

Univerzita Karlova
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Katedra analytické chemie



**POKROČILÉ EXTRAČNÉ MATERIÁLY PRE ÚPRAVU
VZORIEK V CHROMATOGRFICKEJ ANALÝZE**

Dizertačná práca

Školiteľ: prof. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Konzultant: PharmDr. Ivona Lhotská, Ph.D.

2023

Mgr. Slavomíra Zatrochová

POĎAKOVANIE

V prvom rade by som chcela za všetko poďakovať môjmu školiteľovi prof. RNDr. Daliborovi Šatínskému, Ph.D., ktorý mi už od začiatku postgraduálneho štúdia umožnil venovať sa naplno doktorandskému štúdiu a popri tom cestovať, vzdelávať sa nie len v laboratóriu, ale aj sa samo vzdelávať počas mojich vedeckých stáží. Bol vždy nesmierne ochotný a otvorený všetkým príležitostiam, ktoré sa mi počas štúdia naskytli a podporil ma. Jemu a celej katedre taktiež ďakujem za nemalú finančnú podporu počas celého štúdia, pretože bez toho by som nebola schopná vycestovať a stráviť veľkú čas štúdií v zahraničí. Taktiež patrí veľké ďakujem mojej konzultantke PharmDr. Ivone Lhotskej, Ph.D., a to predovšetkým za jej neustálu podporu, cenné rady a konzultácie počas celého štúdia. Jej usmernenia mi veľmi pomohli nie len pri práci v laboratóriu, ale aj pri publikovaní a prezentovaní mojej práce. Taktiež by som chcela poďakovať všetkým kolegom a priateľom z Katedry analytickej chémie, ktorí mi boli nápomocní svojimi skúsenosťami a radami.

Veľké ďakujem patrí samozrejme mojím rodičom, ktorí mi všetky tie roky verili a podporovali ma počas celého pregraduálneho aj postgraduálneho štúdia. Bez ich bezpodmienečnej podpory a lásky by som sa počas štúdií neobišla.

V neposlednej rade ďakujem Technickej univerzite v Liberci za poskytnuté materiály počas výskumu a finančnej podpore z fondov Špecifického vysokoškolského výskumu SVV 260 662, Grantovej agentúry Univerzity Karlovy (projektu 1070120), Grantovej agentúry ČR (projekty GAČR 20-19297S a GAČR 23-0558).

PREHLÁSENIE O DIELE

Prehlasujem, že táto práca je mojím pôvodným autorským dielom, ktoré som vypracovala samostatne pod vedením môjho školiteľa a konzultanta. Všetka použitá literatúra a ďalšie zdroje, z ktorých som čerpala, sú uvedené v zozname použitej literatúry a v práci riadne citované. Práca nebola použitá k získaniu iného alebo rovnakého titulu.

V Hradci Králové dňa

Mgr. Slavomíra Zatrochová

ABSTRAKT

Inštitúcia: Univerzita Karlova, Farmaceutická fakulta v Hradci Králové, Katedra analytické chemie

Kandidát: Mgr. Slavomíra Zatrochová

Školiteľ: prof. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Konzultant: PharmDr. Ivona Lhotská, Ph.D.

Názov dizertačnej práce:

Pokročilé extrakčné materiály pre úpravu vzoriek v chromatografickej analýze

V predloženej dizertačnej práci je prezentovaný komentovaný súbor publikácií so zameraním na pokročilé extrakčné materiály v analytickej chémii a ich perspektívne použitie ako sorbentov v úprave vzoriek pred HPLC analýzou. Práca vznikla na základe spolupráce s Technickou Univerzitou v Liberci a Univerzitou de Valencia v Španielsku.

V prvej časti bol vyvinutý nový sorbent na báze hybridného monolitu s kovovo-organickou konštrukciou (MOF) pre konvenčné magnetické miešadlá potiahnuté teflónom a výsledný hybridný monolit bol hodnotený ako sorbent pre sorpčnú extrakciu na magnetickom miešadle (SBSE) pre stanovenie estrogénov vo vzorkách vody a moču.

