованы коммерческие фазы на основе ИЖ с имидазолиевыми и фосфониевыми катионами.

Ряд работ посвящен анализу природных соединений. Например, эфирных масел [139, 142] и живицы [143], где показано разделение на группы различных видов терпеновых соединений, включая терпеноиды. В работе [144] проведено исследование

дование природных ароматизаторов, в том числе в вине и кофе.

Двумерную хроматографию с колонками на основе ИЖ успешно используют для анализа нефтепродуктов. Хорошее разделение между группами алканов и циклоалканов методом ГХ × ГХ достигнуто при использовании таких колонок с ИЖ, как коммерческие колонки на основе имидазолиевых и фосфониевых ИЖ [79], ИЖ с железосодержащим анионом [79, 145], ИЖ с длинным алкильным (до C₁₈) заместителем [54]. Определение ароматических примесей в бензине с использованием коммерческих колонок SLB-IL100 и SLB-IL111 описано в [146]. Известно успешное применение ИЖ-колонок для детализованного анализа нефти и продуктов ее каталитического крекинга [37], а также дизельного топлива [147, 148]. Следует упомянуть примеры успешного применения колонок с ИЖ для ГХ × ГХ анализа серу- и азотсодержащих примесей в нефтепродуктах [149–151]. Отмечается, что сочетание высокой селективности колонок с ИЖ к гетеропримесям и высокой термостабильности обеспечивает необходимую степень разделения.

Стоит упомянуть и использование колонок с ИЖ в двумерной хроматографии для анализа продуктов пиролиза. Например, продуктов пиролиза углей, содержащих большое количество ароматических и фенольных соединений, или продуктов пиролиза биомассы (бионефть), включающих несколько классов фенольных соединений и свободных карбоновых кислот [70, 71].

VII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный выше анализ позволяет сделать вывод о том, что ионные жидкости можно успешно применять в качестве НЖФ в капиллярной газовой хроматографии. А высокоэффективные коммерческие колонки с ИЖ уже имеют некоторое применение в самых различных областях хроматографического анализа. Например, колонки на основе ИЖ можно рутинно использовать для прямого анализа проб с водой в качестве основного растворителя. Колонки на основе ИЖ обладают уникальной селективностью по отношению к воде, кислотам, аминам, спиртам и ненасыщенным углеводородам и имеют большой потенциал для дальнейшего расширения их использования не только в одномерной, но и двумерной газовой хроматографии.

Колонки с ИЖ отличаются более высокой селективностью по сравнению с неполярными или полярными колонками с традиционными стационарными фазами. Кроме того, ИЖ более термостабильны по сравнению с традиционными полярными стационарными фазами. Свойства ИЖ можно легко варьировать путем изменения

структур катиона и аниона. Поэтому НЖФ на основе ИЖ обладают большим потенциалом регулирования селективности и других характеристик, необходимых для их успешного использования в качестве высокоэффективных колонок для ГХ.

Можно быть уверенным, что в недалеком будущем колонки с ИЖ займут достойное место и будут более широко применяться наравне с традиционными полисилоксановыми капиллярными колонками и колонками на основе полиэтиленгликоля, которые уже несколько десятилетий являются надежным инструментом разделения в современной газовой хроматографии.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390053-4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. GC consumables SGE catalog. 2020. Access on: <http://www.sge.com/products> Ссылка активна на 15.01.2023.
2. Han X., Armstrong D.W. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. № 11. P. 1079–1086. <https://doi.org/10.1021/ar700044y>
3. Anderson J.L., Armstrong D.W. // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 18. P. 4851–4858. <https://doi.org/10.1021/ac0345749>
4. Poole C.F., Poole S.K. // J. Sep. Sci. 2011. V. 3. № 8. P. 888–900. <https://doi.org/10.1002/jssc.201000724>
5. Poole C.F., Lenca N. // J. Chromatogr. A. 2014. V. 1357. P. 87–109. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.03.029>
6. Ragonese C., Sciarrone D., Tranchida P.Q., Dugo P., Mondello L. // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1255. P. 130–144. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.069>
7. Nan H., Anderson J.L. // TrAC, Trends Anal. Chem. 2018. V. 105. P. 367–379. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.03.020>
8. Abraham M.H., Poole C.F., Poole S.K. // J. Chromatogr. A. 1999. V. 842. № 1–2. P. 79–114. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00930-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00930-3)
9. Carda-Broch S., Berthod A., Angel M.J.R. // 2008. V. 1184. P. 6–18. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.109>
10. Nasirpour N., Mohammadpourfard M., Zeinali Heris S. // Chem. Eng. Res. Des. 2020. V. 160. № LC. P. 264–300. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>
11. Shamsi S.A., Danielson N.D. // J. Sep. Sci. 2007. P. 1729–1750. <https://doi.org/10.1002/jssc.200700136>

