

UNIVERZITA KARLOVA

FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ

Katedra analytické chemie



**VYUŽITÍ NANOVLÁKENNÝCH SORBENTŮ PRO ON-LINE EXTRAKCE
V KAPALINOVÉ CHROMATOGRAFII**

Disertační práce

Školitel: doc. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Konzultant: doc. PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková, Ph.D.

Hradec Králové 2020

Mgr. Martina Háková

Prohlašuji, že tato práce je mým původním autorským dílem, které jsem vypracovala samostatně pod vedením svého školitele. Veškerá literatura a další zdroje, z nichž jsem při zpracování čerpala, jsou uvedeny v seznamu použité literatury a v práci řádně citovány. Práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Hradec Králové, 9. 2. 2020

Mgr. Martina Háková

Veliké poděkování patří mému školiteli doc. RNDr. Daliborovi Šatínskému, Ph.D. a konzultantce doc. PharmDr. Lucii Chocholoušové Havlíkové, Ph.D. bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Luce děkuji (dle jejích slov) za vyceповání, jak na praktických cvičeních, a tak i při měření diplomové práce a také za to, že mě na postgraduální studium přivedla k Daliborovi. Tomu patří obrovský dík, že mě dokázal vytáhnout z vakua, které kolem mě vzniklo po odchodu Lucky a společně jsme dokončili většinu mých nápadů a projektů.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jiřímu Chvojkovi, Ph.D. za umožnění stáže na pracovištích Technické univerzity v Liberci. Ing. Jakubovi Erbenovi za obrovskou pomoc a podporu při výrobě materiálů a ostatním zaměstnancům a studentům univerzity za milé přijetí.

Mé diplomantce a dnes již doktorandce Mgr. Hedvice Raabové, patří velký dík za odvalu při výběru práce s nanomateriály v době ne zcela jistých výsledků na počátku projektu. A mému diplomantovi Adamovi Valachovičovi za spolupráci a trpělivost.

Děkuji také celé katedře analytické chemie za přátelskou atmosféru, cenné rady ať už profesní nebo soukromé. I přesto, že obědová pauza málokdy trvala pouhých třicet minut, vždy se jednalo o produktivně využitý čas. Také děkuji za možnost účastnit se zahraničních konferencí, kde jsem mohla prezentovat svou práci.

Obrovské poděkování patří mé rodině, která mě maximálně podporovala po celou dobu mého dlouhého studia, a zvláště pak mému manželovi Jirkovi, který to všechno vydržel i v dobách, ne zcela růžových. Jirkovi, synovi Matyášovi a kocourům Honzíkovi a Bruce Waynovi, za vytvoření domova i když malého, ale našeho, který pro mě byl vždy útočištěm.

Práce vznikla za finanční podpory Specifického vysokoškolského výzkumu SVV 260 412, Grantové agentury Univerzity Karlovy (projekty 766218 a 726316) a Grantové agentury České republiky (17-08738S).

ABSTRAKT

Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Katedra analytické chemie

Kandidát: Mgr. Martina Háková

Školitel: doc. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Konzultant: doc. PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková, Ph.D.

Název disertační práce: Využití nanovlákných sorbentů pro on-line extrakce v kapalinové chromatografii

V předložené disertační práci je prezentován komentovaný soubor deseti publikací, zaměřujících se na aplikaci nano a mikrovlákných polymerů jako nových extrakčních materiálů v analytické chemii. Práce vznikla na základě úzké spolupráce s Ústavem pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace a Katedrou netkaných textilií a nanovlákných materiálů sídlících na Technické Univerzitě v Liberci, kde se autorka aktivně podílela na návrhu a výrobě daných materiálů.

První část práce se věnuje modelovým studiím, zaměřených především na použití polyamidových, polystyrenových a polykaprolaktonových nanovláken jako sorbentů pro extrakci na tuhou fázi v klasickém off-line provedení nebo v on-line systému přepínání kolon. Řeší především praktické problémy, jako například orientace a uspořádání vláken v extrakčním systému, optimalizace výrobních faktorů ovlivňujících možnosti použití nanomateriálů, vhodné rozpouštědlové systémy, stabilitní testování a možnosti opakovaného použití mikroextrakčních kolonek. Součástí je i srovnání materiálů s komerčně dostupnými sorbenty na bázi silikagelového monolitu modifikovaného reverzní fází. Výsledkem je ucelená studie testování nano a mikrovlákných polymerů v extrakčních systémech, jejíž poznatky jsou nadále využity pro další experimentální práce.

Další část je věnována uplatnění vybraných nanovlákných polymerů v reálných aplikacích, zejména v environmentální analýze, například stanovení bisfenolu A v říčních vodách [1], mykotoxinu ochratoxinu A v potravinách [2], resveratrolu v červeném víně [3] a dalších biologicky aktivních látek (bisfenoly, betablokátory, nesteroidní antiflogistika a fenolické kyseliny) v různých maticích [4]. V této části je kladen důraz hlavně na výhody

použití nano a mikrovlákných polymerů oproti dostupným komerčním sorbentům. Mezi uvedené výhody patří vysoká stabilita, zvýšená extrakční kapacita, možnost jednoduché alterace povrchu, vyšší selektivita, nižší spotřeba organických rozpouštědel, dlouhodobá stabilita a s ní spojená zejména možnost opakovaného použití.

Disertační práce je zakončena obsáhlým přehledovým článkem o využití nanovlákných polymerů jako extrakčních materiálů v analytické chemii pokrývající poznatky z poslední dekády a „tutoriálem“ popisujícím využití nanovláken pro on-line extrakce v kapalinové chromatografii.

ABSTRACT

Charles University, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové

Department of Analytical Chemistry

Candidate: Mgr. Martina Háková

Supervisor: doc. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Consultant: doc. PharmDr. Lucie Chocholoušová Havlíková, Ph.D.

Title of Doctoral Thesis: Application of nanofibrous sorbents for on-line extraction in liquid chromatography

A compilation of ten publications is presented in this dissertation thesis. It is focused on the application of nano and microfibrous polymers as a new extracting material in analytical chemistry. This work was based on close cooperation with the Institute for Nanomaterials, Advanced Technologies and Innovation and the Department of Nonwovens and Nanofibrous Materials at the Technical University of Liberec, where the author took part in designing and preparation of these materials.

The first part deals with model studies, based on using polyamide, polystyrene and polycaprolactone nanofibers as sorbents for solid phase extraction in classical off-line mode or in on-line column switching system. It solves practical aspects such as orientation and the formation of the fibers in the extraction system, optimization of fabrication factors affecting applicability of the nanomaterials, suitable solvent systems, stability testing and reusability of the microcolumns. The comparison with commercial reversed phase silicagel monolith is also presented in this part. Complex study of testing the nano and microfibrous polymers in extracting systems, resulting from this part is used for follow-up experimental works.

The next part is focused on the real application of nanofibrous polymers, such as determination of bisphenol A in river water [1], mycotoxin ochratoxin A in beer [2], resveratrol in red wine [3] and other bioactive substances (bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs and phenolic acids) in different matrices [4]. Increased stability and extraction capacity, possibility of the surface alteration, higher selectivity, lower

consumption of organics, long-term stability and reusability are presented as the advantages of the nano and microfibrinous polymers over commercial sorbents.

The final part of presented dissertation thesis is concluded with the review on the nanofibrous polymers as the extracting materials in analytical chemistry, the advances of the last decade and a tutorial dealing with application of the nanomaterials in on-line chromatography systems.

OBSAH

1	Úvod.....	15
2	Cíl.....	16
3	Teoretická část.....	17
3.1	Typy nanovlákných polymerů v analytické chemii	17
3.1.1	Biopolymery	17
3.1.2	Syntetické polymery a jejich obměny	18
3.2	Technologie výroby nanovláken.....	20
3.2.1	Elektrické zvlákňování	20
3.2.2	Meltblown.....	22
3.3	Úprava vzorků.....	24
3.3.1	Extrakce na tuhou fázi	24
3.3.2	Extrakční techniky s využitím nanovláken.....	26
3.3.3	System přepínání kolon	27
3.4	Návrh nanovlákných materiálů pro on-line SPE.....	29
3.4.1	Výběr polymeru.....	29
3.4.2	Výběr technologie výroby	30
4	Publikované práce	31
4.1	Komentář č. 1 - Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent.....	34
4.2	Komentář č. 2 – Testing of nylon 6 nanofibers with different surface densities as sorbents for solid phase extraction and their selectivity comparison with commercial sorbent.....	36
4.3	Komentář č. 3 - An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography – a case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples.....	37

4.4	Komentář č. 4 – A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system.....	39
4.5	Komentář č. 5 – Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade.....	40
4.6	Komentář č. 6 – Screening of extraction properties of nanofibers in a sequential injection analysis system using a 3D printed device	41
4.7	Komentář č. 7 – Novel nanofibrous sorbents for the extraction and determination of resveratrol in wine.....	42
4.8	Komentář č. 8 – Polycaprolactone nanofibers functionalized with dopamine coating: A new sorbent for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids in chromatography	44
4.9	Komentář č. 9 – Nanofibers as advanced sorbents for on-line solid phase extraction in liquid chromatography: a tutorial	46
4.10	Komentář č. 10 – On-line polydopamine coating as new way how to functionalize nanofibrous materials	47
5	Závěr	48
6	Seznam použité literatury	50
7	Prezentace výsledků.....	57
8	Účast na projektech a stážích.....	59
9	Přílohy.....	60

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

BPA – bisfenol A

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

GC – plynová chromatografie

MIP – molekulárně vtištěné polymery

PA 6 – polyamid 6

PAN – polyakrylonitril

PCL – polykaprolakton

μ PCL/nPCL – polykaprolaktonová mikrovlákná s nanovlákná

μ PCL/nPVDF – polykaprolaktonová mikrovlákná s polyvinylidendifluoridovými nanovlákná

PE – polyetylen

PMMA – polymethylmetakrylátová kyselina

PP – polypropylen

PS – polystyren

PVDF – polyvinylidendifluorid

SPE – extrakce na tuhou fázi

SPME – mikroextrakce na tuhou fázi

SIA – sekvenční injekční analýza

1 Úvod

V dnešní době jsou nanomateriály intenzivně studovány a široce využívány například v medicíně, tkáňovém inženýrství, textilním průmyslu, sanačních technologiích, elektronice a v dalších biotechnologiích. Díky svým vlastnostem mají také vhodné předpoklady pro využití v analytické chemii, například jako extrakční sorbenty. Trendy ve vývoji metod využívajících nové sorbenty pro extrakci jsou zaměřené zejména na selektivitu, miniaturizaci, zvýšení extrakční kapacity, omezení používání organických rozpouštědel a plnou automatizaci extrakčních postupů [5]. Nové sorbenty musí splňovat přísná kritéria zahrnující stabilitu, nízké cenové náklady, reprodukovatelnost extrakce a opakovatelnost použití.

Polymery díky svým vlastnostem mohou překonávat ostatní běžně používané sorbenty, a to zejména díky vysoké chemické variabilitě, stabilitě ve vysokých teplotách, nebo organických rozpouštědlech. Mohou být lehce převedeny na různé tvary, sférické, planární, nebo vláknenné. Vláknenné sorbenty mají velký potenciál pro využití v extrakčních technologiích. Jejich průměr může dosahovat sub-mikrometrových až nanometrových hodnot. Při poklesu průměru vláken do těchto rozměrů se mohou objevit nové vlastnosti, jako například obrovský nárůst aktivního povrchu nebo změna mechanických vlastností, jako je pevnost a tuhost [6]. Navýšení plochy může vést ke zvýšení extrakční kapacity a současně k urychlení dějů probíhajících na jejich povrchu, protože oba tyto parametry jsou závislé na ploše. Na rozdíl od nanočástic, jejichž použití je v on-line extrakčních a separačních systémech problematické, protože je třeba zajistit jejich ukotvení v průtoku např. pomocí vhodného nosiče, se nanovláknenné polymery jeví jako ideální kandidáti pro toto použití.

2 Cíl

Cílem této disertační práce, komponované jako komentovaný soubor publikací, je vytvořit ucelený přehled možností využití nanovláknenných a mikrovláknenných sorbentů pro extrakci zejména v on-line zapojení v chromatografických systémech.

Vzhledem k nízkému počtu publikovaných prací zabývajících se obecně využitím těchto sorbentů pro analytické účely, bylo třeba vyvinout způsob testování jejich sorpčních vlastností a identifikovat možná rizika a takzvané slepé cesty a získat tak přehledný protokol testování, sloužící také jako podklad pro další navazující práce.

Dále má tato práce za cíl uplatnit nano a mikrovláknenné polymery zejména v environmentální analýze s důrazem na jejich vyšší stabilitu, extrakční účinnost a limitaci použití organických rozpouštědel v analýze.

3 Teoretická část

3.1 Typy nanovláknenných polymerů v analytické chemii

Existuje velké množství polymerních nano a mikrovláken využitelných v analytické chemii. Obecně je lze rozdělit do dvou skupin, a to biopolymery a syntetické polymery. Specifickou skupinu pak tvoří anorganická nanovláknna.

Jedná se o nanovláknna vzniklá zvlákněním prekurzoru s nosným polymerem, která jsou následně převedena do anorganické podoby. Výsledný produkt bývá velmi křehký a vláknenná struktura je pozorovatelná pouze za pomoci elektronového mikroskopu. Příkladem mohou být vláknna TiO_2 . Prekurzorem v tomto případě může být isopropoxid titaničitý a jako nosný polymer pro jejich výrobu může sloužit polyethylenoxid. Následně je prováděna kalcinace, která má za následek tvorbu TiO_2 a odstranění nosného polymeru [7]. Tento materiál je využíván většinou pro extrakci iontů kovů například Cu (II) [8]. Jinak je jejich využití v analytické praxi spíše omezené.

