

Nanovlákenné sorbenty pro analytické extrakce

Disertační práce

Studijní program:	P3901 – Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství
Autor práce:	Ing. Vojtěch Antoš
Vedoucí práce:	Mgr. Pavel Hrabák, Ph.D.
Konzultant:	Ing. Klára Lísková





Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně četně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:



Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu této disertační práce panu Mgr. Pavlu Hrabákovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky. Mé poděkování patří také Ing. Kláře Lískové za cenné konzultace. Dále děkuji všem zaměstnancům Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace za ochotu a pomocnou ruku. Na závěr bych chtěl vyjádřit své poděkování mé rodině za jejich trpělivost a podporu.



Abstrakt

Disertační práce je zaměřena na vývoj a využití nanostrukturovaných sorbentů, konkrétně nanovláken s použitím v analytické chemii pro metodu mikroextrakce tuhou fází (SPME). Nanovlákna byla pro tyto účely připravena z tepelně odolných polymerů metodou elektrostatického zvlákňování z jehly. Jako tepelně odolné polymery vhodné pro elektrospinning byly vybrány polyetherimid, polyethersulfon a polysulfon. Pro zhotovená nanovlákna byl vyvinut speciální nosič, který umožňuje jejich zachycení a současně je kompatibilní s běžnými autosamplery plynových chromatografů.

Na připravených nanovláknech byly provedeny materiálové testy pro ověření vhodnosti jejich použití. Na zhotovených SPME nosičích s nanovlákny byly realizovány rozsáhlé aplikační testy s cílem ověřit jejich vlastnosti při reálném použití. Pro výsledné reálné porovnání jejich provozních vlastností byly do těchto testů zahrnuty i dvě nejpoužívanější komerční vlákna – polydimethylsiloxan (100 µm PDMS) a polydimethylsiloxan/divinylbenzen (65 µm PDMS/DVB). Testování proběhlo metodou headspace SPME (HS-SPME) na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí (GC/MSMS), kde jako modelové polutanty byly použity izomery hexachlorcyklohexanu (HCH). Testy byly koncipovány tak, aby byla postihnuta kinetika sorpce, ověření linearity, testy životnosti, testy parametrů ovlivňujících sorpci a stanovení limitů detekce a stanovitelnosti.

Na základě výsledků realizovaných testů v rámci disertační práce se ukazuje aplikační potenciál připravených nanovláken jako sorbentu v analytické chemii. Jejich využití směřuje k použití v analytické technice HS-SPME pro stanovení těkavých a především semi-těkavých organických látek. Díky vysoké tepelné odolnosti nanovláken, které jsou naneseny na SPME nosičích, jsou tato zařízení primárně určena pro použití ve spojení s plynovým chromatografem, kde v jeho injektoru dochází k tepelné desorpci analytů.

Klíčová slova: Mikroextrakce tuhou fází; nanovlákna; sorpce; hexachlorcyklohexany; SPME vlákna; plynová chromatografie



Abstract

The dissertation thesis is focused on the development and utilization of nanostructured sorbents - specifically nanofibres used in analytical chemistry for the solid phase microextraction (SPME) method. For this purpose, nanofibres were prepared from heat-resistant polymer solutions by the method of needle electrospinning. Polyetherimide (PEI), polyethersulfone (PES) and polysulfone (PSU) have been selected as heat-resistant polymers suitable for electrospinning. A special carrier has been developed for the produced nanofibers, which enables their storage and they are also compatible with conventional autosamplers of gas chromatographs.

Material tests were performed on prepared nanofibres to verify their intended use. Extensive application tests were carried out on SPME carriers with nanofibers to verify their properties in real use. In order to achieve a real comparison of their operational properties, the two most commonly used commercial fibers - polydimethylsiloxane (100 μ m PDMS) and polydimethylsiloxane/divinylbenzene (65 μ m PDMS/DVB) were also included in these tests. Testing was carried out by the headspace SPME (HS-SPME) method on gas chromatograph with mass detection (GC/MSMS) using hexachlorocyclohexanes (HCH) as model pollutants. The tests were designed to cover sorption kinetics, linearity verification, durability tests, sorption-affecting parameters and limit od detection and quantification.

Based on the results of tests carried out in this thesis, the application potential of prepared nanofibers as a sorbent in analytical chemistry is shown. Their use is intended for use in the analytical technique HS-SPME for the determination of volatile and mainly for semi-volatile organic compounds. Due to the high heat resistance of nanofibres deposited on SPME carriers, these devices are primarily intended for use in conjunction with a gas chromatograph where the analytes are thermally desorbed.

Key words: Solid Phase Microextraction; nanofibers; sorption; hexachlorocyclohexanes; SPME fibres; gas chromatography



Obsah

1	Úvod		15
2	Teore	tická část	17
	2.1 Mił	roextrakce tuhou fází	17
	2.2 Tec	orie SPME	21
	23 Dm	iby SDME	22
	2.5 Dit	HS-SPME	23 24
	2.3.1	Di-SPME	24
	2.3.2	M-SPME	26
	2.4 Mo	žné konfigurace techniky SPME	27
	2.4.1	SPME Vlákna	28
	2.4.2	Metoda SBSE	32
	2.4.3	Arrow SPME	33
	2.4.4	Nanovlákna	35
	2.5 Mo	žnosti výroby filmů	37
	2.5.1	Metoda Sol-gel	37
	2.5.2	Elektrochemická metoda	38
	2.6 Mo	žnosti produkce nanovláken	38
	2.6.1	Metoda tažení (Drawing)	40
	2.6.2	Syntéza šablonou (Template synthesis)	40
	2.6.3	Fázová separace (Phase separation)	41
	2.6.4	Technika samosestavování (Self-assembly)	42
	2.6.5	Elektrostatické zvlákňování (Elektrospinning)	42
	2.7 Par	ametry ovlivňující extrakci	45
	2.7.1	Extrakční čas a teplota	46
	2.7.2	Objem extrakční fáze	46
	2.7.3	Objem vzorku	46
	2.7.4	Míchání	47
	2.7.5	Přídavek solí	47
	2.8 Aut	omatizace s metodou SPME	47

3	Cíle di	sertační práce	49
4	Použit	é metody, materiály a přístroje	51
	4.1 Výv	oj SPME nosičů pro uložení nanovláken	51
	4.2 Pou	žité polymery	54
	4.2.1	Polyetherimid (PEI)	54
	4.2.2	Polyethersulfon (PES) a polysulfon (PSU)	54
	4.3 Příp	rava nanovláken	55
	4.4 Příp	rava polymerních filmů	57
	4.5 Ana	lytické přístroje	58
	4.6 Star	novení množství polymerních nanovláken a filmů	59
	4.7 Mat	eriály a chemikálie	59
	4.8 Test	tování životnosti SPME nosičů s nanovlákny	60
	4.9 Star	ndardní měřící metoda na GC/MSMS	61
	4.10 P	říprava vzorků	62
5	4.10 P Experi	říprava vzorků mentální část	62 64
5	4.10 P Experi	říprava vzorků mentální část	62 64
5	4.10 P Expert 5.1 Mat	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET)	62 64 64 64
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza	62 64 64 64
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA)	62 64 64 64 64 65
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS	62 64 64 64 64 65 65
5	4.10 P Expert 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS Stanovení množství polymerů na SPME nosičích	62 64 64 64 65 65 65
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS Stanovení množství polymerů na SPME nosičích	62 64 64 64 65 65 65 65
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 	říprava vzorků	62 64 64 64 65 65 65 66 66
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 5.2.2 	říprava vzorků	62 64 64 64 65 65 65 66 66
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 5.2.1 5.2.2 5.3 Para 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS Stanovení množství polymerů na SPME nosičích ty geometrie sorbentu Kinetika sorpce - Nanovlákna a polymerní filmy Opakovatelnost - Nanovlákna a polymerní filmy	62 64 64 64 65 65 65 66 66 67
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 5.2.1 5.2.2 5.3 Para 5.3.1 	říprava vzorků	62 64 64 64 65 65 65 66 66 67 67
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 5.2.2 5.3 Para 5.3.1 5.3.2 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS Stanovení množství polymerů na SPME nosičích sy geometrie sorbentu Kinetika sorpce - Nanovlákna a polymerní filmy Opakovatelnost - Nanovlákna a polymerní filmy Test různých teplot agitace Test různých teplot desorpce	62 64 64 64 65 65 65 66 66 66 67 67 67
5	 4.10 P Experi 5.1 Mat 5.1.1 5.1.2 5.1.3 5.1.4 5.1.5 5.2 Test 5.2.1 5.2.2 5.3 Para 5.3.1 5.3.2 5.3.3 	říprava vzorků mentální část eriálové testy Měrný povrch (BET) Obrazová analýza Termogravimetrická analýza (TGA) Kontrolní měření na GC/MSMS Stanovení množství polymerů na SPME nosičích ty geometrie sorbentu Kinetika sorpce - Nanovlákna a polymerní filmy Opakovatelnost - Nanovlákna a polymerní filmy Test různých teplot agitace Test různých teplot desorpce Test kinetiky sorpce	62 64 64 64 65 65 65 66 66 66 67 67 67 68

	5.4 Tes	sty životnosti SPME vláken	68
	5.5 Tes	sty ověření linearity	69
	5.6 Val	lidace	69
6	Wigle	dlar e dielanee	70
0	v ysied		70
	6.1 Mat	teriálové testy	70
	6.1.1	Měrný povrch	70
	6.1.2	Obrazová analýza	71
	6.1.3	Termogravimetrická analýza	73
	6.1.4	Kontrolní měření na GC/MSMS	75
	6.1.5	Stanovení množství nanovláken na SPME nosičích	76
	6.2 Tes	sty geometrie sorbentu	80
	6.2.1	Kinetika sorpce v čase	80
	6.2.2	Opakovatelnost	83
	6.3 Para	ametry ovlivňující sorpci	85
	6.3.1	Test různých teplot agitace	85
	6.3.2	Test různých teplot desorpce	88
	6.3.3	Testy kinetiky sorpce v čase	90
	6.3.4	Přídavek aditiv	92
	6.4 Tes	sty životnosti SPME vláken	94
	6.5 Tes	sty ověření linearity	99
	6.6 Val	lidace	. 103
7	Závěr	·	. 108

Seznam zkratek

BET	- Metoda dusíkové adsorpce
BPA	- Bisfenol A
CAR	- Carboxen
CLB	- Chlorbenzeny
CW	- Carbowax
ČR	- Česká republika
Di-SPME	- Přímá mikroextrakce tuhou fází
ELSD	- Odpařovací detektor rozptylu světla
FID	- Plamenově ionizační detektor
GC	- Plynová chromatografie
GPC	- Gelová permeační chromatografie
HCH	- Izomery hexachlorcyklohexanu
HPLC	 Vysokotlaká kapalinová chromatografie
HS-SPME	- Headspace mód mikroextrakce tuhou fází
IL	- Iontové kapaliny
ISTD	- Interní standard
LC	- Kapalinová chromatografie
LLE	- Extrakce kapalina kapalinou
LoD	- Limit detekce
LoQ	- Limit kvantifikace
M-SPME	- Nepřímá mikroextrakce tuhou fází
MOF	- Kovové organické struktury
MS	- Hmotnostní spektrometr
MSMS	- Tandemová hmotnostní spektrometrie
PDMS	- Polydimethylsiloxan
PDMS/DVB	- Polydimethylsiloxan/divinylbenzen
PA	- Polyakrylát



PCL	- Polykaprolakton
PE	- Polyethylen
PEI	- Polyetherimid
PEG	- Polyethylenglykol
PES	- Polyethersulfon
POPs	- Perzistentní organické polutanty
PP	- Polypropylen
PPY	- Polypyrrol
PSU	- Polysulfon
PTV	- Injektor s programovatelnou teplotou
SBSE	- Sorpční extrakce na míchací tyčince
SEM	- Rastrovací elektronová mikroskopie
SPE	- Extrakce tuhou fází
SPME	- Mikroextrakce tuhou fází
TFME	- Mikroextrakce tenkým filmem
TGA	- Termogravimetrická analýza
THF	- Tetrahydrofuran
TUL	- Technická univerzita v Liberci
TWA	- Metoda měření koncentrace analytu v prostředí
VOC	- Těkavé organické látky

Seznam obrázků

Obrázek 1: Možné konfigurace sorbentů a geometrií nosičů v SPME	;
Obrázek 2: Evoluce geometrie uložení sorbentu v technice SPME 19)
Obrázek 3: Možné způsoby extrakce technikou SPME23	;
Obrázek 4: Schéma extrakce metodou HS-SPME na SPME vlákno (převzato [36])	ŀ
Obrázek 5: Schéma struktury SPME vlákna PEG/PDMS pro metodu M-SPME [40]27	,
Obrázek 6: Možnosti konfigurace techniky SPME	;
Obrázek 7: Schéma míchadla pro techniku SBSE32)
Obrázek 8: Schéma komerčního SPME Arrow zařízení [55]	;
Obrázek 9: Porovnání komerčního SPME vlákna a SPME Arrow [56]	Ļ
Obrázek 10: Produkce nanovláken metodou tažení [85]40)
Obrázek 11: Schéma kroků metody fázové separace pro produkci nanovláken [85]41	
Obrázek 12: Schéma aparatury pro elektrostatické zvlákňování z jehly [88]	;
Obrázek 13: Schematické znázornění komerčního SPME vlákna 52)
Obrázek 14: Schematické znázornění SPME vlákna s nanovlákny 52)
Obrázek 15: Nákres SPME nosiče pro uložení nanovláken53	;
Obrázek 16: 3D model SPME nosiče pro uložení nanovláken53	;
Obrázek 17: Jednotlivé připravené díly (nerezové drátky, kapiláry a plastové části) a výsledné	
sestavené SPME nosiče	;
Obrázek 18: Chemická struktura polyetherimidu [78]54	ŀ
Obrázek 19: Chemická struktura polyethersulfonu (PES) [69]55	;
Obrázek 20: Chemická struktura polysulfonu PSU [91]55	,
Obrázek 21: Schéma aparatury pro produkci nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování. 56	5
Obrázek 22: Přístroj pro tvorbu polymerních filmů – Dip Coater	,
Obrázek 23: Plynový chromatograf Thermo Trace 1310 s hmotnostním spektrometrem Thermo	
TSQ 8000 EVO Triple Quadrupole (GC/MSMS) a autosamplerem PAL RTC58	;
Obrázek 24: Experimentální aparatura pro testování životnosti SPME nosičů s nanovlákny 61	-
Obrázek 25: Použité vialky, víčka a PTFE septa63	;
Obrázek 26: Použité komerční 100 µm PDMS vlákna (Tescan Vega 3) [79]	-
Obrázak 27: SDME nasič s nanovlákny DEL 71	
Obrazek 27. SPINE hoste s hanoviakny r Er	
Obrázek 28: Nanovlákna polyetherimidu (PEI) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus))
Obrázek 28: Nanovlákna polyetherimidu (PEI) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)	

Obrázek 31: TGA polyetherimidových (PEI) nanovláken	.74
Obrázek 32: TGA granulovaného polyetherimidu	.74
Obrázek 33: TGA polyethersulfonových (PES) nanovláken	.74
Obrázek 34: TGA granulovaného polyethesulfonu	.74
Obrázek 35: TGA polysulfonových (PSU) nanovláken	.74
Obrázek 36: TGA granulovaného polysulfonu	.74
Obrázek 37: Fullscanové měření SPME vlákna s PEI nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C	.75
Obrázek 38: Fullscanové měření SPME vlákna s PES nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C	. 75
Obrázek 39: Fullscanové měření SPME vlákna s PSU nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C	. 76
Obrázek 40: Graf hmotnostní analýzy opakovatelnosti přípravy nanovláken na SPME nosičích	.76
Obrázek 41: Graf hmotnostní analýzy opakovatelnosti přípravy pol. filmů na SPME nosičích	.76
Obrázek 42: Graf analýz GPC opakovatelnosti výroby nanovláken na SPME nosiče	. 78
Obrázek 43: Graf analýz GPC opakovatelnosti výroby polymerních filmů na SPME nosiče	. 78
Obrázek 44: Graf opakovatelnosti výroby SPME nosičů s nanovlákny a polymerními filmy	
stanovené pomocí metody GPC a hmotnostní analýzy	. 79
Obrázek 45: Graf kinetiky sorpce v čase na PEI nanovlákna	. 80
Obrázek 46: Graf kinetiky sorpce v čase na PEI film	. 80
Obrázek 47: Graf kinetiky sorpce v čase na PES nanovlákna	. 81
Obrázek 48: Graf kinetiky sorpce v čase na PES film	. 81
Obrázek 49: Graf kinetiky sorpce v čase na PSU nanovlákna	. 81
Obrázek 50: Graf kinetiky sorpce v čase na PSU film	. 81
Obrázek 51: Graf porovnání kinetik sorpcí na polymerní filmy a nanovlákna PEI, PES a PSU	
na SPME nosičích	. 82
Obrázek 52: Graf opakovatelnosti měření při použití nanovláken	. 83
Obrázek 53: Graf opakovatelnosti měření při použití tenkých filmů	. 84
Obrázek 54: Graf různých teplot agitace při použití 100 µm PDMS vlákna	. 85
Obrázek 55: Graf různých teplot agitace při použití 65 µm PDMS/DVB vlákna	. 85
Obrázek 56: Graf různých teplot agitace při použití PEI nanovláken	. 86
Obrázek 57: Graf různých teplot agitace při použití PES nanovláken	. 86
Obrázek 58: Graf různých teplot agitace při použití PSU nanovláken	. 86
Obrázek 59: Graf porovnání vlivu změny teploty agitace u komerčních a SPME vláken	
s nanovlákny na zjištěnou odezvu	. 87
Obrázek 60: Graf testu různých teplot desorpce při použití 100 µm PDMS vlákna	. 88
Obrázek 61: Graf různých teplot desorpce při použití 65 µm PDMS/DVB vlákna	. 88

Obrázek 62: Graf testu různých teplot desorpce při použití PEI vlákna	
Obrázek 63: Graf testu různých teplot desorpce při použití PES vlákna	
Obrázek 64: Graf testu různých teplot desorpce při použití PSU vlákna	
Obrázek 65: Graf porovnání vlivu změny teploty desorpce u komerčních a SPME vlá	ken
s nanovlákny na zjištěnou odezvu	89
Obrázek 66: Graf kinetiky sorpce HCH na komerční 100 µm PDMS SPME vlákno	
Obrázek 67: Graf kinetiky sorpce HCH na komerční 65 µm PDMS/DVB SPME vlák	no90
Obrázek 68: Graf kinetiky sorpce HCH na PEI SPME vlákno	
Obrázek 69: Graf kinetiky sorpce HCH na PES SPME vlákno	
Obrázek 70: Graf kinetiky sorpce HCH na PSU SPME vlákno	91
Obrázek 71: Graf porovnání kinetiky sorpce HCH na nanovlákenné a komerční SPM	E vlákna 91
Obrázek 72: Graf měření pomocí komerčního 100 µm PDMS po přídavku NaCl	
Obrázek 73: Graf měření pomocí komerčního 65 µm PDMS/DVB po přídavku NaCl	
Obrázek 74: Graf měření pomocí PEI vlákna po přídavku NaCl	
Obrázek 75: Graf měření pomocí PES vlákna po přídavku NaCl	
Obrázek 76: Graf měření pomocí PSU vlákna po přídavku NaCl	
Obrázek 77: Souhrnný graf testovaných SPME vláken s přídavkem NaCl	94
Obrázek 78: Graf testu životnosti komerčního 100 µm PDMS vlákna	
Obrázek 79: Graf testu životnosti komerčního 65 µm PDMS/DVB vlákna	95
Obrázek 80: Graf testu životnosti PEI SPME vlákna	96
Obrázek 81: Graf testu životnosti PES SPME vlákna	96
Obrázek 82: Graf testu životnosti PSU SPME vlákna	97
Obrázek 83: Graf porovnání životnosti komerčních a nanovlákenných SPME vláken.	
Obrázek 84: Graf úbytku sorpční kapacity komerčních a nanovlákenných SPME vlák	en 98
Obrázek 85: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí komerčního 100 µm PDMS SPME	2 vlákna 100
Obrázek 86: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí kom. 65 µm PDMS/DVB SPME v	lákna 100
Obrázek 87: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PEI SPME vlákna	a 101
Obrázek 88: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PES SPME vlákn	a 101
Obrázek 89: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PSU SPME vlákn	102 na
Obrázek 90: Graf opakovatelnosti měření pomocí 100 µm PDMS vlákna	
Obrázek 91: Graf opakovatelnosti měření pomocí 65 µm PDMS/DVB vlákna	103
Obrázek 92: Graf opakovatelnosti měření pomocí PEI vlákna	
Obrázek 93: Graf opakovatelnosti měření pomocí PES vlákna	
Obrázek 94: Graf opakovatelnosti měření pomocí PSU vlákna	



Seznam tabulek

Tabulka 1: Parametry běžných komerčních SPME vláken s křemenným jádrem [43] 29
Tabulka 2: Parametry běžných komerčních SPME vláken s metalickým jádrem [42]
Tabulka 3: Parametry běžných komerčních SPME vláken s jádrem Stableflex [42]
Tabulka 4: Komerčně dostupná SPME vlákna [43]30
Tabulka 5: Komerčně dostupná SPME Arrow [56]34
Tabulka 6: Porovnání technických parametrů SPME vlákna a SPME Arrow [56]35
Tabulka 7: Porovnání technik pro výrobu nanovláken [85]
Tabulka 8: Výhody a nevýhody vybraných metod pro výrobu nanovláken [85]
Tabulka 9: Porovnání výrobních možností extrakční fáze s komerčními SPME vlákny [29]45
Tabulka 10: Složení polymerních roztoků pro produkci nanovláken
Tabulka 11: Parametry nastavení Dip Coateru při výrobě tenkých polymerních filmů 57
Tabulka 12: Retenční časy a SRM přechody měřených analytů (HCH) na GC/MSMS62
Tabulka 13: Měrné povrchy nanovláken zjištěné dusíkovou adsorpcí (BET)70
Tabulka 14: Hmotnostní analýza přípravy SPME nosičů s nanovlákny77
Tabulka 15: GPC analýza přípravy SPME nosičů s nanovlákny78
Tabulka 16: Průměrné množství polymerů ve formě nanovláken a filmů na SPME nosičích 80
Tabulka 17: Opakovatelnost měření SPME nosičů s nanovlákny
Tabulka 18: Opakovatelnost měření SPME nosičů s polymerními filmy 84
Tabulka 19: Spočítané jednotlivé indexy determinace R ² metodou lineární regresní analýzy 102
Tabulka 20: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 100 μm PDMS vláknem
Tabulka 21: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 65 μm PDMS/DVB vláknem
Tabulka 22: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PEI vláknem 105
Tabulka 23: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PES vláknem 106
Tabulka 24: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PSU vláknem 106

1 Úvod

Disertační práce se zabývá studiem využití nanosorbentů v analytické chemii pro stanovení cizorodých organických látek v životním prostředí. Hlavním předmětem disertační práce je vytvoření SPME nosiče, na kterém budou jako sorbent použita polymerní nanovlákna. Takto připravená vlákna by měla nalézt využití především v analytické chemii, konkrétně v metodě HS SPME – mikroextrakce tuhou fází. Jedná se o metodu zpracování environmentálních matric, při níž nejsou používána rozpouštědla a analyty jsou zakoncentrovány pomocí sorpčních procesů. Principem metody je rovnovážná extrakce sledovaných látek ve vzorku s malým množstvím extrakční fáze umístěné na povrchu tenkého křemenného nebo ocelového vlákna.

Mikroextrace tuhou fází je moderní, bezrozpouštědlová analytická metoda. Tato technika v sobě kombinuje vzorkování, zakoncentrování a extrakci, které sdružuje do jednoho kroku [1]. Metoda významně redukuje čas potřebný pro přípravu vzorků oproti zavedeným extrakčním metodám (extrakce kapalina kapalinou – LLE a extrakce tuhou fází - SPE). Všechny předešlé kroky mohou být zautomatizovány pomocí autosampleru [2]. Tento fakt podporuje automatizaci jako trend v analytické chemii, kde je kladen čím dál větší důraz na rychlost (prostupnost vzorku laboratoří), preciznost a v neposlední řadě i ekonomičnost a ekologičnost celého procesu [3]. SPME bývá nejčastěji kombinována se separačními technikami, jako je plynová a kapalinová chromatografie. V rámci disertační práce byla využívána pro testování zkonstruovaných SPME zařízení plynová chromatografie ve spojení s hmotnostním detektorem (GC/MSMS). Plynová chromatografie slouží zejména pro detekci teplotně stabilních těkavých a semi-těkavých látek s relativně nižší molekulovou hmotností. Pro desorpci je SPME vlákno zavedeno do nástřikového portu (injektoru) plynového chromatografu, kde dochází k tepelné desorpci analytů.

Disertační práce je konkrétně zaměřena na použití HS-SPME techniky, jejímž základním principem je rovnovážná extrakce analytů z matrice malým množstvím tuhé fáze, která je umístěna na speciálním SPME zařízení – nejčastěji se jedná o křemenné nebo ocelové vlákno. Velmi nízkých detekčních limitů je dosaženo díky zakoncentrování cílových analytů na vlákně, které jsou následně rychle přivedeny na chromatografickou kolonu pomocí termální desorpce v injektoru plynového chromatografu. Díky automatizované přípravě vzorku je HS-SPME často spojována s dalšími technikami, jako je například on-line derivatizace na vlákně, která se používá pro zlepšení chromatografických vlastností analytů (rozšiřuje tedy portfolio stanovení možných analytů) [4, 5].

Současná komerčně dostupná SPME vlákna jsou stále poměrně drahá. Pořizovací náklady základní sady komerčních SPME vláken se pohybují v řádech desetitisíců korun. Pokud by se výrobní cena laboratorně připravených nanovlákených SPME vláken výrazně snížila, mohla by být SPME technika více dostupná, a tím by dopomohla k rozšíření této analytické metody. Nově vyvíjená geometrie SPME vláken s polymerními nanovlákny jako sorbentem byla porovnávána s komerčně dostupnou variantou SPME vláken. Mezi největší přednosti použití nanovláken jako sorbentu v analytické chemii patří rychlá sorpce (díky velkému měrnému povrchu). V porovnání s komerčními SPME vlákny s tenkým polymerním filmem, by měla mít vlákna s nanovlákny větší počet sorpčních míst, a tím i větší sorpční kapacitu díky velkému měrnému povrchu použitých nanovláken. Tento efekt by měl umožnit snadnější dosažení potřebných detekčních limitů. Parametr doby sorpce se výrazně podílí na celkové době analýzy jednoho vzorku. U některých analytů může doba sorpce překročit i 2 hodiny. Tedy i zkrácení této doby v řádu několika desítek minut může znamenat velkou úsporu provozních nákladů laboratoře díky rychlejší propustnosti vzorku analytickou laboratoří. Jako modelové polutanty pro testování sorpce jak vláken laboratorně připravených, tak i komerčních, byly vybrány hexachlorcyklohexany (HCH).

Jedná se o látky, které jsou zařazeny do seznamu perzistentních organických polutantů (POPs) v rámci Stockholmské úmluvy. Z toho vyplývá i potřeba tyto látky více sledovat, k čemuž lze využít analytické techniky SPME [6–10]. V minulosti se Česká republika řadila mezi producenty HCH a docházelo k jejich neodborné likvidaci, především balastních izomerů z výroby lindanu. Z tohoto důvodu se v ČR nacházejí lokality s ekologickou zátěží ve formě kontaminace hexachlorcyklohexany. Na základě této skutečnosti nastala potřeba tyto kontaminanty zkoumat a vyvíjet efektivní metody pro odstranění této kontaminace [11, 12]. Dále byly tyto zájmové polutanty podrobeny studii, která se zabývala jejich akumulací a toxicitou v zelených řasách [13].