12. *Berthod A., Carda-Broch S.* // Actual. Chim. 2004. № 271. P. 24–30. <https://www.researchgate.net/publication/283925239>. Ссылка активна на 04.02.2023.
13. *Koel M.* // Crit. Rev. Anal.Chem. 2005. № 3. V. 35. P. 177–192. <https://www.researchgate.net/publication/283925239>. Ссылка активна на 04.02.2023.
14. *Pandey S.* // Anal.Chim.Acta. 2006. V. 556 № 1. P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.06.038>
15. *Stalcup A.M., Cabovska B.* // J. Liq. Chromat. Relat. Tech. 2004. V. 27. № 7–9. P. 1443–1459. <https://doi.org/10.1081/JLC-120030611>
16. *Sun P., Armstrong D.W.* // Anal. Chim. Acta 2010. V. 661. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.12.007>
17. *Joshi M.D., Anderson J.L.* // RSC Adv. 2012. V. 2. № 13. P. 5470–5484. <https://doi.org/10.1039/c2ra20142a>
18. *Walden P.* // Bull. Acad. Imper. Sci. 1914. V. 8. № 6. P. 405–422.
19. *Poole C.F., Furton K.G., Kersten B.R.* // J. Chromatogr. Sci. 1986. V. 24. № 9. P. 400–409. <https://doi.org/10.1093/chromsci/24.9.400>
20. *Pacholec F., Pool C.F.* // Chromatographia. 1983. V. 17. № 7. P. 370–374.
21. *Dhanesar S.C., Poole C.F.* // Anal. Chem. 1984. V. 56. № 13. P. 2509–2512. <https://doi.org/10.1021/ac00277a055>
22. *Armstrong D.W., He L., Liu Y.S.* // Anal. Chem. 1999. V. 71. № 17. P. 3873–3876. <https://doi.org/10.1021/ac990443p>
23. *Héberger K., Zenkevich I.G.* // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 17. P. 2895–2902. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.037>
24. Modern Practice of Gas Chromatography. Grob R.L., Barry E.F. (Eds.). 4th Edition. Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. 1036 p.
25. *Kollie T.O., Poole C.F., Abraham M.H., Whiting G.S.* // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 259. № 1. P. 1–13. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(92\)85067-G](https://doi.org/10.1016/0003-2670(92)85067-G)
26. *McReynolds W.O.* // J. Chromatogr. Sci. 1970. V. 8. № 12. P. 685–691. <https://doi.org/10.1093/chromsci/8.12.685>
27. *Rohrschneider L.* // J. Chromatogr. A. 1966. V. 22. P. 6–22. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)97064-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)97064-5)
28. *Зайцева Е.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. V. 20. № 2. P. 175–196. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2020.20/2772>
29. *Abraham M.H.* // Chem. Soc. Rev. 1993. V. 22. № 2. P. 73–83. <https://doi.org/10.1039/CS9932200073>
30. *Callihan B.K., Ballantine D.S.* // J. Chromatogr. A. 2000. V. 893. № 2. P. 339–346. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00763-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00763-9)
31. *Poole C.F., Atapattu S.N., Poole S.K., Bell A.K.* // Anal. Chim. Acta. 2009. V. 652. № 1–2. P. 32–53. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.04.038>