V druhej časti bola práca zameraná na nanovláknenné a mikrovláknenné polyméry a produkciu vlákien striedavým prúdom (AC) elektrospinningom.

Testovaná bola extrakčná účinnosť, selektivita a stabilita rôznych polymérnych nanovláknien. Extrakčný proces zahrňoval prekoncentráciu analytov pomocou kompaktného nanovláknenného disku voľne vortexovaného v analyzovanej vzorke. Disk bol po extrakcii podrobený elúcii v HPLC vialke. Tento inovatívny prístup predišiel nežiadúcim problémom súvisiacim s ručnou manipuláciou typickou pri bežnej SPE, keďže sa extrakcia uskutočnila priamo vo vialke. Ďalšími výhodami je žiadne odparovanie vzorky, rekonštitúcia a ani pipetovanie. Tento proces navyše zabraňuje tvorbe plastového odpadu pri jeho jednorazovom používaní.

Ďalej sa práca venovala výskumu metódy elektrostatického zvlákňovania s použitím AC elektrospinningu a jednosmerného (DC) elektrostatického spinningu, ktorý sa využíval

na výrobu nanovláknenného materiálu ako sorbentu na extrakciu. Možnosti AC elektrostatického zvlákňovania polyamid 6 (PA 6) materiálu boli porovnané s nanovláknami vyrobenými z rovnakého polyméru konvenčným DC elektrostatickým zvlákňovaním a bolo porovnaná vhodnosť ich použitia pre on-line extrakcie vo vysokotlakových chromatografických systémoch.

ABSTRACT

Institution: Charles University, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Department of Analytical Chemistry

Candidate: Mgr. Slavomíra Zatrochová

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

Co-Supervisor: PharmDr. Ivona Lhotská, Ph.D.

Title of the dissertation thesis:

Advanced extraction materials for sample preparation in chromatographic analysis

The submitted dissertation presents an annotated set of publications focusing on advanced extraction materials in analytical chemistry and their prospective use as sorbents in sample preparation prior to HPLC analysis. The work was created based on the cooperation with the Technical University of Liberec and the University of Valencia in Spain.

In the first part, a new sorbent based on a hybrid monolith with a metal-organic framework (MOF) was developed for conventional Teflon-coated magnetic stir bars, and the resulting hybrid monolith was evaluated as a stir bar sorptive extraction (SBSE) sorbent for the extraction of estrogens in water and urine samples.

In the second part, the work was focused on nanofibrous and microfibrinous polymers and the production of fibers by alternating current (AC) electrospinning.

The extraction efficiency, selectivity and stability of different polymer nanofibers were tested. The extraction process involved preconcentration of the analytes using a compact nanofiber disk freely vortexed in the analyzed sample. After extraction, the disk was subjected to elution in an HPLC vial. This innovative approach avoided the undesirable problems associated with manual handling typical of conventional SPE, as the extraction was performed directly in the vial. Other advantages are no evaporation of the sample, no reconstitution, and no pipetting. In addition, this process prevents the generation of disposable plastic waste.

Furthermore, the work was devoted to the research of the electrospinning method using alternating current (AC) electrospinning and direct current (DC) electrostatic

spinning, which was used to produce nanofibrous material as a sorbent for extraction. The possibilities of AC electrospinning of polyamide 6 (PA 6) material were compared with nanofibers produced from the same polymer by conventional DC electrospinning and the suitability of their use for on-line extractions in high-pressure chromatography systems was compared.