3.1.1 Biopolymery

Biopolymery jsou získávány z přirozeně se vyskytujících zdrojů, jako je například dřevo, houby a schránky korýšů [9]. Biopolymerní nanovláknna jsou využívána převážně v biomedicinských aplikacích, pro svoji biokompatibilitu, nízkou toxicitu a případně snadnou biodegradabilitu [9, 10]. V analytické chemii je jejich využití problematické, vzhledem k nízké robustnosti a produktivitě procesu výroby nanovláken. Je známo, že electrospinning je více produktivní a opakovatelný pro syntetické polymery, nežli pro biopolymery, proto při přípravě biopolymerních nanovláken bývají současně používány i nosné polymery pro získání lepších parametrů výroby [11]. Biopolymery jsou také méně stabilní v organických rozpouštědlech. I přes všechny tyto nevýhody existuje několik analytických prací, zabývajících se využitím celulóзовých nebo chitosanových nanovláken pro extrakci [10, 12].

3.1.2 Syntetické polymery a jejich obměny

Oproti výše zmíněným materiálům mají nanovlákná vyrobená ze syntetických polymerů mnoho výhodných vlastností, předurčujících je jako vhodné materiály pro extrakční techniky. Jejich výroba za pomoci elektrického zvlákňování je opakovatelná, robustní a produktivnější, vykazují vyšší stabilitu ve vysokých teplotách, nebo v organických rozpouštědlech. Proto je naprostá většina analytických prací, a i tato disertační práce věnovaná právě syntetickým polymerům a nanovláknům nebo mikrovláknům z nich připraveným.

Syntetické polymery mohou poskytovat široké spektrum interakcí vzhledem k velikému počtu polymerů převeditelných do podoby nano a mikrovláken. Jednou z možností, jak lze dále zvýšit či pozměnit spektrum interakcí s analytem je příprava kopolymerů, chemická funkcionalizace, příprava takzvaných „blended“ polymerů a kompozitních materiálů. Díky všem těmto možnostem existuje nepřeberné množství materiálů s různými vlastnostmi. Jejich výroba a následná aplikace jsou omezené pouze představivostí a kreativitou syntetika /analytika.

Funkcionalizace a příprava kopolymerů patří mezi ty méně často využívané způsoby obměny fyzikálně-chemických vlastností polymeru, selektivity, nebo extrakční účinnosti, protože jejich syntéza zahrnuje často složitá schémata přípravy, mohou být neefektivní a velmi drahé. Existuje omezené množství prací zabývajících se přípravou funkcionalizovaných nanovláken [13, 14] nebo nových kopolymerů pro extrakční účely [15-18].

Do skupiny méně často využívaných způsobů přípravy nových materiálů lze zařadit i přípravu takzvaných „blended“ polymerů. Jedná se o fyzikální směsi různých polymerů, držících pohromadě díky nekovalentním vazbám, jako jsou například vodíkové a dipólové interakce. Nanovlákná z těchto „blendů“ mohou získat zcela nové vlastnosti, ať už mechanické, nebo extrakční, kterých nelze dosáhnout při použití pouze jednoho druhu polymeru [15, 16]. Například kombinací polymetylmakrylátové kyseliny (PMMA) a polystyrenu (PS) lze získat materiál lépe zadržující lipofilní látky, díky PS, a díky obsahu PMMA dochází naproti tomu ke zvýšení smáčivosti nanovláken vodným vzorkem. Navýšením smáčivosti materiálu dochází k lepšímu průniku vodného média skrz sorbent a současně ke zvýšení kontaktní plochy, což vede ke zvýšení extrakční účinnosti [16].

Naprostá většina prací, zabývajících se přípravou nových materiálů pro extrakci z oblasti nano a mikrovlákných polymerů, popisuje přípravu kompozitních materiálů. Jedná se o kombinace dvou materiálů, které mají prokazatelně rozdílné fyzikálně-chemické vlastnosti. Může se jednat o kombinace dvou typů nanovláken z rozdílných polymerů, kombinace mikrovláken s nanovláknými, vyrobených rozdílnými technologiemi, nanovlákná s inkorporovanými nanočásticemi nebo molekulárně vtištěnými polymery (MIP) a jiné.

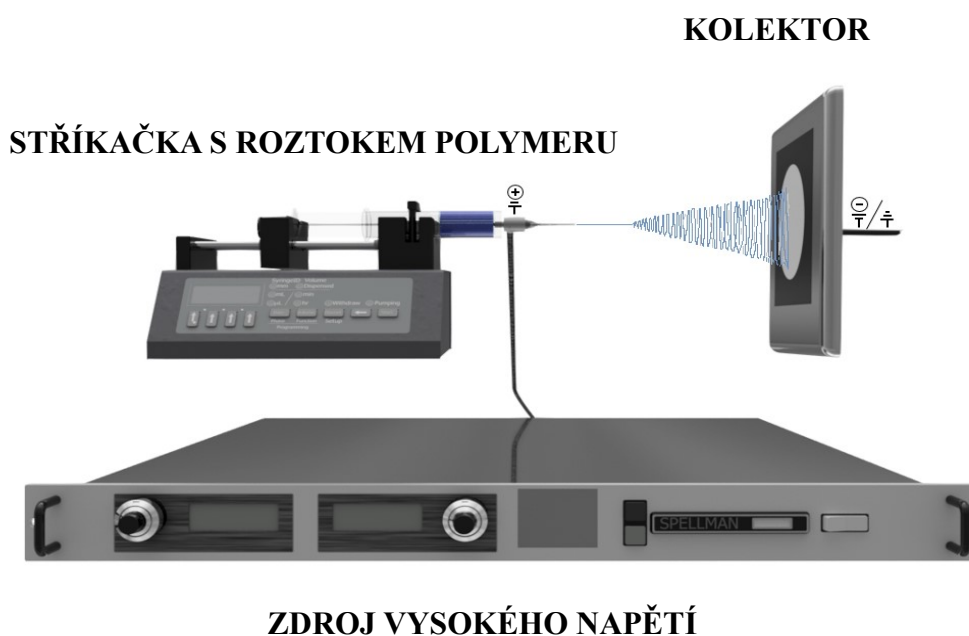
Do této kapitoly lze zařadit i potahování nano a mikrovláken novým polymerem. V této disertační práci byla věnována pozornost potahování materiálů polydopaminem [4]. Jedná se o nespecifické potahování, což znamená nezávislé na funkčních skupinách. Tímto způsobem lze potahovat různé polymery, například polykaprolakton (PCL) [4], polystyren (PS) [19] nebo polypropylen (PP). Do polymerační lázně lze také přidat například nanočástice, kovy nebo ceramidy a tím je jednoduše inkorporovat do materiálu [20-22]. Potahování je možné provádět staticky, umístěním materiálu do polymerační lázně [4], nebo dynamicky v on-line uspořádání, a to prouděním polymerační směsi skrz patronu naplněnou vlákny. Problematika dynamického potahování doposud nebyla v literatuře popsána, jedná se tedy o zcela nový způsob. Podrobnosti jsou uvedeny v připravovaném článku zabývajícím se on-line potahováním polypropylenových vláken polydopaminem.

Celá problematika nanovlákných polymerů a jejich obměn byla detailně popsána v přehledovém článku z roku 2019 [23].

3.2 Technologie výroby nanovláken

3.2.1 Elektrické zvlákňování

Electrospinning, neboli elektrické zvlákňování, je doposud nejpoužívanějším způsobem přípravy submikronových vláken z polymerních roztoků a tavenin [24]. Princip elektrického zvlákňování je založen na aplikaci silného elektrodynamického pole nejčastěji na polymerní roztok. V polymeru je indukován náboj a v roztoku dochází k odpuzování náboje. V případě, že elektrické síly překonají roztokové kapilární síly, dojde k formování tzv. Taylorových kuželů, které přecházejí do trysek polymerního roztoku, za intenzivního odpařování rozpouštědla. Zformované trysky se pohybují směrem k elektricky vyjádřenému kolektoru, kde se ukládají do podoby ultra-jemných vláken [25]. Obrázek 1 znázorňuje sestavu pro klasický jehlový electrospinning. Jehla je připojena na zdroj napětí a nanovláknina jsou ukládána na kolektor, který je připojen k opačné elektrodě [23, 26].



Obr. 1: Schéma sestavy pro klasický jehlový electrospinning

Jako kolektor může sloužit přímo drát z nerezové oceli. Takto pokrytý drát může být rovnou použit pro mikroextrakční techniku zvanou solid phase microextraction (SPME, mikroextrakce na tuhou fázi) [27]. Nebo mohou být nanovláknina nachytávána na nosnou textilií, popřípadě papír, ze kterých je pak možné nanovláknina odebrat a využít pro jiné techniky extrakce.

Metodou elektrického zvlákňování lze zvláknit téměř všechny polymery rozpuštěné v příslušném organickém rozpouštědle, za předpokladu, že mají vhodnou molekulovou hmotnost, koncentraci, povrchové napětí a viskozitu polymerního roztoku [28, 29]. Často zvlákňované bývají polyamid 6 (PA 6), polyakrylonitril (PAN) a PS.

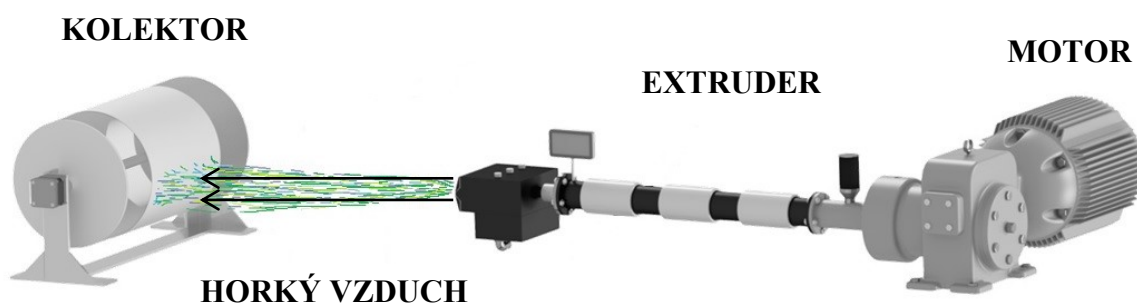
Jehlový electrospinning je málo produktivní a může být využíván k předběžným testům, jako je výběr vhodného polymeru, koncentrace, rozpouštědlový systém a podobně. Produktivnější metoda pro výrobu nanovláken je takzvaný bezjehlový electrospinning, při kterém vzniká větší počet trysek pro výrobu nanovláken, utvářejících se přímo z volné hladiny polymeru [26, 30].

V případě nanovláken byly popsány také dva speciální typy electrospinningu a to koaxiální electrospinning a co-electrospinning. Oba typy byly použity pro přípravu kompozitních materiálů. V průběhu co-electrospinningu jsou z každé jehly utvářena samostatná nanovlákná a zachytávána na společný kolektor, kde vzniká směsice nanovláken ze dvou nebo více polymerů vzniklých samostatným elektrickým zvlákňováním. Propojení materiálu je převážně díky propletení a v některých případech i díky nekovalentním vazbám [23]. Koaxiální electrospinning umožňuje tvorbu takzvaných „core-shell“ vláken, kde jeden z polymerů je uprostřed vlákna a tvoří takzvané jádro a druhý tvoří plášť. Tímto způsobem byla připravena PS vlákna s jádrem z polyanilinu použitá pro extrakci fytohormonů [31]. Za předpokladu, že jádro tvoří látka, kterou lze následně odstranit, mohou být tímto přístupem vytvářena i dutá vlákna. Díky vyšší porositě dochází ke zvýšení měrného povrchu a tím může dojít ke zlepšení extrakčních vlastností. Tímto způsobem byla vytvořena dutá vlákna polybutylentereftalátu pro extrakci atrazinu, ametrinu a terbutrinu z vodných vzorků. Do jádra byl použit polyvinylpyrolidon, který byl následně odstraněn vložением vláken do horké vody [32].

Obecně lze říci, že nanovlákná z electrospinningu jsou velmi tenká a na kolektoru potenciální 3D struktura kolabuje. Výsledný produkt je dostupný ve formě plátů a porozita takovéto vrstvy je poměrně nízká.

3.2.2 Meltblown

Další technologií používanou pro výrobu polymerních vláken pro analytické účely je meltblown, kterou lze produkovat převážně mikrovlákna (obvykle o průměru 1 – 5 μm). Její použití pro výrobu polymerních vláken pro analytické účely není tak rozšířené jako electrospinning. Principem je vytlačování termoplastického polymeru extrudérem přes lineární zvlákňovací trysku, obsahující obvykle několik set zvlákňovacích kapilár. Konvergentní proudy horkého vzduchu, vystupující z horní a dolní části čela zvlákňovací trysky, zeslabí a prodlouží vytlačovanou polymerní taveninu na jemná vlákna. Tato vlákna jsou následně proudem vzduchu ukládána v částečně roztaveném stavu na dopravníkový kolektor. Tím vzniká pás textilie z náhodně orientovaných mikrovláken [33]. Základní konfigurace technologie meltblown se skládá z tavného extrudéru, dávkovacího čerpadla, zvlákňovací trysky, zdroje horkého proudu vzduchu a kolektoru (Obr. 2) [23].