32. *Yao C., Anderson J.L.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 10. P. 1658–1712. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.12.001>
33. *Anderson J.L., Ding R., Ellern A., Armstrong D.W.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 2. P. 593–604. <https://doi.org/10.1021/ja046521u>
34. *Wang Y., Qi M., Fu R.* // RSC Adv. 2015. V. 5. № 93. P. 76007–76013. <https://doi.org/10.1039/c5ra15020e>
35. *Nan H., Peterson L., Anderson J.L.* // Anal. Bioanal. Chem. 2018. V. 410. № 19. P. 4597–4606. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0802-z>
36. Supelco; Sigma-Aldrich. Supelco Ionic Liquid GC Columns : Introduction to the Technology // Supelco Ion. Liq. GC Columns. 2014. P. 42.
37. *Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2015. V. 51. № 6. P. 1080–1086. <https://doi.org/10.1134/S2070205115060210>
38. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Bratchikova A.A.* // Anal. Lett. 2020. V. 53. № 1. P. 84–101. <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1638393>
39. *Qiao L.Z., Lu K., Qi M.L., Fu R.N.* // Chinese Chem. Lett. 2010. V. 21 № 9. P. 1133–1136. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2010.04.003>
40. *Aschenbrenner O., Supasitmongkol S., Taylor M., Styring P.* // Green Chem. 2009. V. 11. № 8. P. 1217–1221. <https://doi.org/10.1039/b904407h>
41. Catalog SGE columns. 2020. Accesses on: <http://www.sge.com/gc>. Ссылка активна на 15.01.2023.
42. *Reetz M.T., Wiesenhöfer W., Francio G., Leitner W.* // Chem. Commun. 2002. № 9. P. 992–993. <https://doi.org/10.1039/B202322A>
43. *Berthod A., Carda-Broch S.* Uses of ionic liquids in analytical chemistry // Reactions. 2004. V. 1. P. 1–6.
44. *Werner S., Haumann M. Wasserscheid P.* // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. V. 1. P. 203–230. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>
45. *Qi M., Armstrong D.W.* // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 388. № 4. P. 889–899. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1290-3>
46. *Payagala T., Zhang Y., Wanigasekara E., Huang K., Breitbach Z.S., Sharma P.S., Sidisky L.M., Armstrong D.W.* // Anal. Chem. 2009. V. 81. № 1. P. 160–173. <https://doi.org/10.1021/ac8016949>
47. *Jaime González-Álvarez J., Blanco-Gomis D., Arias-Abrodo P., Díaz-Llorente D., Ríos-Lombardía N., Busto E., Gotor-Fernández V., Gutiérrez-Álvarez M.D.* // J. Sep. Sci. 2012. V. 35. № 2. P. 273–279. <https://doi.org/10.1002/jssc.201100830>
48. *Huang K., Han X., Zhang X., Armstrong D.W.* // Anal. Bioanal. Chem. 2007. V. 389. № 7–8. P. 2265–2275. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1625-0>
49. *Berthod A., Ruiz-Ángel M.J., Carda-Broch S.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>
50. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1309. P. 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.030>

51. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2012. V. 403. № 9. P. 2673–2682.
<https://doi.org/10.1007/s00216-012-6020-9>
52. *Heydar K.T., Azadeh A.M., Yaghoobnejad S., Ghonouei N., Sharifi A., Rahnama M.A.* // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1511. P. 92–100.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.05.037>
53. *Jiang R., Liu T., Yang S., Sun L., Luo A.* // *Acta Chromatogr.* 2017. V. 29. № 1. P. 25–43.
<https://doi.org/10.1556/1326.2017.29.1.2>
54. *Nan H., Zhang C., O'Brien R.A., Benchea A., Davis J.H., Anderson J.L.* // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1481. P. 127–136.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.032>
55. *Talebi M., Patil R.A., Sidisky L.M., Berthod A., Armstrong D.W.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. № 19. P. 4633–4643.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.032>
56. *Talebi M., Patil R.A., Sidisky L.M., Berthod A., Armstrong D.W.* // *Anal. Chim. Acta.* 2018. V. 1042. P. 155–164.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.07.047>
57. *Nan H., Kuroda K., Takahashi K., Anderson J.L.* // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1603. P. 288–296.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.06.021>
58. *Pomaville R.M., Poole C.F.* // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 11. P. 1103–1108.
<https://doi.org/10.1021/ac00162a005>
59. *Hai-Yan Z., Xian-Bo L., Yu-Zeng T., Ji-Ping C.* // *Chinese J. Anal. Chem.* 2010. V. 38. № 7. P. 1003–1006.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(09\)60056-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(09)60056-6)
60. *Armstrong D.W., Breitbach Z.S.* // *Anal. Bioanal. Chem.* 2008. V. 390. № 6. P. 1605–1617.
<https://doi.org/10.1007/s00216-008-1877-3>
61. *Shashkov M.V., Sidel'nikov V.N.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2012. V. 86. № 1. P. 138–141.
<https://doi.org/10.1134/S0036024412010268>
62. *Mazzucotelli M., Bicchi C., Marengo A., Rubiolo P., Galli S., Anderson J.L., Sgorbini B., Cagliero C.* // *J. Chromatogr. A.* 2019. V. 1583. P. 124–135.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.11.032>
63. *Cagliero C., Mazzucotelli M., Rubiolo P., Marengo A., Galli S., Anderson J.L., Sgorbini B., Bicchi C.* // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1619. P. 460969.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460969>
64. *Li M.W.H., Huang X., Zhu H., Kurabayashi K., Fan X.* // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1620. P. 461002.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461002>
65. *Ronco N.R., Lancioni C., Romero L.M., Castells C.B.* // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1622. P. 461127.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461127>
66. *Patil R.A., Talebi M., Sidisky L.M., Berthod A., Armstrong D.W.* // *J. Sep. Sci.* 2018. V. 41. № 22. P. 4142–4148.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201800695>
67. *Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. № 47. P. 14247–14254.
<https://doi.org/10.1021/ja028156h>
68. *Martin S.D., Poole C.F., Abraham M.H.* // *J. Chromatogr. A.* 1998. V. 805. № 1–2. P. 217–235.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00007-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00007-7)
69. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // *J. Struct. Chem.* 2014. V. 55. № 5. P. 980–985.
<https://doi.org/10.1134/S002247661405028X>
70. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // *Chromatographia.* 2019. V. 82. № 2. P. 615–624.
<https://doi.org/10.1007/s10337-018-3672-4>
71. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N.* // *J. Sep. Sci.* 2016. V. 39. № 19. P. 3754–3760.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201600431>
72. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Zaikin P.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2014. V. 88. № 4. P. 717–721.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414040268>
73. *Qiao L., Lu K., Qi M., Fu R.* // *J. Chromatogr. A.* 2013. V. 1276. P. 112–119.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.039>
74. *Wang X., Qi M., Fu R.* // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1371. P. 237–243.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.10.066>
75. *Wang L., Wang X., Qi M., Fu R.* // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1334. P. 112–117.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.01.070>
76. *Yuan Q., Qi M.* // *J. Chromatogr. A.* 2020. V. 1621. P. 461084.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461084>
77. *Shashkov M.V., Sidelnikov V.N., Bratchikova A.A., Nikolaeva O.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. № 7. P. 1494–1502.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070262>
78. *Alekseeva M.V., Bulavchenko O.A., Saraev A.A., Kremneva A.M., Shashkov M.V., Zaikina O.O., Gulyaeva Y.K., Grachev A.N., Kikhtyanin O., Kubička D.* // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 11. P. 1273.
<https://doi.org/10.3390/catal10111273>
79. *Hantao L.W., Najafi A., Zhang C., Augusto F., Anderson J.L.* // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 8. P. 3717–3721.
<https://doi.org/10.1021/ac5004129>
80. *Nan H., Zhang C., Venkatesh A., Rossini A.J., Anderson J.L.* // *J. Chromatogr. A.* 2017. V. 1523. P. 316–320.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.06.024>
81. *Huang K.P., Misra T.K., Wang G.R., Huang B.Y., Liu C.Y.* // *J. Chromatogr. A.* 2008. V. 1215. № 1–2. P. 177–184.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.11.018>
82. *Ngo H.L., Lecompte K., Hargens L., Mcewen A.B.* // *Therm. Acta.* 2000. V. 358. № 5. P. 97–102.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00373-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00373-7)
83. *Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.K., Anderson J.L., Brennecke J.F.* // *J. Chem. Therm.* 2005. V. 37. P. 559–568.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.03.013>
84. *Wei Q.Q., Qi M.L., Fu R.N.* // *Chinese Chem. Lett.* 2009. V. 20. № 9. P. 1111–1114.
<https://doi.org/10.1016/j.ccl.2009.04.002>
85. *Sun X., Wu C., Xing J.* // *J. Sep. Sci.* 2010. V. 33. № 20. P. 3159–3167.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201000030>
86. *Curat A., Tisse S., Andrieu A., Bar N., Villemin D., Cardinael P.* // *Chromatographia.* 2014. V. 77. № 23–24.