Cílem disertační práce bylo vyvinout SPME nosič, který by umožňil uložení nanovlákenných sorbentů a současně byl kompatibilní s automatizovanými systémy ve spojení s plynovým chromatografem. Výsledky práce byly průběžně prezentovány jak na odborných tuzemských, tak i na zahraničních konferencích. Seznam publikací za dobu doktorského studia je uveden v příloze disertační práce.

2 Teoretická část

V teoretické části disertační práce jsou přehledně zpracovány kapitoly, které detailně popisují analytickou metodu mikroextrace tuhou fází (SPME). Dále jsou zde zmíněny možnosti použití této metody včetně vysvětlení teoretických základů. V této kapitole je rovněž uveden přehledný soupis vybraných geometrií sorbentů v technice SPME. Jsou zde popsány možnosti výroby filmů a nanovláken, parametry ovlivňující extrakci, a možnosti automatizace ve spojení s metodou SPME.

Principem analytické metody mikroextrakce tuhou fází je sorpce cílených látek na sorbent. V současnosti existují tři možnosti zavedení extrakčního zařízení včetně sorbentu do vzorku [14]. Tyto možnosti jsou označovány jako přímá metoda měření - Di-SPME ("Direct Immersing SP-ME"), nepřímá metoda - M-SPME ("Membrane SPME") a HS-SPME ("Headspace SPME") [3]. Dále jsou v teoretické části disertační práce podrobně rozebrány možné konfigurace uložení sorbentu. Mezi nejoblíbenější geometrie uložení sorbentů se řadí tvar vlákna, míchadla, "Arrow" (vlákno ve tvaru šípu). Geometrie nanovláken, jde zde zařazena kvůli cílům disertační práce.

Následující kapitoly pojednávají o vhodných technikách pro produkci polymerních filmů, jsou zde zmíněny metody sol-gel a elektrochemická metoda. Dále jsou zde popsány techniky výroby nanovláken, jako je metoda tažením, syntéza šablonou, fázová separace, samosestavování a elektrostatické zvlákňování. Na konci teoretické části je zmíněna možnost automatizace ve spojení s technikou SPME.

2.1 Mikroextrakce tuhou fází

Mikroextrakce tuhou fází (SPME) je metoda přípravy vzorků, která byla představena v roce 1989 profesorem J. Pawliszynem [15]. Tato bezrozpouštědlová a miniaturizovaná technika byla vyvinuta jako ekologičtější ("green") alternativa oproti konvenčním technikám, jako jsou například extrakce kapaliny-kapalinou (Liquid-Liquid Extraction - LLE) a extrakce pevnou fází (Solid Phase Exctraction - SPE). SPME je analytická technika, která izoluje a koncentruje zájmové analyty na polymerním sorbentu (extrakční fáze) ze zkoumané matrice v jednom kroku. SPME zařízení se obecně skládá z podpůrného podkladu, extrakční fáze [16], a pokud je potřeba, tak i ochranné vrstvy (například při analýzách komplexních matric – analýzy potravin) [17]. Vybrané konfigurace geometrií sorbentů a možnosti jejich výroby jsou graficky zpracovány na Obrázku 1.



Obrázek 1: Možné konfigurace sorbentů a geometrií nosičů v SPME

První aplikace SPME byla představena ve formě (geometrii) tenkého křemenného jádra, které bylo potaženo tenkou vrstvou sorbentu - polyimidu. Tímto zhotoveným SPME vláknem byly analyzovány těkavé chlorované organické látky ve vodě extrakcí analytů z "headspace" prostoru nad vzorkem (volný prostor v uzavřené vzorkovnici nad zkoumaným vzorkem) [15]. Další představenou geometrií, byla in-tube SPME, zde byla extrakční fáze – polypyrrol (PPY) umístěna na vnitřních stěnách trubičky. Jednalo se o automatizovanou extrakční techniku přímo napojenou na vysokotlakou kapalinovou chromatografii (HPLC) [18]. Pro další usnadnění vzorkování a zlepšení extrakčního procesu proběhl následující vývoj geometrií SPME zařízení. V roce 1999 byla představena technika SBSE – sorpční extrakce na míchací tyčince ("Stir Bar Sorptive Extraction"). Principem je nanesení extrakční fáze (polydimethylsiloxanu) na míchadlo (může být použita magnetická i nemagnetická verze). Extrakce probíhá přímo v analyzovaném roztoku ponořením upraveného míchadla po specifický časový interval, následováno vytažením a umístěním míchadla do termodesorpční jednotky napojené na analytický systém. Díky většímu množství použitého sorbentu, poskytuje tato technika větší citlivost oproti ostatním geometriím uložení sorbentu [19]. Graficky znázorněný vývoj geometrií uložení sorbentů na nosičích v technice SPME je zobrazen na Obrázku 2.

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Obrázek 2: Evoluce geometrie uložení sorbentu v technice SPME

Další vývoj a výzkum vedly k představení nové techniky miniaturizovaných extrakcí, ta byla pojmenována - mikroextrakce tenkým filmem (TFME) a byla poprvé představena v roce 2003 [20]. Pro ověření funkčnosti této techniky byl použit velmi tenký film (membrána) polydimethylsiloxanu. Tento inovativní přístup byl testován na stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě jak metodou HS-SPME, tak i Di-SPME, kde kvantifikace byla zajištěna plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem.

V roce 2008 byl představen další pokrokový formát SPME, kdy byl jako základ použit 96-ti pozicový zásobník. Extrakční fáze byla v tomto případě umístěna do malé duté plastové špičky (PP nebo PE), které byly následně umístěny do zásobníku a vloženy do autosampleru. Principem je souběžná extrakce a analýza těchto plastových špiček (včetně extrakční fáze). Tento nový přístup byl použit pro stanovení léčiva MK-0533 v krevní plazmě. Celý koncept byl plně automatizovaný pomocí autosampleru v kombinaci s LC-MSMS (kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostním spektrometrem). Díky vysokému množství analyzovaných vzorků současně a potřebě malého množství vzorku, má tento formát velký potenciál pro stanovení léčiv ve farmaceutickém průmyslu. [21]

Použití magnetických nanočástic pro uložení extrakční fáze bylo poprvé publikováno v roce 2010. Jednalo se o funkcionalizované magnetitové nanočástice (Fe₃O₄) potažené křemičitou vrstvou s imobilizovaným ligandem majícím afinitu ke kovům. Takto vyprodukované speciální vysoce magnetické nanočástice byly použity k selektivní sorpci proteinů z krve. [22]

První použití nanovláken jako geometrie sorbentu pro metodu SPME produkované formou elektrostatického zvlákňování bylo uveřejněno v roce 2011. Jako sorbent zde byly použity polymerní nanovlákna polyurethanu, polykarbonátu, polyamidu a polyvinylchloridu nanesené na ocelový drátek. Takto zhotovené SPME zařízení bylo využito pro analýzu chlorbenzenů (CLB) z vodných vzorků metodou HS-SPME. [23]

Dalším evolučním krokem geometrie uložení sorbentu v technice SPME bylo zařízení publikované v roce 2014, potažený hrot ("coated tip"). Princip spočívá v chemickém navázání (silanizaci) sorbentu - dimethyloctadecyl[(3-trimethoxysilyl)propyl]ammonium chloridu na dřevěný hrot. Takto zkonstruované SPME zařízení bylo poprvé použito pro cílenou analýzu perfluorovaných látek (v různých matricích) metodou DI-SPME. Desorpce analytů byla provedena z hrotu technikou desorpčního elektrospreje s následnou kvantifikací hmotnostním spektrometrem. [24]

Poslední uvedená geometrie – Arrow SPME byla představena v roce 2015, uložení sorbentu vychází z konceptu klasických komerčních SPME vláken. Poprvé byl tento typ geometrie SPME použit pro stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě metodou DI-SPME [25]. V rámci vývoje tohoto zařízení bylo provedeno několik modifikací, zvětšení průměru ochranné jehly, které umožnilo nanesení většího množství sorbentu a tím i zvětšení sorpční kapacity. Celkově bylo běžné SPME vlákno přepracováno s ohledem na větší robustnost zařízení. Zvětšení množství sorbentu má i negativní projev ve formě prodlužujících se extrakčních časů. Za zmínku ještě stojí nové kovové zakončení ve tvaru ostrého hrotu (šípu), který daleko méně zatěžuje septa během penetrace (nástřiku do injektoru), než je tomu u klasických SPME vláken. [26–28]

Technika mikroextrakce tuhou fází od svého prvního představení v 90. letech značně pokročila a byla představena řada úprav podpůrného podkladu i extrakčních fází, které měly za cíl zlepšení stability a senzitivity SPME zařízení. Například náhrada křemenného jádra za speciální biokompatibilní kovovou slitinu – nitinol (má tvarovou paměť), vedla ke zvýšené životnosti vláken SPME. Tato varianta SPME vláken je již komerčně dostupná a umožňuje ohýbání vlákna bez jeho rozbití nebo většího poškození. Toto metalické SPME vlákno má zvýšenou životnost až na 360 cyklů. Životnost SPME zařízení je přímo úměrná fyzikální stabilitě extrakční fáze na podkladu. Ta je nejvíce narušována změnou objemu sorbentu při teplotních cyklech (sorpce/desorpce) a agresivními matricemi vzorků (např. při monitoringu reziduí pesticidů v pomerančovém džusu). [29]

V současnosti existuje řada technik pro přípravu různých polymerních povlaků s ohledem na příslušné analýzy, jako je analýza cílených sloučenin a požadavky analytických systémů (tepelně stabilní materiály pro GC a odolnost vůči rozpouštědlům - LC). Z těchto technik lze zmínit metodu sol-gel pro přípravu teplotně stabilních sorbentů, elektrostatické zvlákňování pro produkci nanovlá-



ken s cílem zlepšení extrakční účinnosti, nebo elektrochemická metoda pro výrobu velmi tenkých filmů. Dalšími postupy lze připravit sorbenty ve formě iontových kapalin (IL), kovových organických struktur (MOF) a částice s extrakční fází připravené sprejováním a dip coatingem (ponorem). [29]

2.2 Teorie SPME

Během posledních let několik autorů uvedlo, že mikroextrakce tuhou fází není pouze bezrozpouštědlová extrakční technika, ale také příhodné vzorkovací zařízení pro přípravu a odběr vzorků jak přímo na lokalitách, tak i pro laboratorní použití [30]. Tento trend je podpořen zejména tím, že během posledních let byla vyvinuta široká škála geometrií SPME pro zlepšení rychlosti extrakce, lepší citlivost a zjednodušení vzorkování. Přičemž stěžejními jsou rychlost extrakce a účinnost extrakce. Principem metody SPME je dosažení rovnovážného stavu mezi koncentrací látky ve vzorku a extrakční fází. Analyty jsou transportovány difuzí, ke které se přidá konvekce, v případě průtokových systémů z objemu vzorku na povrch sorbentu, kde dochází k extrakci. Dojde tedy k absorpci a případně i adsorpci analytů na, nebo do extrakční fáze (podle použitého typu sorbentu). Většina z procesů difuze je omezena rychlejší kinetikou sorpce [31]. Velmi důležitým parametrem SPME je doba rovnováhy, to je doba, která je definována jako čas potřebný k dosažení 95 % rovnovážného stavu (vyrovnání koncentrací analytů v matrici vzorku a extrakční fázi, případně navíc koncentrace ve vzdušnině). Jedná se o stav, kdy ze statistického hlediska není pozorován rozdíl v extrahovaném množství látek ze vzorku i po uplynutí delšího časového úseku (prodloužení doby extrakce). [29]

Pokud dojde ke zvýšení rychlosti extrakce, usnadní se tím rychlejší ustálení rovnováhy, umožňující rychlejší stanovení analytů s větší citlivostí. Během extrakce vzorku pomocí SPME zařízení (většina extrakčních fází má méně než 100 µm) se vytvoří tenká mezní vrstva kolem sorbentu [32]. Rychlost extrakce, která je určena difuzí mezní vrstvou vytvořenou kolem sorbentu v případě použití velmi tenkých povlaků, může být popsána rovnicí (1):

$$\frac{dn}{dt} = \left(\frac{D_s A}{\delta_s}\right) C_s \tag{1}$$

kde parametr *n* je množství analytu extrahovaného během doby extrakce *t*, a parametr *A* představuje geometrický povrch sorbentu, do kterého se nezapočítává pórovitost. Tloušťka extrakční fáze – δ_s je funkcí faktorů: geometrická konfigurace SPME zařízení, směr průtoku, rychlost míchání vzorku, teplota a difúzní koeficient - D_s zkoumaných analytů. [29]

Zvýšení rychlosti agitace (homogenizace a třepání vzorku při dané teplotě) a zmenšení tloušťky mezní vrstvy zlepšuje transport analytů na extrakční fázi. Dále také zmenšení průměru SPME zařízení (alespoň jeden rozměr $\leq 50 \mu$ m, extrakční fáze + podklad) má za následek podporu transportu látek díky radiální difuzi. Rovnice (1) ukazuje, že počáteční rychlost extrakce (*dn/dt*) je přímo úměrná geometrickému povrchu extrakční fáze bez ohledu na chemické nebo fyzikální vlastnosti použitého sorbentu. Dále na základě předpokladu, že extrakce je řízena mezní vrstvou, může být doba rovnováhy aproximována podle rovnice (2):

$$t_{eq} \approx t_{95\%} = \frac{3\delta K_{cs}(b-a)}{D_s}$$
(2)

kde parametr K_{cs} je termodynamická veličina (rozdělovací koeficient) popisující distribuci analytů mezi extrakční fází a vzorkem. Část rovnice (b - a) vyjadřuje tloušťku extrakční fáze. Tudíž pro danou extrakční fázi a zkoumaný vzorek může být doba rovnováhy zkrácena použitím sorbentu s menším průměrem a vyšší rychlostí míchání (agitace). Celkové množství extrahovaných analytů při rovnováze (n^{eq}) popisuje následující rovnice (3):

$$n^{eq} = \frac{K_{cs}V_cV_s}{K_cV_c + V_s} C_s^0 \tag{3}$$

kde parametry V_c a V_s představují objem extrakční fáze a objem analyzovaného vzorku, a parametr C_s^0 představuje koncentraci analytů ve vzorku. Pokud je objem vzorku podstatně větší oproti objemu extrakční fáze, poté $V_s >> K_{cs} V_c$ a rovnici (3) lze upravit na rovnici (4):

$$n^{eq} = K_{cs} V_c C_s^0 \tag{4}$$

Rovnice 3 a 4 popisují, že účinnost extrakce metodou SPME lze vylepšit dvěma různými přístupy, buď zvýšením K_{cs} , nebo zvýšením objemu extrakční fáze případně celkovou aktivní plochou při použití porézních materiálů. [29]

Prozatím bylo uvedeno několik strategií pro zlepšení extrakční rychlosti, aniž by byla snížena extrakční účinnost. Byla představena metoda začlenění více vláken s malými průměry [33], nebo použití nanostrukturovaných povlaků [34]. Ačkoliv tyto modifikované povlaky poskytují lepší účinnost extrakce, počáteční rychlost extrakce nebyla výrazně zlepšena díky faktu, že mezní vrstva řídí kinetiku extrakce, podle rovnice 1. Vzdálenosti mezi nanostrukturami jsou velmi malé ve srovnání s tloušťkou mezní vrstvy. Tento jev zabraňuje výraznému zlepšení rychlosti extrakce. [29]

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Také byla publikována možnost použití čtyř monolitických vláken o průměru 500 µm, mezi kterými byla přesně definovaná mezera o rozměrech 200 µm [35]. V této studii bylo zjištěno, že celková účinnost extrakce tohoto zařízení složeného ze čtyř monolitických vláken s menším průměrem byla vyšší, než při použití jednoho vlákna o větším průměru, přičemž výsledný aktivní povrch obou provedení byl stejný. Tento fakt podporuje tezi o důležitosti miniaturizace povrchové geometrie, která může zlepšit rychlost extrakce.

2.3 Druhy SPME

Mikroextrakce tuhou fází umožňuje zavedení extrakčního zařízení do vzorku třemi možnými způsoby. První technikou je nepřímá metoda SPME, neboli HS-SPME (Headspace SPME), v tomto případě dochází k extrakci analytů z headspace prostoru nad vzorkem v uzavřené nádobě. Druhou technikou je tzv. Direct Immersing SPME (označována zkratkou Di-SPME), při níž je SPME vlákno (zařízení) ponořeno přímo do analyzovaného vzorku, kde dojde k extrakci/sorpci analytů. Poslední způsob extrakce je membránová SPME (M-SPME), znázorněná na Obrázku 3, kde je ponořené vlákno ve vzorku chráněno polopropustnou membránou. [3]



Obrázek 3: Možné způsoby extrakce technikou SPME



2.3.1 HS-SPME

Headspace mikroextrakce tuhou fází je bezrozpouštědlová analytická metoda, která využívá sorpci analytů na SPME vlákno v headspace prostoru nad měřeným vzorkem. Principem tohoto typu SPME je, že těkavé a semi-těkavé látky jsou sorbovány a zakoncentrovány na SPME vláknu, které je po extrakci zavedeno do analytického systému (nejčastěji injektor plynového chromatografu), kde dojde k desorpci a následné analýze [36]. Tento druh extrakce analytů z headspace prostoru nad vzorkem (HS-SPME) nachází využití především během analýz složitých, znečištěných a komplexních vzorků, kde by hrozilo znečištění nebo poškození SPME vlákna při jeho ponoření do vzorku [3]. Schéma znázorňující extrakci metodou HS-SPME pomocí SPME vlákna je zobrazen na na Obrázku 4, kde napravo je zobrazen jednodimenzionální model trojfázového procesu difuze.



Obrázek 4: Schéma extrakce metodou HS-SPME na SPME vlákno (převzato [36])

Výběr druhu vzorkování SPME má velký dopad na kinetiku extrakce. Když je sorbent obnažen v headspace prostoru, analyty jsou na něj nejprve sorbovány z headspace prostoru, po kterém následuje proces extrakce analytů ze vzorku znázorněného na Obrázku 4 [3]. Množství extrahovaných látek extrakční fází je dáno rovnováhou analytu v třífázovém systému. Jelikož množství analytu v systému se během extrakce nemění, lze odvodit rovnici 5 [3, 36]:

$$C_0 V_2 = C_1^{\infty} V_1 + C_2^{\infty} V_2 + C_3^{\infty} V_3$$
⁽⁵⁾

kde proměnná C_0 je původní koncentrace analytu ve vodném roztoku, parametry C_1^{∞} , C_2^{∞} a C_3^{∞} jsou rovnovážné koncentrace analytu na extrakční fázi, ve vodném roztoku a v headspace prostoru nad vzorkem. Parametry V_1 , V_2 a V_3 jsou pak objemy extrakční fáze, vodného roztoku a headspace



prostoru. Dále pak můžeme definovat rozdělovací koeficient K_1 mezi extrakční fází a headspace prostorem jako (6):

$$K_1 = \frac{C_1^{\infty}}{C_3^{\infty}} \tag{6}$$

a rozdělovací koeficient K_2 mezi headspace prostorem a vodným roztokem definujeme podle rovnice (7):

$$K_2 = \frac{C_3^{\infty}}{C_2^{\infty}} \tag{7}$$

Pokud vyjádříme celkové množství (*n*) analytu nasorbovaného extrakční fází následující rovnicí (8):

$$n = C_1^{\infty} V_1 \tag{8}$$

pak může být rovnice (5) upravena na následující tvar:

$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K_1 K_2}{K_1 K_2 V_1 + K_2 V_3 + V_2} \tag{9}$$

Tato rovnice (9) matematicky popisuje celkové množství analytu, které bylo extrahováno extrakční fází po ustálení rovnovážného stavu. Pro většinu analytů je rozdělovací koeficient K_2 velmi malé číslo, a extrakce analytu z headspace prostoru neovlivní množství nasorbované extrakční fází za předpokladu, že objem headspace prostoru je (V₃ « V₂). Limity detekce techniky HS-SPME jsou tedy velmi podobné, jako kdyby byla pro stanovení použita metoda přímé extrakce, tedy technika Di-SPME. [36]

2.3.2 **Di-SPME**

Metoda SPME byla představena ve formě křemenného vlákna potaženého tenkou vrstvou polymeru [15] pro přímou extrakci organických sloučenin z vodných roztoků, kde následně proběhla instrumentální analýza na plynovém chromatografu s FID detektorem (plamenově ionizační detektor). Principem SPME je proces rovnováhy analytů, která panuje mezi extrakční fází a analyzovaným vzorkem. Tento systém je tedy z hlediska extrakce pouze dvoufázový, matrice vzorku a extrakční fáze (sorbent). Celkové množství extrahovaného analytu z matrice vzorku může být tedy matematicky vyjádřeno úpravou rovnice (10) na následující zjednodušený tvar [36]:

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K}{K V_1 + V_2} \tag{10}$$

kde proměnná *n* je celkové množství uložené na sorbentu, parametry V_1 a V_2 jsou objemy extrakční fáze a analyzovaného vzorku. Veličina *K* představuje rozdělovací koeficient analytu mezi sorbentem (extrakční fáze) a vodným roztokem. Proměnná C_0 pak vyjadřuje počáteční koncentraci analytu ve zkoumaném vzorku [36].

2.3.3 M-SPME

V dnešní době je jednou z velkých výzev najít sorpční materiály vhodné pro analýzu sloučenin s velkou polaritou, a to především v matricích vodného charakteru. Pokud jsou použity sorbenty s velkou afinitou ke složkám matrice vzorku, a pokud existuje nadbytek těchto složek oproti zamýšleným analytům, může dojít k tomu, že matrice daného vzorku bude mít významný vliv na izolaci analytu [37]. Výhodou membránové (nepřímé) mikroextrakce tuhou fází je, že využívá membránu pro ochranu vlastního sorbentu před znečištěním nebo jeho poškozením [3]. V neposlední řadě, použitá membrána může být vyrobena z vhodného materiálu, který může poskytnout další míru selektivity extrakčního procesu. Této modifikace bylo například využito během analýz polárních látek (triaziny) z vodných vzorků, pro které bylo vyvinuto speciální membránové SPME vlákno složené z polykaprolaktonu (PCL), kterému jako ochranná membrána sloužil polydimethylsiloxan (PDMS) [38].

Kinetika membránové extrakce je podstatně pomalejší oproti přímé extrakci, jelikož analyty musejí nejdříve difundovat skrz membránu předtím, než dojde ke kontaktu s vlastním sorbentem. Použití membrány s větší tloušťkou vede ke zpomalení transferu analytů k sorbentu, tento efekt může být využit pro vzorkovací metodu měření koncentrací analytu v prostředí – TWA ("Time Weight Average") [2]. Tato metoda byla vyvinuta pro rychlé vzorkovaní těkavých látek ze vzduchu a může být použita během monitoringu na lokalitách [39].

Problém s extrakcí polárních látek je mimo jiné také zapříčiněn nízkou afinitou těchto látek k extrakční fázi. Pokud se však zvýší polarita sorbentu, afinita k matrici (nejčastěji vodě) se zvyšuje také a může dojít k částečnému rozpouštění sorbentu v matrici. Použitím vhodné membrány oddělující tuto extrakční fázi od matrice vzorku, lze tento problém eliminovat. V tomto systému difundují polární látky z matrice vzorku přes hydrofobní, mechanicky odolnou a teplotně stabilní membránu, jak je znázorněno na Obrázku 5. [40]





Obrázek 5: Schéma struktury SPME vlákna PEG/PDMS pro metodu M-SPME [40]

2.4 Možné konfigurace techniky SPME

Hlavním důvodem pro vývoj dalších alternativních geometrií je zvýšení citlivosti při použití většího objemu extrakční fáze, zlepšení kinetiky přenosu hmoty mezi vzorkem, anebo zvýšení poměru povrchu k objemu extrakční fáze. Hlavní nevýhoda však u většiny těchto řešení spočívá ve ztrátě komfortu spojené s konfigurací stříkačky, zejména se to týká automatizovaného zavedení vzorku do analytického přístroje. Každá vyvinutá geometrie uložení sorbentů má několik aspektů, jako je například rozsah možného použití, biokompatibilita, tepelná a mechanická stabilita, možnosti funkcionalizace povlaků a případně suspendování různých částic [29].

Na Obrázku 6 jsou graficky znázorněny možnosti uložení extrakční fáze (sorbentů) na nosičích. Mezi těchto devět nejpopulárnějších geometrií patří: vlákna, míchadla (pro SBSE metodu), tenké filmy (TFME), in-tube, in-tip, potažený hrot, magnetické částice, arrow a nanovlákna. Komerčně jsou dostupné především varianty typu vláken, míchadel a Arrow, kde je všech případech použita jako extrakční fáze polymerní film.

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Obrázek 6: Možnosti konfigurace techniky SPME

2.4.1 SPME Vlákna

Geometrie vlákna byla poprvé představena v roce 1989 [15], a stála u zrodu techniky mikroextrakce tuhou fází - SPME [41]. Původně se jednalo o křemenné jádro, které bylo potaženo tenkou polymerní vrstvou polyimidu. Na takto zhotoveném prototypu bylo provedeno stanovení těkavých organických látek (VOC).

Momentálně je geometrie uložení sorbentu na vlákna jednoznačně nejrozšířenější geometrií při použití s analytickou technikou SPME. V současnosti existuje již několik zavedených dodavatelů těchto komerčních SPME vláken, např. Pal System, Sigma-Aldrich, Supelco, Restek a Agilent. Komerční vlákna jsou dostupná v široké škále použitých sorbentů s různými tloušťkami polymerních filmů. Běžné komerční vlákno má křemenné (případně modifikované - Stableflex) nebo metalické jádro (ocelové nebo nitinol) o délce 10 mm, které je potažené tenkou vrstvou polymerního filmu (může a nemusí obsahovat částice). Tloušťka polymerní vrstvy se pohybuje v intervalu od 7 μ m do 100 μ m. Jako polymery se používají polydimethylsiloxan (PDMS), polyakrylát (PA), polyethylenglykol (PEG) – pod obchodním názvem – Carbowax (CW). Jako suspendované částice se používají u komerčních vláken divinylbenzen (DVB) a Carboxen (CAR). V následujících Tabulkách 1 – 3 jsou uvedeny přehledy vybraných běžně dostupných komerčních vláken s křemenným, metalickým jádrem a jádrem Stableflex, včetně jejich parametrů. [42]



Typ SPME vlákna (křemenné jádro)	Průměr jádra [mm]	Celkový průměr [mm]	Celkový objem [mm ³]	Objem křemenného jádra [mm ³]	Objem sorbentu [mm ³]
7 μm PDMS	0,110	0,125	0,123	0,095	0,028
30 µm PDMS	0,110	0,170	0,227	0,095	0,132
100 µm PDMS	0,110	0,300	0,707	0,095	0,612
85 μm Polyacrylate	0,110	0,285	0,638	0,095	0,543
65 μm PDMS/DVB	0,120	0,260	0,531	0,113	0,418
75 µm Carboxen/PDMS	0,120	0,280	0,615	0,113	0,502
65 μm Carbowax/DVB	0,110	0,240	0,452	0,095	0,357

Tabulka 1: Parametry běžných komerčních SPME vláken s křemenným jádrem [43]

Tabulka 2: Parametry běžných komerčních SPME vláken s metalickým jádrem [42]

Typ SPME vlákna (metalické jádro)	Průměr jádra [mm]	Celkový průměr [mm]	Celkový objem [mm ³]	Objem metalického jádra [mm ³]	Objem sorbentu [mm ³]
7 μm PDMS	0,130	0,144	0,163	0,133	0,030
30 µm PDMS	0,130	0,185	0,269	0,133	0,136
100 µm PDMS	0,130	0,305	0,730	0,133	0,598
60 μm PEG	0,130	0,250	0,491	0,133	0,358
65 μm PDMS/DVB	0,130	0,270	0,572	0,133	0,440
85 μm Carboxen/PDMS	0,130	0,290	0,660	0,133	0,528

Tabulka 3: Parametry běžných komerčních SPME vláken s jádrem Stableflex [42]

Typ SPME vlákna (jádro Stableflex)	Průměr jádra [mm]	Celkový průměr [mm]	Celkový objem [mm ³]	Objem jádra Stableflex [mm ³]	Objem sorbentu [mm ³]
65 μm PDMS/DVB	0,130	0,270	0,572	0,133	0,440
85 μm Carboxen/PDMS	0,130	0,290	0,660	0,133	0,528
50/30 μm DVB/Carboxen	0,130	0,190	0,283	0,133	0,151



Komerčně dostupná SPME vlákna se dají rozdělit podle polarity použitého sorbentu na nepolární, polární a semi-polární. Jejich přehled je zobrazen v Tabulce 4. Do nepolárních patří SPME vlákna s čistým PDMS (7 µm, 30 µm a 100 µm). Mezi polární vlákna se pak řadí vlákna typu polyakrylát a carbowax/DVB. Do kategorie semi-polárních je pak zařazeno SPME vlákno PDMS, které obsahuje suspendované částice DVB.