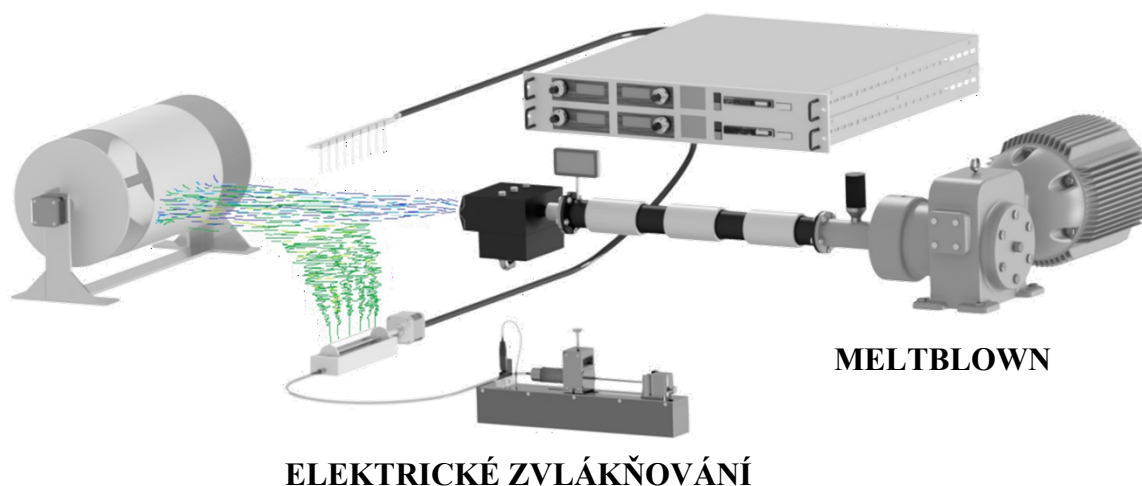


Obr. 2: Sestava pro zvlákňování technologií meltblown

Termoplastické polymery zpracovatelné touto technologií musí splňovat několik základních podmínek. A to, reologické vlastnosti (především viskozita a index toku taveniny), úzká distribuce molekulové hmotnosti, nízký obsah vlhkosti a nečistot [34]. Mezi nejčastěji využívané polymery pro meltblown patří polypropylen (PP), polyethylen (PE) a polyestery – polyethylen tereftalát, polybutylen tereftalát nebo polykaprolakton (PCL) [35, 36].

Výsledná vlákenná vrstva má díky mikrovláknům ve srovnání s vrstvou vyrobenou technologií electrospinning vyšší porozitu a mechanickou odolnost. Na druhou stranu má ale nižší specifickou plochu, vzhledem k faktu, že povrch je nepřímo úměrný průměru částic.

Jednou z možností, jak zvýšit poměr nanovláken v materiálu a tím navýšit specifický povrch je zapojit do sestavy pro meltblown i sestavu pro elektrické zvlákňování. Kombinace těchto technologií vede ke vzniku kompozitního materiálu ze směsi mikro a nanovláken [37, 38]. Nanovlákná z elektrického zvlákňování se s mikrovlákný setkávají na dráze primárního vzduchu meltblown sestavy a jsou unášena dále vzduchem na kolektor, kde jsou ukládána do podoby homogenní vlákenné směsi. (Obr. 3) [23]. Vzhledem k faktu, že v místě setkání nanovláken a mikrovláken jsou mikrovlákna ještě částečně natavena, dochází k tvorbě velmi pevného spojení. Mikrovlákenná složka tohoto materiálu zajišťuje dobré mechanické vlastnosti a jednodušší manipulaci a nanovlákná složka přispívá ke zvýšení povrchu. Touto cestou nemusí vznikat pouze jednosložkové materiály, ale lze kombinovat různé polymery a tím dosáhnout zlepšení extrakčních vlastností celého materiálu. V našich studiích se velmi dobře osvědčil materiál skládající se z polykaprolaktonových mikrovláken a polyvinylidendifluoridových nanovláken (μ PCL/nPVDF) [2, 3, 39].



Obr. 3: Sestava kombinující technologie zvlákňování meltblown a electrospinning

3.3 Úprava vzorků

Úprava vzorků bývá nedílnou součástí jejich analýzy, uvádí se že až 80 % času analýzy vzorku je věnováno právě úpravě vzorku [40]. Slouží pro odstranění nežádoucích interferencí, izolaci a zakoncentrování cílových analytů a snížení matricových efektů [41]. Vhodná technika a provedení úpravy se volí nejčastěji na základě fyzikálně-chemických vlastností analytů, jejich koncentrace ve vzorcích a povahy matrice vzorku.

3.3.1 Extrakce na tuhou fázi

Díky nesporným výhodám oproti jiným extrakčním technikám, patří extrakce na tuhou fázi (SPE) stále mezi nejčastěji užívané metody úpravy vzorku. Mezi výhody lze uvést například, vyšší výtěžnost, efektivnější přečištění a zakoncentrování, nižší nebo téměř žádná spotřeba organických rozpouštědel, jednodušší provedení a možnost automatizace a miniaturizace [42]. Principem této techniky je adsorpce analytu, rozpuštěného v kapalném rozpouštědle, na tuhou fázi díky interakcím mezi analytem a tuhou fází. Interakce, které se při tomto procesu uplatňují, je možné rozdělit na polární, nepolární a iontové [42]. Zachycené analyty jsou následně eluovány za použití rozpouštědel, anebo desorbovány za vyšších teplot.

Hledání nových sorbentů využitelných v SPE je jedním ze směrů, kterým se ubírá současný trend vývoje extrakčních technik. V dnešní době existuje velké množství druhů již komerčně dostupných sorbentů pro SPE, jako například reverzní fáze na bázi silikagelu, polymerní, nebo tzv. hybridní, grafitizovaný uhlík, imunoafinitní, iontovýměnné nebo MIP [41, 42]. Výběr vhodného sorbentu je klíčový faktor v SPE, díky němuž lze ovlivnit parametry, jako jsou selektivita, afinita, kapacita a zejména výtěžnost extrakce [42]. Sorbenty využití v SPE jsou voleny převážně na základě fyzikálně-chemických vlastností analytů [42].

Kromě hledání nových sorbentů pro techniky SPE se vývoj zabývá také hledáním nového uspořádání a miniaturizace celé extrakce, tzv. mikroextrakční techniky. Tyto techniky umožňují analyzovat i malá množství vzorku s minimálním zředěním a tím lze dosáhnout nižších stanovitelných koncentrací. Současně také dochází k omezení nebo k úplné limitaci spotřeby organických rozpouštědel.

Jednou z možností je použití malého množství plněného sorbentu (MEPS, *Microextraction by Packed Sorbent*). Přibližně 1-2 miligramy sorbentu jsou upevněny ve válci mikrostříkačky [42]. Celý proces extrakce probíhá ve stříkačce o objemech většinou 100–250 mikrolitrů s minimální spotřebou vzorku a rozpouštědel [42]. Podobně je tomu i u techniky využívající malé množství sorbentu v pipetovacích špičkách (DPX, *Disposable Pipette Tips Extraction*). Obě tyto techniky se osvědčily díky minimalizaci požadovaného objemu vzorku převážně v bioanalytických aplikacích [41].

Dále může být sorbent umístěn také na vlákne (SPME) nebo na míchadle (SBSE, *Stir Bar Sorptive Extraction*) [43]. Technika SPME byla poprvé představena skupinou vedenou profesorem Pawliszynem v osmdesátých letech dvacátého století [41]. Jedná se v podstatě o techniku, nepoužívající organická rozpouštědla. Drát pokrytý sorbentem je vložen do vzorku, nebo do prostoru nad vzorkem a po proběhlé adsorpci analytů je přemístěn do injektoru kapalinového nebo plynového chromatografu, kde probíhá desorpce a následná analýza [41]. SBSE je další technikou, která nevyžaduje žádná rozpouštědla, podobně jako u SPME. Namísto potaženého vlákna malým množstvím polymeru je větší množství polymeru nanášeno na magnetické míchadlo [42].

Všechny tyto uvedené mikroextrakční techniky lze s menším či větším úsilím modifikovat a úspěšně použít i v případě nano a mikrovláken.

3.3.2 Extrakční techniky s využitím nanovláken

Jak bylo již řečeno sorbenty pro SPE jsou neustále inovovány. Současný výzkum se zaměřuje na hledání nových sorbentů s výhodnými vlastnostmi, jako jsou selektivita, stabilita, vyšší sorpční kapacita, a jiné. Díky svým jedinečným vlastnostem mají nanovláknenné polymery v tomto odvětví veliký potenciál. Vzhledem k velmi malým průměrům vláken poskytují nanovláknenné polymery velkou plochu pro adsorpci analytů a současně dochází ke zvýšení kinetiky adsorpce a desorpce. Jsou tedy schopné navázat velké množství analytů díky velkému sorpčnímu povrchu a celý proces je velmi rychlý [44]. Existuje velké množství polymerů, které mohou být převedeny do vláknenné formy a díky tomu je zde široké spektrum možných interakcí a využití. Některé polymery jsou například stabilní při vysokých teplotách a mohou být použity pro výrobu sorbentů extrakčních technik spojených s plynovou chromatografií. Mezi termicky stabilní polymery lze zařadit například polyuretan [45], nebo polyetherimid [46]. Jiné polymery jsou stabilní v organických rozpouštědlech a je možné je použít v extrakčních technikách využívajících organická rozpouštědla pro eluci a zakoncentrování analytů [23] typicky následovaných HPLC analýzou. Příkladem takovýchto polymerů může být například PA 6 [47-49] anebo PAN [50, 51].

Z doposud publikovaných prací, zaměřujících se na využití nanovláknenných polymerů v mikroextrakčních technikách, je patrné, že nanovláknenné polymery mohou být využity různými způsoby s různým prostorovým uspořádáním. Naprostá většina prací využívala elektrické zvláknění pro výrobu svých materiálů. Výsledný produkt pak byl zachytáván na kovovém drátu, který byl dále využit pro SPME techniku následovanou plynovou chromatografií (GC) [45, 46, 52-54]. V naší laboratoři byla testována i možnost přímého povlákňení magnetického míchadla nanovláknem. Takto upravená míchadla byla následně použita pro SBSE techniku. V průběhu studie, bylo zjištěno že přímé povlákňení neposkytuje dostatečné ukotvení materiálu na míchadle a dochází k jeho sklouznutí při vysokých otáčkách. Možnosti ukotvení, ať už manuální, nebo za pomoci instrumentace jsou předmětem dalších studií. Metody přímého povlákňení drátu/míchadla zaujímaly pouze minoritní část dostupných prací. Naprostá většina prací využívala samotná nano nebo mikrovláknena odstraněná z kolektoru. Ta byla následně použita buď v planárním uspořádáním formou SPE disků [48, 51, 55, 56] nebo naplněna do mikroextrakčních špiček [57-60] nebo mikrokolon [1, 47, 49, 61].

V průběhu testování bylo zjištěno, že extrakční účinnost v případě nanovláken a jejich využitelnost v extrakčních technikách není ovlivněna pouze typem polymeru, ale i jeho úpravou a prostorovým uspořádáním celé extrakční techniky. Závisí i na mechanické stabilitě vláken, nebo v případě SPME a SBSE, také na pevnosti navázání materiálu k nosiči.

Existují i práce využívající umístění nanovláken přímo do vzorku bez jakéhokoli dalšího uchycení, a to zejména v environmentální analýze vodných vzorků o větších objemech [14, 32, 62]. Tento přístup však není příliš vhodný, vzhledem k nepraktičnosti manipulace s nanovláknou, riziku rozpadnutí materiálu, nekompletnímu přemístění ze vzorku, anebo ulpění ve filtrační aparatuře nebo na magnetu.

Problematika využití nanovláknenných polymerů pro extrakční techniky byla detailně popsána v přehledovém článku z roku 2019 [23].

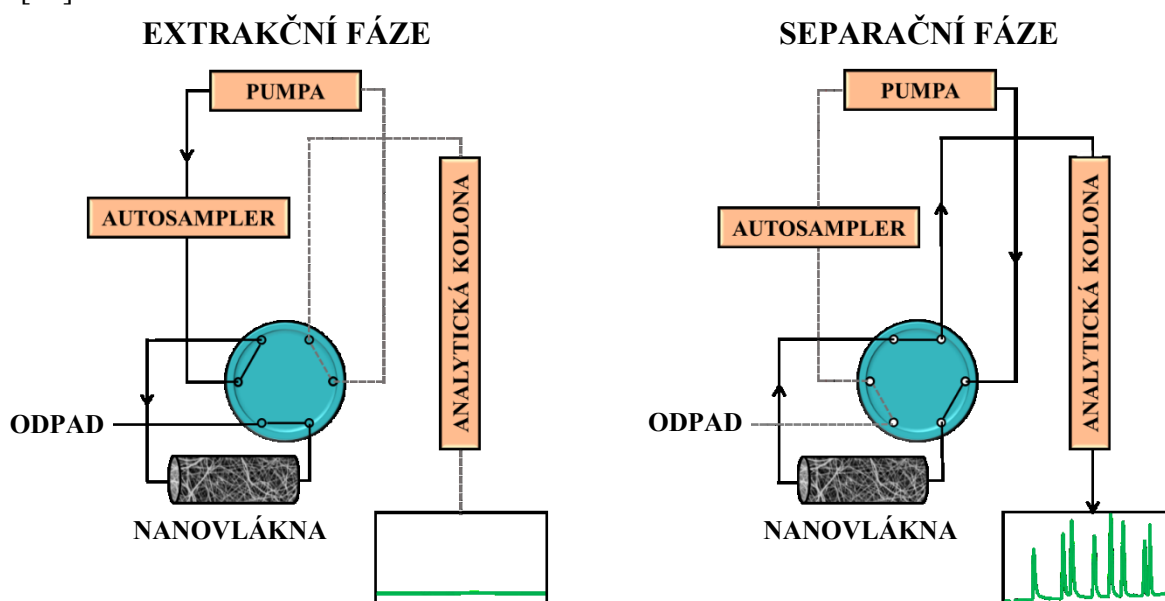
3.3.3 Systém přepínání kolon

Úprava vzorku před vlastní analýzou zahrnuje mnohdy více kroků a bývá velmi problematická. Každý krok může být zdrojem chyby, proto je v současné době snahou vyvíjet analytické metody obsahující co možná nejmenší počet kroků s konstantními a opakovatelnými podmínkami měření a s minimálními požadavky na schopnosti pracovníka [1, 63]. Jednou z možností snížení počtu kroků je využití systému přepínání kolon neboli on-line SPE HPLC systému, kde je získaný vzorek ihned po minimální úpravě (filtrace/centrifugace) bez dalšího přenášení dávkován přímo na extrakční a následně na analytickou kolonu. Přepínání mezi extrakční a separační dimenzí zajišťuje vícecestný selekční ventil. Současně je potřeba dvou pump, z nichž jedna zajišťuje tok promývací mobilní fáze odstraňující balast ze vzorku při extrakční fázi a druhá vymývání analytů zachycených na extrakční kolonce a jejich vhodnou separaci na analytické koloně při separační fázi [63, 64].