- P. 1671–1681.
<https://doi.org/10.1007/s10337-014-2784-8>
87. Curat A., Tisse S., Agasse-Peulon V., Villemin D., Cardinael P. // *Chromatographia*. 2020. V. 83. № 3. P. 439–449.
<https://doi.org/10.1007/s10337-020-03854-7>
 88. Pello-Palma J., González-Álvarez J., Gutiérrez-Álvarez M.D., Dapena de la Fuente E., Mangas-Alonso J.J., Méndez-Sánchez D., Gotor-Fernández V., Arias-Abrodo P. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2017. V. 409. № 11. P. 3033–3041.
<https://doi.org/10.1007/s00216-017-0250-9>
 89. Dai J.L., Zhao L.H., Shi J.H. // *J. Sep. Sci.* 2017. V. 40. № 13. P. 2769–2778.
<https://doi.org/10.1002/jssc.201700130>
 90. González-Álvarez J., Arias-Abrodo P., Puerto M., Viguri M.E., Pérez J., Gutiérrez-Álvarez M.D. // *New J. Chem.* 2015. V. 39. № 11. P. 8560–8568.
<https://doi.org/10.1039/c5nj01842k>
 91. González-Álvarez J., Arias-Abrodo P., Puerto M., Viguri M.E., Pérez J., Gutiérrez-Álvarez M.D. // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 44. P. 21377–21380.
<https://doi.org/10.1039/c3ra43782e>
 92. Zhang L.X., Liu T., Chen Z.H., Sun L.Q., Luo A.Q. // *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 236–238. P. 2639–2642.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.236-238.2639>
 93. Hsieh Y.N., Horng R.S., Ho W.Y., Huang P.C., Hsu C.Y., Whang T.J., Kuei C.H. // *Chromatographia*. 2008. V. 67. № 5–6. P. 413–420.
<https://doi.org/10.1365/s10337-008-0531-8>
 94. Zhang C., Park R.A., Anderson J.L. // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1440. P. 160–171.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.039>
 95. Roeleveld K., David F., Lynen F. // *J. Chromatogr. A.* 2016. V. 1451. P. 135–144.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.05.007>
 96. Wong Y.F., West R.N., Chin S.T., Marriott P.J. // *J. Chromatogr. A.* 2015. V. 1406. P. 307–315.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.06.036>
 97. Pojjanapornpun S., Nolvachai Y., Aryasuk K., Kulsing C., Krisnangkura K., Marriott P.J. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2018. V. 410. № 19. P. 4669–4677.
<https://doi.org/10.1007/s00216-018-0944-7>
 98. Sidisky L.M., Serrano G., Baney G.A., Desorcie J.L., Zheng X., Buchanan M.D. Improved inertness ionic liquid capillary columns // 40th ISCC & 13th GCxGC Symposium, 29 May – 3 June 2016, Riva del Garda, Italy. *Chromaleont*, 2016. P. B-03.
 99. Sidisky L.M., Serrano G., Desorcie J.L., Baney G.A., Stenerson K.K., Halpenny M., Buchanan M.D. Evaluating the unique selectivity of ionic liquid capillary columns // 40th ISCC & 13th GCxGC Symposium, 29 May–3 June 2016, Riva del Garda, Italy. *Chromaleont*, 2016. P. LE 21.
 100. Rodríguez-Sánchez S., Galindo-Iranzo P., Soria A.C., Sanz M.L., Quintanilla-López J.E., Lebrón-Aguilar R. // *J. Chromatogr. A.* 2014. V. 1326. P. 96–102.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.12.020>
 101. Rood D. *The troubleshooting and maintenance guide for gas chromatographers*. John Wiley & Sons, 2007.
<https://doi.org/10.1002/9783527611300>