Typ SPME vlákna	Polarita	Maximální teplota [°C]
7 μm PDMS	Nepolární	340
30 µm PDMS	Nepolární	280
100 μm PDMS	Nepolární	280
85 μm Polyacrylate	Polární	320
60 μm Polyethylenglykol	Polární	250
65 μm PDMS/DVB	Semipolární	270
75 μm Carboxen/PDMS	Semipolární	340
65 μm Carbowax/DVB	Polární	260

Tabulka 4: Komerčně dostupná SPME vlákna [43]

Dalším kriteriem jak lze členit komerční vlákna, je z hlediska použitého sorbentu, a to na SPME vlákna s homogenními polymery a na vlákna která navíc obsahují zapuštěné částice v polymeru.

SPME vlákna tvořená pouze homogenními polymery mají jako sorbent použit homogenní polymerní film. Komerčně dostupná jsou to SPME vlákna s extrakční fází polydimethylsiloxanem (PDMS), polyakrylátem (PA) a polyethylenglykolem (PEG). PDMS vlákna jsou nejpopulárnější vlákna, která mají nepolární charakter. Obvykle se polydimethylsiloxan používá u chromatografických kolon jako stacionární fáze. Tento polymer může být vysoce zesíťovaný a je velmi teplotně odolný. Jedná se o výborný extrakční materiál, ačkoliv nemá dobrou afinitu k polárním látkám. V současnosti jsou PDMS vlákna komerčně dostupná ve třech různých tloušťkách sorpční vrstvy – 7 μm, 30 μm a 100 μm. Všechny tyto polymerní filmy PDMS jsou zesíťované a tepelně stabilní. Během tepelného vytvrzování polymeru dochází ke vzniku dalších vazeb povlaku polymeru, který dále síťuje, za vzniku polymeru s vyšší molekulovou hmotností. Silnější vrstvy o tloušťce 30 μm a 100 μm mají nižší teplotní odolnost (maximální teplotní limit 300 °C), ve srovnání s více zesítěnou variantou s tloušťkou filmu 7 μm, která má maximální teplotou 320 °C. [40]

Druhým zástupcem homogenních vláken je polyakrylátové SPME vlákno, které je dostupné s tloušťkou filmu 85 µm. Toto vlákno je částečně zesíťováno a velmi polární, což ho předurčuje pro výbornou extrakci polárních látek z vodných vzorků [44]. Posledním zástupcem SPME vláken s homogenní extrakční fází je vlákno s polyetylenglykolem. Jedná se o nejpolárnější komerčně dostupné vlákno, které nemá příliš velkou tepelnou odolnost (doporučená operační teplota je do 240 °C) [42].

V druhé skupině SPME vláken je extrakční fáze tvořena porézními částicemi, které jsou zapuštěné do částečně zesíťovaného polymeru. Tento typ SPME vláken má obvykle menší mechanickou odolnost oproti SPME vláknům tvořených homogenními (čistými) polymery. Předností tohoto typu vláken je jejich vysoká selektivita. V současnosti jsou nejpoužívanější komerční vlákna obsahující zapuštěné částice: PDMS/DVB, PDMS/CAR a CW/DVB. Oba typy používaných částic pro SPME vlákna divinylbenzen a Carboxen mají velikost částic od 3 µm do 5 µm, přičemž jejich povrch dosahuje hodnot 750 m²·g⁻¹ (DVB) a 950 m²·g⁻¹ (CAR). Použitý polymer by neměl blokovat vnitřní póry částic a neměl by inhibovat proces difuze analytů skrz polymer na částice. [42]

Od svého přestavení je geometrie SPME vláken stále populárnější především díky svým kompaktním rozměrům, možností automatizace a široké paletě komerčních produktů. Tyto přednosti předurčují geometrii vláken k velké škále aplikací. Nejrozšířenější jsou aplikace v oblasti životního prostředí (zejména pro analytiku vod) [45], analýzy biologických tekutin [46], analýzy potravin [47] a jsou využívány také během studia metabolitů [48]. In vivo SPME lze použít jako ideální sondu pro monitorování metabolitů, které mají rychlou kinetiku rozpadu, a jsou tudíž náchylné k rychlé degradaci. Komerční SPME vlákna nacházejí uplatnění v metabolických studiích spojených s instrumentálními technikami GC/MS [49] a LC/MS [50].

Hlavní nevýhoda spojená s aktuálně dostupnými komerční vlákny souvisí s jejich nižší doporučenou provozní teplotou (obvykle od 240 °C do 280 °C). K dispozici jsou ale i komerční vlákna jako 7 µm PDMS a 75 µm PDMS/CAR, které mají teplotní odolnost až do 340 °C. U ostatních méně odolných variant extrakční fáze lze použít delší desorpční časy (při nižších teplotách) ke zlepšení desorpce analytů, může však nastat problém při měření některých méně těkavých sloučenin. Dalším omezením komerčních SPME vláken je jejich malá selektivita. Sice již existují kombinované sorbenty, které obsahují více složek (např. nepolární film a polární porézní částice), a dosahují tak vyšší citlivosti v širokém rozsahu analytů, avšak nemají selektivitu na konkrétní skupinu sloučenin. [29]

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI | Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií | Studentská 1402/2 | 461 17 Liberec 1



2.4.2 Metoda SBSE

Z historického hlediska druhou představenou geometrií SPME byla v roce 1999 metoda SBSE, jednalo se o techniku uložení sorbentu na míchadlo – sorpční extrakce na míchadle ("Stir Bar Sorptive Extraction"), znázorněné na Obrázku 7. Principem této metody je uložení extrakční fáze přímo na míchadlo, může být použita magnetická i nemagnetická verze. Extrakce analytů probíhala přímou metodou, kde bylo SPME zařízení umístěno přímo do analyzované matrice vzorku. Po uplynutí přesného časového intervalu bylo míchadlo ze vzorku vytaženo a umístěno do termodesorční jednotky, v některých případech je nutné ještě zařazení mezikroku sušení míchadla. Po termální desorpci analytů následovala kvantifikace na instrumentálním systému GC/MS [19].

Největší rozdíl této geometrie uložení sorbentu oproti klasickým SPME vláknům, tkví právě ve zvětšení množství extrakční fáze. Komerční 100 µm PDMS vlákno má použitý objem extrakční fáze roven 0,6 µl. V případě prvního použití v geometrii SBSE [19] bylo použito 55 µl a 219 µl extrakční fáze PDMS. Množství sorbentu bylo tedy 92x a 365x větší, než je tomu u běžně dostupného (a nejprodávanějšího) komerčního SPME vlákna. Z tohoto faktu plyne, že geometrie SBSE poskytuje daleko větší citlivost analýzy.



Obrázek 7: Schéma míchadla pro techniku SBSE

Metoda SBSE byla již úspěšně aplikována i ve spojení s analytickými systémy vysokotlaké kapalinové chromatografie (HPLC) v kombinaci s fluorimetrickým nebo spektrofotometrickým detektorem [51–53]. Při použití s touto instrumentální technikou je termální desorpce nahrazena desorpcí analytů v ultrazvukové lázni do vhodného rozpouštědla. Kombinace SBSE ve spojení s HPLC byla využita především pro stanovení různých léčiv ve vodných a biologických vzorcích.

V současnosti je tato geometrie SPME zařízení komerčně dostupná pod obchodním názvem Twister TM pouze ve dvou verzích. První z nich využívá jako sorbent čistý homopolymer polydimethylsiloxanu, druhá verze pak používá jako sorbent kopolymer polydimethylsiloxan/ethylenglykol. Jelikož jsou komerčně dostupné pouze dvě varianty sorbentu, má technika SBSE omezený počet aplikací ve srovnání s komerčními SPME vlákny [29].



2.4.3 Arrow SPME

Přestože je použití komerčních SPME vláken stále populární, mají svá omezení. Mezi ně se řadí doporučená provozní teplota a nestabilita v některých organických rozpouštědlech (může dojít k botnání sorbentu). Největší slabinou SPME vláken je pak nízká mechanická odolnost, velice snadno může dojít k odtržení sorbentu z nosiče, nebo může dojít k narušení vazby mezi sorbentem a podkladem. Všechny tyto faktory mohou vést ke zkrácení životnosti SPME vláken [54]. Kromě těchto negativ mají SPME vlákna poměrně malý objem sorpční fáze a nemusí tedy dosahovat potřebných detekčních limitů v určitých aplikacích [40].

Pro eliminaci těchto slabin bylo vyvinuto nové extrakční zařízení pod názvem SPME Arrow [26]. Tento koncept vychází z klasických komerčních SPME vláken, došlo ale v prvé řadě k přepracování uložení sorbentu (schéma znázorněno na Obrázku 8). Délka sorbentu se prodloužila z 10 mm u klasických SPME vláken na 20 mm, současně byla zvětšena i tloušťka polymerních filmů, která se pohybuje v rozmezí od 100 µm do 250 µm. V rámci těchto úprav byl zvětšen i celkový průměr zařízení na 1,1 mm nebo 1,5 mm, oproti 0,7 mm u klasických SPME vláken. Největší výhodou tohoto řešení je zvětšení objemu sorbentu, a tím tedy i zvětšení sorpční kapacity. Navzdory většímu průměru a celkové robustnosti tohoto řešení dochází k menšímu opotřebení sept ("septum coring"), a to především díky kovovému zakončení ve formě ostrého hrotu, který daleko méně zatěžuje septa během penetrace než je tomu u klasických SPME vláken [25, 27, 28].



Obrázek 8: Schéma komerčního SPME Arrow zařízení [55]

SPME Arrow zařízení jsou již běžně komerčně dostupná v řadě variant jak použitého sorbentu, kdy se jeho tloušťka pohybuje od 100 µm do 250 µm a s průměrem jehly 1,1 mm nebo 1,5 mm. Mezi komerčně nejrozšířenější používané extrakční fáze pro SPME Arrrow se řadí – polydimethylsiloxan (PDMS), polydimethylsiloxan/divinylbenzen (PDMS/DVB), polyakrylát (PA), carbon wide range/polydimethylsiloxan (CWR/PDMS) a divinylbenzen /Carbon Wide Range/ polydimethylsiloxan (DVB/CWR/PDMS) [28, 56]. Přehled komerčně dostupných zařízení SPME Arrow včetně jejich parametrů jsou zobrazeny v Tabulce 5.

Tabulka 5.	: Komerčně	dostupná	SPME A	rrow [56]
------------	------------	----------	--------	-----------

Sorbent	Tloušťka sorbentu [µm]	Průměr jehly [mm]
Polydimethylsiloxan	100/250	1,1 a 1,5
Polyakrylát	100	1,1
Divinylbenzen/Polydimethysiloxan	120	1,1 a 1,5
Carbon Wide Range/PDMS	120	1,1 a 1,5
DVB/Carbon Wide Range/PDMS	120	1,1 a 1,5

Komerční SPME Arrow zařízení bylo již úspěšně použito během analýz ve složitých matricích, konkrétně stanovení těkavých organických látek (VOC) v potravinách [57], stanovení polyaromatických uhlovodíků ve vodě [25] a stanovení aminů ve vodě a atmosféře [55]. Na následujícím Obrázku 9 je zobrazeno grafické porovnání komerčního 100 µm PDMS SPME vlákna a 100 µm SPME Arrow.

Obrázek 9: Porovnání komerčního SPME vlákna a SPME Arrow [56]

V Tabulce 6 jsou uvedeny technické parametry komerčního zařízení SPME Arrow (PDMS) a porovnání s geometrií SPME typu vlákna (100 µm PDMS).

Popis	Označení	SPME vlákno	SPME Arrow
Podpůrná kapilára	D1	0,30 mm	0,80 mm
Hlavní kapilára	D2	0,63 mm	1,10 mm
Celkový průměr sorbentu	D3	0,29 mm	0,72 mm
Průměr jádra	D4	0,11 mm	0,65 mm
Délka sorbentu	L4	10,00 mm	20,00 mm
Povrch sorbentu	A4	9,40 mm ²	44,00 mm ²
Objem sorbentu	V4	0,60 µl	3,80 µl

Tabulka 6: Porovnání technických parametrů SPME vlákna a SPME Arrow [56]

2.4.4 Nanovlákna

Nanovlákna jsou moderní a progresivní materiály, které díky své unikátní struktuře nacházejí uplatnění v široké řadě aplikací. Mezi unikátní vlastnosti těchto materiálů patří především jejich obrovský měrný povrch, vysoká pórovitost, malá velikost pórů, vynikající tuhost, elasticita a v neposlední řadě i houževnatost. Nanovlákna nacházejí uplatnění v rozsáhlém množství aplikací, jako jsou filtrace [58, 59], membrány [60, 61], katalyzátory [62], kompozitní materiály [62, 63] a v elektroinženýrství [64] a biomedicínských aplikacích, jako je např. tkáňové inženýrství [65, 66] a prostředky pro transport léků [67, 68].

V současnosti nejsou žádná SPME zařízení s nanovlákny komerčně vyráběna, ale jejich aplikační potenciál je předmětem řady vědeckých studíí. První použití nanovláken jako sorbentu pro metodu SPME byla publikována v roce 2011 [23]. Metodou elektrostatického zvlákňování z jehly byly zhotoveny nanovlákna polyurethanu, polykarbonátu, polyamidu a polyvinylchloridu. Takto zhotovená nanovlákna byla nanesena na tenké ocelové drátky, ze kterých byla následně vyrobena SPME zařízení na bázi stříkačky. Poté bylo provedeno jejich testování metodou HS-SPME na stanovení chlorbenzenů ve vodě.

Nanovlákna polyethersulfonu byla úspěšně použita pro biomedicínské aplikace [69]. V tomto případě se jednalo o tvorbu scafoldů použitých v tkáňovém inženýrství. Rovněž bylo publikováno použití PES nanovláken pro tvorbu předfiltrů za účelem filtrací kapalin, kde plní funkci

odstranění hrubších částic a udržují tak výkon a prodlužují čas provozuschopnosti filtrační jednotky [59]. Případně byla polyethersulfonová nanovlákna použita pro tvorbu kompozitu s lepšími mechanickými vlastnostmi [70]. Polyethersulfon byl s technikou SPME použit ve formě filmů [71] a nanostrukturovaných kompozitů [72].

Polysulfonová nanovlákna mají díky svému velkému povrchu a vynikající mechanické a tepelné odolnosti řadu využití. Jejich specifické vlastnosti jsou především využívány pro produkci membrán a filtrů [61, 73]. Polysulfon byl použit s analytickou metodou SPME ve formě molekulárně vtištěných polymerů [74], a sloužící jako nosič ve formě mikrokapsle pro sorbent na bázi organicky modifikovaného montmorillonitu (minerál ze skupiny fylosilikátů) [75]. Rovněž byl také polysulfon použit jako nosič ve formě membrány, na kterou byl uložen jako sorbent hydrolyzovaný polymethakrylát. Takto zhotovené SPME zařízení bylo využito pro stanovení alkylfenolů a bisfenolu A (BPA) [76].

Také byla publikována studie [77], jejímž předmětem byl výzkum na automatizovaném zařízení, které umožňuje kontinuální elektrostatické zvlákňování z jehly. Během celého procesu zvlákňování lze měnit přesně definované parametry, které tento proces ovlivňují (napětí, vzdálenost kolektoru, složení polymerního roztoku). Cílem této studie bylo optimalizovat produkci nanovláken polyetherimidu. První publikace zaměřená na použití nanovláken polyetherimidu byla zveřejněna v roce 2013 [78]. Nanovlákna polyetherimidu byla produkována technikou elektrostatického zvlákňování z jehly. Zhotovené SPME zařízení s nanovlákny polyetherimidu bylo testováno na stanovení polyaromatických uhlovodíků (PAH) ve vodě metodou HS-SPME, kde kvantifikace (po termální desorpci v injektoru) proběhla na plynovém chromatografu osazeného plamenově-ionizačním detektorem (GC/FID).

V rámci řešení disertační práce byly publikovány dosažené výsledky v odborném článku [79]. V této studii bylo publikováno SPME zařízení, kde byla jako sorbent použita nanovlákna polyetherimidu (PEI), která byla následně porovnávána s běžně dostupnými komerčními SPME vlákny. Konkrétně se jednalo o 7 µm a 100 µm PDMS a DVB/carboxen/PDMS. Studie byla zaměřena především na zjištění kinetiky sorpce vybraných polutantů v přesně definovaných časech (1 – 50 minut). Nanovlákna byla produkována metodu elektrostatického zvlákňování z jehly z roztoku výchozího polymeru. Stanovení modelových polutantů - hexachlorcyklohexanů (HCH) a chlorbenzenů (CLB) metodou HS-SPME proběhlo na přístroji GC/MSMS, za podpory autosampleru PAL RTC.


2.5 Možnosti výroby filmů

Stále jsou vyvíjeny nové materiály, které mohou sloužit jako extrakční fáze pro SPME metodu s širokou paletou aplikací. V následujících kapitolách jsou stručně shrnuty nejpopulárnější a široce používané techniky výroby polymerních filmů a nanovláken. Pro výrobu polymerních filmů jsou zde uvedeny metody sol-gel a elektrochemická metoda. Jako možné postupy výroby nanovláken jsou uvedeny možnosti produkce metodou tažením, syntéza šablonou, fázová separace, samosestavování a technika elektrostatického zvlákňování.

2.5.1 Metoda Sol-gel

Komerčně dostupná SPME vlákna mají několik omezení vyplývajících z jejich vlastností. Mezi ně patří botnání v organických rozpouštědlech, špatné mechanické vlastnosti, omezení provozních teplot, možné vyluhování extrakční fáze a v některých případech tvoření homogenní vrstvy extrakční fáze. Některé z těchto výše zmíněných problémů lze odstranit použitím techniky sol-gel k navázání polymerních extrakčních vrstev na povrch nosiče. Kromě toho tato technika umožňuje tvarování materiálu během výrobního procesu, za účelem přípravy požadovaného tvaru konečného produktu [40].

Tento proces je založen na tom, že výchozí roztok (alkoxid rozpuštěný v organickém rozpouštědle) je podroben hydrolýze za vzniku solu. Poté následuje postupná kondenzace za uvolňování alkoholu. Následně reagují i další alkoxidové skupiny a dochází k prodlužování řetězce s opakující se vazbou. Postupně se zvětšuje viskozita v důsledku zesíťování, a dochází ke vzniku gelu. Nakonec se fyzická struktura změní ve trojrozměrnou mřížku tuhého gelu. Metoda solgel je univerzální a levná metoda, kterou lze připravit jak anorganické, tak i anorganicko-organické hybridní polymery s požadovaným tvarem a jedinečnými vlastnostmi. Byl například vyvinut speciální sorbent s vysokou tepelnou odolností, který umožňuje stanovení organochlorovaných pesticidů (OCP), který je možné používat do teploty 280 °C. Dále byly také vyvinuty sorpční materiály, které umožňují stanovení polárních látek v odpadních vodách, konkrétně šlo v tomto případě [80] o stanovení fenolů v odpadní vodě z papírny. Sol-gelovou metodou byly produkovány extrakční fáze na bázi – makrocyklických polyetherů ("Crown ethers"), které vykázaly teplotní odolnost až do 340 °C. Takto zhotovené SPME zařízení bylo využito pro stanovení monocyklických aromatických aminů v odpadní vodě z farmaceutického zařízení [81].



2.5.2 Elektrochemická metoda

Elektrochemická metoda je dobře zavedená technika pro přípravu povlaků s požadovanými vlastnostmi, která je řízena změnou napětí, časovým intervalem procesu a koncentrací elektrolytu a monomeru. Hlavní myšlenkou je tvorba povlaku na kovových vláknech z vrstvy vodivého polymeru (nejčastěji polypyrrolu) s použitím jako vzorkovacího zařízení pro metodu SPME. Velkou výhodou této techniky je, že umožňuje nanést vhodné materiály i na nerovné nebo velmi porézní podklady za tvorby velmi homogenního filmu. [10, 29]

Jedno z prvních propojení technik SPME bylo publikováno v roce 1996 [82], tuto studii uveřejnil tým vynálezce SPME – prof. J. Pawliszyna z univerzity Waterloo. Předmětem této práce byla modifikace drátku z uhlíkové oceli, který byl potažen 10 µm vrstvičkou zlata. Takto upravený drátek byl zaveden do standardního SPME zařízení (stříkačky), které bylo využito pro detekci organoměď natých sloučenin na instrumentu GC/MS.

Elektrochemická metoda byla rovněž použita pro přípravu SPME zařízení [83], na principu oxidovaného zinkového drátku v roztoku hydroxidu sodného za přispění stejnosměrného proudu. Takto zhotovené SPME zařízení ve tvaru stříkačky bylo použito pro analýzu thiolů metodou HS-SPME. Studie prokázala, že elektrochemickou metodou lze vyrobit SPME zařízení vhodné pro extrakci některých organických látek. Extrakce látek byla docílena porézní vrstvou oxidu na metalickém povrchu.

Velmi oblíbenou variantou SPME zařízení připraveného elektrochemickou metodou jsou modifikované kovové drátky, na které je navázán vodivý polymer – polypyrrol (PPY). Obsáhlá studie pojednávající o SPME zařízení na bázi platinového drátku, na který byl elektrochemicky nanesen polypyrrol a jeho derivát polyfenyl pyrrol byla publikována v [84]. Obě tyto varianty SPME zařízení byly použity pro stanovení širokého spektra analytů: těkavé organické látky, polyaromatické sloučeniny, aromatické aminy a β -blokátory. Extrakce a stanovení těchto látek bylo provedeno na analytickém systému HPLC.

2.6 Možnosti produkce nanovláken

Polymerní nanovlákna mohou být produkována řadou technik, jako je metoda tažení (drawing), syntéza šablonou (template synthesis), fázová separace (phase separation), samosestavování (self-assembly) a elektrostatické zvlákňování (electrospinning). V současnosti je nejrozšířenější výrobní technikou produkce nanovláken elektrostatické zvlákňování, které umožňuje velkou škálovatelnost, a nabízí řadu možností uspořádání geometrie a modifikací. V Tabulkách 7 a 8 jsou tyto výrobní



techniky porovnány z hlediska náročnosti výroby, škálovatelnosti, opakovatelnosti a možnosti kontroly průměru nanovláken, dále jsou zde uvedeny jejich klady a zápory [85].

Metoda	Technologický postup	Škálovatelnost	Opakovatelnost	Pohodlné zpracování	Kontrola průměru nanovláken
Tažení	Laboratoř	Х	✓	1	Х
Syntéza šablonou	Laboratoř	Х	1	1	~
Fázová separace	Laboratoř	Х	✓	1	Х
Samosestavování	Laboratoř	Х	1	Х	Х
Elektrospinning	Laboratoř (s možností průmyslové výroby)	1	1	1	~

Tabulka 7: Porovnání technik pro výrobu nanovláken [85]

Tabulka 8: Výhody a nevýhody vybraných metod pro výrobu nanovláken [85]

Metoda	Výhody	Nevýhody
Tažení	Minimální nároky na vybavení	Nekontinuální proces
Syntéza šablonou	Různé průměry nanovláken mohou být snadno dosaženy použitím různých šablon	
Fázová separace	Minimální nároky na vybavení. Může být vyrobena přímo nanovlákenná struktura. Mechanické vlastnosti matrice mohou být upraveny na míru úpravou koncentrace polymeru.	Omezený výběr polymerů
Samosestavování	Dobrá metoda pro produkci menších nano- vláken	Komplexní a náročný proces
Elektrospinning	Nákladově efektivní. Mohou být produko- vána dlouhá i nekonečná nanovlákna.	Nestabilita trysky



2.6.1 Metoda tažení (Drawing)

Tato technika produkce nanovláken se řadí mezi nejjednodušší možnosti výroby a je použitelná pouze v laboratorních podmínkách. Princip této metody spočívá v tom, že mikropipeta (s průměrem jednotek mikrometrů) je namočena do okraje kapky a poté velmi pomalu (rychlostí přibližně $1 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) vytažena zpět, jak je znázorněno na Obrázku 10). Nanovlákno je posléze uloženo na podklad a tažení je ukončeno kontaktem mikropipety s podkladem. Výchozí materiál pro výrobu musí být elastický a současně soudržný, aby vydržel silnou deformaci, která nastává během tažení vlákna z kapky. Celý tento proces je poměrně pomalý a neumožňuje přesně regulovat průměr produkovaných nanovláken. [85]



Obrázek 10: Produkce nanovláken metodou tažení [85]

2.6.2 Syntéza šablonou (Template synthesis)

Tato metoda používá k produkci nanovláken porézní šablonu (formu), která je vyrobena ze speciálních materiálů, nejčastěji se používají oxidy kovů (např. oxid hlinitý) a keramika. Princip této metody produkce nanovláken spočívá v protlačování polymerního roztoku pomocí tlaku vody šablonou obsahující nanopóry do solidifikačního roztoku. Největší předností této techniky je, že umožňuje přesně regulovat velikost produkovaných nanovláken pomocí velikosti pórů použité šablony. [85]



2.6.3 Fázová separace (Phase separation)

Metoda fázové separace je založena na fyzikální nekompatibilitě použitých fází. Fáze rozpouštědla je vyextrahována a druhá fáze zůstává ve formě gelu. Tato metoda se skládá z několika po sobě jdoucích kroků, znázorněných na Obrázku 11:

- 1. Polymer je rozpuštěn v rozpouštědle při pokojové nebo lehce zvýšené teplotě.
- 2. Oddělení fází a tvorba gelu, která je nejnáročnějším krokem.
- 3. Extrakce rozpouštědla z utvořeného gelu pomocí vody.
- 4. Zmrazení gelu a vysušení pomocí lyofilizace (vymrazování ve vakuu).



Obrázek 11: Schéma kroků metody fázové separace pro produkci nanovláken [85]

Vlastnosti produkovaných nanovláken přímo ovlivňuje výchozí koncentrace polymeru, protože se zvyšující se koncentrací polymeru se snižuje pórovitost nanovláken a zlepšují se tudíž jejich mechanické vlastnosti. Prvním krokem výrobního procesu je vytvoření homogenního roztoku, který vznikne rozpuštěním polymeru ve vhodném rozpouštědle při pokojové teplotě. Následuje získání gelu z takto vzniklého roztoku jeho udržováním na gelační teplotě, kde se vytvářejí nanovlákenné matrice v důsledku oddělení fází. Následuje extrakce rozpouštědla a sušení matrice, která vede k tvorbě nanovláken. Pomocí této metody nelze dosáhnout dlouhých nepřetržitých vláken, a ne všechny polymery mohou podstoupit fázovou separaci a vytvořit nanovlákna, protože to vyžaduje gelační schopnost, která omezuje použití metody fázové separace [85, 86].