Při testování nových sorbentů pro SPE je velmi důležité zajistit opakovatelnost podmínek měření a eliminovat vliv vnějších chyb, jako je například chybná manipulace, provedení extrakce, pipetování vzorku a rozpouštědel a podobně. Protože záchyt analytů je děj dynamický a v případě nanovláknenných polymerů dochází k urychlení všech dějů, díky většímu povrchu, bylo zjištěno, že i doba kontaktu vzorku s materiálem může ovlivnit výsledky. Tento parametr je tedy nutné velmi striktně dodržovat. Doba kontaktu v případě SPE bývá kontrolována průtokem rozpouštědel/vzorku. U klasického off-line SPE uspořádání je možné průtok regulovat pouze omezeně pomocí vakuové nádoby a v případě

nanovlákných sorbentů, které bývají hůře smáčivé, je téměř nereálné dosáhnout stále stejných časů promývání, extrakce a eluce.

V případě on-line SPE HPLC je průtok mobilní fáze kontrolován skrze HPLC systém. Doba kontaktu při on-line SPE HPLC je tedy možné kontrolovat vhodným nastavením parametrů přímo v systému. Jedná se o již zmiňovaný průtok mobilní fáze, dobu trvání extrakční fáze, tedy čas přepnutí ventilu a délku kolony [23, 63]. Vzhledem ke kompletní automatizaci všech kroků pak dochází k minimálním odchylkám. Schéma on-line SPE HPLC systému s využitím nanovláken jako sorbentu pro extrakci je znázorněno na obrázku 4 [23].



Obr. 4: Schéma on-line SPE HPLC systému s využitím nanovláken jako sorbentu

I při využívání techniky přepínání kolon se však mohou objevit některé komplikace, jako je například nekompatibilita extrakčních rozpouštědel využívaných v klasické off-line SPE technice, tlakové limitace systému, protékání extrakční kolony, tlakování sorbentu a jeho posun v kolonce, fluktuace toku mobilní fáze a pulsace tlaku při přepnutí ventilu a podobně. To může negativně ovlivnit separaci na analytické koloně např. zhoršenou symetrií, převážně chvostováním píků separovaných látek. I z toho důvodu je zatím omezené množství prací zabývajících se využitím nanovlákných materiálů pro on-line extrakce v průtokových systémech [1-4, 39, 49, 61].

3.4 Návrh nanovláknenných materiálů pro on-line SPE

Výsledná forma nových materiálů, jako jsou struktura, uspořádání a fyzikálně-chemické vlastnosti sorbentu, hraje významnou roli a může již na začátku výrazně ovlivnit výsledky testování v on-line systémech. Prvním krokem je výběr vhodného polymeru s ohledem na analyty, matici a používané analytické podmínky. V dalším kroku je výběr vhodné technologie a nastavení výrobních parametrů, které ovlivňují výsledné vlastnosti materiálu, jako je porozita, propustnost, smáčivost nebo plošná hmotnost.

3.4.1 Výběr polymeru

Již při výběru polymeru, který bude zvlákněn a následně použit pro extrakci, musí být zohledněno několik parametrů. Prvním parametrem je stabilita materiálu v zamýšlených analytických podmínkách. Pokud se jedná o SPME s následnou GC analýzou, je třeba vybrat polymer, který je stabilní při vyšších teplotách. Naopak, pokud bude použita SPE technika s následnou HPLC analýzou, je potřeba vybrat polymer stabilní v organických rozpouštědlech.

Výběr polymeru musí také zohledňovat jeho fyzikálně-chemické vlastnosti a možné interakce s analyty a maticí. Pro extrakci lipofilních analytů je vhodné použít například polyvinylidendifluorid (PVDF), který je silně lipofilní díky fluorům ve své struktuře [65]. PS vykazuje také vysokou lipofilitu a současně díky aromatickému kruhu ve své skupině může interagovat i s látkami obsahující také aromatickou skupinu. V dostupné literatuře je hodně používán pro extrakci látek steroidního typu [18, 58, 66] nebo pro některé pesticidy [54]. Jeho použití je však limitováno malou stabilitou v organických rozpouštědlech, a hlavně malou mechanickou odolností vzniklých PS nanovláken, díky které ho není možné použít v on-line systémech. Tento problém byl detailněji popsán v naší pilotní publikaci testující různé druhy nanovláken v on-line systémech [39].

Pro retenci polárních analytů je naopak vhodné zvolit polymer obsahující polární funkční skupiny. Například nitrilová skupina u PAN, díky silnému dipólovému momentu mezi uhlíkem a dusíkem může interagovat s některými polárními analyty skrz interakci dipól-dipól [67].

3.4.2 Výběr technologie výroby

V dalším kroku je třeba vybrat vhodnou technologii zvlákňování s ohledem na finální makroskopickou strukturu produktu a jeho zamýšlené použití. V případě on-line systémů, je nutné volit takovou strategii výroby, která umožňuje vznik porézních materiálů, u nichž je zajištěn dostatečný kontakt vzorku a rozpouštědel se sorbentem i při cirkulárním uspořádání. Při zvolení nevhodné technologie s nevhodným nastavením vstupních parametrů, může dojít ke zhoršení extrakčních vlastností, způsobených například tvorbou preferenčních cest kapaliny skrz materiál, nebo jeho obtékání podél stěn kolonky a tím ke snížení kontaktní plochy vzorku s materiálem. Tvorba preferenčních cest může mít za následek i nevhodný tvar píku s výrazným chvostováním a může také výrazně ovlivnit výtěžnost extrakce. Tento jev bývá velmi často pozorován v případě použití málo porézního či málo smáčivého produktu z elektrického zvlákňování [39].

Nejlepších výsledků bylo v naší laboratoři zatím dosaženo při využití technologie kombinující elektrické zvlákňování s technologií meltblown. Výsledným produktem jsou nanovlákná, zajišťující zvýšení extrakčního povrchu s mikrovláknou poskytující dostatečnou mechanickou i chemickou stabilitu materiálu v chromatografických systémech [39]. Touto cestou je možné kombinovat i různé druhy polymerů, například PVDF a PCL. Zavedením PVDF do materiálu dojde ke zvýšení lipofility a odpuzování hydrofilnějších částí matrice, čímž může být dosaženo vyššího přečištění [2]. Tento materiál poskytuje excelentní dlouhodobou stabilitu a opakovatelnost měření. V průběhu jednoho měsíce bylo provedeno 31 analýz s výslednou odchylkou 2,9 % [2].

I při samotném elektrickém zvlákňování je možné porozitu výsledné nanovláknenné struktury do jisté míry ovlivnit. Současně bylo zjištěno, že na průchod mobilní fáze skrz vzniklou vrstvu má výrazný vliv výsledná plošná hmotnost materiálu při shodné porozitě materiálu. Při příliš velké tloušťce nemusí vzorek nebo mobilní fáze ochotně proudit skrz materiál, dochází tak k obtékání materiálu nebo k tvorbě již zmíněných preferenčních cest a tím k rapidnímu snížení kontaktní plochy a výtěžnosti extrakce. Pokud je plošná hmotnost nízká může dojít k navýšení kontaktu mezi vzorkem a vrstvou [39]. Plošnou hmotnost lze ovlivnit dobou zvlákňování, pokud je kolektor statický, nebo odtahovou rychlostí, v případě kontinuálního posouvání nosné textilie, či papíru.

Více se této problematice věnujeme v připravovaném tutoriálu pro použití nanovláken v on-line SPE HPLC systémech.

4 Publikované práce

Seznam publikovaných prací

Háková, M., Chocholoušová Havlíková, L., Chvojka, J., Švec, F., Solich, P., Šatínský, D.

Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent

Analytica Chimica Acta (2018), 1018, 26-34 (IF₂₀₁₈: 5,256 – Q1)

- Podíl autorky: řešerše, experimentální práce (optimalizace postupů, vývoj metody), zpracování dat, příprava a revize publikace

Háková, M., Raabová, H., Chocholoušová Havlíková, L., Chocholouš, P., Chvojka, J., Šatínský, D.

Testing of nylon 6 nanofibers with different surface densities as sorbents for solid phase extraction and their selectivity comparison with commercial sorbent

Talanta (2018), 181, 326-332 (IF₂₀₁₈: 4,916 – Q1)

- Podíl autorky: řešerše, výběr způsobu testování, zpracování dat, příprava a revize publikace

Háková, M., Chocholoušová Havlíková, L., Chvojka, J., Solich, P., Šatínský, D.

An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography – a case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples

Talanta (2018), 178, 141-146 (IF₂₀₁₈: 4,916 – Q1)

- Podíl autorky: experimentální práce (vývoj a validace metody, sběr a analýza reálných vzorků), zpracování dat, příprava a revize publikace, řešerše

Háková, M., Chocholoušová Havlíková L., Chvojka, J., Erben, J., Solich, P., Švec, F., Šatínský, D.

A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system

Analytica Chimica Acta (2018), 1023, 44-52 (IF₂₀₁₈: 5,256 – Q1)

- Podíl autorky: řešerše, experimentální práce (optimalizace postupů, vývoj a validace finální metody, analýza reálných vzorků), zpracování dat, příprava a revize publikace

Háková, M., Chocholoušová Havlíková, L., Solich, P., Švec, F., Šatínský, D.

Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade

TrAC Trends in Analytical Chemistry (2019), 1010, 81-96 (IF₂₀₁₈: 8,428 – Q1)

- Podíl autorky: řešerše, příprava a revize publikace

Horstkotte Šrámková, I., Carbonell-Rozas, L., Horstkotte, B., **Háková, M.,** Erben, J., Chvojka, J., Švec, F., Solich, P., Garcia-Campana, A. M., Šatínský, D.

Screening of extraction properties of nanofibers in a sequential injection analysis system using a 3D printed device

Talanta (2019), 197, 517-521 (IF₂₀₁₈: 4,916 – Q1)

- Podíl autorky: vytipování vhodných materiálů pro práci, konzultace z hlediska manipulace a podmínek použití

Háková, M., Chocholoušová Havlíková, L., Švec, F., Solich, P., Erben, J., Chvojka, J., Šatínský, D.

Novel nanofibrous sorbents for the extraction and determination of resveratrol in wine

Talanta (2020), 206, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120181 (IF₂₀₁₈: 4,916 – Q1)

- Podíl autorky: vývoj a validace metody, analýza reálných vzorků, zpracování dat, rešerše, příprava a revize publikace

Háková, M., Chocholoušová Havlíková L., Chvojka, J., Erben, J., Solich, P., Švec, F., Šatínský, D.

Polycaprolactone nanofibers functionalized with dopamine coating: A new sorbent for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids in chromatography

Microchimica Acta (2019), 186, doi: 10.1007/s00604-019-3846-2 (IF₂₀₁₈: 5,479 – Q1)

- Podíl autorky: rešerše, vývoj a validace metod, analýza reálných vzorků, zpracování dat, příprava a revize publikace

Další publikace připravené k odeslání

Háková, M., Chocholoušová Havlíková L., Solich, P., Švec, F., Šatínský, D.

Nanofibers as advanced sorbents for on-line solid phase extraction in liquid chromatography: a tutorial

- Podíl autorky: rešerše, příprava a revize publikace

Háková, M., Chocholouš P., Valachovič A., Erben J., Chvojka J., Solich, P., Šatínský, D.

On-line polydopamine coating as new way how to functionalize nanofibrous materials

- Podíl autorky: rešerše, návrh postupů, zpracování dat, příprava a revize publikace

4.1 Komentář č. 1 - Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent

Tato práce byla pilotní studií možnosti použití nanovlákných polymerů jako sorbentů v systémech přepínání kolon. Do této doby bylo publikováno velmi malé množství prací zabývajících se využitím nanovláken jako sorbentů pro extrakci na tuhou fázi a tyto práce řešily pouze problematiku klasického off-line uspořádání.