 102. Weber W., Andersson J.T. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. V. 406. № 22. P. 5347–5358.
<https://doi.org/10.1007/s00216-014-7972-8>
 103. Zhao Q., Eichhorn J., Pitner W.R., Anderson J.L. // *Anal. Bioanal. Chem.* 2009. V. 395. № 1. P. 225–234.
<https://doi.org/10.1007/s00216-009-2951-1>
 104. Weatherly C.A., Woods R.M., Armstrong D.W. // *J. Agric. Food Chem.* 2014. V. 62. № 8. P. 1832–1838.
<https://doi.org/10.1021/jf4050167>
 105. Armstrong D.W. Measuring water: the expanding role of gas chromatography. // *LC-GC North America*. 2017. V. 35. № 8. P. 503–505.
 106. Padivitage N.L.T., Smuts J.P., Armstrong D.W. Chapter 11. Water determination. In: *Specification of Drug Substances and Products*. Riley C.M., Rosanske T.W., Riley S.R.R. (Eds.) 2014. P. 223–241.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098350-9.00011-4>
 107. Sidisky L.M., Serrano G., Desorcie J.L., Stenerson K.K., Baney G., Halpenny M., Buchanan M.D. Mixing Water and Gas: The Quantitative Measurement of Water by Gas Chromatography Using Ionic Liquid Capillary Columns // *Environmental Technology-online*. Mar. 08. 2016. Access on: <https://www.envirotech-online.com/article/gc-mdgc/32/supelco/mixing-water-and-gas-the-quantitative-measurement-of-water-by-gas-chromatography-using-ionic-liquid-capillary-columns/2003>. Ссылка активна на 04.02.2023.
 108. Frink L.A., Armstrong D.W. // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. № 16. P. 8194–8201.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02006>
 109. Fanali C., Micalizzi G., Dugo P., Mondello L. // *Analyst*. 2017. V. 142. № 24. P. 4601–4612.
<https://doi.org/10.1039/c7an01338h>
 110. Villegas C., Zhao Y., Curtis J.M. // *J. Chromatogr. A.* 2010. V. 1217. № 5. P. 775–784.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.011>
 111. Weatherly C.A., Zhang Y., Smuts J.P., Fan H., Xu C., Schug K.A., Lang J.C., Armstrong D.W. // *J. Agric. Food Chem.* 2016. V. 64. № 6. P. 1422–1432
<https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05988>
 112. Delmonte P., Fardin-Kia A.R., Kramer J.K.G., Mossoba M.M., Sidisky L., Tyburczy C., Rader J.I. // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1233. P. 137–146.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.02.012>
 113. Delmonte P., Fardin Kia A.R., Kramer J.K.G., Mossoba M.M., Sidisky L., Rader J.I. // *J. Chromatogr. A.* 2011. V. 1218. № 3. P. 545–554.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.11.072>
 114. Ando Y., Sasaki T. // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2011. V. 88. № 6. P. 743–748.
<https://doi.org/10.1007/s11746-010-1733-4>
 115. Turner T.D., Karlsson L., Mapiye C., Rolland D.C., Martinsson K., Dugan M.E.R. // *Meat Sci.* 2012. V. 91. № 4. P. 472–477.
<https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2012.02.034>
 116. Granafei S., Losito I., Salivo S., Tranchida P.Q., Mondello L., Palmisano F., Cataldi T.R.I. // *Anal. Chim. Acta.* 2015. V. 885. P. 191–198.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.028>