2.6.4 Technika samosestavování (Self-assembly)

Metoda samosestavování je jednou z metod pro produkci nanovláken, kde se molekuly organizují a uspořádají do vzorů nebo struktur prostřednictvím nekovalentních sil, jako je vodíková vazba, hydrofobní síly a elektrostatické reakce [87]. Tvar menších jednotek molekul určuje přesný tvar makromolekulárního nanovlákna. Tato metoda vyniká především tvorbou velmi jemných nanovláken (jednotky nm až 100 nm). Hlavní nevýhoda této metody spočívá v tom, že se jedná o složitou, dlouhou a velmi propracovanou techniku s nízkou produktivitou a nedostatkem kontroly rozměrů vláken (jak průměru, tak i délky). Kromě toho je tato metoda omezena na přípravu nanovláken z malých aktivních molekul, které se mohou sestavit samostatně nebo vnějším podnětem [86].

2.6.5 Elektrostatické zvlákňování (Elektrospinning)

Elektrostatické zvlákňování je metoda výroby nanovláken využívající silné elektrické pole k překonání povrchového napětí a vytvoření zvlákňovací trysky z roztoků, suspenzí nebo tavenin. Tato technika umožňuje výrobu velmi dlouhých nanovláken, nanovláken a nanotrubic. Tento proces poskytuje snadný přístup k vláknům se specifickými povrchovými topologiemi ke specifickým sestavám nanovláken, jako jsou náhodně orientovaná vlákna (netkané textilie) nebo orientačně uspořádané vláknité netkané textilie, v závislosti na specifických konfiguracích elektrod použitých jako kolektor. Elektrostatické zvlákňování poskytuje nejen vlákna na bázi polymerů (jak přírodních, tak i syntetických polymerů), ale také umožňuje zhotovení anorganických, kovových a keramických nanovláken. Kromě toho umožňuje elektrostatické zvlákňování funkcionalizaci nanovláken, kdy během přípravy dojde k začlenění prvků, jako jsou např. viry, bakterie, enzymy, katalyzátory, léčiva, kovové nanočástice, nanočástice a nanotrubice [88].

První použití metody elektrostatického zvlákňování z jehly pro produkci nanovláken, které byly následně použity jako extrakční fáze pro metodu SPME, bylo publikováno v roce 2011 [23].



Metodou elektrostatického zvlákňování z jehly byly zhotoveny nanovlákna polyurethanu, polykarbonátu, polyamidu a polyvinylchloridu. Metoda produkce nanovláken electrospinningem existuje v řadě geometrií, modifikací a různého uspořádání. Může být například použito více trysek, zvlákňovat se může i z volného povrchu (z tyčky, struny a válečku), existuje velké množství geometrií kolektorů. V současné době je nejoblíbenější metodou pro produkci nanovláken s využitím v technice SPME elektrostatické zvlákňování z jehly (schéma znázorněno na Obrázku 12).



Obrázek 12: Schéma aparatury pro elektrostatické zvlákňování z jehly [88]

Polymery použité pro elektrostatické zvlákňování musí být buď rozpustné ve vhodném rozpouštědle, nebo musí být tavitelné. Základní uspořádání aparatury pro elektrostatické zvlákňování je zobrazeno na Obrázku 12. Polymerní roztok/tavenina je v zásobníku opatřeného jehlou, ze které je vytlačován přesně definovanou rychlostí pomocí pístu/pumpy. Důležitým prvkem je kolektor, který slouží jako druhá elektroda. Ve většině aplikací bývá umístěna 10-25 cm daleko od primární elektrody (konec jehly). V základním uspořádání je kolektor statický, v modifikovaných verzích může být dynamický (rotující kolektory). Kolektory mohou mít širokou škálu geometrií (tenké

folie, desky, disky, filtry, drátky, dokonce i kapaliny) a různých materiálů (sklo, hliník, ocel, papír, textilie a další). Další částí je zdroj vysokého napětí. Napětí v intervalu 1 - 5 kV·cm⁻¹ je potřebné pro efektivní zvlákňování mezi primární elektrodou a kolektorem. Současně by elektrický proud měl být pouze v řádech nA případně μA. Formování nanovláken z roztoku či taveniny probíhá v několika krocích. Na začátku je polymerní roztok nebo tavenina v zásobníku opatřeného kovovou jehlou, ze které je následně kapalina vytlačována směrem ke kolektoru. Na konci jehly se vlivem elektromagnetického pole z kapičky roztoku nebo taveniny vytvoří Taylorův kužel. Z tohoto vzniklého útvaru dojde k vymrštění vlákna (za správných podmínek – dostatečné napětí). Z počátku se jedná o rovný úsek (stabilní část trysky), který je posléze destabilizován a dochází k ohýbání a kroucení vláken až ke kolektoru. Mezi nejdůležitější parametry ovlivňující proces elektrostatického zvlákňování se řadí: koncentrace polymerního roztoku, rozpouštědlový systém, vodivost polymerního roztoku/taveniny, povrchové napětí, velikost použitého napětí, vzdálenost elektrod a relativní vlhkost prostředí. [88]

Jako hlavní omezení geometrie nanovláken připravených metodou elektrostatického zvlákňování je tepelná stabilita takto zhotovených sorbentů. Navíc počet dostupných polymerů, které lze metodou elektrostatického zvlákňování připravit a vyhovujících podmínkám pro použití s metodou SPME, je značně omezený. Dalším omezením použití geometrie nanovláken jako sorbentu je měření metodou Di-SPME, kdy dochází k přímému kontaktu vzorku a sorbentu, a to především při analýzách komplexních matric (např. biologické vzorky). Kromě toho SPME zařízení s nanovlákny nejsou prozatím komerčně dostupná. [29]

V Tabulce 9 je uvedeno porovnání výrobních možností extrakčních fází pro techniku SPME. Jedná se o metodu sol-gel, elektrochemickou metodou a elektrostatické zvlákňování, pro relevantní porovnání je zde uvedena nejpoužívanější geometrie SPME zařízení, a to komerční SPME vlákna.



	Komerční SPME vlákna	Sol-gel	Elektrochemie	Electrospinning
Extrakční fáze	PDMS, PDMS/DVB (viz kap. 2.4.1.)	Alkoxidy kovů	Většinou vodi- vé polymery	Polymery s vhodnou rozpustností
Možné geometrie	Vlákna a tenké filmy	Vlákna, in-tube a molekulárně vtištěné poly- mery	Vlákna a in-tube	Vlákna a tenké filmy
Aplikace	Enviromentální analytika, biolo- gické tekutiny, potraviny a in-vivo.	Enviromentální analytika a biologické tekutiny	Enviromentální analytika, bio- logické tekuti- ny, potraviny.	Enviromentální analy- tika a biologické teku- tiny
Biokompatibilita	C18 a jeho směsi	Většina je bio- kompatibilní	Polypyrrol	Kopolymer kyseliny mléčné a laktonu ky- seliny kapronové
Výhody	Široké spektrum použití. Certifi- kované aplikace včetně validací.	Vysoká tepelná odolnost, do- stupné všechny geometrie SPME	Rychlá a levná. Snadná kontro- la tloušťky filmu.	Vysoká extrakční účinnost
Limitace	Nižší operační teploty 240 °C – 280 °C	Nedostatečné porovnání s komerčními SPME produk- ty.	Omezené množství vhodného ma- teriálu	Nízké operační teplo- ty (většinou 200 °C). Omezený počet do- stupných materiálů.

Tabulka 9: Porovnání výrobních možností extrakční fáze s komerčními SPME vlákny [29]

2.7 Parametry ovlivňující extrakci

V této kapitole jsou popsány nejdůležitější parametry ovlivňující extrakci analytů z matrice vzorku na extrakční fázi. Mezi tyto parametry jsou zařazeny extrakční čas, teplota během extrakce, objem extrakční fáze (sorbentu), objem vzorku, vliv míchání a účinek přídavku solí do analyzovaného vzorku.



2.7.1 Extrakční čas a teplota

Teplota a doba extrakce jsou zásadní parametry určující účinnost extrakce. Využití vlivu teploty pro zlepšení extrakce je poněkud omezeno. To je způsobeno skutečností, že zatímco vysoké teploty podporují uvolňování analytů z jejich matrice, vysoká teplota zároveň může nepříznivě ovlivňovat absorpci analytů extrakční fází v důsledku snížení hodnoty rozdělovacích koeficientů [89]. Z tohoto důvodu je manipulace s teplotou doporučena především pro metodou HS-SPME. V tomto případě dochází se zvýšením teploty k transportu analytů z kapalné nebo pevné matrice vzorku do headspace prostoru. Při této metodě zvýšením teploty dojde k ovlivnění rozdělovacích koeficientů headspace/vzorek a extrakční fáze/headsapce. Ve většině případů dojde ke zlepšení prvního a negativnímu ovlivnění druhého. Proto je možné volit optimální teplotu podle složení matrice vzorku, typu cílových analytů a druhu použitého sorbentu. Teplota rovněž zvyšuje tenzi par a zlepšuje extrakci středně nebo málo těkavých látek metodou HS-SPME. [40]

Doba extrakce je ovlivněna řadou faktorů, mezi ně se řadí teplota analyzovaného vzorku, rozdělovací koeficient analytu a proces míchaní (agitace). Dosažení maximální extrakce analytů sorbentem znamená dosažení rovnovážného stavu. Časy potřebné pro ustálené rovnováhy jsou obvykle dlouhé a mohou být efektivně zkráceny intenzivním mícháním, což je hlavním nástrojem v režimu přímé extrakce (Di-SPME), jelikož zvýšení teploty není praktické z výše uvedených důvodů. [40]

2.7.2 Objem extrakční fáze

Účinnost extrakce je také závislá na objemu sorbentu. Větší objem sorbentu je schopný udržet větší množství analytu než stejný sorbent o menším objemu. Je ale ovlivněn čas potřebný pro ustálení rovnováhy, který je pro větší objem použitého sorbentu odpovídajícím způsobem delší. Větší objem extrakční fáze se obvykle používá pro vzorkování těkavých analytů a pro snížení detekčního limitu. [40]

2.7.3 Objem vzorku

Objem vzorku je také důležitým parametrem ovlivňujícím účinnost SPME (rovnice 9). Za předpokladu že nedojde ke změně původního složení vzorku během extrakce, množství analytu se v tomto systému nezmění o více než o 1 %. Poté je extrahované množství analytu úměrné rozdělovací konstantě a objemu extrakční fáze. Zajištění neměnnosti složení původního vzorku pomocí vhodného objemu vzorku zjednodušuje kalibrační postup pro následné provedení kvantitativních stanovení.

Při extrakci metodou HS-SPME je analyt rozdělen mezi tři fáze: matrici původního vzorku, headspace prostor nad vzorkem a extrakční fázi (sorbent). V tomto případě závisí účinnost extrakce také na objemu nepřímé fáze (headspace prostor nad vzorkem). Objem nepřímé fáze by měl být co nejmenší, aby bylo zabráněno nadměrnému ředění analytů v této fázi, jelikož tento efekt negativně ovlivňuje detekční limit. [40]

2.7.4 Míchání

Jak bylo uvedeno dříve, míchání podporuje proces difuze v systému, což vede ke zkrácení doby extrakce, a v určitých případech k lepší reprodukovatelnosti. Základní míchání lze docílit použitím magnetického míchadla, kdy vzorek může být umístěn na třepačce nebo do ultrazvuku. Posledně jmenovaný způsob je nejúčinnější a může zajistit velmi krátké časy extrakce (v některých případech i kratší než 30 s). Nevýhodou však je, že ultrazvuk ohřívá vzorek a tato metoda by tedy neměla být použita pro tepelně nestabilní analyty. Je třeba také zmínit, že i samotné magnetické míchadlo se může samo o sobě stát zdrojem kontaminace. Automatizované systémy mohou obsahovat specializovaný modul - agitátor, který zajišťuje míchání vzorků (před i během extrakce) dle nastavených parametrů (rychlost, doba a teplota). [40]

2.7.5 Přídavek solí

Přidání malého množství solí ovlivňuje účinnost extrakce, protože ovlivňuje iontovou sílu roztoku. Organické složky se stávají méně rozpustné a jejich rozdělovací koeficient roste. Celkový účinek přídavku solí na efektivitu extrakce však záleží na koncentraci analytu a solí v extrahovaném vzorku. Pro tyto účely se nejčastěji používá přídavek chloridu sodného a draselného (díky jejich dostupnosti ve vysoké čistotě). Rovněž je potřeba zmínit, že při použití metody přímé extrakce (Di-SPME) by mělo být SPME zařízení po extrakci důkladně očištěno a je náchylnější k poškození při použití vyšších koncentrací solí. [40]

2.8 Automatizace s metodou SPME

Důležitým praktickým aspektem implementace a rozšíření analytické techniky SPME v analytických laboratořích je orientována na praktičnost, časovou úsporu a rentabilitu provozu vedoucí k automatizaci. Nejtypičtějším SPME zařízením je v podstatě modifikovaná stříkačka. Tak začala automatizace vhodnou úpravou stávajících automatizovaných vzorkovačů používaných pro nástřiky kapalných vzorků do chromatografických systémů. Nicméně takové úpravy musely odpovídat specifickým požadavkům měřící techniky. Byly například použity robustnější septa, která jsou méně

náchylná na poškození během penetrace jehly ("septum coring"). Druhou možností, jak vyřešit problém s nástřikem, je použití speciálních nástřikových portů, které nemají septum (např. Merlin Microseal). Stejné důvody vedly k úpravám tvaru jehel, jejich zakončení prošlo vývojem, a nyní mají speciální tvar pro hladkou penetraci septa.

Rovněž nutnost častého a ideálního míchání během extrakce vedla k implementaci různých technik do automatizovaných SPME zařízení. Avšak vibrace vznikající během agitace vzorku, které jsou přenášené na SPME vlákno, mohou vést k mechanickému namáhání, a nakonec mohou způsobit poškození a zničení SPME vlákna. Prodloužení životnosti různých SPME zařízení bylo docíleno použitím speciální plastické oceli, která umožňuje ohyb nosiče včetně sorbentu.

Momentálně existuje řada výrobců automatizovaných systémů, jako jsou např. Gerstel GmbH, CTC Analytics a Thermo Scientific. Tyto systémy umožňují extrakci analytů jak z kapalných vzorků, tak i z headspace prostoru (vzorky jsou udržovány při konstantní teplotě a míchány), kondicionování SPME zařízení (tepelně i pomocí rozpouštědel), derivatizaci analytů (přímo ve vzorku nebo na SPME zařízení) a přípravu sekundárních roztoků (pro kapalnou desorpci analytů z SPME zařízení). [40]

3 Cíle disertační práce

Hlavním cílem disertační práce bylo vyvinout SPME zařízení, kde jako sorbent slouží polymerní nanovlákna, a následně ověřit, zda svými vlasnostmi mohou být konkurenceschopná komerčním produktům. Pro dosažení tohoto záměru bylo nejprve nutné vyvinout nosič kompatibilní s nástřikovými injektory a automatizovanými systémy plynového chromatografu. Pro zhotovení tepelně odolných nanovláken byla využita metoda elektrostatického zvlákňování z jehly. Vyvinuté SPME nosiče s nanovlákny dále použít pro analytické stanovení organických látek ve vodných roztocích metodou HS-SPME. Jako modelové polutanty pro veškerá testování byly zvoleny izomery hexachlorcyklohexanu (HCH). Jedná se o semi-těkavé chlorované organické látky, kde γ-HCH (lindan) byl v minulosti používán jako pesticid. Tyto analyty byly vybrány záměrně pro jejich nižší těkavost, díky které je stanovení těchto analytů metodou HS-SPME náročnější, a vyžaduje delší extrakční časy. Dalším cílem disertační práce bylo ověřit vliv použité geometrie sorbentu (nanovláken) a provést jejich srovnání s geometrií ve formě filmu. Hlavní motivací použití sorbentu ve formě polymerních nanovláken byl jejich velký měrný povrch, který hraje významou roli pro sorpci analytů. Jelikož geometrie nanovláken je velmi náchylná k mechanickému poškození, tak jedním z úkolů práce bylo provedení testů ověřující životnost SPME nosičů s nanovlákny při dlouhodobém použití. Dalším předmětem řešení bylo provedení materiálových testů na zhotovených nanovláknech pro zjištění jejich teplotní odolnosti, stanovení měrného povrchu a pořízení obrazové dokumentace morfologie nanovláken. Kromě produkce tepelně odolných nanovláken a výroby SPME nosičů, bylo dalším důležitým cílem disertační práce také nově zhotovená SPME zařízení detailně charakterizovat a porovnat s komerčně dostupnými nejpoužívanějšími SPME vlákny. Za tímto účelem byly provedeny následující testy:

- 1. Materiálové testy
 - a. Měrný povrch (BET)
 - b. Obrazová analýza (SEM)
 - c. Termogravimetrická analýza (TGA)
 - d. Kontrolní měření na GC/MSMS
 - e. Stanovení množství nanovláken na SPME nosičích
- 2. Testy geometrií sorbentu (nanovlákna x filmy)



- 3. Parametry ovlivňující sorpci
 - a. Test různých teplot agitace
 - b. Test různých teplot desorpce
 - c. Test kinetky sorpce v čase
 - d. Přídavek aditiv do vzorku
- 4. Testy pro ověření životnosti
- 5. Validace (Stanovení limitů detekce a stanovitelnosti)



4 Použité metody, materiály a přístroje

V této části disertační práce je detailně popsán vývoj speciálních SPME nosičů umožňujících uložení nanovláken jako sorbentu, které jsou současně kompatibilní s modulem autosampleru plynového chromatografu. V krátkosti jsou zde zmíněny výchozí polymery, které byly v rámci řešení použity pro tvorbu sorbentů. Dále je zde popsána metoda produkce polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování z jehly a výroba tenkých polymerních filmů. V této kapitole jsou rovněž zmíněny přístroje, materiály a chemikálie, které byly využity v rámci řešení disertační práce. Také je vysvětlena metoda stanovení množství nanovláken a polymerních filmů (metoda GPC a hmotnostní analýza) na zhotovených SPME nosičích. V neposlední řadě je zde uveden princip metody testování životnosti nanovlákenných a komerčních SPME vláken. V této kapitole je rovněž uveden popis tzv. standardní metody, kterou byly analyzovány vzorky během testů: geometrie sorbentu, životnosti, parametry ovlivňující proces sorpce, ověření linearity, opakovatelnosti a určení limitů detekce a stanovitelnosti. Na konci této kapitoly je zmíněn postup při přípravě vodných vzorků, na kterých proběhlo testování vyvinutých SPME zařízení.

4.1 Vývoj SPME nosičů pro uložení nanovláken

Pro využití nanovláken jako sorbentu v analytické metodě SPME, bylo nutné nejprve vyvinout speciální SPME nosič, umožňující zachycení a uložení produkovaných nanovláken. Tento nosič musí rovněž splňovat kompatibilitu s běžně používanými autosamplery, a také jeho rozměry umožňují nástřik do injektoru, který je součástí analytických systémů GC/MS. Jako výchozí vzor byl použit návrh komerčního SPME vlákna s křemenným jádrem, které je obaleno tenkým polymerním filmem, fungujícím jako sorbent. Schéma je znázorněno na Obrázku 13.

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Obrázek 13: Schematické znázornění komerčního SPME vlákna

Tento koncept byl však upraven tak, aby splňoval výše zmíněná kritéria (možnost uložení nanovláken a kompatibilitu s autosamplery). Jako samotný nosič, byl zvolen tenký nerezový drátek s průměrem 0,6 mm. Vnější nerezová kapilára o průměru 0,8 mm slouží jako krycí segment proti poškození nanovláken, jak je zobrazeno na Obrázku 14. Vnitřní nerezový drátek je vysunut z krycí kapiláry pouze během extrakce ve vzorku (agitace) a během termální desorpce v injektoru plynového chromatografu. Drátek (mikropíst) a kapilára byly vyrobeny ze stejné korozivzdorné oceli 304H. Plastové díly využité při výrobě nosičů byly zhotoveny na 3D tiskárně Object500 Connex za použití polymeru RGD 810 3D-printer. Jedná se o středový díl, který spojuje nerezové jádro a ochranou kapiláru. Druhá zhotovená plastová část je napevno spojena s jádrem a má závit kompatibilní s modulem (pro komerční SPME) autosampleru. Připravené jednotlivé díly byly následně složeny v jeden funkční celek, který je znázorněný na Obrázku 17.



Obrázek 14: Schematické znázornění SPME vlákna s nanovlákny



Na Obrázcích 15 a 16 je zobrazen nákres a 3D model vyvinutého SPME nosiče, který umožňuje uložení nanovláken produkovaných metodou elektrostatického zvlákňovaní z jehly, a současně je kompatibilní s běžnými autosamplery plynových chromatografů.



nanovláken

Obrázek 15: Nákres SPME nosiče pro uložení Obrázek 16: 3D model SPME nosiče pro uložení nanovláken



Obrázek 17: Jednotlivé připravené díly (nerezové drátky, kapiláry a plastové části) a výsledné sestavené SPME nosiče

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



4.2 Použité polymery

V rámci disertační práce byly použity celkem tři výchozí polymery: polyetherimid, polethersulfon a polysulfon, ze kterých byly produkovány nanovlákna metodou elektrostatického zvlákňování z jehly. Z těchto polymerů byly následně zhotoveny i tenké polymerní filmy, které sloužily pro porovnání významu geometrie mezi nanovlákny a filmy. Tyto polymery byly zvoleny záměrně pro jejich specifické vlastnosti, jako jsou jejich vysoká tepelná odolnost (kvůli plánované termální desorpci) a rozpustnost ve vhodných rozpouštědlech (umožňující elektrospinning).

4.2.1 Polyetherimid (PEI)

Polyetherimid je amorfní, termoplastický polymer, který se vyznačuje výbornou mechanickou, chemickou a tepelnou odolností. Chemická struktura je na Obrázku 18. V poslední době díky svým specifickým vlastnostem nalézá své uplatnění jako materiál pro 3D tisk. Vzhledem k jeho teplotní a chemické odolnosti nachází použití v lékařských a chemických instrumentech. Komerčně je polyetherimid dostupný pod obchodním názvem Ultem. Jeho teplota skelného přechodu činí 217 °C. V průmyslovém měřítku se zpracovává metodou vstřikování a vytlačování při teplotách v intervalu od 340 °C do 425 °C. [90]



Obrázek 18: Chemická struktura polyetherimidu [78]

Polyethersulfon (PES) a polysulfon (PSU) 4.2.2

Polysulfony jsou transparentní, hydrolyticky stabilní, amorfní polymery s vysokou pevností a vysokou tepelnou odolností. Jejich hydrolytická stabilita umožňuje jejich použití v aplikacích, které vyžadují opakované cykly parní sterilizace. Během posledních 20 let dochází k nárůstu uplatnění polysulfonů, a to především ve zdravotnictví (lékařské podnosy, chirurgické nástroje, lékařská elektronika, složky dodávající léčivo a různé části strojů). Teplota skelného přechodu polysulfonu je 185 °C a polyethersulfonu 220 °C. Teplota zpracování obou materiálů se pohybuje v intervalu



od 330 °C do 385 °C. Díky svému vysokému obsahu aromatických jader (chemická struktura vyobrazena na Obrázcích 19 a 20) jsou odolné vůči gama elektronovému záření. Polysulfony mohou být vstřikovány do forem nebo zpracovány do přesných dílů. [90]



Obrázek 19: Chemická struktura polyethersulfonu (PES) [69]



Obrázek 20: Chemická struktura polysulfonu PSU [91]

4.3 Příprava nanovláken

Nanovlákna v rámci disertační práce byla připravena z polymerních roztoků metodou elektrostatického zvlákňování z jehly. Složení těchto roztoků je přehledně uvedeno v Tabulce 10. Polymerní roztoky byly připraveny rozpuštěním granulátu v organických rozpouštědlech dimethylformamidu (DMF) a tetrahydrofuranu (THF). Zvlákňování bylo prováděno při běžné laboratorní teplotě (20 – 22 °C) a relativní vlhkost vzduchu se pohybovala v intervalu od 45 do 55 %. Po optimalizaci zvlákňovacího procesu bylo zjištěno, že nejlepších výsledků (velká produkce a kvalita nanovláken) bylo dosahováno při napětí 20 – 22 kV pro produkci PEI nanovláken a 20 – 25 kV pro produkci PES a PSU nanovláken. Optimální napětí pro zvlákňování bylo ovlivněno především kolísající vzdušnou vlhkostí. Nanovlákna byla nanášena kolmo na rotující (200 ot·min⁻¹) nerezové SPME nosiče. SPME nosiče byly upnuty přes redukci se závitem (izolant) do stejnosměrného motorku SG371-12-180, jehož otáčky byly regulovány pomocí laboratorního zdroje. Aby byla nanovlákna nanesena pouze na posledních 10 mm nosiče, byl zbytek nosiče zakryt páskou, která byla následně opatrně odstraněna.



Polymer	Koncentrace polymeru v roztoku	DMF	THF
Polyetherimid	20 %	75 %	25 %
Polyethersulfon	23 %	100 %	-
Polysulfon	23 %	100 %	-

Tabulka 10: Složení polymerních roztoků pro produkci nanovláken

Schéma sestavené aparatury pro výrobu polymerních nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování z jehly a jejich uložení na zhotovený SPME nosič je znázorněno na následujícím Obrázku 21.



Obrázek 21: Schéma aparatury pro produkci nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování



4.4 Příprava polymerních filmů

Příprava polymerních filmů na SPME nosiče probíhala ze stejných polymerních roztoků, jako tomu bylo při produkci nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování (složení roztoků popsáno v kapitole 4.3). Polymerní filmy byly nanášeny na sestavené a očištěné nosiče pomocí přístroje Dip Coater (na Obrázku 22), jeho parametry nastavení pro jednotlivé polymerní roztoky jsou uvedeny v Tabulce 11. Pozice polymerních roztoků a SPME nosičů byla vždy nastavena tak, aby nanášené polymerní filmy byly vždy pouze na posledních 10 mm nerezových drátků.

Tabulka 11: Parametry nastavení Dip Coateru při výrobě tenkých polymerních filmů

Polymer	Rychlost ponoření [mm·min ⁻¹]	Rychlost vytažení [mm·min ⁻¹]
Polyetherimid	200	100
Polyethersulfon	200	200
Polysulfon	200	200



Obrázek 22: Přístroj pro tvorbu polymerních filmů – Dip Coater



4.5 Analytické přístroje

Na plynovém chromatografu Thermo Trace 1310 s hmotnostním spektrometrem Thermo TSQ 8000 EVO Triple Quadrupole (GC/MSMS) a autosamplerem PAL RTC (na Obrázku 23) bylo prováděno veškeré testování sorpčních kapacit všech nanovlákenných a komerčních SPME vláken. Plynový chromatograf byl osazen injektorem s programovatelnou teplotou (PTV – programmed temperature vaporizing injector). Tento systém byl doplněn chromatografickou kolonou Agilent DB-5MS (parametry: délka 30 m, průměr 0,25 mm s tloušťkou stacionární fáze 0,25 µm). Autosampler PAL RTC umožňuje plně automatizovanou výměnu jednotlivých modulů (kapalný nástřik, head-space nástřik a nástřik pomocí SPME vlákna), přičemž v rámci řešení disertace byly využívány dva SPME moduly.



Obrázek 23: Plynový chromatograf Thermo Trace 1310 s hmotnostním spektrometrem Thermo TSQ 8000 EVO Triple Ouadrupole (GC/MSMS) a autosamplerem PAL RTC

Magnetická míchačka Heidolph Hei-Tec s ohřevem a teplotním čidlem byla využita pro stavbu experimentální aparatury pro testování životnosti jak zhotovených nanovlákenných, tak i komerčních SPME vláken. Pro nanesení tenkých polymerních filmů na SPME nosiče byl využit přístroj Dip Coater. Materiálové charakteristiky jako je měření měrného povrchu byly provedeny

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



na přístroji Autosorb IQ-MP instrument a tepelná stabilita materiálů byla testována na Thermo TGA Q500. Pro zhotovení obrazové analýzy byly využity elektronové mikroskopy Tescan Vega 3 a UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus.