Celkem byly testovány tři nanovlákné polymery, PA 6, PCL a PS. PS vrstva nanovláken byla vyrobena metodou klasického jehlového electrospinningu. Pro tvorbu PA 6 vrstvy byla použita technologie bezjehlového elektrospinningu za využití přístroje zvaného Nanospider. Testovány byly dva druhy vrstev PA 6 lišících se v rychlosti odvinování sběrné textilie, díky tomu se obě vrstvy lišily v plošné hmotnosti. Při použití vyšší odtahové rychlosti výsledná nanovlákná vrstva byla tenčí a plošná hmotnost byla nižší. Jako poslední typ byla testována vrstva PCL, která byla vyrobena za pomoci hybridní technologie, kombinující bezjehlový electrospinning produkující nanovlákná a technologii meltblown produkující převážně mikrovlákná. Tato vrstva se od ostatních čistě nanovlákných vrstev lišila svojí strukturou. Pokud byla vrstva tvořena pouze nanovlákná, výsledný produkt byl ve formě velmi tenké vrstvy, protože nanovlákná jsou příliš tenká a případná 3D struktura kolabuje. V případě, že jsou ve vrstvě obsažena i mikrovlákná, výsledný produkt je více porézní a mechanicky odolnější ke stlačení.

Před samotným začátkem testování bylo nutné ověřit stabilitu daných materiálů v rozpouštědlových systémech pro použití v systému on-line SPE HPLC. Pro testování stability byla použita rozpouštědla: metanol, etanol, acetonitril a voda. Přibližně 0,7 mg materiálu bylo vloženo do 1 mL rozpouštědla v uzavřené lahvičce a ponecháno po dobu 24 hodin při pokojové teplotě nebo na 15 minut vloženo do ultrazvukové lázně. Následně byl materiál vyjmut vysušen a zvážen. V případě PA 6 a PS nebyl pozorován žádný úbytek hmotnosti. Na druhou stranu v případě polykaprolaktonu byla pozorovaná výrazná nestabilita v acetonitrilu při vložení do ultrazvuku a zvýšení teploty lázně. Avšak při pokojové teplotě byl materiál stabilní. Důkladnějším testováním bylo zjištěno, že při dodržení limitu 20°C je PCL v acetonitrilu stabilní a je možné ho použít.

Následně byl otestován vhodný způsob plnění materiálu do prázdné patrony monolitické kolonky o velikosti 10 x 4,6 mm. Bylo nutné patronu naplnit tak, aby byly mrtvé objemy co nejmenší a byl zajištěn dostatečný kontakt vzorku se sorbentem. V průběhu testování bylo zjištěno, že při překročení hranice 10 MPa na SPE kolonce dochází k vytékání mobilní fáze skrz plastové spoje kolonového držáku. PCL se ukázal jako nejvhodnější vláknový polymer, díky velké porozitě odpor kolonky nepřesáhl 10 MPa ani při maximálním naplnění. PA 6 byl problematictější, protože nanovláknová vrstva byla málo porézní a při přílišném naplnění došlo okamžitě k překročení tlakového limitu. Bylo nutné najít kompromis mezi dostatečným naplněním patrony a dodržením tlakových limitací systému. PS nebylo možné použít vůbec, protože při zapojení do vysokotlakého systému došlo okamžitě ke zhroucení nanovláknové struktury v kompaktní neporézní zátce. Pro další testování byla proto PS nanovláknová vyřazena.

Pro testování extrakčních vlastností nanovláknových materiálů byly vybrány modelové analyty ze skupiny pyretroidů a insekticidů, lišící se svými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Pro všechny sorbenty byl použit stejný model testování, a to: a) Volba vhodného složení promývací fáze, kde byl brán zřetel na maximální možné použití organické složky (metanol, acetonitril) a co nejmenší ztrátu analytů a b) Volba doby promývání a rychlosti průtoku mobilní fáze přes SPE kolonku. Do testování byla pro porovnání zahrnuta i komerční C18 monolitická stacionární fáze.

Výsledkem této studie bylo potvrzení možnosti využití nanovláknových sorbentů v on-line uspořádání, popis a srovnání extrakčních vlastností testovaných polymerů a jejich porovnání s komerčně dostupným sorbentem. V práci byly vyzdvihnuty některé aspekty a limitace použití nanovláknových polymerů a jejich případné řešení. PCL sorbent vykazoval porovnatelné výsledky s komerčním C18 sorbentem. Při aplikaci na reálné vzorky poskytoval dokonce i lepší přečištění. Velkou výhodou byla možnost opakovatelného použití kolonek.

4.2 Komentář č. 2 – Testing of nylon 6 nanofibers with different surface densities as sorbents for solid phase extraction and their selectivity comparison with commercial sorbent

Tato práce byla zaměřená na testování extrakčních vlastností PA 6 nanovláken. Nanovlákná byla připravena metodou bezjehlového electrospinningu za využití zařízení zvaného Nanospider. Součástí práce bylo i testování vlivu odtahové rychlosti, jako jednoho z výrobních faktorů. Odtahová rychlost určuje výslednou tloušťku nanovláknenné vrstvy, nemá ale vliv na tloušťku vláken samotných. Mezi testované analyty byly zahrnuty látky ze skupiny parabenů, steroidů, flavonoidů, insekticidů a hydroxypyren.

Při testování vhodného způsobu uchycení nanovláknenných vrstev v kolonce bylo zjištěno, že vrstvení jednotlivých nanovláknenných vrstev na sebe není vhodné. Při použití deseti vrstev nebyl pozorován dostatečný záchyt analytů, a naopak při navýšení počtu vrstev již nedocházelo k průtoku vodného vzorku kolonkou. Proto bylo přikročeno k používání jednoho kusu vrstvy napěchovaného do kolonky. Pro optimální ukotvení vrstvy byly použity frity. Množství nanovláknenné hmoty bylo určováno průtokem vodného vzorku skrz kolonku. Tento způsob plnění poskytoval dostatečnou retenci analytů a bylo možné přikročit k dalšímu testování. Extrakce na nanovláknenech probíhala obdobně, jako při použití komerčního sorbentu a zahrnovala všech pět kroků, včetně promytí a kondicionace kolonky. Pro každou skupinu analytů byla vyvinuta HPLC metoda a jednotlivé frakce byly vždy analyzovány pro vytvoření úplné představy o chování materiálu. Na závěr byla pro porovnání provedena i extrakce na komerčních kolonkách Waters Oasis[®] HLB.

Použitá polyamidová nanovlákná se ukázala jako poměrně vhodný sorbent zejména pro extrakci látek s fenolickou skupinou v molekule (flavonoidů a estrogenů) a látky lipofilní povahy.

4.3 Komentář č. 3 - An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography – a case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples

Cílem práce bylo vyvinout on-line SPE HPLC metodu pro stanovení limitních koncentrací bisfenolu A (BPA) v říčních vodách, s využitím PA 6 nanovláken. PA 6, jako sorbent v SPE, ukázal zvýšenou extrakční účinnost pro lipofilní látky s fenolickými skupinami. Jedna z takových látek, která byla v posledních letech velmi diskutovaná, je právě BPA. Jedná se o látku používanou při výrobě plastů a pryskyřic. Díky širokému používání plastů je BPA rozšířeným polutantem vyskytujícím se v říčních vodách. Patří mezi skupinu hormonálně aktivních látek neboli endokrinních disruptorů. Jeho účinky bývají spojovány se zvýšenou estrogenní aktivitou.

Pro testování byla vybrána co nejtenčí vrstva nanovláken s plošnou hmotností $0,75 \text{ g m}^{-2}$. Tento materiál poskytoval nejlepší extrakční vlastnosti, díky vyšší smáčivosti vrstvy a lepšímu kontaktu vodného vzorku s hydrofobnějším PA 6. Plně naplněná patrona se 40 mg nanovláken byla zapojena do systému v kombinaci s analytickou kolonou Supelco Ascentis[®] Express C18 (10 cm x 4,6 mm) zajišťující následnou separaci zachycených látek. Vzhledem k faktu, že BPA vykazuje fluorescenci a vzhledem k očekávaným nízkým koncentracím ve vzorcích řek, byl zvolen fluorescenční způsob detekce.

Při testování záchytu analytu v různých podmínkách promývání byl patrný postupný klesající trend zachycení na nanovláčkách v rostoucím obsahu organické složky. V případě acetonitrilu měla křivka strmější průběh než v případě metanolu. Pokud promývací fáze obsahovala 10 % acetonitrilu, došlo k 25 % ztrátě plochy píku analytu, v případě metanolu byla ztráta méně strmá a při 10 % obsahu metanolu bylo ztraceno pouze 20 % plochy. V promývací fázi je nutná přítomnost organické složky pro dostatečné přečištění balastních látek, avšak nesmí docházet k přílišné ztrátě analytu. Proto byl do promývací fáze zvolen 5 % metanol, kde byla ztráta analytu menší než 10 %. Při testování průtoku promývací fáze a doby promývání měly eluční křivky výrazný hyperbolický charakter, a proto byly zvoleny nejnižší možné hodnoty obou parametrů a to promývání jednu minutu pod průtokem 1 mL min^{-1} . V průběhu optimalizace metody byl také testován vliv plnosti patrony na extrakční účinnost. Jednotlivé patrony byly plněny rozdílným množstvím nanovláken v rozmezí od 12 do 40 mg.

Validací byla ověřena vhodnost metody pro stanovení BPA ve vzorcích řek. Výťažnost metody byla v rozmezí 99,9 – 102,5 % (tři koncentrační úrovně) s precizností do 3 %. Limit kvantifikace byl $2 \mu\text{g L}^{-1}$ tato hodnota byla srovnatelná s ostatními do té doby publikovanými metodami. Předností prezentované práce byl celkový čas analýzy 4,3 minuty, který zahrnoval i extrakci. Polyamidová nanovlákna bylo možné opakovaně použít, ani po více než 700 analýzách nebyla pozorována žádná mechanická deformace ani změna extrakčních vlastností.

4.4 Komentář č. 4 – A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system

V této práci bylo testováno celkem pět druhů materiálů jako sorbentů pro SPE v on-line HPLC systému. Mezi testovanými vlákny byla: PA 6 a PVDF nanovlákná vyrobená technologií bezjehlového electrospinningu, dále PE mikrovlákna vyrobená technologií meltblown a PCL kompozitní materiál obsahující PCL mikrovlákna a PCL nanovlákná (μ PCL/nPCL) nebo PVDF nanovlákná (μ PCL/nPVDF) vyrobená za pomoci technologie kombinující obě předchozí. Práce měla za cíl otestovat možnost využití daných materiálů pro stanovení mykotoxinu ochratoxinu A (OTA) ve vzorcích piva na trhu v ČR.

Kompozitní materiál μ PCL/nPVDF vykazoval nejlepší extrakční vlastnosti a díky své vyšší lipofilite i vyšší přečištění od balastní matrice než samotný PCL. Současně byla potvrzena výborná opakovatelnost a stabilita materiálu, který bylo možné použít pro 230 analýz. Na snímcích z elektronového mikroskopu byly patrné pouze drobné deformace v podobě přetrhaných vláken, bez vlivu na extrakční vlastnosti. Kompozitní materiál byl proto použit pro finální validaci metody. Opakovatelnost nástřiku zahrnující v případě on-line SPE HPLC i extrakční krok při deseti po sobě jdoucích analýzách byla 0,2 %. Současně byla testována i dlouhodobá opakovatelnost v různé dny, která byla při 31 analýzách 2,9 %. Díky tomu bylo potvrzeno, že tento materiál je možné opakovaně používat i při extrémním využití, což je výhodné oproti klasickým SPE sorbentům, které jsou určeny pouze pro jednu analýzu.

4.5 Komentář č. 5 – Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade

Tento přehledový článek měl za cíl shrnout dosavadní poznatky z využití nanovláknenných polymerů vyrobených metodou elektrického zvlákňování v analytické chemii za posledních deset let. Poskytuje kritický pohled na, do té doby publikované práce, a zároveň představuje nové možnosti a trendy ve výrobě nanovláken se zaměřením na electrospinning a jeho obměny.

Část práce je věnovaná i biopolymerům a anorganickým nanovláknům. Větší část je zaměřena na syntetické polymery, které mají daleko větší potenciál pro využití v analytické chemii. Práce obsahuje podrobný soupis publikovaných prací se zaměřením na použitý polymer, uspořádání vláken, cílové analyty a finální analytickou metodu. Většina prací je kriticky zhodnocena s ohledem na jejich přínos a inovativnost.

Součástí práce je i kapitola zabývající se praktickými aspekty využití nanovláken, jako extrakčních fází, kde jsou řešeny nejčastější problémy vyskytující se při práci s nanomateriály a jejich možný způsob řešení. V této části bylo využíváno vlastních zkušeností a poznatků z práce s těmito materiály. Veliká pozornost je zde věnována uspořádání vláken a způsobu výroby, což jsou kritické faktory ovlivňující extrakční účinnost materiálu. Další část této kapitoly je věnovaná SPE přístupům se zaměřením na výhody on-line uspořádání.

V článku je také uvedeno, jakým směrem se nejspíše bude tato problematika ubírat, a které přístupy se jeví jako velmi slibné v dalších letech. Mezi nimi i výroba nových kompozitních vláken kombinující polymery s různými fyzikálně-chemickými vlastnostmi pro extrakci širokého spektra látek, funkcionalizaci již vyrobených vláken, pro změnu či podpoření extrakčních vlastností, nové způsoby výroby poréznějších a tlakově stabilnějších materiálů a další.

4.6 Komentář č. 6 – Screening of extraction properties of nanofibers in a sequential injection analysis system using a 3D printed device

3D struktura nanovláken získaných elektrickým zvlákňováním kolabuje, mimo jiné i díky malému průměru vláken, proto je výsledný produkt ve formě listu/plátu. Tento nanovlákný list bývá problematické použít v extrakčních patronách. Materiál bylo vždy nutné napěchovat, či rozstříhat na menší části, aby bylo možné patronu zcela zaplnit. Tento způsob s sebou ale nesl problematické hodnoty opakovatelnosti přípravy. Tato práce se zabývala možností testování nanovláken v planárním uspořádání za pomoci držáku, který byl vytisknut na 3D tiskárně. Držák s nanovláknou byl zapojen v nízkotlakém sekvenčním injekčním analyzátoru (SIA), který zajišťoval automatizaci kroků extrakce a následné analýzy, čímž došlo ke snížení možných chyb a lepší možnosti porovnání různých nanovlákných materiálů.