117. *Destailats F., Guitard M., Cruz-Hernandez C.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 52. P. 9384–9389. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.095>
118. *Ragonese C., Tranchida P.Q., Sciarrone D., Mondello L.* // J. Chromatogr. A. 2009. V. 1216. № 51. P. 8992–8997. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.066>
119. *Cagliero C., Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Sgorbini B., Rubiolo P.* // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1268. P. 130–138. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.016>
120. *Ragonese C., Sciarrone D., Tranchida P.Q., Dugo P., Dugo G., Mondello L., Farmaco-chimico D., Annunziata V., Messina A.* // Anal. Chem. 2011. V. 83. P. 7947–7954. <https://doi.org/10.1021/ac202012u>
121. *Cagliero C., Bicchi C., Cordero C., Liberto E., Rubiolo P., Sgorbini B.* // J. Chromatogr. A. 2017. V. 1495. P. 64–75. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.029>
122. *Cagliero C., Bicchi C.* // Anal. Bioanal. Chem., 2020. V. 412. P. 17–25. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02288-x>
123. *Mazzucotelli M., Minteguiaga M.A., Sgorbini B., Sidisky L., Marengo A., Rubiolo P., Bicchi C., Cagliero C.* // J. Chromatogr. A. 2020. V. 1610. P. 460567. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460567>
124. *Odugbesi G.A., Nan H., Soltani M., Davis J.H., Anderson J.L.* // J. Chromatogr. A. 2019. V. 1604. P. 460466. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460466>
125. *Ros M., Escobar-Arnanz J., Sanz M.L., Ramos L.* // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1559. P. 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.12.029>
126. *Domínguez C., Reyes-Contreras C., Bayona J.M.* // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1230. P. 117–122. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.054>
127. *García Pinto C., Pérez Antón A., Pérez Pavón J.L., Moreno Cordero B.* // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1260. P. 200–205. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.08.078>
128. *Rodríguez-Sánchez S., Soria A.C., Lebrón-Aguilar R., Sanz M.L., Ruiz-Matute A.I.* // Anal. Bioanal. Chem. 2019. V. 411. № 28. P. 7461–7472. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-02118-0>
129. *Liu Z., Phillips J.B.* // J. Chromatogr. Sci. 1991. V. 29. № 6. P. 227–231. <https://doi.org/10.1093/chromsci/29.6.227>
130. *Lambertus G.R., Crank J.A., McGuigan M.E., Kendler S., Armstrong D.W., Sacks R.D.* // J. Chromatogr. A. 2006. V. 1135. № 2. P. 230–240. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.086>
131. *Delmonte P.* // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1460. P. 160–172. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.019>
132. *Nosheen A., Mitrevski B., Bano A., Marriott P.J.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1312. P. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.099>
133. *Gu Q., David F., Lynen F., Vanormelingen P., Vyverman W., Rumpel K., Xu G., Sandra P.* // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. № 20. P. 3056–3063. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.03.011>
134. *Delmonte P., Kramer J.K.G., Hayward D.G., Mosso-ba M.M., Fardin-Kia A.R., Aldai N.* // Lipid Technol. 2014. V. 26. № 11. P. 256–259. <https://doi.org/10.1002/lite.201400064>
135. *Zeng A.X., Chin S.T., Marriott P.J.* // J. Sep. Sci. 2013. V. 36. № 5. P. 878–885. <https://doi.org/10.1002/jssc.201200923>
136. *Webster R.L., Rawson P.M., Evans D.J., Marriott P.J.* // J. Sep. Sci. 2016. V. 39. № 13. P. 2537–2543. <https://doi.org/10.1002/jssc.201600307>
137. *Nolvachai Y., Kulsing C., Marriott P.J.* // Anal. Chem. 2015. V. 87. № 1. P. 538–544. <https://doi.org/10.1021/ac5030039>
138. *Kulsing C., Nolvachai Y., Zeng A.X., Chin S.-T., Mitrevski B., Marriott P.J.* // Chempluschem. 2014. V. 79. № 6. P. 790–797. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300410>