Určení množství polymerních nanovláken filmů bylo prováděno na systému Dionex Ultimate 3000 HPCL v kombinaci s detektorem ELSD Varian 385-LC (viz kapitola 4.6). Paralelně k těmto stanovením byla pro zjištění co nejpřesnějšího množství nanovláken a polymerních filmů na SPME nosičích použita hmotnostní analýza za pomoci velmi přesných vah Radwag MYA 5.4Y. Pro přípravu polymerních roztoků a zbývající navažování byly využity laboratorní váhy Sartorius CPA225D-0CE.

4.6 Stanovení množství polymerních nanovláken a filmů

Pro stanovení množství polymerních nanovláken na vyvinutých SPME nosičích byla použita hmotnostní analýza a metoda GPC. Hmotnostní analýza byla prováděna vážením na ultrapřesných analytických vachách Radwag MYA 5.4Y. Druhou použitou metodou pro stanovení polymerů na SPME nosičích byla gelová permeační chromatografie (GPC) v kombinaci s odpařovacím detektorem rozptylu světla (Evaporative Light Scattering Detectors - ELSD). K těmto analýzám byl využit systém Dionex Ultimate 3000 HPCL (Ultimate 3000 Pump, Autosampler, Column Compartment). Pro následnou detekci byl použit ELSD detektor Varian 385-LC. Jako stacionární fáze pro měření byla použita kolona firmy Phenomenex - Phenogel s délkou 300 mm a vnitřním průměrem 7,8 mm. Stacionární fáze je tvořena částicemi o velikosti 5 µm. Složení mobilní fáze bylo následující: 80 % THF, 15 % DMF a 5 % tvořil sirouhlík. Průtok mobilní fáze byl nastaven na hodnotu 1 ml·min⁻¹, teplota kolonového kompartmentu na 45 °C a objem nástřiku činil 30 µl. U ELSD detektoru byly podmínky pro detekci nastaveny následovně: intenzita laseru 10 %, teplota evaporátoru 80 °C, teplota nebulizéru 90 °C a průtok sušícího plynu činil 1,1 l·min⁻¹. Celková délka analýzy dosahovala 14,2 minuty. Vzorky na analýzy byly připraveny rozpuštěním nanovláken nebo polymerních filmů, které byly naneseny na SPME nosičích do 1 ml mobilní fáze. Takto připravené roztoky byly převedeny do 2 ml skleněných vialek opatřených uzávěrem s teflonovým septem.

4.7 Materiály a chemikálie

Nerezové kapiláry a nerezové drátky z oceli typu 304H pro sestavení nosičů byly zakoupeny u firmy Teseco. Plastové díly byly vytištěny na 3D tiskárně za použití polymeru RDG810 3D-printer dodané firmou VeroClear. Pro relevantní porovnání vyvíjených SPME zařízení s nanovlákny byla

zakoupena nejpoužívanější komerčně dostupná SPME vlákna - 100 μ m PDMS a 65 μ m PDMS/DVB, která byla dodána společností Supelco. Všechny použité polymery – polyetherimid, polyethersulfon a polysulfon byly zakoupeny od firmy Sigma-Aldrich v analytické čistotě p.a. a byly ve formě granulátu.

Technické plyny helium (5.0), dusík (4.6 a 5.0), argon (4.8) a krypton (4.0) byly dodány firmou Linde Gas pro instrumentální techniky: plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem (GC/MSMS), metoda dusíkové adsorpce (BET) a termogravimetrická analýza (TGA). Chromatografický standard směs hexachlorcyklohexanů (HCH) – Hexachlorocyclohexanes Mix 5 (100 μ g·ml⁻¹ v acetonu) byla zakoupena od firmy Neochema a izotopicky značený standard γ -HCH D₆ (100 μ g·ml⁻¹ v cyklohexanu) byl dodán firmou Dr. Ehrenstorfer. Chlorid sodný a organická rozpouštědla aceton, dimethylformamid, tetrahydrofuran, metanol a hexan byly zakoupeny v analytické čistotě od společnosti Verkon s. r. o. Spotřební materiál pro plynový chromatograf jako např. linery a nástřiková septa, byly zakoupeny u společnosti Pragolab s. r. o.

4.8 Testování životnosti SPME nosičů s nanovlákny

Hlavním cílem těchto testů životnosti bylo ověřit stabilitu sorpční kapacity SPME nosičů (životnost vláken) s nanovlákny při jejich reálném použití během velkého počtu analýz na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Jedná se především o jejich tepelné zatížení v kombinaci s mechanickým namáháním v inertní atmosféře.

Testy životnosti byly provedeny v rozsahu 0 – 200 provedených analýz. Kvůli velkému množství testovaných SPME vláken a celkovému počtu vzorků, byla na GC/MSMS měřena vždy nultá a každá dvacátá analýza. Zbylé množství analýz bylo provedeno manuálním simulovaným nástřikem do experimentálního zařízení, vyobrazeného na Obrázku 24, které věrně imituje podmínky panující v injektoru GC/MSMS. Jedná se především o vysokou teplotu 250 °C, průtok nosného plynu, penetraci septa a v neposlední řadě i mechanické opotřebení vlákna jeho výsunem a zasunutím do nerezové ochranné trubice. Před začátkem testování byla u všech vláken provedena jejich kondicionace (30 minut při teplotě 260 °C v interní atmosféře). Průběh testování životnosti proběhl ve sledu: po nultém měření na GC/MSMS, bylo provedeno vždy 19 simulovaných nástřiků do experimentálního zařízení, následovaného opětovným měřením na GC/MSMS. Takto byla všechna SPME vlákna testována až do 200. nástřiku.



Obrázek 24: Experimentální aparatura pro testování životnosti SPME nosičů s nanovlákny

Základem experimentálního zařízení pro testování životnosti SPME vláken byla magnetická míchačka s ohřevem Heidolph Hei-Tec, která byla navíc opatřena teplotním čidlem. Na topnou desku byl umístěn izolovaný masivní hliníkový válec, kde na vrchní část byla umístěna navíc deska z expandovaného vermikulitu. Vršek hliníkového válce a deska byly provrtány, a mezi ně umístěna stejná septa, jako se nacházejí v injektoru plynového chromatografu. Do vnitřního prostoru bloku byla zavedena teplotní sonda a kapilára s přívodem inertního plynu. Celá aparatura tak co nejvěrněji simuluje injektor plynového chromatografu. SPME vlákno je tedy zavedeno do aparatury skrz septum, poté dojde k vysunutí jeho konce s nanovlákny z ochranné kapiláry. Posledním krokem je opětovné zatažení jádra zpět do kapiláry a vysunutí celého SPME zařízení. Celý tento proces je čistě manuální, je tedy daleko více náchylný k chybám, automatizovaný proces by byl k SPME vláknům daleko šetrnější.

4.9 Standardní měřící metoda na GC/MSMS

Pro stanovení polutantů (HCH) pomocí komerčních SPME vláken a SPME nosičů s nanovlákny byla vyvinuta standardizovaná měřící metoda na přístroji GC/MSMS (popsáno v kapitole 4.5). V případě potřeby testování specifických parametrů, jako například doba extrakce, byl tento parametr upraven v této standardizované analytické metodě. Standardní doba agitace činila 30 minut při konstantní teplotě 70 °C a konstantním míchání agitátoru 250 ot min⁻¹. Termální desorpce všech SPME vláken (komerčních a s nanovlákny) probíhala v PTV injektoru při teplotě 250 °C po dobu



120 vteřin ve splitless módu. Pro následnou kondicionaci všech SPME vláken, byla teplota zvýšena ještě o dalších 10 °C a nastaven split na 50 ml·min⁻¹ nosného plynu.

Teplotní program pece plynového chromatografu byl nastaven na počáteční teplotu 60 °C s teplotním gradientem 10 °C za minutu na teplotu 250 °C, následováno teplotním gradientem 35 °C za minutu na finální teplotu 300 °C, která byla ustálena po dobu 3 minut. Průtok nosného plynu (helium 5.0) byl nastaven na 1 ml·min⁻¹ po celou dobu měření. Retenční časy všech analytů byly nejprve zjištěny v modu fullscan na MS detektoru. Ze získaných dat byla vypracována měřící metoda včetně naspecifikovaných SRM přechodů, kvůli dosažení vyšší citlivosti. Tyto parametry nastavení hmotnostního detektoru jsou znázorněny v Tabulce 12.

Analyt	Retenční čas [min]	Mateřský iont [m/z]	Produktový iont [m/z]	Kolizní energie [eV]
α-НСН	15,20	181	145	22
β-НСН	15,75	181	145	22
ү-НСН	15,93	181	145	22
γ-HCH D6	15,93	224	150	20
δ-НСН	16,52	181	145	24
ε-HCH	16,73	217	181	8

Tabulka 12: Retenční časy a SRM přechody měřených analytů (HCH) na GC/MSMS

4.10 Příprava vzorků

V rámci disertační práce bylo pro měření analytických vlastností nanovlákenných a komerčních SPME vláken zhotoveno velké množství vodných vzorků (pitná voda) s přesně danou koncentrací modelových polutantů – HCH. Tento postup byl aplikován záměrně, aby byly zajištěny co nejmenší rozdíly mezi jednotlivými vzorky v delším časovém horizontu. Pro přesné dávkování chromatografických standardů (HCH) byly použity skleněné mikrostříkačky Hamilton. Jako modelové polutanty byly u všech testů použity chlorované uhlovodíky – hexachlorcyklohexany, respektive pět izomerů (α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, a ϵ -HCH). V případě potřeby kvantifikace byl do roztoků dávkován navíc ještě izotopicky značený γ -HCH D₆, který byl využíván jako interní standard pro kalibrační účely. 20 ml skleněné vialky byly využity pro zhotovení vodných vzorků, které byly opatřeny magnetickým šroubovacím víčkem. Teflonová septa pro zajištění vzduchotěs-



nosti byla umístěna do víček před uzavřením, jak je znázorněno na Obrázku 25. Vodné vzorky byly vždy připraveny tak, aby finální objem roztoku byl 10 ml. Pro dávkování větších objemů byly použity laboratorní pipety Eppendorf.



Obrázek 25: Použité vialky, víčka a PTFE septa

5 Experimentální část

V této části disertační práce jsou popsány provedené testy, které jsou rozděleny do jednotlivých kapitol. Ty souhrnně popisují provedené materiálové testy (BET, SEM, TGA, GC/MSMS), testy s geometrií sorbentu (ve formě nanovláken a polymerních filmů), testů životnosti, testy parametrů ovlivňujících sorpci (teplota agitace a desorpce, kinetika sorpce v čase a přídavek aditiv), testy pro ověření linearity, a v neposlední řadě testy opakovatelnosti pro stanovení limitů detekce a stanovitelnosti modelových polutantů (HCH).

Testy byly realizovány se sorbenty ve formě nanovláken a tenkých filmů PEI, PES a PSU na SPME nosičích. Pro co nejvěrnější porovnání jsou do těchto testů zařazena i dvě nejpoužívanější komerční SPME vlákna, kde každé má jiný typ sorbentu. PDMS vlákno má pouze homogenní nepolární film, kdežto kombinované PDMS/DVB vlákno obsahuje navíc polární a porézní částice, které značně zvyšují jeho sorpční kapacitu.

5.1 Materiálové testy

V rámci řešení disertační práce byly provedeny materiálové testy nanovláken PEI, PES a PSU připravených metodou elektrostatického zvlákňování z jehly. Materiálové testy byly koncipovány tak, aby byly detailně zjištěny jejich vlastnosti, jako je měrný povrch, teplotní odolnost a velikost a uspořádání produkovaných polymerních nanovláken. Provedené testy mají za cíl ověřit použitelnost nanovláken jako sorbentu na SPME nosičích při metodě HS-SPME provedené na plynovém chromatografu s hmotnostním spektrometrem.

5.1.1 Měrný povrch (BET)

Pro určení měrného povrchu zhotovených nanovláken byla využita metoda dusíkové/kryptonové adsorpce a dle BET (Brunauer-Emmett-Tellerovy) adsorbční izotermy. Pro tato stanovení byl využit přístroj Autosorb IQ-MP instrument (Quantachrome instruments).

5.1.2 Obrazová analýza

Další charakteristikou zhotovených polymerních nanovláken bylo pořízení jejich obrazové dokumentace pomocí SEM. Pro pořízení obrazové dokumentace byly využity dva rastrovací elektronové mikroskopy Tescan Vega 3 a UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus. Pro věrné porovnání bylo obrazovou analýzou zdokumentováno i použité komerční 100 µm PDMS vlákno a SPME nosič s již nanesenými PEI nanovlákny.



5.1.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Tepelná odolnost vybraných polymerů (PEI, PES a PSU) a z nich vyrobených nanovláken byla zjištěna termogravimetrickou analýzou. Tyto analýzy byly realizovány za použití přístroje Thermo TGA Q500. Pro porovnání, zda má geometrie polymeru vliv na jeho teplotní stabilitu, byla provedena analýza zhotovených nanovláken metodou elektrostatického zvlákňování i výchozích polymerů ve formě granulátu. Nastavený teplotní režim přístroje byl zvolen tak, aby co nejvěrněji napodoboval běžný provoz SPME zařízení. Měření všech vzorků (granulované polymery a nanovlákna) probíhala v dusíkové atmosféře při průtoku 60 ml·min⁻¹ (injektor plynového chromatografu). Teplotní program startoval na počáteční teplotě 25 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹ na teplotu 250 °C, která byla držena po dobu 60 minut. Poté následoval stejný teplotní gradient na finální teplotu 750 °C.

5.1.4 Kontrolní měření na GC/MSMS

V rámci materiálové charakterizace zhotovených nanovlákenných SPME vláken byla provedena fullscanová měření na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem (GC/MSMS). Jednalo se o analýzu slepých vzorků, kdy u standardní měřící metody bylo upraveno snímání detektoru na rozsah hmot v intervalu 40 - 500 [m/z]. Cílem těchto testů bylo prokázat, zda nedochází k uvolňování balastních látek (například zbytků rozpouštědel, nečistoty z výchozích polymerů a jiných látek) z nanovlákenných sorbentů během termální desorpce (250 °C), které by mohly ovlivňovat příslušné analýzy.

5.1.5 Stanovení množství polymerů na SPME nosičích

V rámci řešení disertační práce bylo nutné vyvinout metodu pro přesné stanovení množství uložených nanovláken (případně filmů) na SPME nosičích. Tyto údaje jsou potřebné pro přesné definování množství extrakční fáze a zjištění opakovatelnosti při výrobním procesu extrakčních fází a jejich nanášením na SPME nosiče. Pro běžné metody je toto množství extrakční fáze velmi malé a naráží na velkou chybovost dostupných metod. Pro tyto speciální účely byla vytvořena analytická metoda GPC s ELSD detekcí (popsáno v kapitole 4.6.). Tato analytická metoda využívá systém Dionex Ultimate 3000 HPCL v kombinaci s detektorem ELSD Varian 385-LC. Hlavní nevýhodou této metody stanovení množství polymerů zůstává její destruktivní charakter.

Prvotně byla v rámci řešení disertační práce využívána pro stanovení množství sorbentu na nosičích pouze hmotnostní analýza (vážení). Na základě poznatků získaných měřením touto analýzou byla optimalizována metoda produkce nanovláken. Následně byly upraveny výrobní postupy

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



polymerních filmů tak, aby jejich množství byla co nejvíce srovnatelná s nanovlákny stejného polymeru. Výjimka byla uskutečněna v případě PES nanovláken, kdy při velkém množství nanovláken na nosiči docházelo k jejich rychlému oděru. Na základě této skutečnosti bylo nanášeno menší množství těchto nanovláken na SPME nosiče. Optimalizovanými postupy byly poté zhotoveny velké počty nanovlákenných SPME nosičů a menší počty s tenkou vrstvou filmu od všech používaných polymerů (PEI, PES a PSU). S takto zhotovenými SPME zařízeními byly realizovány ostatní testy v rámci disertační práce.

Hmotnostní analýza byla provedena na ultra přesných vahách. Měření bylo provedeno tak, že bylo celkem 60 SPME nosičů (10 ks pro každý typ polymeru a geometrie) označeno a zváženo před nanesením a následně s nanesenou extrakční fází (nanovlákna nebo polymerní filmy). Všechny SPME nosiče s nanesenými sorbenty byly před druhým vážením ještě teplotně stabilizovány (po dobu 30 minut při teplotě 260 °C). Po provedené hmotnostní analýze byla u těchto stejných 60 SPME nosičů provedena následně GPC analýza.

5.2 Testy geometrie sorbentu

Předmětem testů v této kapitole experimentální části, bylo porovnat sorpční vlastnosti stejného množství sorbentu ve dvou různých geometriích – ve formě polymerních nanovláken a tenkého filmu. Provedené testy byly rozděleny do dvou dílčích celků, prvním z nich byla kinetika sorpce modelové kontaminace, ve které byla zkoumána závislost vyextrahovaného množství analytů (odezva hmotnostního detektoru) na přesně definovaném extrakčním čase (doba agitace). Druhým testovaným faktorem pak byla opakovatelnost daného měření.

5.2.1 Kinetika sorpce - Nanovlákna a polymerní filmy

Cílem této sady experimentů, bylo porovnat sorpční vlastnosti stejného množství sorbentu – polyetherimidu (PEI), polyethersulfonu (PES) a polysulfonu (PSU) ve formě nanovláken a ve tvaru tenkého polymerního filmu. Jako první kritérium pro jejich vzájemné porovnání byla vybrána kinetika sorpce modelových látek (HCH) v časovém intervalu od 1 do 30 minut. Všechny vodné vzorky s modelovou kontaminací (5 μ g·l⁻¹) byly analyzovány standardizovanou měřící metodou, ve které byly pouze upravovány extrakční časy. Veškerá analytická stanovení byla provedena v triplikátu.

5.2.2 Opakovatelnost - Nanovlákna a polymerní filmy

Pro úplnost porovnání geometrií sorbentu (nanovlákna x filmy) byly ještě provedeny testy opakovatelnosti měření. Byly testovány všechny typy polymerů (PEI, PES a PSU) v obou jeho formách –



nanovlákna a filmy. Měřeny byly standardně připravené vzorky, s modelovou kontaminací (HCH) o koncentraci 5 μ g·l⁻¹. Všechny měřené vzorky byly analyzovány standardní metodou s analytickou koncovkou GC/MSMS. Pro každý typ polymeru a geometrie bylo vždy provedeno 10 měření s daným vláknem.

5.3 Parametry ovlivňující sorpci

Předmětem této kapitoly jsou testy, které měly za cíl otestovat a zjistit vliv vybraných parametrů ovlivňující proces sorpce během metody HS-SPME. Provedené experimenty jsou přehledně rozděleny podle testovaných parametrů, jedná se o testy s různou teplotou agitace (40 – 90 °C) a desorpce (175 – 250 °C), testy s přídavkem aditiv (solí) a testy zkoumající kinetiku sorpce v čase (2 – 50 minut). Tyto provedené testy mají za cíl především detailně zjistit, jak vybrané parametry ovlivňují sorpci modelových semi-těkavých látek (HCH) na nanovlákenné sorbenty (PEI, PES a PSU). Pro co nejvěrnější porovnání jsou do těchto testů zařazena i dvě nejpoužívanější komerční SPME vlákna, kde každé mělo jiný typ sorbentu.

5.3.1 Test různých teplot agitace

Teplota agitace je jedním z důležitých parametrů během extrakčního procesu metodou HS-SPME. V této kapitole jsou popsány provedené testy, ve kterých byl testován vliv teploty během míchání (extrakce). Všechny vzorky byly měřeny standardní metodou (doba agitace 30 min, teplota desorpce 250 °C), ve které byla upravována pouze teplota agitace, a to v rozsahu od 40 °C do 90 °C. Agitace všech vzorků proběhla ve speciálním modulu autosampleru (součást instrumentace GC/MSMS), který zajišťuje homogenizaci (míchání) analyzovaných vzorků při přesně definované teplotě. Všechny analýzy jednotlivých SPME vláken byly provedeny v triplikátu. Koncentrace modelových polutantů – HCH, činila v analyzovaných vodných roztocích 5 μ g·l⁻¹. Byly otestovány tři nanovlákenná (PEI, PES a PSU) a dvě komerční (100 μ m PDMS a 65 μ m PDMS/DVB) SPME vlákna.

5.3.2 Test různých teplot desorpce

Dalším testovaným parametrem, který je nedílnou součástí měřící metody, je teplota desorpce. Jedná se o teplotu v injektoru (PTV) plynového chromatografu (GC), během které dochází k tepelné desorpci analytů ze sorbentu a jejich následné separaci (GC) a kvantifikaci (MS). Všechny analyzované vzorky byly měřeny standardní metodou (doba agitace 30 min, teplota agitace 70 °C), ve které byla upravována pouze teplota během desorpce a to hodnoty 175 °C, 200 °C, 225 °C a 250 °C.



Všechna měření byla provedena v triplikátu, s koncentrací modelových polutantů (HCH) 5 μ g·l⁻¹. Do těchto testů byly zahrnuty tři nanovlákenné (PEI, PES a PSU) a dvě komerční (100 μ m PDMS a 65 μ m PDMS/DVB) SPME vlákna.

5.3.3 Test kinetiky sorpce

Předmětem testů v této kapitole bylo určit, jak probíhá proces sorpce na jednotlivá SPME vlákna během časového intervalu od 2 do 50 minut. Doba sorpce (extrakce) je jedním z klíčových parametrů tohoto procesu. Pro všechna stanovení na GC/MSMS byla použita standardní metoda (teplota agitace 70 °C a teplota desorpce 250 °C), ve které byly upravovány vždy pouze doby extrakce (2 - 50 minut). Všechny analýzy jednotlivých SPME vláken byly provedeny v triplikátu, vzorky byly připraveny s koncentrací HCH 5 μ g·l⁻¹. Doba extrakce je časový úsek, který odpovídá době, kdy je sorbent odhalen v headspace prostoru vzorku (při metodě HS-SPME). Během tohoto úkonu je analyzovaný vzorek současně homogenizován a udržován při definované teplotě. Celý tento proces je zajišťován automaticky pomocí autosampleru.

5.3.4 Přídavek solí

Cílem této sady testů bylo ověřit vliv přídavku solí na účinnost extrakce modelových polutantů z matrice vzorku. Pro tyto účely byly zhotoveny 3 sady vzorků, všechny měly stejnou koncentraci HCH 5 μ g·l⁻¹ a tři různé koncentrace přidané soli (chloridu sodného NaCl) – 0 g·l⁻¹, 100 g·l⁻¹ a 200 g·l⁻¹. Všechna měření byla provedena standardní metodou (70 °C teplota agitace, doba extrakce 30 minut a 250 °C teplota desorpce). Měření proběhlo v triplikátech a byla porovnávána tři nanovlákenná (PEI, PES a PSU) a dvě komerční (100 µm PDMS a 65 µm PDMS/DVB) SPME vlákna.

5.4 Testy životnosti SPME vláken

Hlavním cílem těchto testů životnosti bylo ověřit stabilitu sorpční kapacity SPME nosičů s nanovlákny při jejich reálném použití během velkého počtu analýz na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem. Testy životnosti byly provedeny v rozsahu 0 - 200 provedených analýz, přičemž stanovení na GC/MSMS byl podroben vždy nultý (referenční) a 20 vzorek (podrobně je metodika měření popsána v kapitole 4.8). Pro účely testů životnosti byly připraveny vodné vzor-ky standardním postupem, kde koncentrace modelových polutantů (HCH) činila 5 µg·l⁻¹. Všechna měření byla provedena standardní metodou (70 °C teplota agitace, doba extrakce 30 minut a 250 °C teplota desorpce) a v triplikátu. Testům životnosti byla podrobena tři zhotovená nanovlákenná (PEI,



PES a PSU) a dvě komerční (100 µm PDMS a 65 µm DPMS/DVB) SPME vlákna. Před začátkem testování byla u všech vláken provedena jejich kondicionace (30 minut při teplotě 260 °C nebo podle pokynů výrobce).

5.5 Testy ověření linearity

Předmětem této kapitoly bylo provést testy pro ověření lineární závislosti mezi vyextrahovaným množstvím a výchozí koncentrací analytu v matrici vzorku. Tedy, že se zvyšujícím se množstvím analytu v matrici vzorku je zaznamenána vyšší odezva na analytické koncovce (GC/MSMS). Pro tyto účely byly připraveny přesně definované kalibrační roztoky (K1 – K5) o známých koncentracích - 50, 100, 500, 2500 a 5000 ng·l⁻¹ modelových polutantů – HCH. Pro co nejpřesnější analytické vyhodnocení byl do všech analyzovaných vzorků přidán ještě izotopicky značený chromatografický standard γ -HCH D₆ (s koncentrací 0,6 µg·l⁻¹). Ten byl využit jako interní standard (ISTD) pro sestavení jednotlivých kalibračních křivek, kdy byla vždy zjištěna plocha signálu příslušného analytu (jednotlivé izomery HCH) vydělena naměřenou plochou signálu ISTD v daném vzorku. Tento parametr - poměr obou ploch (analyt/ISTD) je vztažen k definované koncentraci kalibračního roztoku (K1 – K5). Důležitým aspektem při kalibracích za použití ISTD je, že jeho koncentrace musí být v analyzovaných vzorcích (stanovovaných i kalibračních) vždy stejná.

Pro tato ověření byly použity zhotovené nanovlákenné (PEI, PES a PSU) a dvě komerční SPME vlákna, která byla zařazena do testů kvůli reálnému srovnání (100 μm PDMS a 65 μm PDMS/DVB). Všechna použitá SPME vlákna byla před testováním kondiciována při teplotě 260 °C v inertní atmosféře po dobu 30 minut nebo podle pokynů výrobce (komerční vlákna). Všechny analýzy byly provedeny v triplikátu a měření proběhlo standardní měřící metodou. Na základě získaných dat byly vypracovány kalibrační křivky pro všechna SPME vlákna a jednotlivé měřené analyty (izomery HCH).

5.6 Validace

Cílem této kapitoly disertační práce je stanovit mez detekce a stanovitelnosti pro jednotlivá nanovlákenná SPME vlákna (PEI, PES a PSU) a porovnat s komerčními běžně používanými produkty (100 μ m PDMS a 65 μ m PDMS/DVB). Všechna měření byla provedena standardní analytickou metodou a v triplikátu. Vyhodnocení naměřených dat proběhlo na základě provedených kalibrací (popsaných v kapitole 5.5) Pro všechna měření byly připraveny vodné vzorky s jednotnou koncentrací 100 ng·l⁻¹ modelových polutantů (HCH).



6 Výsledky a diskuse

V této kapitole disertační práce jsou přehledně zpracovány naměřené výsledky a je provedena jejich diskuse. Podrobně průběh jednotlivých testů je podrobně uveden v kapitole 5.

Přehled provedených testů:

- Materiálové testy (určení měrného povrchu (BET), obrazová analýza (SEM), termogravimetrická analýza (TGA), kontrolní měření na GC/MSMS a stanovení množství sorbentů na SPME nosičích.
- 2. Testy geometrií sorbentu (nanovlákna x filmy).
- 3. Parametry ovlivňující sorpci (test různých teplot agitace, test různých teplot desorpce, test kinetiky sorpce v čase a přídavek aditiv ke vzorku).
- 4. Testy pro ověření životnosti.
- 5. Validace (Stanovení limitů detekce a stanovitelnosti).

6.1 Materiálové testy

V této kapitole jsou sepsány dosažené výsledky provedených materiálových testů včetně jejich diskuse. Do těchto testů byly zahrnuty analýzy BET, SEM, TGA a GC/MSMS, které byly provedeny na nanovláknech PEI, PES a PSU připravených metodou elektrostatického zvlákňování z jehly.