Do testování byly zahrnuty jak PS nanovlákná z klasického jehlového electrospinningu, tak i PA 6, PAN a PVDF nanovlákná z bezjehlového electrospinningu, dále pak PE mikrovlákna připravená meltblown technologií a μ PCL/nPVDF připravený technologií kombinující elektrické zvlákňování a meltblown. Pro dostatečné popsání extrakčních vlastností byly použity modelové analyty, jako například nesteroidní antiflogistika, antihistaminika a látky obsahující steroidní struktury. Dále pak některé polutanty, jako například bisfenoly a metsulfuron-methyl. Materiály obsahující PVDF vykazovaly nejvyšší extrakční účinnost pro dané modelové analyty. Při použití PE a PS vláken nebyl záchyt analytů konzistentní z hlediska hydrofobicity materiálu a analytu. Bylo zjištěno, že záchyt analytů není závislý pouze na hodnotě log P, ale je nutné brát v potaz i molekulovou hmotnost, vznik vodíkových interakcí, polaritu a jiné parametry.

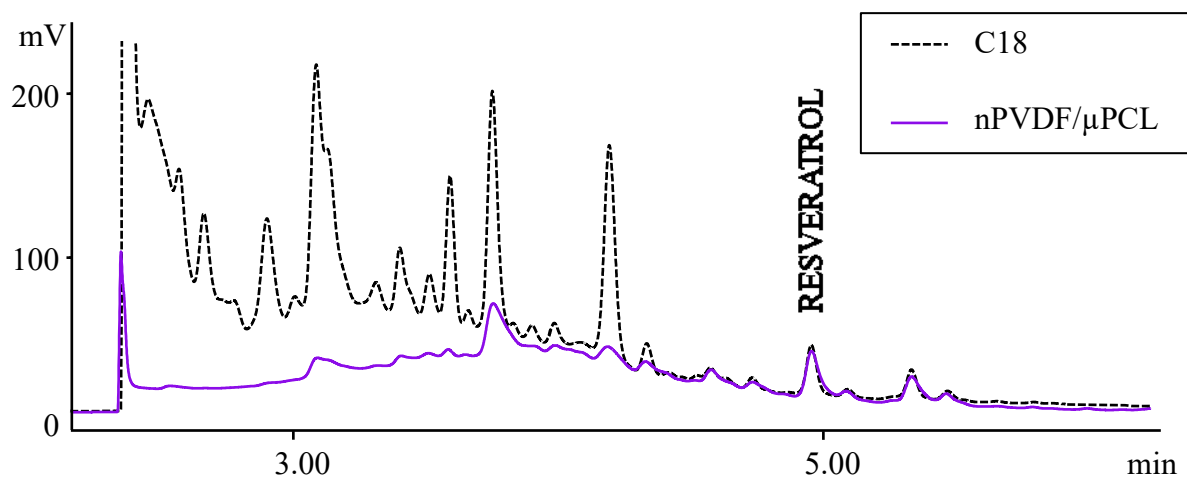
Díky této práci bylo možné porovnávat extrakční vlastnosti jednotlivých materiálů za stejných podmínek a s minimálním množstvím, jak sorbentu, tak i spotřebou rozpouštědel. Díky planárnímu uspořádání bylo možné testovat nanovlákná právě ve formě v jaké byla vyrobena a nevnášela se do měření chyba v podobě špatně připravené/naplňené patrony. SIA systém se zapojením držáku bude možné v budoucnu použít pro další screening nových materiálů z oblasti nanotechnologie.

4.7 Komentář č. 7 – Novel nanofibrous sorbents for the extraction and determination of resveratrol in wine

Cílem práce bylo vyvinout a validovat metodu pro stanovení resveratrolu v červeném víně za využití nanovláknenných sorbentů v on-line HPLC systému. Polyfenolické látky obsažené v hroznech, mezi které patří i resveratrol, mají antioxidační účinky, podílí se na reparativních procesech poškození způsobeného oxidativním stresem. Příznivé účinky těchto látek a zejména resveratrolu byly v literatuře široce popsány.

Předkládaná metoda měla jednoduše a rychle stanovit množství resveratrolu v červeném víně. Mezi testovanými sorbenty byla nanovláknina získaná metodou bezjehlového electrospinningu (PAN, PA 6), dále vlákna z již dříve popsané technologie kombinující electrospinning a meltblown (μ PCL/nPCL, μ PCL/nPVDF) a nově také vlákna z PCL potažená polydopaminovou vrstvou pro zvýšení hydrofilicity materiálu. V průběhu testování bylo nutné optimalizovat opět přípravu extrakčních kolon, složení promývací fáze pro každý sorbent a v neposlední řadě i vhodné podmínky pro separaci resveratrolu od matrice vína. Pro zjištění optimálních parametrů promývacího kroku (složení promývací fáze, doba trvání promývací fáze) byla použita zkrácená metoda s gradientovou elucí za použití kolony YMC Triart C18 ExRS (100 x 4,6 mm, velikost částic 3 μ m). Faktor symetrie byl pro standard resveratrolu nevyhovující (výrazné chvostování píku) při použití vyšších hladin organických rozpouštědel u všech testovaných sorbentů. Sorbenty založené na PCL vykazovaly nejlepší vlastnosti, z hlediska zachytu resveratrolu a tvaru píku. Plocha pod píkem byla u všech tří sorbentů srovnatelná s komerčně dostupnou monolitickou předkolonou obsahující C18 sorbent.

Pro analýzu vzorků vín byla vyvinuta nová metoda s gradientovou elucí s využitím analytické kolony Kinetex PFP 100A (100 x 4.6 mm, 5 μ m). Nejvyššího přečištění bylo dosaženo při použití sorbentu μ PCL/nPVDF, na kterém díky hydrofobní složce, nebyly zadržovány hydrofilní části matrice tolik jako na jiných sorbentech a dostatečného přečištění bylo dosaženo již při použití 5 % metanolu v promývací fázi. Tento sorbent byl následně použit pro finální validaci metody a pro otestování 41 vzorků červených vín. Při vývoji metody pro vzorky vín, bylo navíc zjištěno, že komerční C18 sorbent není možné použít pro extrakci za takto nastavených podmínek vzhledem k výraznému zadržování ostatních složek matrice a příliš velké zátěži kolony (Obrázek 5). Bylo by nutné použít vyšší obsah organiky v promývací fázi, což vzhledem ke snaze snižování používání organických rozpouštědel nebylo žádoucí.

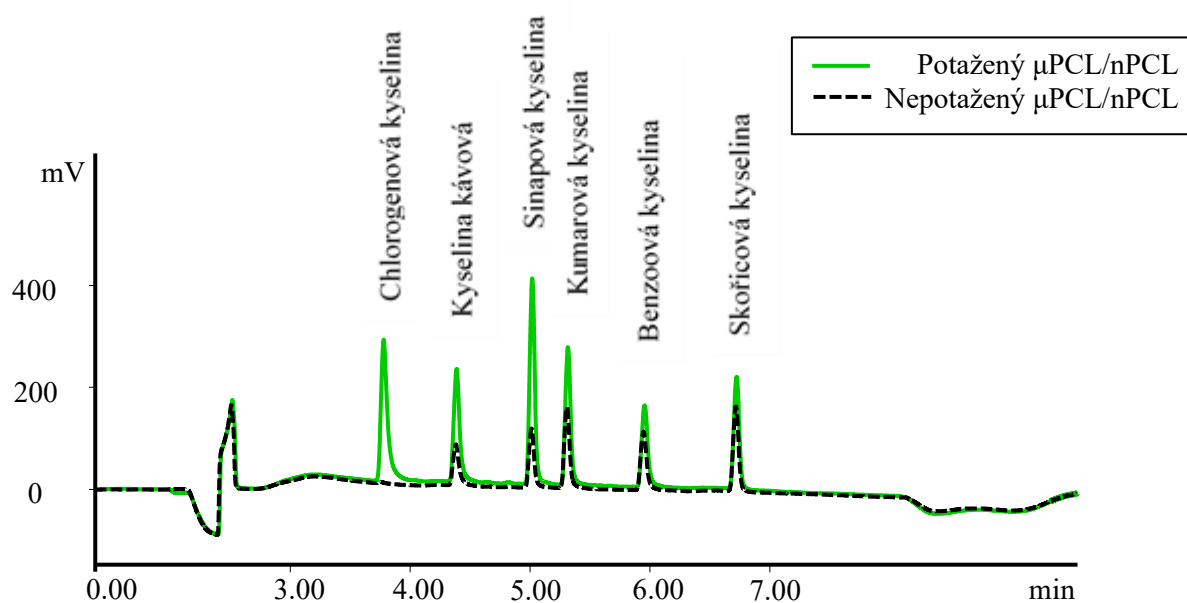


Obr. 5: Porovnání přečištění vzorku vína na C18 monolitu a nanovlákněm sorbentu za použití stejných podmínek

4.8 Komentář č. 8 – Polycaprolactone nanofibers functionalized with dopamine coating: A new sorbent for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids in chromatography

Tato práce se zaměřovala na nový typ materiálu vzniklého potažením μ PCL/nPCL polydopaminovou vrstvou. Opět byl pro testování použit on-line SPE HPLC systém, který je ideální volbou při testování nových nepopsaných sorbentů, díky zajištění opakovatelných podmínek měření a minimalizaci chyby vzniklé špatnou manipulací, která by mohla přinést zavádějící výsledky. Pro zjištění vlivu polydopaminové vrstvy na extrakční vlastnosti materiálu byl testován jak potažený, tak i nepotažený materiál. Pro podrobný popis extrakčních vlastností bylo vybráno několik skupin modelových analytů. Díky fenolické skupině v molekule dopaminu byla předpokládána vyšší účinnost pro látky s touto funkční skupinou. Proto mezi testovanými analyty byly mimo jiné i bisfenoly, jako lipofilní zástupci a fenolické kyseliny, jako hydrofilní látky. Dále byla testována některá léčiva s kyselým charakterem, ze skupiny nesteroidních antiflogistik a betablokátory, jakožto léčiva bazického charakteru.

Výsledkem bylo zjištění, že polydopaminová vrstva výrazně zvyšuje hydrofilitu sorbentu. U všech skupin látek bylo patrné navýšení extrakční účinnosti u hydrofilnějších zástupců. Nejvíce patrné tyto rozdíly byly u skupiny fenolických kyselin, kde na nepotaženém materiálu nebyla kyselina chlorogenová vůbec zadržována a na potaženém μ PCL/nPCL byl výrazný záchyt (Obrázek 6). Oba typy sorbentů bylo možné použít pro záchyt bisfenolů, zde byl rozdíl v extrakci minimální.



Obr. 6: Porovnání chromatogramů při použití potaženého a nepotaženého μ PCL/nPCL

Vzhledem k novému materiálu, který ještě nebyl doposud testován za podmínek on-line SPE HPLC bylo nutné ověřit opakovatelnost postupu jak potahování, tak i přípravy kolonek. Bylo zjištěno, že na opakovatelnost obou těchto postupů má výrazný vliv stáří PCL vrstvy. V případě, že byla použita stará vrstva nebyl proces v žádném případě opakovatelný (RSD i 47 %). Při použití čerstvě připravené vrstvy PCL, již hodnoty RSD byly do 5 %. Tento fakt je možné přisuzovat částečné degradaci materiálu, kde dochází ke změnám na povrchu vláken a tím k nehomogennímu potahování. Pro další testování by bylo vhodnější využít syntetické polymery jako je například PE nebo PP.

Na závěr byla testována možnost použití obou materiálů pro reálné aplikace, jako například stanovení bisfenolů ve vzorcích řek, nesteroidních antiflogistik v séru a betablokátorů v moči. Oba materiály vykazovaly shodné přečištění u řek a séra, avšak výrazný rozdíl byl u moči. Polydopaminem potažený materiál zadržoval více hydrofilních látek než nepotažený. Toto zjištění bylo zcela v souladu s předchozím tvrzením, že polydopaminová vrstva navyšuje hydrofilitu materiálu.

4.9 Komentář č. 9 – Nanofibers as advanced sorbents for on-line solid phase extraction in liquid chromatography: a tutorial

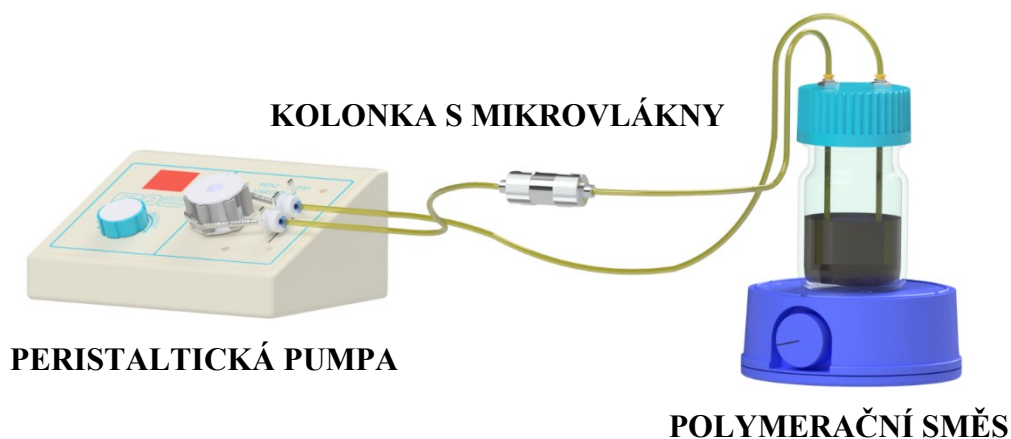
Tato práce měla za cíl vytvořit přehledný návod pro využití nano a mikrovláknenných materiálů v on-line SPE HPLC systémech. První část je věnována výběru vhodného typu polymeru s ohledem na jeho využitelnost, dále vhodné zvláknovací techniky a přípravy mikroextrakčních kolonek. Dále je také uveden protokol optimalizace extrakční fáze, a to výběr vhodné promývací mobilní fáze a její průtok a doba trvání promývání.