139. *Purcaro G., Tranchida P.Q., Ragonese C., Conte L., Dugo P., Dugo G., Mondello L.* // Anal. Chem. 2010. V. 82. № 20. P. 8583–8590. <https://doi.org/10.1021/ac101678r>
140. *Tranchida P.Q., Franchina F.A., Zoccali M., Pantò S., Sciarrone D., Dugo P., Mondello L.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1278. P. 153–159. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.12.066>
141. *Chikhoun A., Damjan Pavleca J., Shashkov M., Berroua Z., Chebbi K., Bougherra H., Zeroual B., Aliane K., Gagaoua M., Boudjellal A., Vovk I., Križman M.* // J. Food Process. Preserv. 2017. V. 41. № 5. P. e13163. <https://doi.org/10.1111/jfpp.13163>
142. *Kupska M., Chmiel T., Jędrkiewicz R., Wardencki W., Namieśnik J.* // Food Chem. 2014. V. 152. P. 88–93. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.11.129>
143. *Wong Y.F., Uekane T.M., Rezende C.M., Bizzo H.R., Marriott P.J.* // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1477. P. 91–99. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.038>
144. *Chin S.T., Eyres G.T., Marriott P.J.* // Food Chem. 2015. V. 185. P. 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.04.003>
145. *Zhang C., Ingram I.C., Hantao L.W., Anderson J.L.* // J. Chromatogr. A. 2015. V. 1386. P. 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.01.074>
146. *Krupčík J., Gorovenko R., Špánik I., Bočková I., Sandra P., Armstrong D.W.* // J. Chromatogr. A. 2013. V. 1301. P. 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.05.075>
147. *Seeley J.V., Seeley S.K., Libby E.K., Breitbach Z.S., Armstrong D.W.* // Anal. Bioanal. Chem. 2008. V. 390. № 1. P. 323–332. <https://doi.org/10.1007/s00216-007-1676-2>
148. *Siegler W.C., Crank J.A., Armstrong D.W., Synovec R.E.* // J. Chromatogr. A. 2010. V. 1217. № 18. P. 3144–3149. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.02.082>
149. *Manzano C.A., Muir D., Marvin C.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2016. V. 96. № 10. P. 905–920. <https://doi.org/10.1080/03067319.2016.1220007>
150. *Mahé L., Courtiade M., Dartiguelongue C., Ponthus J., Souchon V., Thiébaud D.* // J. Chromatogr. A. 2012. V. 1229. P. 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.01.030>
151. *Cappelli Fontanive F., Souza-Silva É.A., Macedo da Silva J., Bastos Caramão E., Alcaraz Zini C.* // J. Chromatogr. A. 2016. V. 1461. P. 131–143. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.07.025>

IONIC LIQUIDS – NEW GAS CHROMATOGRAPHIC PHASES WITH UNIQUE PROPERTIES. A REVIEW

M. V. Shashkov^{a,b,#}, V. N. Sidelnikov^{a,b}, and Academician of the RAS V. N. Parmon^a

^a*Boriskov Institute of Catalysis of Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

^b*Novosibirsk State University, 630090 Novosibirsk, Russian Federation*

[#]*E-mail: shashkov@catalysis.ru*

A necessary and the most difficult element in the study of many chemical processes is a reliable chemical analysis of both the initial reagents and the products of their transformation. One of the most common methods for such analysis is a capillary gas chromatography, which, unfortunately, has a number of limitations. The limitations include, for example, the low thermal stability of high polarity stationary liquid phases (SLF). A way to overcome this limitation is the use of ionic liquids (IL) as SLF. In this review, we focus on the use of liquid phases based on ILs with cations of various chemical classes. The properties of such phases are considered from the point of view of their possible chromatographic selectivity, and examples of the use of columns with ILs for solving specific analytical problems are given. The properties of currently available commercial columns where ILs are used as the phases are discussed.

Keywords: gas-liquid chromatography, ionic liquids, thermal stability, highly polar liquid phases, selectivity