6.1.1 Měrný povrch

Naměřené hodnoty měrného povrchu produkovaných nanovláken polyetherimidu (PEI), polyethersulfonu (PES) a polysulfonu (PSU) jsou uvedeny v Tabulce 13.

Tabulka 13: Měrné povrchy nanovláken zjištěné dusíkovou adsorpcí (BET)

Druh nanovláken	Měrný povrch
Polyetherimid – PEI	56,8 $m^2 \cdot g^{-1}$
Polyethersulfon – PES	$32,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
Polysulfon – PSU	$5,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Největší naměřený měrný povrch metodou dusíkové adsorpce byl zaznamenán u nanovláken polyetherimidu (PEI) – 57 m²·g⁻¹. Poněkud nižší měrný povrch o hodnotě 32 m²·g⁻¹ byl zjištěn



u nanovláken polyethersulfonu (PES). Nejnižší měrný povrch byl pak stanoven u polysulfonových nanovláken (PSU) – 6 m² · g⁻¹.

6.1.2 Obrazová analýza

Snímek pořízený obrazovou analýzou běžně použitého 100 μm PDMS SPME vlákna je zobrazen na Obrázku 26. Pro porovnání povrchové struktury je pak na Obrázku 27 zachycen vyvinutý nerezový SPME nosič potažený polyeterimidovými nanovlákny.



Obrázek 26: Použité komerční 100 μm PDMS vlákna (Tescan Vega 3) [79]



Obrázek 27: SPME nosič s nanovlákny PEI (Tescan Vega 3) [79]

Při přímém porovnání geometrií SPME zařízení – tvar vlákna s filmem a nanovláken, lze pozorovat významný rozdíl v uspořádání povrchu extrakční fáze. Zatímco u komerčního SPME vlákna je pozorován velmi hladký polymerní film, u SPME zařízení s nanovlákny lze vidět velmi strukturovaný povrch, který tvoří velké množství nanovláken. U komerčního vlákna je tedy možné odvodit, že aktivní povrch sorbentu je přibližně roven povrchu pláště válce, který má výšku 10 mm a průměr 0,6 mm. Povrch sorbentu u komerčního 100 μm PDMS vlákna s křemenným jádrem je přibližně roven 9,42 mm². Částice, které lze pozorovat na povrchu komerčního vlákna, jsou s největší pravděpodobností prachové (případně se jedná o jiné nečistoty), jelikož bylo pro analýzu použito již opotřebené SPME vlákno. Na snímku zachycující zhotovené SPME zařízení, lze vidět, že nerezové jádro SPME nosiče je kompletně obaleno polyetherimidovými nanovlákny.

Na Obrázcích 28 až 30 jsou snímky pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem, které zachycují zhotovená polymerní nanovlákna polyetherimidu, polyethersulfonu a polysulfonu. Pro každý typ nanovláken je vždy vyobrazen s vyšším rozlišením detail povrchu nanovláken, s nižším rozlišením struktura produkovaných nanovláken. V těchto případech byla příprava nanovláken provedena na textilní kolektor, nikoliv na zhotovené SPME nosiče. Cílem bylo zlepšení manipulace s nanovlákny pro potřeby obrazové analýzy.



Obrázek 28: Nanovlákna polyetherimidu (PEI) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)



Obrázek 29: Nanovlákna polyethersulfonu (PES) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)


Obrázek 30: Nanovlákna polysulfonu (PSU) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)

Na základě obrazové analýzy bylo zjištěno, že průměr nanovláken polyetherimidu se přibližně pohybuje v rozmezí od 300 do 600 nm, u polyethersulfonových nanovláken v intervalu 700 až 1300 nm a u polysulfonových nanovláken byly průměry zaznamenány v rozsahu od 800 až do 1200 nm. Z pořízených snímků s nižším rozlišením, je patrné, že produkce všech typů polymerních nanovláken je poměrně homogenní. U všech produkovaných polymerních nanovláken (PEI, PES a PSU) metodou elektrostatického zvlákňování nebyly pozorovány žádné defekty. Striktně vzato jsou tedy vlákna připravená pro potřeby disertační práce spíše nanostrukturovanými mikrovlákny.

6.1.3 Termogravimetrická analýza

Záznamy získané TGA analýzou jsou na Obrázcích 31 až 36, kde jsou zobrazeny grafy pro nanovlákna a výchozí polymery polyetherimid (PEI), polyethersulfon (PES) a polysulfon (PSU). Výchozí polymery ve formě granulátu byly otestovány pro ověření vlivu geometrie na tepelnou stabilitu materiálů.



Obrázek 31: TGA polyetherimidových (PEI) nano-vláken



Obrázek 33: TGA polyethersulfonových (PES) nanovláken



Obrázek 35: TGA polysulfonových (PSU) nanovláken



Obrázek 32: TGA granulovaného polyetherimidu



Obrázek 34: TGA granulovaného polyethesulfonu



Obrázek 36: TGA granulovaného polysulfonu

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885

Všechny druhy testovaných nanovláken a výchozích polymerů prokázaly svojí velkou tepelnou odolnost. Váhový úbytek byl u všech testovaných vzorků po 1 hodině při 250 °C nižší než 0,15 % v případě nanovláken a menší než 0,24 % v případě polymerů ve formě granulátu. Největší pokles hmotnosti byl pak pozorován u polyethersulfonových nanovláken. Pouze u nanovláken byl zaznamenán menší úbytek hmotnosti hned po začátku teplotního programu, tento jev byl patrně způsoben odparem vody (největší úbytek hmotnosti byl kolem 100 °C). Žádné další větší rozdíly mezi geometrií nanovláken a polymeru ve formě granulátu nebyly pozorovány u žádného z testovaných polymerů. Začátek termické degradace nastal u všech testovaných nanovláken i polymerů v intervalu od 400 °C do 500 °C. Pouze v případě granulovaných polymerů je termická degradace o něco strmější než v případě nanovláken. Což je patrně způsobeno právě geometrií testovaného materiálu, kdy v případě granulátu materiál déle odolává vyšším teplotám (pomalejší vedení tepla větším objemem materiálu) a skokově dojde k termické degradaci. V případě nanovláken je termická degradace pozvolnější.

6.1.4 Kontrolní měření na GC/MSMS

Naměřená chromatografická spektra na GC/MSMS při použití jednotlivých typů polymerních nanovláken (PEI, PES a PSU) na SPME nosičích, jsou zobrazena na Obrázcích 37 až 39.



Obrázek 37: Fullscanové měření SPME vlákna s PEI nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C



Obrázek 38: Fullscanové měření SPME vlákna s PES nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C



Obrázek 39: Fullscanové měření SPME vlákna s PSU nanovlákny při teplotě desorpce 250 °C

Ze získaných chromatografů je jasně patrné, že nedochází k uvolňování žádných detekovatelných látek z nanovlákenných sorbentů, které by mohly případně ovlivňovat reálné analýzy těmito zkonstruovanými SPME zařízeními. V chromatografech jsou pouze patrné pravidelně se opakující malé píky, které byly na základě porovnání s knihovnou spekter (NIST) identifikovány jako stacionární fáze kolony (tzv. "krvácení chromatografické kolony").

6.1.5 Stanovení množství nanovláken na SPME nosičích

Na následujících Obrázcích 40 a 41 jsou zobrazeny grafy provedené hmotnostní analýzy, zpracované na základě dat získaných během produkce SPME nosičů s nanovlákny a polymerními filmy.



Obrázek 40: Graf hmotnostní analýzy opakovatelnosti přípravy nanovláken na SPME nosičích Obrázek 41: Graf hmotnostní analýzy opakovatelnosti přípravy pol. filmů na SPME nosičích

V Tabulce 14 jsou pak uvedeny průměrná množství nanovláken a polymerních filmů, která byla nanesena na SPME nosiče, stanovené hmotnostní analýzou. Dále jsou zde uvedeny parametry jako směrodatná odchylka a variační koeficient spočítané na základě naměřených dat.



Hmotnostní analýza	Průměrné množství [mg]	Směrodatná odchylka [mg]	Variační koeficient [%]
PEI nanovlákna	0,26	0,05	18,75
PES nanovlákna	0,11	0,01	10,50
PSU nanovlákna	0,26	0,04	16,31
PEI filmy	0,26	0,03	9,54
PES filmy	0,10	0,01	7,57
PSU filmy	0,27	0,02	7,42

Tabulka 14: Hmotnostní analýza přípravy SPME nosičů s nanovlákny

Hmotnostní analýzou bylo určeno, že průměrné množství nanovláken PEI a PSU nanášených na SPME nosiče je totožné a to 0,26 mg. Téměř stejné výsledky byly zjištěny i u druhé geometrie, kdy u PEI filmu bylo stanoveno jeho množství na 0,26 mg a u PSU filmu na 0,27 mg. Velký rozdíl byl však zaznamenán u polymeru PES, kdy u obou jeho geometrií bylo průměrné množství podstatně menší, v případě nanovláken pouze 0,11 mg a u polymerních filmů 0,10 mg. U produkce nanovláken na nosiče byla však pozorována větší variabilita v rozmezí od 11 % do 19 %, oproti nanášení polymerních filmů, kde variabilita množství činila pouze od 7 % do 10 %.

Po provedené hmotnostní analýze byly stejné SPME nosiče ještě podrobeny analýze GPC, kde naměřená data touto metodou jsou zpracována ve formě grafů na Obrázcích 42 a 43. V těchto grafech je vyjádřeno absolutní množství daného polymeru (ve formě nanovláken nebo filmu) na SPME nosičích. Tyto hodnoty byly vypočítány z kalibračních křivek na základě naměřených koncentrací v analyzovaných vzorcích.





Obrázek 42: Graf analýz GPC opakovatelnosti výroby nanovláken na SPME nosiče *Obrázek 43: Graf analýz GPC opakovatelnosti výroby polymerních filmů na SPME nosiče*

V Tabulce 15 jsou uvedeny průměrná množství extrakční fáze (nanovláken a polymerních filmů) na SPME nosičích stanovené pomocí metody GPC. Dále jsou zde uvedeny vypočítané smě-rodatné odchylky a variační koeficienty pro tento soubor dat.

Metoda GPC	Průměrné množství [mg]	Směrodatná odchylka [mg]	Variační koeficient [%]
PEI nanovlákna	0,24	0,04	16,93
PES nanovlákna	0,11	0,02	14,10
PSU nanovlákna	0,25	0,03	12,75
PEI filmy	0,24	0,02	9,01
PES filmy	0,10	0,02	15,65
PSU filmy	0,27	0,03	8,88

Tabulka 15: GPC analýza přípravy SPME nosičů s nanovlákny

Pro porovnání s hmotnostní analýzou bylo na stejných SPME nosičích ještě provedena analýza množství polymerů pomocí metody GPC. Touto metodou bylo stanoveno, že průměrné množství nanovláken PEI (0,24 mg) a PES (0,25 mg) bylo také srovnatelné. Stejný fakt platil i pro druhou testovanou geometrii, kde u PEI filmu bylo zaznamenáno 0,24 mg a u PSU filmu 0,27 mg. Metodou GPC byl potvrzen stejný trend, kdy polymeru PES bylo v obou jeho formách na SPME nosičích výrazně méně (nanovlákna 0,11 mg a filmy 0,10 mg). Rozdíl v množství mezi oběma testovanými geometriemi jednotlivých typů polymerů byl tedy minimální. Množství PEI a PSU bylo srovnatelné, množství PES na SPME nosičích je oproti prvním dvěma zmíněným polymerům pouze



40 %. Vyšší variační koeficient pro opakovatelnost výroby byl zaznamenán u nanášení nanovláken, pohyboval se v rozmezí od 13 % do 17 %, přičemž nebyly pozorovány větší rozdíly mezi jednotlivými typy nanovláken. V případě polymerních filmů byl variační koeficient stanoven na interval od 9 % do 16 %. U této varianty geometrie poněkud vyčnívala výroba PES filmu (16 %), u zbylých dvou polymerů (PEI a PSU) byl variační koeficient zjištěn shodný 9 %.

Na Obrázku 44 je zpracován graf porovnání obou testovaných metod – hmotnostní analýza a metoda GPC pro stanovení množství polymeru nanášeného na SPME nosiče. Jsou zde zobrazeny všechny měřené polymery polyetherimid, polyethersulfon a polysulfon v obou jejich testovaných geometriích – polymerních filmů a nanovláken.



Srovnání metody GPC a hmotnostní analýzy

Obrázek 44: Graf opakovatelnosti výroby SPME nosičů s nanovlákny a polymerními filmy stanovené pomocí metody GPC a hmotnostní analýzy

Tento graf srovnání obou metod (hmotnostní analýza a metoda GPC) pro stanovení množství daných polymerů jasně ukazuje, že obě metody vzájemně korelují. Stanovená množství jednotlivých polymerů (nanovláken i filmů) oběma metodami jsou téměř shodné, případné odchylky mezi stanoveními jsou dány chybou měření.



Cílem těchto měření a porovnání obou metod stanovení bylo ověřit jaké množství nanovláken nebo polymerních filmů je nanášeno na SPME nosiče během jejich výroby. Na základě provedené hmotnostní a GPC analýzy bylo stanoveno průměrné množství polymerů (PEI, PES a PSU) jak ve formě polymerních filmů, tak i nanovláken, které byly naneseny na SPME nosiče (zaznamenáno v Tabulce 16).

Tabulka 16: Průměrné množství polymerů ve formě nanovláken a filmů na SPME nosičích

	Polyetherimid [mg]	Polyethersulfon [mg]	Polysulfon [mg]
Nanovlákna	$0,25 \pm 0,05$	$0,11 \pm 0,04$	$0,26 \pm 0,04$
Polymerní film	$0,25 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,02$

6.2 Testy geometrie sorbentu

V této kapitole jsou popsány provedené testy se zaměřením na ověření vlivu geometrie použitého sorbentu na kinetiku modelových polutantů v čase a opakovatelnost daného měření. Byly porovnávány sorpční vlastnosti stejného množství sorbentu ve formě tenkého polymerního filmu a nanovláken.

6.2.1 Kinetika sorpce v čase

Graficky zpracované výsledky provedených testů zkoumající kinetiku sorpce HCH v čase na polymerní filmy a nanovlákna jsou ve formě grafů zobrazeny na Obrázcích 45 až 50. V těchto grafech jsou na osách X vyneseny jednotlivé extrakční časy, a na osách Y jsou pak zaznamenány naměřené odezvy hmotnostního detektoru.





Obrázek 45: Graf kinetiky sorpce v čase na PEI

Obrázek 46: Graf kinetiky sorpce v čase na PEI



nanovlákna







Obrázek 49: Graf kinetiky sorpce v čase na PSU nanovlákna



Na následujícím Obrázku 51 je graficky zpracováno přímé porovnání geometrie nanovláken a filmů zhotovených ze stejných výchozích polymerů na testovaném parametru kinetiky sorpce v čase.

Obrázek 48: Graf kinetiky sorpce v čase na PES



tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885

film







Kinetika sorpce HCH v čase na polymerní filmy a nanovlákna

Extrakční čas [minuty]

Obrázek 51: Graf porovnání kinetik sorpcí na polymerní filmy a nanovlákna PEI, PES a PSU na SPME nosičích

Z naměřených dat jsou na první pohled patrné markantní rozdíly v naměřených odezvách hmotnostního detektoru mezi geometrií nanovláken a filmů. Tento trend je pozorován u všech testovaných typů polymerů – polyetherimidu, polyethersulfonu i polysulfonu. Z hlediska kinetiky sorpce v čase lze konstatovat, že u polymerních filmů PEI a PSU dochází s rostoucím časem extrakce k mírnému nárůstu odezvy hmotnostního detektoru, došlo tedy k extrahování většího množství analytů. Při použití PES filmu bylo pozorováno dosažení jeho sorpční kapacity již po 5 minutách extrakce. Testované SPME nosiče s nanovlákny vykázaly také rostoucí trend, kdy s prodlužujícím se časem extrakce rapidně narůstá extrahované množství analytů. SPME nosiče s nanovlákny po 5 minutách extrakce vykázaly téměř shodné odezvy. Od tohoto extrakčního času se jednotlivé typy nanovláken liší. Zatímco naměřená odezva u PSU nanovláken dále narůstá velmi málo a v případě PEI nanovlákna jen mírně, u PES nanovláken dochází k růstu odezvy až do maximálního extrakčního času 30 minut. Sorpční kapacita PEI nanovláken byla tedy téměř zaplněna již po 10 minutách, po dalších 10 minutách již dosáhla svého maxima. Z toho plyne, že SPME nosiče s PEI a PSU nanovlákny dosahují po 20 minutách nasycení své sorpční kapacity a při delší době extrakce již téměř nedochází ke zvýšení nasorbovaného množství analytů. Odezva hmotnostního detektoru při použití PES nanovláken roste až do finálního sorpčního času (30 minut). I když nárůst odezvy byl menší, není možno říci, zda bylo dosaženo rovnováhy.



Nejlepší výsledky mezi filmy (největší odezva hmotnostního detektoru) byly pozorovány u PES filmu. Obecně lze shrnout, že použití těchto konkrétních polymerů (PEI, PES a PSU) ve formě tenkých filmů není vhodné pro analýzy modelové kontaminace (HCH) metodou HS-SPME. Jejich odezva je oproti stejnému množství polymeru ve formě nanovláken velmi malá a dosahuje pouze 5 - 7 % v porovnání se stejným množstvím daného sorbentu ve formě nanovláken.

6.2.2 Opakovatelnost

Získaná data při měření opakovatelnosti pro polymerní filmy a nanovlákna (PEI, PES a PSU) jsou graficky zpracována ve formě grafů, které jsou zobrazeny na Obrázcích 52 a 53, vždy pro každý typ testované geometrie sorbentu. Na osách X jsou zobrazena měření, na osách Y je suma ploch signálů všech měřených analytů (izomery HCH).



Obrázek 52: Graf opakovatelnosti měření při použití nanovláken



Filmy - opakovatelnost měření

Obrázek 53: Graf opakovatelnosti měření při použití tenkých filmů

Pro každou testovanou geometrii byla také sestavena Tabulka (17 a 18), ve kterých jsou uvedeny vypočítané průměrné odezvy hmotnostního detektoru, směrodatné odchylky a variační koeficienty.

Tabulka	17: C	Dpakovatel	nost měření	SPME	nosičů s	nanovlákny
---------	-------	------------	-------------	-------------	----------	------------

Opakovatelnost měření	Průměrná odezva hmotnostního detektoru	Směrodatná odchylka	Variační koeficient [%]
PEI nanovlákna	178 903,2	10 442,3	5,8
PES nanovlákna	295 806,7	22 669,5	7,7
PSU nanovlákna	102 277,1	4 636,4	4,5

Tabulka 18: Opakovatelnost měření SPME nosičů s polymerními filmy

Opakovatelnost měření	Průměrná odezva hmotnostního detektoru	Směrodatná odchylka	Variační koeficient [%]
PEI film	9 423,5	564,9	6,0
PES film	21 710,1	1 499,1	6,9
PSU film	6 636,9	607,5	9,2



Z provedených testů opakovatelnosti měření obou testovaných geometrií sorbentu vyplývá, že obě geometrie mají velmi dobrou opakovatelnost měření. V případě použití nanovláken byla zjištěna variabilita v rozmezí od 5 % do 8 % a v případě polymerních filmů od 6 do 9 %. Nebyl pozorován žádný vliv mezi typem polymeru a jeho geometrií, který by měl negativní vliv na opakovatelnost měření.

6.3 Parametry ovlivňující sorpci

V této kapitole jsou uvedeny výsledky testů, které zkoumaly vliv vybraných parametrů ovlivňujících proces sorpce při použití SPME vláken. Jednalo se o testy, ve kterých byl studován vliv různé teploty agitace (40 – 90 °C) a desorpce (175 – 250 °C), přídavek aditiv (solí) a kinetika sorpce modelové kontaminace v čase (2 – 50 minut).

6.3.1 Test různých teplot agitace

Na Obrázcích 54 až 58 jsou zpracovány grafy z provedených testů s různou teplotou agitace během měření, vždy pro každý typ SPME vlákna. Na ose X jsou znázorněny příslušné teploty agitace a na ose Y je pak vynesena odezva hmotnostního detektoru.



65 pm PDMS/DVB

Obrázek 54: Graf různých teplot agitace při použití 100 µm PDMS vlákna









Obrázek 57: Graf různých teplot agitace při použití PES nanovláken

-HCF



Obrázek 58: Graf různých teplot agitace při použití PSU nanovláken

Na dalším Obrázku 59 je graficky souhrnně zpracováno porovnání jednotlivých otestovaných SPME vláken mezi sebou. Každá vynesená hodnota odpovídá průměru z měření daného triplikátu sumy všech 5 izomerů HCH.

tel.: +420 485 353 824 vojtech.antos@tul.cz www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Teplota agitace [•C]

Obrázek 59: Graf porovnání vlivu změny teploty agitace u komerčních a SPME vláken s nanovlákny na zjištěnou odezvu

Z provedených testů je patrné, že nejvíce vyrovnané jsou odezvy hmotnostního detektoru na HCH při teplotě agitace 60 °C, vyjma PEI vlákna vykazují všechna ostatní vlákna téměř shodnou odezvu při této teplotě agitace. Obecně lze konstatovat, že v rozsahu teplot agitace od 40 °C do 60 °C má odezva hmotnostního spektrometru u všech vláken stejný rostoucí trend. Změna nastává při teplotě agitace 70 °C, kdy měřené plochy signálů analytů u většiny SPME vláken dále nerostou, jedinou výjimkou je komerční PDMS/DVB vlákno. Při dalším zvýšení teploty agitace na 90 °C klesla výrazně odezva u všech testovaných vláken. Jak již bylo zmíněno, velkou odchylkou je chování komerčního PDMS/DVB vlákna, u kterého bylo naměřeno maximální množství vyextrahovaných analytů z matrice vzorku při 80 °C. Tento jev lze vysvětlit odlišným charakterem tohoto sorbentu oproti ostatním SPME vláknům. V případě PDMS/DVB se jedná o sorbent, který díky zapuštěným porézním částicím DVB v polymeru PDMS má jednak větší sorpční kapacitu, a díky adsopci (částice DVB) i silnější vazbu analytů k sorbentu. Obecně lze konstatovat, že komerčním vláknům vyhovují i vyšší teploty agitace. Pro SPME nosiče s nanovlákny se jako optimální teplota agitace jeví teplota 60 °C.



6.3.2 Test různých teplot desorpce

Zpracované výsledky testů, kde byl zkoumán vliv různé teploty desorpce, jsou ve formě grafů zobrazeny na Obrázcích 60 až 64, vždy jeden graf pro každý typ SPME vlákna. Na ose X jsou znázorněny měnící se teploty agitace a na ose Y je pak vynesena odezva hmotnostního detektoru.



Obrázek 60: Graf testu různých teplot desorpce při použití 100 μm PDMS vlákna



Obrázek 62: Graf testu různých teplot desorpce při použití PEI vlákna



Obrázek 61: Graf různých teplot desorpce při použití 65 μm PDMS/DVB vlákna



Obrázek 63: Graf testu různých teplot desorpce při použití PES vlákna



Obrázek 64: Graf testu různých teplot desorpce při použití PSU vlákna



Na Obrázku 65 je graficky znázorněno srovnání nosičů s nanovlákny a komerčních SPME vláken při porovnání vlivu změny teploty desorpce na zjištěnou odezvu hmotnostního detektoru (MS) měřených modelových látek (HCH). Na ose X jsou uvedeny měnící se teploty desorpce a na ose Y je pak vynesena odezva hmotnostního detektoru.



Obrázek 65: Graf porovnání vlivu změny teploty desorpce u komerčních a SPME vláken s nanovlákny na zjištěnou odezvu

Ze získaných dat, je velmi znatelný nekorelující trend u obou komerčních SPME vláken. Zatímco PDMS vlákno je velmi málo ovlivněno desorpční teplotou, u druhého komerčního PDMS/DVB vlákna je vidět přesně opačný trend, kdy s rostoucí desorpční teplotou roste i naměřená odezva analytů. Tento jev lze vysvětlit tím, že se jedná o dva různé sorbenty. PDMS má jako sorbent pouze homogenní polymerní film, kdežto druhé komerční vlákno obsahuje navíc velmi porézní částice divinylbenzenu. Tyto částice jsou velmi silným sorbetem, a proto dochází ke kompletní tepelné desorpci až při vyšších teplotách. PDMS vlákno má téměř srovnatelnou odezvu (desorbované množství) při desorpčních teplotách v intervalu od 175 °C do 225 °C, pouze při nejvyšší teplotě 250 °C došlo k mírnému 12 % zvýšení (ve srovnání s teplotou 225 °C). Zvýšení desorpční teploty mělo na všechny SPME nosiče s nanovlákny pozitivní vliv. Tento trend byl nejvíce markantní při měření pomocí PES nanovláken, při nejvyšší testované desorpční teplotě 250 °C došlo k nárůstu odezvy MS na jedenácti násobek oproti nejnižší desorpční teplotě. Dalším zajímavým poznatkem je, že k největšímu nárůstu odezvy detektoru došlo u PES a PSU nanovláken při zvýšení desorpční teploty z 225 °C na maximální teplotu 250 °C. Opačně tomu bylo u PEI nanovláken,



u kterých byl zaznamenán největší nárůst během změny z nejnižší desorpční teploty 175 °C na 200 °C.

Závěrem lze říci, že správně nastavená desorpční teplota má významný vliv na náležitou tepelnou desorpci analytů v drtivé většině případů použitých sorbentů. Toto tvrzení neplatí pouze v případě použití 100 µm PDMS, kde má desorpční teplota omezený efekt. Tento jev lze vysvětlit strukturou uložení sorbentu. V případě tohoto SPME vlákna se jedná o homogenní vrstvu polymeru s velmi hladkým povrchem a analyty z tohoto povrchu desorbují snadněji.

6.3.3 Testy kinetiky sorpce v čase

Naměřená data z realizovaných testů, kde byl zkoumán vliv kinetiky sorpce modelových látek (HCH) na nanovlákenná a komerční SPME vlákna v čase byly zpracovány do grafů, které jsou zobrazeny na Obrázcích 66 až 70.



Obrázek 66: Graf kinetiky sorpce HCH na komerční 100 µm PDMS SPME vlákno





65 pm PDM S/DVB

Obrázek 67: Graf kinetiky sorpce HCH na komerční 65 μm PDMS/DVB SPME vlákno







Obrázek 70: Graf kinetiky sorpce HCH na PSU SPME vlákno

Na Obrázku 71 je graficky zpracováno shrnující porovnání třech zhotovených SPME nosičů s nanovlákny a dvou komerčních SPME vláken. Každá vynesená hodnota odpovídá aritmetickému průměru odezvy hmotnostního detektoru z měření daného triplikátu sumy všech 5 izomerů HCH.



Kinetika sorpce HCH v čase na SPME vlákna

Obrázek 71: Graf porovnání kinetiky sorpce HCH na nanovlákenné a komerční SPME vlákna

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885

Z naměřených dat je jasně patrný významný pozitivní vliv doby extrakčního času na extrahované množství analytu z matrice vzorku. Tento trend je pro všechna testovaná SPME vlákna stejný. Většina použitých vláken dosáhla své sorpční kapacity do 30 minut extrakce. Tomuto trendu se vymyká pouze komerční vlákno PDMS/DVB, což lze vysvětlit rozdílným složením jeho sorbentu. Jak bylo již řečeno dříve, tento sorbent obsahuje kromě polymerního filmu ještě velmi porézní částice (DVB), které jsou velmi silným sorbentem, a celkově zvyšují sorpční kapacitu sorbentu díky procesu adsorpce. Nejrychlejší kinetika sorpce byla zpočátku naměřena u PEI nanovláken, kdy do páté minuty extrakce, u něj byla zaznamenána nejvyšší odezva z testovaných SPME vláken. S přibývajícím extrakčním časem, však narazilo na svou omezenou sorpční kapacitu. Nejhorší sorpční vlastnosti z hlediska kinetiky byly zaznamenány u PSU nanovláken, kde je kinetika sorpce v čase velmi pomalá. Komerční PDMS vlákno a nanovlákna PES spolu vzájemně korelují, kdy rychlost sorpce modelových analytů u obou vláken je velice podobná. Po uplynutí maximálního sorpčního času (50 minut) byla naměřená odezva u PES vlákna dokonce vyšší.