Další část upozorňuje na možná rizika spojená s používáním daných materiálů v on-line SPE HPLC systémech. Jsou zde diskutovány faktory ovlivňující opakovatelnost přípravy mikroextrakčních kolonek, tvorba nepropustných zátek v případě PS, tvorba preferenčních cest a následné chvostování píku analytu u nanovláken z elektrického zvláknování, mechanická stabilita nanovláken za vysokého tlaku, fluktuace toku mobilní fáze a tlaku u špatně smáčivých materiálů, a jiné další. Současně jsou uvedeny možné způsoby řešení daných problémů.

Součástí článku je i přehled všech dostupných publikací zabývajících se problematikou využití nano a mikrovláknenných materiálů v on-line SPE HPLC systémech. Jako podklad pro práci sloužily hlavně zkušenosti autorů nabyté v průběhu testování nano a mikrovláknenných materiálů v chromatografických laboratořích.

4.10 Komentář č. 10 – On-line polydopamine coating as new way how to functionalize nanofibrous materials

Cílem práce bylo otestovat zcela nový způsob úpravy vláknenných polymerů za pomoci on-line systému potahování polydopaminem. V předešlé práci (4.8. *Polycaprolactone nanofibers functionalized with dopamine coating: A new sorbent for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids in chromatography*) byla prokázána stabilita polydopaminové vrstvy v HPLC systému a její výrazný vliv na zadržování látek polárnějšího charakteru. Pro potahování byla použita polypropylenová mikrovlákna vyrobená technologií meltblown. Kolonka naplněná mikrovláknem byla zapojena do systému s peristaltickou pumpou, jejíž pomocí byla skrz kolonku promývána polymerační směs obsahující dopamin. Sestava je znázorněna na obrázku 7.



Obr. 7: Sestava pro on-line potahování vláken

Po ukončení potahování a promytí, byla kolonka přímo zapojena do systému HPLC. Extrakční vlastnosti byly testovány pomocí modelové látky, kyseliny chlorogenové. Byly optimalizovány klíčové parametry potahování a to: množství dopaminu v polymerační lázni, doba polymerace a průtok polymerační směsi skrz kolonku. Po optimalizaci byla provedena částečná validace procesu potahování. Opakovatelnost celého procesu zahrnující, jak přípravu kolonky a následné potažení, tak i on-line SPE HPLC analýzu, měla hodnotu 3,6 % RSD.

Díky tomuto přístupu rapidně klesl čas nutný k potažení vláken, ze 4 hodin na 1 hodinu a zvýšila se opakovatelnost procesu, díky minimalizaci manipulace s výsledným materiálem.

5 Závěr

Předkládaná disertační práce shrnuje výsledky čtyřleté experimentální práce doktorského studia. Je věnovaná především studiu sorpčních vlastností nanovlákných a mikrovlákných polymerů v on-line extrakčních systémech. Výsledkem práce je ucelený systém testování s důrazem na opakovatelnost všech postupů, který nadále slouží jako předloha pro další vědecké práce. V průběhu studia byla navázána úzká spolupráce s pracovištěm na Technické univerzitě v Liberci, která započala získáním projektu Nanovlákné polymery jako perspektivní sorbenty pro on-line extrakci v chromatografických systémech (GAČR 17-08738S) a vyvrcholila podáním a získáním společného projektu „Nanovlákné polymery s funkcí materiálů s omezeným přístupem pro on-line chromatografické extrakce komplexních matic“ podporovaného taktéž Grantovou agenturou České republiky, grant č. 20-19297S.

Nedílnou součástí testování byla samozřejmě i optimalizace, vývoj a validace příslušných on-line SPE HPLC metod. Jednalo se převážně o testování nových materiálů s využitím modelových analytů a byly vyvinuty i metody pro reálnou aplikaci biologických, potravních a environmentálních vzorků. Tyto metody dosahovaly nebo předčily doposud publikované metody stanovení. Jedná se o stanovení BPA v říčních vodách, kde výhodou byla extrémně krátká doba celé analýzy (4,3 minuty) a extrémní stabilita extrakční kolony (700 analýz). Stanovení resveratrolu v červeném víně, kde nebyla třeba žádná předúprava vzorku před analýzou s dostatečnou citlivostí a s minimální spotřebou organických rozpouštědel pro extrakci. A stanovení OTA v pivu, kde použitý sorbent i při extrémní zátěži prokázal stabilitu a neměnnou extrakční účinnost (230 analýz).

V průběhu studia byl také sepsán přehledový článek shrnující moderní trendy využití nanovláken v analytické chemii, který dává kritický pohled na dosavadní publikované práce a řeší některé situace, které mohou v průběhu nanovlákné extrakce nastat. Současně udává několik možných směrů dalšího vývoje.

Dále byl sepsán přehledový článek – tutoriál popisující způsob použití nano a mikrovlákných polymerů v on-line SPE HPLC systémech. Článek řeší zejména praktické záležitosti, jako je výběr polymeru, vhodné techniky zvláknění, optimalizace extrakčního kroku, a jiné další nástrahy a komplikace při vývoji on-line extrakčních metod, které se mohou v průběhu testování objevit a jak jim předcházet.

Souhrnné poznatky k tématu využití nano a mikrovlákných materiálů v extrakčních systémech uvedené v této disertační práci slouží zároveň jako ucelený návod pro další navazující práce.

6 Seznam použité literatury

- [1] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, J. Chvojka, P. Solich, D. Šatínský, An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography – A case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples, *Talanta* 178 (2018) 141-146.
- [2] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, J. Chvojka, J. Erben, P. Solich, F. Švec, D. Šatínský, A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system, *Analytica Chimica Acta* 1023 (2018) 44-52.
- [3] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, F. Švec, P. Solich, J. Erben, J. Chvojka, D. Šatínský, Novel nanofibrous sorbents for the extraction and determination of resveratrol in wine, *Talanta* 206 (2020).
- [4] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, J. Chvojka, J. Erben, P. Solich, F. Švec, D. Šatínský, Polycaprolactone nanofibers functionalized with a dopamine coating for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids, *Microchimica Acta* 186(11) (2019).
- [5] J. Płotka-Wasyłka, N. Szczepańska, M. de la Guardia, J. Namieśnik, Modern trends in solid phase extraction: New sorbent media, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 77 (2016) 23-43.
- [6] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Composites Science and Technology* 63(15) (2003) 2223-2253.
- [7] C. Wesselt, R. Ostermann, R. Dersch, B.M. Smarsly, Formation of Inorganic Nanofibers from Preformed TiO₂ Nanoparticles via Electrospinning, *Journal of Physical Chemistry C* 115(2) (2011) 362-372.
- [8] D. Vu, Z.Y. Li, H.N. Zhang, W. Wang, Z.J. Wang, X.R. Xu, B. Dong, C. Wang, Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO₂ nanofibers prepared via electrospinning, *Journal of Colloid and Interface Science* 367 (2012) 429-435.
- [9] J.D. Schiffman, C.L. Schauer, A review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications, *Polymer Reviews* 48(2) (2008) 317-352.

- [10] M. Asiabi, A. Mehdinia, A. Jabbari, Electrospun biocompatible Chitosan/MIL-101 (Fe) composite nanofibers for solid-phase extraction of Delta9-tetrahydrocannabinol in whole blood samples using Box-Behnken experimental design, *Journal of chromatography. A* 1479 (2017) 71-80.
- [11] Z. Zhang, O. Ortiz, R. Goyal, J. Kohn, Chapter 23 - Biodegradable Polymers A2 - Lanza, Robert, in: R. Langer, J. Vacanti (Eds.), *Principles of Tissue Engineering* (Fourth Edition), Academic Press, Boston, 2014, pp. 441-473.
- [12] P.N. Nomngongo, J.C. Ngila, S.M. Musyoka, T.A.M. Msagati, B. Moodley, A solid phase extraction procedure based on electrospun cellulose-g-oxolane-2,5-dione nanofibers for trace determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in gasoline samples by ICP-OES, *Analytical Methods* 5(12) (2013) 3000-3008.
- [13] X.Q. Li, F.F. Qi, F.Q. Zhou, B.Y. Yang, H.T. Gao, F. Rong, Q. Xu, Novel sample preparation technique based on functional nanofiber mat for sensitive and precise determination of phenolic environmental estrogens in environmental water, *Analytical Methods* 7(13) (2015) 5557-5564.
- [14] K. Saeed, S.Y. Park, T.J. Oh, Preparation of Hydrazine-Modified Polyacrylonitrile Nanofibers for the Extraction of Metal Ions from Aqueous Media, *Journal of Applied Polymer Science* 121(2) (2011) 869-873.
- [15] J. Gunn, M.Q. Zhang, Polyblend nanofibers for biomedical applications: perspectives and challenges, *Trends in Biotechnology* 28(4) (2010) 189-197.
- [16] S. Mirmahdieh, T. Khayamian, Electrospun Nanofibers of Poly(methylmethacrylate)/Polystyrene Blend as a Microcolumn Extraction Sorbent Followed by Corona Discharge Ion Mobility Spectrometry for Analysis of Tramadol in Biological Fluids, *Chromatographia* 76(9-10) (2013) 541-548.
- [17] D.J. Qi, X.J. Kang, L.Q. Chen, Y.Y. Zhang, H.M. Wei, Z.Z. Gu, Electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trace pollutants in environmental water, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 390(3) (2008) 929-938.
- [18] Y. Zhang, X. Kang, L. Chen, C. Pan, Y. Yao, Z.Z. Gu, Fiber-packed SPE tips based on electrospun fibers, *Anal Bioanal Chem* 391(6) (2008) 2189-97.
- [19] H. Zhang, S. Hu, D. Song, H. Xu, Polydopamine-sheathed electrospun nanofiber as adsorbent for determination of aldehydes metabolites in human urine, *Anal Chim Acta* 943 (2016) 74-81.
- [20] H. Lee, S.M. Dellatore, W.M. Miller, P.B. Messersmith, Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings, *Science* 318(5849) (2007) 426-430.

- [21] H. Lee, J. Rho, P.B. Messersmith, Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings, *Advanced Materials* 21(4) (2009) 431-+.
- [22] H.F. Zhang, H. Xu, Electrospun nanofibers-based online micro-solid phase extraction for the determination of monohydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine, *Journal of Chromatography A* 1521 (2017) 27-35.
- [23] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, P. Solich, F. Švec, D. Šatínský, Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 110 (2019) 81-96.
- [24] A. Cipitria, A. Skelton, T.R. Dargaville, P.D. Dalton, D.W. Hutmacher, Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds-a review, *Journal of Materials Chemistry* 21(26) (2011) 9419-9453.
- [25] O. Jirsak, F. Sanetnik, D. Lukas, V. Kotek, L. Martinova, J. Chaloupek, A method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method, Patent US7585437 B2 (2009).
- [26] N. Sasithorn, L. Martinova, Fabrication of Silk Nanofibres with Needle and Roller Electrospinning Methods, *J. Nanomater.* (2014) 9.
- [27] H. Piri-Moghadam, M.N. Alam, J. Pawliszyn, Review of geometries and coating materials in solid phase microextraction: Opportunities, limitations, and future perspectives, *Analytica Chimica Acta* 984 (2017) 42-65.
- [28] G. Eda, S. Shivkumar, Bead-to-fiber transition in electrospun polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science* 106(1) (2007) 475-487.
- [29] Q.B. Yang, Z.Y. Li, Y.L. Hong, Y.Y. Zhao, S.L. Qiu, C. Wang, Y. Wei, Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* 42(20) (2004) 3721-3726.
- [30] H.S. SalehHudin, E.N. Mohamad, W.N.L. Mahadi, A.M. Afifi, Multiple-jet electrospinning methods for nanofiber processing: A review, *Materials and Manufacturing Processes* 33(5) (2018) 479-498.
- [31] Q. Wu, D.P. Wu, Y.F. Guan, Polyaniline sheathed electrospun nanofiber bar for in vivo extraction of trace acidic phytohormones in plant tissue, *Journal of Chromatography A* 1342 (2014) 16-23.
- [32] H. Bagheri, O. Rezvani, S. Banihashemi, Core-shell electrospun polybutylene terephthalate/polypyrrole hollow nanofibers for micro-solid phase extraction, *Journal of chromatography. A* 1434 (2016) 19-28.

- [33] S.J. Russell, A. Wilson, A. Brydon, A. Pourmohammadi, C. White, G. Bhat, S.R. Malkan, S. Anand, D. Brunnschweiler, G. Swarbrick, S. Russell, A. Pourmohammadi, R.A. Chapman, A. Idris Ahmed, N. Mao, S.J. Russell, B. Pourdeyhimi, in: S.J. Russell (Ed.), *Handbook of Nonwovens*, Woodhead Publishing 2007, pp. 143-200.
- [34] C.Y. Cheng, K.M. Kwalik, *Meltblown Technology Today*, Miller Freeman Publications, San Francisco, CA, USA, (1989) pp. 64-68.
- [35] M. Rampichovaa, J. Chvojka, V. Jencovaa, T. Kubiikovaa, Z. Tonar, J. Erben, M. Buzgo, J. Dankovaa, A. Litvinec, K. Vocetkovaa, M. Plencner, E. Proseckaa, V. Sovkovaa, V. Lukaasovaa, M. Kraaliickovaa, D. Lukaas, E. Amler, The combination of nanofibrous and microfibrous materials for enhancement of cell infiltration and in vivo bone tissue formation, *Biomedical Materials* 13(2) (2018).
- [36] C.J. Ellison, A. Phatak, D.W. Giles, C.W. Macosko, F.S. Bates, Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup, *Polymer* 48(11) (2007) 3306-3316.
- [37] J. Erben, V. Jencova, J. Chvojka, L. Blazkova, K. Strnadova, M. Modrak, E.K. Kostakova, The combination of meltblown technology and electrospinning - The influence of the ratio of micro and nanofibers on cell viability, *Materials Letters* 173 (2016) 153-157.
- [38] J. Erben, K. Pilarova, F. Sanetrnik, J. Chvojka, V. Jencova, L. Blazkova, J. Havlicek, O. Novak, P. Mikes, E. Prosecka, D. Lukas, E.K. Kostakova, The combination of meltblown and electrospinning for bone tissue engineering, *Materials Letters* 143 (2015) 172-176.
- [39] M. Háková, L. Chocholoušová Havlíková, J. Chvojka, F. Švec, P. Solich, D. Šatínský, Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent, *Analytica Chimica Acta* 1018 (2018) 26-34.
- [40] J. Pawliszyn, 1 - Solid-Phase Microextraction in Perspective, in: J. Pawliszyn (Ed.), *Handbook of Solid Phase Microextraction*, Elsevier, Oxford, 2012, pp. 1-12.
- [41] R. Costa, Newly Introduced Sample Preparation Techniques: Towards Miniaturization, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 44(4) (2014) 299-310.
- [42] L. Novakova, H. Vlckova, A review of current trends and advances in modern bio-analytical methods: Chromatography and sample preparation, *Analytica Chimica Acta* 656(1-2) (2009) 8-35.
- [43] L. Novakova, Challenges in the development of bioanalytical liquid chromatography-mass spectrometry method with emphasis on fast analysis, *Journal of Chromatography A* 1292 (2013) 25-37.

- [44] S. Chigome, G. Darko, N. Torto, Electrospun nanofibers as sorbent material for solid phase extraction, *Analyst* 136(14) (2011) 2879-89.
- [45] H. Bagheri, A. Aghakhani, Novel nanofiber coatings prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of chlorobenzenes from environmental samples, *Analytical Methods* 3(6) (2011) 1284-1289.
- [46] H. Bagheri, A. Akbarinejad, A. Aghakhani, A highly thermal-resistant electrospun-based polyetherimide nanofibers coating for solid-phase microextraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 406(8) (2014) 2141-2149.
- [47] M. Háková, H. Raabová, L. Chocholoušová Havlíková, P. Chocholouš, J. Chvojka, D. Šatínský, Testing of nylon 6 nanofibers with different surface densities as sorbents for solid phase extraction and their selectivity comparison with commercial sorbent, *Talanta* 181 (2018) 326-332.
- [48] Q. Xu, N. Zhang, X. Yin, M. Wang, Y. Shen, S. Xu, L. Zhang, Z. Gu, Development and validation of a nylon6 nanofibers mat-based SPE coupled with HPLC method for the determination of docetaxel in rabbit plasma and its application to the relative bioavailability study, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 878(26) (2010) 2403-8.
- [49] H. Bagheri, S. Asgari, H. Piri-Moghadam, On-line Micro Solid-Phase Extraction of Clodinafop Propargyl from Water, Soil and Wheat Samples Using Electrospun Polyamide Nanofibers, *Chromatographia* 77(9-10) (2014) 723-728.
- [50] N.T. Tavengwa, P. Nyamukamba, E. Cukrowska, L. Chimuka, Miniaturized pipette-tip-based electrospun polyacrylonitrile nanofibers for the micro-solid-phase extraction of nitro-based explosive compounds, *J. Sep. Sci.* 39(24) (2016) 4819-4827.
- [51] W. Cao, B. Yang, F. Qi, L. Qian, J. Li, L. Lu, Q. Xu, Simple and sensitive determination of atrazine and its toxic metabolites in environmental water by carboxyl modified polyacrylonitrile nanofibers mat-based solid-phase extraction coupled with liquid chromatography-diode array detection, *Journal of chromatography. A* 1491 (2017) 16-26.
- [52] V. Antoš, P. Hrabák, M. Komárek, M. Stuchlík, Polyetherimide Nanofibres as Sorbents for Organochlorinated Pesticides Determination, *J. Nanomater.* (2016).
- [53] H. Bagheri, A. Aghakhani, M. Baghernejad, A. Akbarinejad, Novel polyamide-based nanofibers prepared by electrospinning technique for headspace solid-phase microextraction of phenol and chlorophenols from environmental samples, *Analytica Chimica Acta* 716 (2012) 34-39.

- [54] S. Zali, F. Jalali, A. Es-Haghi, M. Shamsipur, Electrospun nanostructured polystyrene as a new coating material for solid-phase microextraction: Application to separation of multipesticides from honey samples, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 1002 (2015) 387-93.
- [55] Q. Xu, S.Y. Wu, M. Wang, X.Y. Yin, Z.Y. Wen, W.N. Ge, Z.Z. Gu, Electrospun Nylon6 Nanofibrous Membrane as SPE Adsorbent for the Enrichment and Determination of Three Estrogens in Environmental Water Samples, *Chromatographia* 71(5-6) (2010) 487-492.
- [56] O.C. Ifegwu, C. Anyakora, S. Chigome, N. Torto, Application of Nanofiber-packed SPE for Determination of Urinary 1-Hydroxypyrene Level Using HPLC, *Anal Chem Insights* 9 (2014) 17-25.
- [57] X. Kang, C. Pan, Q. Xu, Y. Yao, Y. Wang, D. Qi, Z. Gu, The investigation of electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trazodone in human plasma, *Anal Chim Acta* 587(1) (2007) 75-81.
- [58] L.Q. Chen, X.J. Kang, J. Sun, J.J. Deng, Z.Z. Gu, Z.H. Lu, Application of nanofiber-packed SPE for determination of salivary-free cortisol using fluorescence precolumn derivatization and HPLC detection, *J Sep Sci* 33(15) (2010) 2369-75.
- [59] X.J. Kang, L.Q. Chen, Y.Y. Zhang, Y.W. Liu, Z.Z. Gu, Performance of electrospun nanofibers for SPE of drugs from aqueous solutions, *J Sep Sci* 31(18) (2008) 3272-8.
- [60] N.A. Proskurina, M.M. Il'in, V.A. Davankov, K.S. Sychev, S.Y. Kostikov, A combination of solid-phase extraction on hypercrosslinked polystyrene with HPLC determination of furan derivatives in transformer oils, *Russian Journal of Physical Chemistry A* 81(3) (2007) 424-427.
- [61] H. Bagheri, P. Khanipour, S. Asgari, Magnetic field assisted mu-solid phase extraction of anti-inflammatory and loop diuretic drugs by modified polybutylene terephthalate nanofibers, *Analytica Chimica Acta* 934 (2016) 88-97.
- [62] A. Feizbakhsh, S. Ehteshami, Modified Magnetic Nanoparticles as a Novel Sorbent for Dispersive Magnetic Solid-Phase Extraction of Triazine Herbicides in Aqueous Media, *Journal of Aoac International* 100(1) (2017) 198-205.
- [63] C. Fernandez-Ramos, D. Satinsky, B. Smidova, P. Solich, Analysis of trace organic compounds in environmental, food and biological matrices using large-volume sample injection in column-switching liquid chromatography, *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 62 (2014) 69-85.

- [64] J.L. Pan, C.J. Zhang, Z.M. Zhang, G.K. Li, Review of online coupling of sample preparation techniques with liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta* 815 (2014) 1-15.
- [65] D. Vega, Z. Sosa, J.J. Santana-Rodriguez, Application of microwave-assisted micellar extraction combined with solid-phase microextraction and high-performance liquid chromatography with UV detection for the determination of organochlorine pesticides in different mud samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88(3) (2008) 185-197.
- [66] W.Y. Hu, X.J. Kang, C. Zhang, J. Yang, R. Ling, E.H. Liu, P. Li, Packed-fiber solid-phase extraction coupled with high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for determination of diethylstilbestrol, hexestrol, and dienestrol residues in milk products, *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 957 (2014) 7-13.
- [67] K. Sada, K. Kokado, Y. Furukawa, Polyacrylonitrile (PAN), in: S. Kobayashi, K. Müllen (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014, pp. 1-7.

7 Prezentace výsledků

6. postgraduální and 4. postdoktorantská, 2016, FaF UK in Hradec Králové

Ústní prezentace: The testing of nanofibers as potential sorbents in solid phase extraction on-line coupled to HPLC

45th konference Syntéza a analýza léčiv v Hradci Králové

Plakátové sdělení: Studie možnosti využití nanovláken jako sorbentů pro on-line extrakci v HPLC

ISC 2016, 31st International Symposium on Chromatography Cork, Ireland

Plakátové sdělení (získán CASSS travel grant): The study of potential use of nanofiber polymers as sorbents for the on-line extraction in HPLC

7. Postgraduální a 5. postdoktorandská konference 2017, Hradec Králové, Česká republika

ústní prezentace: Nanofiber polymers as sorbents for solid phase extraction in on-line HPLC systems,

HPLC 2017 PRAGUE, Praha, Česká republika

Plakátové sdělení (obdržena cena za nejlepší poster): Polyamide nanofibers as sorbents for on-line SPE-HPLC determination of Bisphenol A in river water samples

XIX. Euroanalysis 2017, Stockholm, Švédsko

Plakátové sdělení: The study of nanofiber, microfiber and composite polymers used as sorbents for on-line SPE-HPLC determination of ochratoxin A in beer samples

19th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, Santiago de Compostela, Španělsko, 2017

Plakátové sdělení: Nanofibrous on-line extraction with polyamide 6 nanofibers for determination of endocrine disrupting substance – bisphenol A in surface water samples

8. Postgraduální a 6. Postdoktorandská vědecká konference Farmaceutické fakulty UK, Hradec Králové, Česká republika, 2018

Ústní prezentace: Testing of electrospun nanofibers for on-line extraction in chromatography systems

International Conference Symposium on Capillary Chromatography (ISCC), Riva del Garda, Italy, 2018

Plakátové sdělení (získán CASSS travel grant): Electrospun nanofibers as perspective sorbents for on-line extraction in chromatography techniques,

70. sjezd chemiků, Zlín, Česká republika, 2018

Ústní prezentace (nominace na cenu SHIMADZU): Nové typy nanovláčkových sorbentů pro extrakci na bázi univerzálního coatingu polydopaminem

2nd STARSS conference on Separation Science, Hradec Králové, Česká republika, 2018

Ústní prezentace: New types of nanofibrous polymers based on dopamine-universal coating for solid phase extraction

9. Postgraduální a 7. Postdoktorandská vědecká konference Farmaceutické fakulty UK, Hradec Králové, Česká republika, 2019

Ústní prezentace: Dopamine universal coating – a new potential modification of nanofibrous sorbents for on-line extraction systems

8 Účast na projektech a stážích

2018 – (2021) GAUK 766218

Nanovláknenné polymery jako materiály s „omezeným přístupem“ pro on-line extrakce biologických vzorků (student spoluřešitel)

2017 – 2019 GAČR 17-08738S

Nanovláknenné polymery jako perspektivní sorbenty pro on-line extrakci v chromatografických systémech (student spoluřešitel)

2016 – 2018 GAUK 726316

On-line extrakce na molekulárně vtištěných polymerech v chromatografických systémech pro stanovení stopových množství mykotoxinů (student spoluřešitel)

06-09/2017 Odborná stáž na Technické univerzitě v Liberci, Fakultě textilní, katedře netkaných textilií a nanovláknenných materiálů

Práce: Příprava nanovláknenných polymerů metodou jehlového a bezjehlového electrospinningu

9 Přílohy

Seznam publikačních příloh

Příloha 1: Nanofiber polymers as novel sorbents for on-line solid phase extraction in chromatographic system: A comparison with monolithic reversed phase C18 sorbent

Příloha 2: Testing of nylon 6 nanofibers with different surface densities as sorbents for solid phase extraction and their selectivity comparison with commercial sorbent

Příloha 3: An on-line coupling of nanofibrous extraction with column-switching high performance liquid chromatography – a case study on the determination of bisphenol A in environmental water samples

Příloha 4: A comparison study of nanofiber, microfiber, and new composite nano/microfiber polymers used as sorbents for on-line solid phase extraction in chromatography system

Příloha 5: Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry – The advances of the last decade

Příloha 6: Screening of extraction properties of nanofibers in a sequential injection analysis system using a 3D printed device

Příloha 7: Novel nanofibrous sorbents for the extraction and determination of resveratrol in wine

Příloha 8: Polycaprolactone nanofibers functionalized with dopamine coating: A new sorbent for on-line solid phase extraction of bisphenols, betablockers, nonsteroidal drugs, and phenolic acids in chromatography

Příloha 9: Nanofibers as advanced sorbents for on-line solid phase extraction in liquid chromatography: a tutorial

Příloha 10: On-line polydopamine coating as new way how to functionalize nanofibrous materials