6.3.4 Přídavek aditiv

Grafy z měření testů s přídavkem aditiv ke vzorkům jsou uvedeny na Obrázcích 72 až 76. Na osách X je znázorněna koncentrace NaCl a na osách Y jsou pak vypočítány procentuální nárůst odezvy hmotnostního (MS) detektoru (pro izomery HCH) oproti odezvě při měření vzorků bez přídavku NaCl.







Obrázek 73: Graf měření pomocí komerčního 65 μm PDMS/DVB po přídavku NaCl







Obrázek 74: Graf měření pomocí PEI vlákna po přídavku NaCl

Obrázek 75: Graf měření pomocí PES vlákna po přídavku NaCl



Obrázek 76: Graf měření pomocí PSU vlákna po přídavku NaCl

Na Obrázku 77 je graficky souhrnně zpracováno porovnání jednotlivých otestovaných nanovlákenných a komerčních SPME vláken mezi sebou. Každá vynesená hodnota odpovídá průměru procentuálního navýšení odezvy hmotnostního detektoru oproti referenčnímu měření.

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Porovnání SPM E vláken po přídavku NaCl

Obrázek 77: Souhrnný graf testovaných SPME vláken s přídavkem NaCl

Z naměřených výsledků je jasně patrný poměrně velký pozitivní vliv přídavku soli (NaCl) na výslednou odezvu hmotnostního detektoru u všech testovaných SPME vláken. Lze poznamenat, že obě komerční vlákna jsou ovlivněna o něco méně, a to hlavně při nižší koncentraci chloridu sodného (100 g·l⁻¹) než je tomu u nanovláken. Nutno podotknout, že tento rozdíl s dalším zvýšením koncentrace NaCl (200 g·l⁻¹) téměř vymizí. Při zvýšení koncentrace NaCl na 100 g·l⁻¹ došlo k nárůstu odezvy MS u komerčních vláken průměrně o 38 % a v případě nanovláken o 51 % oproti referenčním vzorkům (vzorky bez přídavku NaCl). Tento trend byl pozorován i pro dvojnásobnou koncentraci soli, kde nanovlákna dosáhla o 83 % většího extrahovaného množství z matrice vzorku oproti referenčním vzorkům. V případě komerčních vláken bylo dosaženo zvýšení odezvy MS o 78 %.

6.4 Testy životnosti SPME vláken

Naměřená data z provedených testů životnosti SPME vláken jsou zpracovány ve formě grafů, které jsou zobrazeny na Obrázcích 78 až 82. Na osách X jsou vyneseny počty nástřiků (reálné a simulované měření vzorků) a na osách Y jsou pak zobrazeny naměřené odezvy hmotnostního detektoru.



Obrázek 78: Graf testu životnosti komerčního 100 µm PDMS vlákna



Obrázek 79: Graf testu životnosti komerčního 65 µm PDMS/DVB vlákna



Počet nástřiků

Obrázek 80: Graf testu životnosti PEI SPME vlákna



Obrázek 81: Graf testu životnosti PES SPME vlákna



PSU - nanovlákna

Obrázek 82: Graf testu životnosti PSU SPME vlákna

Získaná data z testů životnosti jsou souhrnně graficky zpracována ve formě dvou grafů. Na prvním grafu - Obrázek 83 jsou výsledky ponechány (na ose Y) ve formě naměřené odezvy hmotnostního detektoru (suma všech izomerů HCH). Ve druhém grafu - Obrázek 84 jsou pak naměřené hodnoty signálu normovány podle referenčního (nultého) měření. Počáteční odezvy hmotnostního detektoru byly tedy brány jako 100 % a další naměřené hodnoty jsou již přepočítány procentuelně k těmto hodnotám.



Porovnání životnosti komerčních vláken a SPME nosičů s nanovlákny

Obrázek 83: Graf porovnání životnosti komerčních a nanovlákenných SPME vláken



Porovnání životnosti komerčních vláken a SPME nosičů s nanovlákny

Počet nástřiků

Obrázek 84: Graf úbytku sorpční kapacity komerčních a nanovlákenných SPME vláken

Z výsledků testů životnosti je patrné, že u všech testovaných SPME vláken došlo k nějakému poklesu sorpční kapacity. Ze všech zkoušených vláken, si nejlépe vedlo komerční 100 µm PDMS vlákno, které si i po 200 nástřicích dokázalo udržet 82 % odezvu oproti referenční hodnotě. U tohoto vlákna byla rovněž pozorována menší anomálie, kdy jeho sorpční vlastnosti dokonce mírně rostly v průběhu měření a jeho maximum bylo zaznamenáno po 60 nástřicích. Tento jev lze vysvětlit tím, že patrně došlo k mírnému narušení povrchu sorbentu, a tím se zvětšil jeho měrný povrch. Druhé komerční vlákno 65 µm PDMS/DVB prokázalo druhou nejlepší odolnost, a to především do 160 měření (93 %), poté klesla odezva až na 67 %. Nejlepší odolnost ze zhotovených nanovlákenných SPME byla zaznamenána u PSU vlákna, které i po 200 nástřiku vykázalo odezvu 66 % oproti referenční hodnotě. Jeho odolnost lze přirovnat ke komerčnímu vláknu PDMS/DVB, které si sice delší dobu drželo o něco málo větší sorpční kapacitu, na konci měření (200 nástřiků) však došlo k jejich vyrovnání. Celkově si nejhůře ze všech testovaných vláken vedla nanovlákna PES, u kterých na konci měření byla detekována pouze 25 % odezva oproti jeho referenční hodnotě. Tento fakt může být pravděpodobně způsoben tím, že tohoto sorbentu je na SPME nosičích nejméně, a tím má i nižší odolnost proti mechanickému opotřebení během měření.

6.5 Testy ověření linearity

Naměřená data z provedených testů ověření linearity jsou zpracována ve formě grafů, které jsou zobrazeny na Obrázcích 85 až 89, kde je vždy jeden graf pro daný typ SPME vlákna (nanovlákenné a komerční). V grafech je znázorněna lineární regresní křivka a index determinace (R²) pro každý jednotlivý analyt (izomery HCH).



Obrázek 85: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí komerčního 100 µm PDMS SPME vlákna



Obrázek 86: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí kom. 65 µm PDMS/DVB SPME vlákna

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885



Obrázek 87: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PEI SPME vlákna



Obrázek 88: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PES SPME vlákna

tel.: +420 485 353 824 | vojtech.antos @tul.cz | www.fm.tul.cz | IČ: 467 47 885 | DIČ: CZ 467 47 885





Obrázek 89: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovlákenného PSU SPME vlákna

Na získaných datech bylo provedeno ověření linearity kalibrace pomocí lineární regresní analýzy. Zjištěné indexy determinace (R²) jednotlivých nanovlákenných a komerčních SPME vláken pro všechny měřené analyty (izomery HCH) jsou zpracovány v Tabulce 19.

Analyt	100 µm PDMS	65 µm PDMS/DVB	PEI	PES	PSU
α-HCH	0,992	0,996	0,997	0,996	0,999
β-НСН	0,994	0,963	0,970	0,910	0,933
ү-НСН	0,996	0,986	0,985	0,991	0,996
δ-НСН	0,999	0,985	0,980	0,932	0,996
ε-HCH	0,996	0,975	0,970	0,990	0,993

Tabulka 19: Spočítané jednotlivé indexy determinace R^2 metodou lineární regresní analýzy

Na základě získaných dat při měření kalibračních vzorků byla provedena lineární regresní analýza pro ověření linearity kalibrací jednotlivých testovaných nanovlákenných a komerčních SPME vláken na všech izomerech HCH. Naměřená data byla dána do závislosti poměru ploch signálu analytu k signálu interního standardu, a tento parametr byl vztažen ke známé koncentraci



v měřeném vzorku. Následně byl na takto zpracovaná data aplikován lineární regresní model. Jeho kvalitu lze hodnotit pomocí indexu determinace R^2 , který udává kolik procent rozptylu vysvětlované proměnné je popsáno tímto lineárním modelem. Nejvíce lineární model koreluje s měřením pomocí komerčního 100 µm PDMS vlákna, u něhož byly zjištěny koeficienty determinace od 0,992 až po 0,999. I u všech ostatních testovaných vláken byl rovněž prokázán lineární model při měření v koncentračním rozsahu 50 – 5000 ng·l⁻¹ pro modelové polutanty (izomery HCH).

6.6 Validace

Limity detekce a stanovitelnosti (LoD a LoQ) byly stanoveny na základě opakovatelností, které byly naměřeny jednotlivými SPME vlákny. Tyto limity představují základní charakteristiky analytické metody. Pro stanovení meze detekce byla provedena 10x analýza modelového vzorku (fortifikovaného blanku) na koncentrační hladině 100 ng \cdot l⁻¹. Graficky jsou vyhodnocená data zpracována na Obrázcích 90 až 94, kde na osách Y jsou vyneseny stanovnené koncentrace izomerů HCH.

α-ΗСΗ β-ΗСΗ δ-ΗCΗ γ-ΗCΗ



Obrázek 90: Graf opakovatelnosti měření pomocí 100 μm PDMS vlákna



Obrázek 92: Graf opakovatelnosti měření pomocí



Obrázek 91: Graf opakovatelnosti měření pomocí 65 μm PDMS/DVB vlákna



Obrázek 93: Graf opakovatelnosti měření pomocí





Obrázek 94: Graf opakovatelnosti měření pomocí PSU vlákna

Na základě realizovaných testů opakovatelnosti bylo provedeno stanovení limitů detekce (LoD) a stanovitelnosti (LoQ) pro všechna nanovlákenná a komerční SPME vlákna a pro všechny měřené analyty (izomery HCH). Hodnota meze detekce pro každý jednotlivý analyt byla zjištěna dle rovnice (11):

$$LoD = 3 x SD \tag{11}$$

kde parametr SD představuje směrodatnou odchylku měření modelových vzorků.

Hodnota meze stanovitelnosti jednotlivých analytů byla určena z analýz modelového vzorku (fortifikovaného blanku) na koncentrační hladině druhého bodu kalibrace. Hodnota meze stanovitelnosti pro jednotlivé látky byla zjištěna dle rovnice (12):

$$LoQ = 10 x SD \tag{12}$$

Během určení mezí detekce a stanovitelnosti byly z naměřených dat rovněž spočítány průměrné koncentrace, směrodatné odchylky a variační koeficienty. Přehledně jsou všechny tyto údaje zpracovány v Tabulkách 19 až 23.



Tabulka 20: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 100 μm PDMS vláknem

100 µm PDMS	α-HCH	β-ΗCΗ	γ-HCH	δ-НСН	ε-HCH
Průměrná koncentrace [ng·l ⁻¹]	100,0	99,1	100,2	97,6	95,6
Směrodatná odchylka [ng·l ⁻¹]	2,6	2,6	2,4	3,3	3,2
Variační koeficient [%]	2,6	2,7	2,4	3,4	3,3
Limit detekce [ng·l ⁻¹]	7,9	7,9	7,2	10,0	9,5
Limit stanovitelnosti [ng·l ⁻¹]	26,5	26,5	24,0	33,4	31,7

Tabulka 21: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 65 μm PDMS/DVB vláknem

65 μm PDMS/DVB	α-HCH	β-НСН	γ-HCH	δ-НСН	ε-HCH
Průměrná koncentrace [ng·l ⁻¹]	100,8	100,4	98,0	100,0	101,5
Směrodatná odchylka [ng·l ⁻¹]	4,9	5,7	5,7	5,9	4,6
Variační koeficient [%]	4,9	5,6	5,8	5,9	4,5
Limit detekce [ng·l ⁻¹]	14,8	17,0	17,1	17,6	13,8
Limit stanovitelnosti [ng·l ⁻¹]	49,3	56,5	57,1	58,8	46,1

Tabulka 22: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PEI vláknem

PEI	α-HCH	β-НСН	γ-HCH	δ-НСН	ε-HCH
Průměrná koncentrace [ng·l ⁻¹]	103,0	97,2	99,1	103,8	103,0
Směrodatná odchylka [ng·l ⁻¹]	6,5	6,2	5,7	6,1	8,2
Variační koeficient [%]	6,3	6,4	5,8	5,9	8,0
Limit detekce [ng·l ⁻¹]	19,4	18,7	17,2	18,2	24,7
Limit stanovitelnosti [ng·l ⁻¹]	64,6	62,4	57,2	60,8	82,5



PES	α-HCH	β-НСН	γ-HCH	δ-НСН	ε-HCH
Průměrná koncentrace [ng·l ⁻¹]	98,8	99,8	102,2	99,6	102,5
Směrodatná odchylka [ng·l ⁻¹]	6,0	5,9	4,9	5,1	5,6
Variační koeficient [%]	6,1	5,9	4,8	5,1	5,4
Limit detekce [ng·l ⁻¹]	18,0	17,6	14,6	15,3	16,7
Limit stanovitelnosti [ng·l ⁻¹]	60,1	58,6	48,7	51,0	55,6

Tabulka 23: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PES vláknem

Tabulka 24: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PSU vláknem

PSU	α-HCH	β-НСН	ү-НСН	δ-НСН	ε-HCH
Průměrná koncentrace [ng·l ⁻¹]	102,5	96,4	98,6	100,3	100,1
Směrodatná odchylka [ng·l ⁻¹]	5,0	5,5	6,4	8,4	5,6
Variační koeficient [%]	4,8	5,7	6,5	8,4	5,6
Limit detekce [ng·l ⁻¹]	14,9	16,5	19,3	25,3	16,9
Limit stanovitelnosti [ng·l ⁻¹]	49,6	54,9	64,3	84,2	56,3

Nejnižší meze detekce ze všech testovaných vláken byly zjištěny u komerčního 100 μ m PDMS vlákna, kde pro modelové polutanty (izomery HCH) byly limity detekce stanoveny v intervalu od 7,2 ng·l⁻¹ do 10,0 ng·l⁻¹. Pro druhé komerční SPME vlákno 65 μ m byly limity detekce stanoveny mírně vyšší, kde nejmenší detekční limit byl stanoven pro ɛ-HCH 14 ng·l⁻¹ a nejvyšší detekční limit 18 ng·l⁻¹ byl stanoven pro δ-HCH. Z nanovlákenných SPME byly nejnižší limity detekce zjištěny při měření pomocí PES nanovláken. U tohoto typu nanovlákenného sorbentu se limity detekce pohybovaly v rozmezí od 15 ng·l⁻¹ (γ -HCH) do 18 ng·l⁻¹ (α -HCH). Z hlediska opakovatelnosti měření, byla u všech testovaných SPME vláken pozorována velmi dobrá opakovatelnost. Nejmenší míra varibality byla zaznamenána u komerčního 100 μ m PDMS vlákna, která v jeho případě činila pouze 2 – 3 %. Ostatní testovaná vlákna vykázala velmi srovnatelné výsledky, pro PDMS/DVB a PES nanovlákna bylo zjištěno 5 – 6 %, pro PEI nanovlákna pak 6 – 8 % a u PSU nanovláken variabilita činila 5 – 8 %.



Celkově lze říci, že nejvhodnějším SPME vláknem pro analýzu hexachlorcyklohexanů z vodných vzorků metodou HS-SPME s analytickou koncovkou GC/MSMS je 100 μ m PDMS SPME vlákno. U tohoto vlákna byly zjištěny nejnižší limity detekce (max. 10 ng·l⁻¹) a stanovitelnosti (max. 34 ng·l⁻¹), v kombinaci s výbornou opakovatelností (2 – 3 %). Ze zhotovených nanovlákenných SPME byly nejnižší limity detekce (max. 18 ng·l⁻¹) zjištěny u PES nanovláken, současně u něj bylo dosaženo dobré opakovatelnosti (5 – 6 %).

7 Závěr

Na základě provedených testů bylo zjištěno, že použitá geometrie sorbentu má enormní vliv na jeho sorpční vlastnosti. V případě testovaných polymerů ve formě tenkých filmů byly zaznamenány pouze 5 – 7 % odezvy hmotnostního detektoru oproti stejnému množství daného sorbentu ve formě nanovláken. Z provedených testů opakovatelnosti měření obou testovaných geometrií sorbentu vyplývá, že obě geometrie mají velmi dobrou opakovatelnost měření. Optimální teplota agitace byla v případě SPME vláken se sorbentem s homogenním filmem a nanovlákny v intervalu 60 °C až 70 °C. Pouze v případě použití 65 µm PDMS/DVB vlákna, které obsahují porézní částice a dochází u nich k adsorpci, byla optimální teplota vyšší a to 80 °C. S rostoucí teplotou desorpce vzrůstala i odezva u všech testovaných SPME vláken, tento trend je u SPME nosičů s nanovlákny i komerčních SPME vláken srovnatelný.

Dále lze konstatovat, že se vzrůstajícím časem sorpce došlo vždy k extrakci většího množství analytů, až do dosažení sorpční kapacity daného SPME vlákna. Kinetika sorpce je v čase pro PES vlákno a PDMS srovnatelná, největší sorpční kapacita byla zjištěna u SPME vlákna, které obsahuje kromě polymerního filmu i porézní částice (65 μm PDMS DVB). Realizované testy, ve kterých byl zkoumán vliv přídavku aditiv (ve formě chloridu sodného) do vzorku prokázaly, že tímto postupem lze pozitivně ovlivnit extrahované množství analytů z matrice vzorku. U všech testovaných SPME vláken byl prokázán lineární model při měření v koncentračním rozsahu 50 – 5000 ng·l⁻¹ pro modelové polutanty (izomery HCH). Nejnižší limity detekce a stanovitelnosti pak byly zjištěny u 100 μm PDMS vlákna. U ostatních testovaných SPME vláken byly tyto limity mírně vyšší. Nejnižší limity detekce a stanovitelnosti u zhotovených SPME vláken byly zjištěny pro nosič s PES nanovlákny, který byl srovnatelný s komerčním 65 μm PDMS/DVB.

Závěrem lze konstatovat, že nejlepší vlastnosti ze všech testovaných vláken mělo 100 μm PDMS vlákno, u kterého byly zjištěny nejnižší meze detekce a stanovitelnosti v kombinaci s výbornou opakovatelností a jeho vysokou životností. Nejlepší ze zhotovených SPME vláken byl nosič s PES nanovlákny, u kterého byla sice zaznamenána nižší životnost oproti komerčním produktům, ale v ostatních parametrech se jim plně vyrovná. A to i navzdory faktu, že u PES nanovláken bylo použito nejmenší množství sorbentů ze všech testovaných SPME vláken (komerční 100 μm PDMS vlákno mělo 6x větší množství sorbentu).

Obecně nanovlákna prokázala svůj aplikační potenciál pro použití jako sorbentu v analytické technice HS-SPME. Nebyl bohužel naplněn předpoklad, že nanovlákna umožní daleko rychlejší


kinetiku sorpce díky svému velkému povrchu. Mělo by být zmíněno, že provedené testy byly zaměřeny pouze na jeden typ semi-těkavých látek, kdy v případě stanovení látek s větší afinitou k použitým sorbentům by bylo dosaženo pravděpodobně lepších výsledků.

Splnění cílů disertační práce

Cíle disertační práce, které byly vymezeny v jejím zadání, byly splněny ve všech bodech, a to následujícím způsobem.

Byl proveden úspěšný vývoj SPME nosičů umožňující záchyt a uložení sorbentu ve formě polymerních nanovláken (PEI, PES a PSU), které byly produkovány metodou elektrostatického zvlákňování z jehly. Na těchto zhotovených nanovláknech byly provedeny materiálové testy (BET, SEM TGA, ověření na GC/MSMS a stanovení množství sorbentů na SPME nosičích).

Dále byly zhotoveny SPME nosiče, na které bylo naneseno stejné množství polymerů (PEI, PES a PSU) ve formě polymerních nanovláken a tenkých filmů. Tyto dvě geometrie sorbentů byly porovnány z hlediska kinetiky sorpce modelových polutantů v čase a opakovatelnosti měření.

SPME nosiče s nanovlákennými sorbenty (PEI, PES a PSU) byly porovnávány v řadě realizovaných testů s nejpoužívanějšími komerčními SPME vlákny (PDMS a PDMS/DVB). Jednalo se o testy studující parametry ovlivňující sorpci (teplota agitace a desorpce, kinetika sorpce v čase a přídavek aditiv), testy životnosti a stanovení limitů detekce a stanovitelnosti pro modelové kontaminanty.

Náměty pro další směr výzkumu

Další směr výzkumu by měl směřovat především na strukturované uspořádání nanovláken na SPME nosiči. Pravidelné uspořádání nanovláken by mělo dále zlepšit sorpční vlastnosti, především rychlost sorpce. U testovaných SPME nosičů s nanovlákny nebylo pozorováno výrazné zlepšení kinetiky sorpce (díky velkému měrnému povrchu). Tento jev lze vysvětlit právě nespecifikovaným uložením nanovláken na nosičích. Nanovlákna nebyla na nosičích nikterak orientována a vzájemně se překrývala. Dalším výzkumným záměrem by mohlo být zaměření na zvýšení selektivity pro cílenou analýzu látek. V neposlední řadě by měl být proveden výzkum, který bude zkoumat použití nanovláken v kombinaci s přímou metodou Di-SPME. V tomto spojení se skrývá velký potenciál pro dosažení lepších detekčních limitů oproti komerčním produktům.



Přínosy pro odbornou technickou praxi

Z provedených testů je jasně patrné, že nanovlákna lze úspěšně použít pro analytické extrakce semitěkavých organických látek z vodných vzorků. Co se týká komerčního využití tohoto konceptu, lze zdůraznit ekonomickou stránku. Komerční běžný SPME nosič stojí přibližně 4 500,- Kč bez DPH za kus, přičemž se jedná o spotřební materiál. SPME nosiče mohou být vyráběny v malém měřítku okolo 300,- Kč bez DPH za kus. K této částce je nutné ještě připočíst náklady na výchozí polymery, které jsou však poměrně levné díky dostupnosti v průmyslovém měřítku. Nehledě na to, že spotřeba polymeru na zhotovení nanovláken pro jeden SPME nosič je extrémně nízká. Dalším aspektem je to, že použité SPME nosiče lze plně recyklovat, stačí pouze důkladně očistit nerezové jádro a může být nanesen nový sorbent. Pro možnou výrobu SPME nosičů s nanovlákny je ještě nutno počítat s pořízením nanášecí aparatury, kdy její cena vztažená k objemu produkce s rostoucí produkcí klesá. Práce prokázala použitelnost tohoto konceptu použití nanovláken jako sorbentu v analytické technice HS-SPME v malém měřítku s velkým aplikačním potenciálem.



Seznam publikací v průběhu studia:

a) Impaktované časopisy

KOVÁČIK, Jozef, Vojtěch ANTOŠ, Giuseppe MICALIZZI, Sławomir DRESLER, Pavel HRA-BÁK a Luigi MONDELLO. "Accumulation and Toxicity of Organochlorines in Green Microalgae". *Journal of Hazardous Materials* 347 (duben 2018): 168–75. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.056.

ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Michal KOMÁREK a Martin STUCHLÍK. "Polyetherimide Nanofibres as Sorbents for Organochlorinated Pesticides Determination". *Journal of Nanomaterials* 2016 (2016): 1–7. https://doi.org/10.1155/2016/1390345.

WACŁAWEK, Stanisław, Vojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK, Miroslav ČERNÍK a Daniel ELLI-OTT. "Remediation of Hexachlorocyclohexanes by Electrochemically Activated Persulfates". *Environmental Science and Pollution Research* 23, č. 1 (leden 2016): 765–73. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5312-y.

WACŁAWEK, Stanisław, Vojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK a Miroslav ČERNÍK. "Remediation of Hexachlorocyclohexanes by Cobalt-Mediated Activation of Peroxymonosulfate". *Desalination and Water Treatment* 57, č. 54 (19. listopad 2016): 26274–79. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1119757.

WACŁAWEK, Stanisław, Jaroslav NOSEK, Lucie CÁDROVÁ, Vojtech ANTOŠ a Miroslav ČERNÍK. "Use of Various Zero Valent Irons for Degradation of Chlorinated Ethenes and Ethanes". *Ecological Chemistry and Engineering S* 22, č. 4 (1. prosinec 2015): 577–87. https://doi.org/10.1515/eces-2015-0034.

b) Publikace uvedené v databázích Scopus a Web of Knowledge

ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Michal KOMÁREK a Jiří BOBEK. Nanosized Polymeric Fibres for Solid-phase Microextraction Sorbents. *NANOCON 2015 – 7th International Conference on Nanomaterials – Research and Application*. 1. vyd. Ostrava: Tanger, spol. s.r.o., 2015, 2015. s. 282 – 286. ISBN 978-80-87294-63-5.



ANTOŠ, Vojtěch a Pavel HRABÁK. Nanosized polymeric fibres for solid-phase microextraction sorbents. *NANOCON 2016 – Conference Proceedings, 8th International Conference on Nanomaterials – Research and Application.* 1. vyd. Ostrava: Tanger, spol. s.r.o. 2016, 2016. s. 314 – 318. ISBN 978-80-87294-71-0.

ANTOŠ, Vojtěch, Pavek HRABÁK, Pavel KEJZLAR a Klára LÍSKOVÁ. Determination of Organochlorinated Pesticides by Electrospun Polyethersulfone Nanofibres. (2018) NANOCON 2017 – Conference Proceedings, 9th International Conference on Nanomaterials – Research and Application. 1. vyd. Ostrava: Tanger, Ltd., 2018. s. 229 – 235. ISBN 978-80-87294-81-9.

c) Příspěvky na mezinárodních a tuzemských konferencích

ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Jiřina MACHÁČKOVÁ, Irena ŠUPÍKOVÁ, Libor POLÁCH, Miroslav ČERNÍK a Petr KVAPIL. Akumulace hexachlorocyklohexanů v biomase alnus glutinosa. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII., 14.-15.10.2015, Hustopeče. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor. spol. s.r.o, 2015, 2015. s. 128 – 134. ISBN 978-80-86832-87-6, ISSN 1805-0182.

KAKOSOVÁ, Eva., aj. Přímé měření produktů methan, ethan, ethen při reduktivní dehalogenaci kontaminované vody. Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VIII., 14.-15.10.2015, Hustopeče. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor. spol. s.r.o, 2015, 2015. s. 11 – 15. ISBN 978-80-86832-87-6.

ANTOŠ, Vojtěch, Eva KAKOSOVÁ, Lucie JIŘÍČKOVÁ a Jaroslav NOSEK. Proces kontinuálního měření reduktivní dehalogeance chlorovaných ethenů a methanů pomocí nZVI. Sanační technologie XVIII., Uherské Hradiště, 2015. 1. vyd. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., 2015. s. 116 – 119. ISBN 978-80-86832-85-2.

ANTOŠ Vojtěch, Pavel HRABÁK, Klára LÍSKOVÁ, Stanislaw WACŁAWEK, Miroslav ČER-NÍK. Alnus glutinosa uptake of hexachlorocyclohexanes. Ecopole Conference – Society of Ecological Chemistry and Engineering, Polanica-Zdrój, 2017

ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Miroslav ČERNÍK, Petr KVAPIL a Irena ŠUPÍKOVÁ. Phytoscreening of HCH bioaccumulation for grounfwater contamination surfy. Tenth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Palm Springs, California, 2016



d) VaV výsledky

NOSEK, J., CÁDROVÁ, L., KVAPILOVÁ, Š., WACLAWEK, S a ANTOŠ, V. Komplexní metodika laboratorních testů za účelem studia podpory redukčních a oxidačních činidel pomocí elektrického pole [ověřená technologie]. 3333, Technická univerzita v Liberci 2015.

CÁDROVÁ, Lucie, Vojtěch ANTOŠ a Jaroslav NOSEK. Reaktor pro laboratorní modelování sanace kontaminované vody [užitný vzor]. Zapsán dne 22. 3. 2016 pod číslem 29308.



Seznam použité literatury

- OUYANG, Gangfeng a Janusz PAWLISZYN. SPME in environmental analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2006, 386(4), 1059–1073. ISSN 1618-2642, 1618-2650. Dostupné z: doi:10/cnt7bm
- [2] RISTICEVIC, Sanja, Yong CHEN, Lucie KUDLEJOVA, Rosa VATINNO, Bruno BALTEN-SPERGER, John R STUFF, Dietmar HEIN a Janusz PAWLISZYN. Protocol for the development of automated high-throughput SPME–GC methods for the analysis of volatile and semivolatile constituents in wine samples. *Nature Protocols* [online]. 2010, 5(1), 162–176. ISSN 1754-2189, 1750-2799. Dostupné z: doi:10/d5xr92
- [3] PAWLISZYN, Janusz. *Handbook of solid phase microextraction*. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. ISBN 978-7-122-04701-4.
- [4] VIÑAS, Pilar, Natalia CAMPILLO, Nelson MARTÍNEZ-CASTILLO a Manuel HERNÁN-DEZ-CÓRDOBA. Solid-phase microextraction on-fiber derivatization for the analysis of some polyphenols in wine and grapes using gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* [online]. 2009, 1216(9), 1279–1284. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10/fk2sjb
- [5] SCHMARR, Hans-Georg, Wei SANG, Sebastian GANSS, Ulrich FISCHER, Benedikt KÖPP, Carsten SCHULZ a Theodoros POTOURIDIS. Analysis of aldehydes *via* headspace SPME with on-fiber derivatization to their O -(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)oxime derivatives and comprehensive 2D-GC-MS. *Journal of Separation Science* [online]. 2008, 31(19), 3458–3465. ISSN 16159306, 16159314. Dostupné z: doi:10/b2hmfc
- [6] BOYD-BOLAND, Anna A., Sonia MAGDIC a Janusz B. PAWLISZYN. Simultaneous determination of 60 pesticides in water using solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *The Analyst* [online]. 1996, 121(7), 929–937. ISSN 0003-2654, 1364-5528. Dostupné z: doi:10.1039/AN9962100929
- [7] BOUSSAHEL, R., S. BOULAND, K.M. MOUSSAOUI, M. BAUDU a A. MONTIEL. Determination of chlorinated pesticides in water by SPME/GC. *Water Research* [online]. 2002, 36(7), 1909–1911. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10/cffq35
- [8] DONG, Chunzhou, Zhaorui ZENG a Ming YANG. Determination of organochlorine pesticides and their derivations in water after HS-SPME using polymethylphenylvinylsiloxanecoated fiber by GC-ECD. *Water Research* [online]. 2005, 39(17), 4204–4210. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10/frkg5j
- [9] MENEZES FILHO, Adalberto, Fábio Neves DOS SANTOS a Pedro Afonso DE PAULA PE-REIRA. Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC– MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. *Talanta* [online]. 2010, 81(1–2), 346–354. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2009.12.008
- [10] PICÓ, Yolanda, Mónica FERNÁNDEZ, Maria Jose RUIZ a Guillermina FONT. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* [online]. 2007, 70(2), 117–131. ISSN 0165022X. Dostupné z: doi:10/cmfgmf

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI | Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií | Studentská 1402/2 | 461 17 Liberec 1



- [11] WACŁAWEK, Stanisław, Vojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK, Miroslav ČERNÍK a Daniel ELLIOTT. Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2016, 23(1), 765–773. ISSN 0944-1344, 1614-7499. Dostupné z: doi:10/f78dhr
- [12] WACŁAWEK, Stanisław, Vojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK a Miroslav ČERNÍK. Remediation of hexachlorocyclohexanes by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2016, 57(54), 26274–26279. ISSN 1944-3994, 1944-3986. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2015.1119757
- [13] KOVÁČIK, Jozef, Vojtěch ANTOŠ, Giuseppe MICALIZZI, Sławomir DRESLER, Pavel HRABÁK a Luigi MONDELLO. Accumulation and toxicity of organochlorines in green microalgae. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, 347, 168–175. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.12.056
- [14] DEAN, John R. Extraction Techniques in Analytical Sciences [online]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2009 [vid. 2020-03-09]. ISBN 978-0-470-68249-4. Dostupné z: doi:10.1002/9780470682494
- [15] BELARDI, Robert P. a Janusz B. PAWLISZYN. The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Quality Research Journal* [online]. 1989, 24(1), 179– 191. ISSN 1201-3080, 2408-9443. Dostupné z: doi:10.2166/wqrj.1989.010
- [16] LORD, Heather a Janusz PAWLISZYN. Evolution of solid-phase microextraction technology. *Journal of Chromatography A* [online]. 2000, 885(1–2), 153–193. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(00)00535-5
- [17] SOUZA SILVA, Érica A. a Janusz PAWLISZYN. Optimization of Fiber Coating Structure Enables Direct Immersion Solid Phase Microextraction and High-Throughput Determination of Complex Samples. *Analytical Chemistry* [online]. 2012, 84(16), 6933–6938. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac301305u
- [18] EISERT, Ralf a Janusz PAWLISZYN. Automated In-Tube Solid-Phase Microextraction Coupled to High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry* [online]. 1997, 69(16), 3140–3147. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac970319a
- [19] BALTUSSEN, Erik, Pat SANDRA, Frank DAVID a Carel CRAMERS. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. nedatováno, 11.
- [20] BRUHEIM, Inge, Xiaochuan LIU a Janusz PAWLISZYN. Thin-Film Microextraction. Analytical Chemistry [online]. 2003, 75(4), 1002–1010. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac026162q
- [21] XIE, W., W.M. MULLETT, C.M. MILLER-STEIN a J. PAWLISZYN. Automation of in-tip solid-phase microextraction in 96-well format for the determination of a model drug compound in human plasma by liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography B* [online]. 2009, 877(4), 415–420. ISSN 15700232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jchromb.2008.12.036



- [22] ZHANG, Min, Dan CHENG, Xiwen HE, Langxing CHEN a Yukui ZHANG. Magnetic Silica-Coated Sub-Microspheres with Immobilized Metal Ions for the Selective Removal of Bovine Hemoglobin from Bovine Blood. *Chemistry - An Asian Journal* [online]. 2008, NA-NA. ISSN 18614728, 1861471X. Dostupné z: doi:10.1002/asia.200900463
- [23] BAGHERI, Habib a Ali AGHAKHANI. Novel nanofiber coatings prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of chlorobenzenes from environmental samples. *Analytical Methods* [online]. 2011, 3(6), 1284. ISSN 1759-9660, 1759-9679. Dostupné z: doi:10.1039/c0ay00766h
- [24] DENG, Jiewei, Yunyun YANG, Ling FANG, Li LIN, Haiyun ZHOU a Tiangang LUAN. Coupling Solid-Phase Microextraction with Ambient Mass Spectrometry Using Surface Coated Wooden-Tip Probe for Rapid Analysis of Ultra Trace Perfluorinated Compounds in Complex Samples. *Analytical Chemistry* [online]. 2014, 86(22), 11159–11166. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac5034177
- [25] KREMSER, Andreas, Maik A. JOCHMANN a Torsten C. SCHMIDT. PAL SPME Arrow evaluation of a novel solid-phase microextraction device for freely dissolved PAHs in water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2016, 408(3), 943–952. ISSN 1618-2642, 1618-2650. Dostupné z: doi:10/f77f73
- [26] SCHILLIG, Christophe. (73) Assignee: CTC ANALYTICS AG, Zwingen (CH). nedatováno, 9.
- [27] KREMSER, Andreas, Guenter BOEHM, Beat SCHILLING, Maik A JOCHMANN, Torsten C SCHMIDT, SIM GMBH a Im ERLENGRUND. PAL SPME Arrow: An Evolutionary Step Forward for Solid-phase Microextraction (SPME). 2017, 4.
- [28] LEE, Jun-Young, Woo Seok KIM, Yun-Yeol LEE, Yun-Sang CHOI, Hyunwook CHOI a Hae Won JANG. Solid-phase microextraction Arrow for the volatile organic compounds in soy sauce. *Journal of Separation Science* [online]. 2019, 42(18), 2942–2948. ISSN 1615-9306, 1615-9314. Dostupné z: doi:10.1002/jssc.201900388
- [29] PIRI-MOGHADAM, Hamed, Md. Nazmul ALAM a Janusz PAWLISZYN. Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2017, 984, 42–65. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2017.05.035
- [30] KATAOKA, Hiroyuki, Heather L LORD a Janusz PAWLISZYN. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J. Chromatogr. A.* 2000, 28.
- [31] LOUCH, Derek., Safa. MOTLAGH a Janusz. PAWLISZYN. Dynamics of organic compound extraction from water using liquid-coated fused silica fibers. *Analytical Chemistry* [online]. 1992, 64(10), 1187–1199. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac00034a020
- [32] ALAM, Md. Nazmul a Janusz PAWLISZYN. Numerical Simulation and Experimental Validation of Calibrant-Loaded Extraction Phase Standardization Approach. *Analytical Chemistry* [online]. 2016, 88(17), 8632–8639. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.6b01802



- [33] XIA, Xin-Rui a Ross B. LEIDY. Preparation and Characterization of Porous Silica-Coated Multifibers for Solid-Phase Microextraction. *Analytical Chemistry* [online]. 2001, 73(9), 2041–2047. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac001273f
- [34] MEHDINIA, Ali a Mir FAZLOLLAH MOUSAVI. Enhancing extraction rate in solid-phase microextraction by using nano-structured polyaniline coating. *Journal of Separation Science* [online]. 2008, 31(20), 3565–3572. ISSN 16159306, 16159314. Dostupné z: doi:10.1002/jssc.200800284
- [35] MEI, Meng, Xiaojia HUANG a Dongxing YUAN. Multiple monolithic fiber solid-phase microextraction: A new extraction approach for aqueous samples. *Journal of Chromatography A* [online]. 2014, 1345, 29–36. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2014.04.029
- [36] ZHANG, Zhouyao. a Janusz. PAWLISZYN. Headspace solid-phase microextraction. Analytical Chemistry [online]. 1993, 65(14), 1843–1852. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10/dpjz38
- [37] SPIETELUN, Agata, Łukasz MARCINKOWSKI, Adam KLOSKOWSKI a Jacek NAMIEŚ-NIK. Determination of volatile organic compounds in water samples using membrane-solid phase microextraction (M-SPME) (headspace version). *The Analyst* [online]. 2013, 138(17), 5099. ISSN 0003-2654, 1364-5528. Dostupné z: doi:10.1039/c3an36851c
- [38] MARCINKOWSKI, Łukasz, Adam KLOSKOWSKI, Agata SPIETELUN a Jacek NAMIEŚ-NIK. Evaluation of polycaprolactone as a new sorbent coating for determination of polar organic compounds in water samples using membrane–SPME. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2015, 407(4), 1205–1215. ISSN 1618-2642, 1618-2650. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-014-8328-0
- [39] CHAI, Meng. a Janusz. PAWLISZYN. Analysis of Environmental Air Samples by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography/Ion Trap Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* [online]. 1995, 29(3), 693–701. ISSN 0013-936X, 1520-5851. Dostupné z: doi:10/d8vq66
- [40] SPIETELUN, Agata, Adam KLOSKOWSKI, Wojciech CHRZANOWSKI a Jacek NAMIEŚ-NIK. Understanding Solid-Phase Microextraction: Key Factors Influencing the Extraction Process and Trends in Improving the Technique. *Chemical Reviews* [online]. 2013, 113(3), 1667–1685. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Dostupné z: doi:10.1021/cr300148j
- [41] ARTHUR, Catherine L. a Janusz. PAWLISZYN. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* [online]. 1990, 62(19), 2145– 2148. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac00218a019
- [42] SHIREY, Robert E. SPME Commercial Devices and Fibre Coatings. In: Handbook of Solid Phase Microextraction [online]. B.m.: Elsevier, 2012 [vid. 2020-03-21], s. 99–133. ISBN 978-0-12-416017-0. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-416017-0.00004-8
- [43] PAWLISZYN, Janusz a ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN), ed. *Applications of solid phase microextraction*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1999. RSC chromatography monographs. ISBN 978-0-85404-525-9.



- [44] VALOR, Ignacio, Mónica PÉREZ, Carel CORTADA, David APRAIZ, Juan Carlos MOLTÓ a Guillermina FONT. SPME of 52 pesticides and polychlorinated biphenyls: Extraction efficiencies of the SPME coatings poly(dimethylsiloxane), polyacrylate, poly(dimethylsiloxane)divinylbenzene, Carboxen-poly(dimethylsiloxane), and Carbowax-divinylbenzene. *Journal of Separation Science* [online]. 2001, 24(1), 39–48. ISSN 1615-9306, 1615-9314. Dostupné z: doi:10/c59q6f
- [45] PIRI-MOGHADAM, Hamed, Fardin AHMADI a Janusz PAWLISZYN. A critical review of solid phase microextraction for analysis of water samples. *TrAC Trends in Analytical Chemist*ry [online]. 2016, 85, 133–143. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2016.05.029
- [46] SOUZA-SILVA, Érica A., Nathaly REYES-GARCÉS, German A. GÓMEZ-RÍOS, Ezel BOYACI, Barbara BOJKO a Janusz PAWLISZYN. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices III. Bioanalytical and clinical applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2015, 71, 249–264. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2015.04.017
- [47] SOUZA-SILVA, Érica A., Emanuela GIONFRIDDO a Janusz PAWLISZYN. A critical review of the state of the art of solid-phase microextraction of complex matrices II. Food analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2015, 71, 236–248. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2015.04.018
- [48] BOJKO, Barbara, Nathaly REYES-GARCÉS, Vincent BESSONNEAU, Krzysztof GORY-ŃSKI, Fatemeh MOUSAVI, Erica A. SOUZA SILVA a Janusz PAWLISZYN. Solid-phase microextraction in metabolomics. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2014, 61, 168–180. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2014.07.005
- [49] RISTICEVIC, Sanja, Erica A. SOUZA-SILVA, Jennifer R. DEELL, Jack COCHRAN a Janusz PAWLISZYN. Capturing Plant Metabolome with Direct-Immersion in Vivo Solid Phase Microextraction of Plant Tissues. *Analytical Chemistry* [online]. 2016, 88(2), 1266–1274. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/acs.analchem.5b03684
- [50] BESSONNEAU, Vincent, Barbara BOJKO a Janusz PAWLISZYN. Analysis of human saliva metabolome by direct immersion solid-phase microextraction LC and benchtop orbitrap MS. *Bioanalysis* [online]. 2013, 5(7), 783–792. ISSN 1757-6180, 1757-6199. Dostupné z: doi:10.4155/bio.13.35
- [51] KOLE, Prashant Laxman, Jeff MILLERSHIP a James C. MCELNAY. Determination of diclofenac from paediatric urine samples by stir bar sorptive extraction (SBSE)–HPLC–UV technique. *Talanta* [online]. 2011, 85(4), 1948–1958. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2011.07.016
- [52] UNCETA, Nora, Ana UGARTE, Alicia SÁNCHEZ, Alberto GÓMEZ-CABALLERO, Maria Aránzazu GOICOLEA a Ramón J. BARRIO. Development of a stir bar sorptive extraction based HPLC-FLD method for the quantification of serotonin reuptake inhibitors in plasma, urine and brain tissue samples. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* [online]. 2010, 51(1), 178–185. ISSN 07317085. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpba.2009.07.015
- [53] PIRI-MOGHADAM, Hamed, Fardin AHMADI, German Augusto GÓMEZ-RÍOS, Ezel BOYACI, Nathaly REYES-GARCÉS, Ali AGHAKHANI, Barbara BOJKO a Janusz PAW-LISZYN. Fast Quantitation of Target Analytes in Small Volumes of Complex Samples by Matrix-Compatible Solid-Phase Microextraction Devices. Angewandte Chemie International Edi-



tion [online]. 2016, 55(26), 7510–7514. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201601476

- [54] BAGHERI, Habib, Hamed PIRI-MOGHADAM a Mehrnoush NADERI. Towards greater mechanical, thermal and chemical stability in solid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2012, 34, 126–139. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10/fzt7jx
- [55] HELIN, Aku, Tuukka RÖNKKÖ, Jevgeni PARSHINTSEV, Kari HARTONEN, Beat SCHIL-LING, Thomas LÄUBLI a Marja-Liisa RIEKKOLA. Solid phase microextraction Arrow for the sampling of volatile amines in wastewater and atmosphere. *Journal of Chromatography A* [online]. 2015, 1426, 56–63. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10/ggnq32
- [56] HERRINGTON, Jason S., German A. GÓMEZ-RÍOS, Colton MYERS, Gary STIDSEN a David S. BELL. Hunting Molecules in Complex Matrices with SPME Arrows: A Review. *Separations* [online]. 2020, 7(1), 12. ISSN 2297-8739. Dostupné z: doi:10/ggnq9g
- [57] SONG, Nho-Eul, Jun-Young LEE, Yun-Yeol LEE, Jong-Dae PARK a Hae Won JANG. Comparison of headspace–SPME and SPME-Arrow–GC–MS methods for the determination of volatile compounds in Korean salt–fermented fish sauce. *Applied Biological Chemistry* [online]. 2019, 62(1), 16. ISSN 2468-0834, 2468-0842. Dostupné z: doi:10/ggnq8n
- [58] PODGÓRSKI, Albert, Anna BAŁAZY a Leon GRADOŃ. Application of nanofibers to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters. *Chemical Engineering Science* [online]. 2006, 61(20), 6804–6815. ISSN 00092509. Dostupné z: doi:10/cgdhfv
- [59] HOMAEIGOHAR, S.Sh., K. BUHR a K. EBERT. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science* [online]. 2010, 365(1–2), 68–77. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10/dhvg7r
- [60] MA, Z, M KOTAKI a S RAMAKRISHNA. Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. *Journal of Membrane Science* [online]. 2005, 265(1–2), 115–123. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10/fs2rmd
- [61] GOPAL, Renuga, Satinderpal KAUR, Chao Yang FENG, Casey CHAN, Seeram RAMAK-RISHNA, Shahram TABE a Takeshi MATSUURA. Electrospun nanofibrous polysulfone membranes as pre-filters: Particulate removal. *Journal of Membrane Science* [online]. 2007, 289(1–2), 210–219. ISSN 03767388. Dostupné z: doi:10/bxstmz
- [62] REDDY, Kakarla Raghava, Kazuya NAKATA, Tsuyoshi OCHIAI, Taketoshi MURAKAMI, Donald A. TRYK a Akira FUJISHIMA. Facile Fabrication and Photocatalytic Application of Ag Nanoparticles-TiO₂ Nanofiber Composites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2011, 11(4), 3692–3695. ISSN 15334880. Dostupné z: doi:10/bwcrkz
- [63] LI, Jian, En-hui LIU, Wen LI, Xiang-yun MENG a Song-ting TAN. Nickel/carbon nanofibers composite electrodes as supercapacitors prepared by electrospinning. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2009, 478(1–2), 371–374. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2008.11.024
- [64] ARAVINDAN, Vanchiappan, Jayaraman SUNDARAMURTHY, Palaniswamy Suresh KU-MAR, Nageswaran SHUBHA, Wong Chui LING, Seeram RAMAKRISHNA a Srinivasan



MADHAVI. A novel strategy to construct high performance lithium-ion cells using one dimensional electrospun nanofibers, electrodes and separators. *Nanoscale* [online]. 2013, 5(21), 10636. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10/ggnn6p

- [65] VASITA, Rajesh a Dhirendra S KATTI. Nanofibers and their applications in tissue engineering. *International Journal of Nanomedicine* [online]. 2006, 1(1), 15–30. ISSN 1176-9114. Dostupné z: doi:10/fj4hwf
- [66] MA, Zuwei, Masaya KOTAKI, Ryuji INAI a Seeram RAMAKRISHNA. Potential of Nanofiber Matrix as Tissue-Engineering Scaffolds. *Tissue Engineering* [online]. 2005, 11(1–2), 101–109. ISSN 1076-3279, 1557-8690. Dostupné z: doi:10.1089/ten.2005.11.101
- [67] YOO, Hyuk Sang, Taek Gyoung KIM a Tae Gwan PARK. Surface-functionalized electrospun nanofibers for tissue engineering and drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2009, 61(12), 1033–1042. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10/b558j8
- [68] HU, Xiuli, Shi LIU, Guangyuan ZHOU, Yubin HUANG, Zhigang XIE a Xiabin JING. Electrospinning of polymeric nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Controlled Release* [online]. 2014, 185, 12–21. ISSN 01683659. Dostupné z: doi:10/f59fmf
- [69] BABAEIJANDAGHI, Farshad, Iman SHABANI, Ehsan SEYEDJAFARI, Zahra Safaei NA-RAGHI, Mohammad VASEI, Vahid HADDADI-ASL, Kambiz Kamyab HESARI a Masoud SOLEIMANI. Accelerated Epidermal Regeneration and Improved Dermal Reconstruction Achieved by Polyethersulfone Nanofibers. *Tissue Engineering Part A* [online]. 2010, 16(11), 3527–3536. ISSN 1937-3341, 1937-335X. Dostupné z: doi:10.1089/ten.tea.2009.0829
- [70] LI, Gang, Peng LI, Yunhua YU, Xiaolong JIA, Shen ZHANG, Xiaoping YANG a Seungkon RYU. Novel carbon fiber/epoxy composite toughened by electrospun polysulfone nanofibers. *Materials Letters* [online]. 2008, 62(3), 511–514. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2007.05.080
- [71] CASADO, J., I. RODRÍGUEZ, M. RAMIL a R. CELA. Polyethersulfone solid-phase microextraction followed by liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry for benzotriazoles determination in water samples. *Journal of Chromatography A* [online]. 2013, 1299, 40–47. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2013.05.061
- [72] BAGHERI, Hasan, Hatam AMANZADEH, Yadollah YAMINI, Mohammad Yaser MASO-OMI, Ali MORSALI, Jamileh SALAR-AMOLI a Jalal HASSAN. A nanocomposite prepared from a zinc-based metal-organic framework and polyethersulfone as a novel coating for the headspace solid-phase microextraction of organophosphorous pesticides. *Microchimica Acta* [online]. 2018, 185(1), 62. ISSN 0026-3672, 1436-5073. Dostupné z: doi:10.1007/s00604-017-2607-3
- [73] OBAID, M., Nasser A.M. BARAKAT, O.A. FADALI, Moaaed MOTLAK, Abdulhakim A. ALMAJID a Khalil Abdelrazek KHALIL. Effective and reusable oil/water separation membranes based on modified polysulfone electrospun nanofiber mats. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, 259, 449–456. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.07.095
- [74] GUAN, Xiujuan, Ting CHENG, Shuxia WANG, Xiaoyan LIU a Haixia ZHANG. Preparation of polysulfone materials on nickel foam for solid-phase microextraction of floxacin in water

and biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2017, 409(12), 3127–3133. ISSN 1618-2642, 1618-2650. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-017-0253-6

- [75] LIU, Xiaoyan, Juanjuan YIN, Ling ZHU, Guanghui ZHAO a Haixia ZHANG. Evaluation of a magnetic polysulfone microcapsule containing organic modified montmorillonite as a novel solid-phase extraction sorbent with chlorophenols as model compounds. *Talanta* [online]. 2011, 85(5), 2451–2457. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2011.07.106
- [76] BASHEER, Chanbasha, Anbanandam PARTHIBAN, Akhila JAYARAMAN, Hian Kee LEE a Suresh VALIYAVEETTIL. Determination of alkylphenols and bisphenol-A. *Journal of Chromatography A* [online]. 2005, 1087(1–2), 274–282. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2005.03.014
- [77] SCARLET, Roxana, Liliana Rozemarie MANEA, Ion SANDU, Bogdan CRAMARIUC a Andrei Victor SANDU. The Influence of the Needle - Collector Distance Upon the Characteristics of the Polyetherimide Nanofibres Obtained by Electrospinning. *REV. CHIM.* 2012, (8), 7.
- [78] BAGHERI, Habib, Alireza AKBARINEJAD a Ali AGHAKHANI. A highly thermal-resistant electrospun-based polyetherimide nanofibers coating for solid-phase microextraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2014, 406(8), 2141–2149. ISSN 1618-2642, 1618-2650. Dostupné z: doi:10/ggmk5v
- [79] ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Michal KOMÁREK a Stuchlík STUCHLÍK. Polyetherimide Nanofibres as Sorbents for Organochlorinated Pesticides Determination. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2016, 2016, 1–7. ISSN 1687-4110, 1687-4129. Dostupné z: doi:10.1155/2016/1390345
- [80] ZENG, Zhaorui, Wenli QIU a Zaifu HUANG. Solid-Phase Microextraction Using Fused-Silica Fibers Coated with Sol–Gel-Derived Hydroxy-Crown Ether. *Analytical Chemistry* [online]. 2001, 73(11), 2429–2436. ISSN 0003-2700, 1520-6882. Dostupné z: doi:10.1021/ac0012750
- [81] ZENG, Zhaorui, Wenli QIU, Min YANG, Xuan WEI, Zaifu HUANG a Fang LI. Solid-phase microextraction of monocyclic aromatic amines using novel fibers coated with crown ether. *Journal of Chromatography A* [online]. 2001, 934(1–2), 51–57. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(01)01303-6
- [82] GUO, Feng, Tadeusz GÓRECKI, Donald IRISH a Janusz PAWLISZYN. Solid-phase microextraction combined with electrochemistry. *Anal. Commun.* [online]. 1996, 33(10), 361–364. ISSN 1359-7337, 1364-5536. Dostupné z: doi:10.1039/AC9963300361
- [83] DJOZAN, Dj. a L. ABDOLLAHI. Anodized zinc wire as a solid-phase microextraction fiber. *Chromatographia* [online]. 2003, 57(11–12), 799–804. ISSN 0009-5893, 1612-1112. Dostupné z: doi:10.1007/BF02491768
- [84] WU, Jingcun a Janusz PAWLISZYN. Preparation and applications of polypyrrole films in solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A* [online]. 2001, 909(1), 37–52. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(00)01025-6
- [85] RAMAKRISHNA, Seeram, ed. An introduction to electrospinning and nanofibers. Hackensack, NJ: World Scientific, 2005. ISBN 978-981-256-415-3.



- [86] ALGHORAIBI, Ibrahim a Sandy ALOMARI. Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: Ahmed BARHOUM, Mikhael BECHELANY a Abdel MAKHLOUF, ed. *Handbook of Nanofibers* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2018 [vid. 2020-03-10], s. 1–46. ISBN 978-3-319-42789-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-42789-8_11-2
- [87] BEACHLEY, Vince a Xuejun WEN. Polymer nanofibrous structures: Fabrication, biofunctionalization, and cell interactions. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, 35(7), 868–892. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.03.003
- [88] AGARWAL, Seema, ed. *Electrospinning: a practical guide to nanofibers*. Berlin ; Boston: De Gruyter, 2016. De Gruyter graduate. ISBN 978-3-11-033180-6.
- [89] HADDADI, Shokouh Hosseinzadeh a Janusz PAWLISZYN. Cold fiber solid-phase microextraction device based on thermoelectric cooling of metal fiber. *Journal of Chromatography A* [online]. 2009, 1216(14), 2783–2788. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2008.09.005
- [90] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery výroba, struktura, vlastnosti a použití*. B.m.: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [91] SASTRI, Vinny R. High-Temperature Engineering Thermoplastics. In: *Plastics in Medical Devices* [online]. B.m.: Elsevier, 2014 [vid. 2020-03-21], s. 173–213. ISBN 978-1-4557-3201-2. Dostupné z: doi:10.1016/B978-1-4557-3201-2.00008-2