OBSAH

POĎAKOVANIE	3
PREHLÁSENIE O DIELE	4
ABSTRAKT	6
ABSTRACT	9
OBSAH	12
ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK.....	14
ZOZNAM OBRÁZKOV	16
1. ÚVOD.....	18
2. CIEĽ A ZADANIE PRÁCE.....	19
3. TEORETICKÁ ČASŤ	21
3.1. Úprava vzoriek	21
3.1.1. Extrakcia tuhou fázou (SPE).....	22
3.1.2. Sorpčná extrakcia na magnetickom miešadle (SBSE)	23
3.2. Kovovo-organické štruktúry- Metal-organic frameworks (MOFs)	25
3.2.1. Úvod do problematiky MOFs.....	25
3.2.2. Charakteristické vlastnosti	26
3.2.3. Štruktúra MOFs	26
3.2.4. Fyzikálne vlastnosti MOFs - Stabilita	27
3.2.5. Syntéza MOFs.....	29
3.2.6. MOFs ako pokročilé extrakčné sorbenty v analytickej chémii.....	32
3.3. Organické polymérne nanovlákná.....	34
3.3.1. Úvod do problematiky nanovlákní.....	34
3.3.2. Morfológická charakterizácia nanovlákní	35
3.3.3. Syntetické polyméry a ich výber.....	36
3.3.4. Výroba nanovlákní.....	38
3.3.5. Využitie nanovlákní pre SPE extrakciu	41
3.3.6. On-line spojenie SPE s HPLC	44
4. KOMENTÁR K EXPERIMENTÁLNYM PRÁCAM.....	47
4.1. <i>Development of hybrid monoliths incorporating metal–organic frameworks for stir bar sorptive extraction coupled with liquid chromatography for determination of estrogen endocrine disruptors in water and human urine samples</i>	<i>47</i>
4.2. <i>New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems</i>	<i>50</i>
4.3. <i>Small nanofibrous disks for preconcentration of environmental contaminants followed by direct in-vial elution and chromatography determination.....</i>	<i>53</i>
5. Záver	56
6. REFERENCIE.....	58
7. ĎALŠIE VÝSTUPY KANDIDÁTA.....	65
7.1. Zoznam publikovaných prác	65
7.2. Prezentácia výsledkov	66
7.3. Stáže a projekty.....	67
8. Prílohy	68

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

AC	alternating current, striedavý prúd
ACN	acetonitril
DC	direct current, jednosmerný prúd
DMF	dimetylformamid
EtOH	etanol
GC	gas chromatography, plynová chromatografie
GMA	glycidyl metakrylát
HPLC	high-performance liquid chromatography, vysokoúčinná kvapalinová chromatografia
HSSE	headspace sorptive extraction, sorpčná extrakcia headspace
LLE	liquid-liquid extraction, extrakcia z kvapaliny do kvapaliny
MB	meltblown, zvlákňovanie z taveniny polyméru
MeOH	metanol
MIP	molecularly imprinted polymers, polyméry s odtlačkami molekúl
MOF	metal-organic framework, kovovo-organické štruktúry
MPSPE	membrane protective solid phase extraction, membránová ochranná extrakcia tuhou fázou
MSPDE	matrix solid phase dispersion extraction, matricová disperzná extrakcia tuhou fázou
PA (6)	polyamid
PAH	polyaromatic hydrocarbons, polyaromatické uhľovodíky
PAN	polyakrylonitril
PCL	poly- ϵ -kaprolakton
PDMS	polydimetylsiloxan
PI	polyimid
PLA	polylactic acid, kyselina polymliečna
PVDF	polyvinylidén difluorid
PS	polystyrén
RAM	restricted-access material, materiál s obmedzeným prístupom

SBSE	stir bar sorptive extraction, sorpčná extrakcia na magnetickom miešadle
SEM	skenovací elektrónový mikroskop
SPE	solid-phase extraction, extrakcia tuhou fázou
SPE-PT	solid-phase extraction in pipette tips, extrakcia v špičkách pipiet
SPME	solid-phase microextraction, mikroextrakcia tuhou fázou
TD	termálna desorpcia
TEM	transmisný elektrónový mikroskop
THF	tetrahydrofuran

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok 1 Štyri prvky extrakčnej techniky

Obrázok 2 Jednotlivé kroky v SPE procese

Obrázok 3 SBSE/HSSE usporiadanie

Obrázok 4 MOFs štruktúry

Obrázok 5 Vlastnosti, aplikácie a typy syntéz MOFs

Obrázok 6 SEM záznamy nanovlákien pri rôznych prietokoch pri electrospinningu

Obrázok 7 Schematické znázornenie AC metódy

Obrázok 8 Schematické znázornenie techniky meltblown

Obrázok 9 Schematické znázornenie krokov v SPE protokole a s nanovlákným diskom vo vialke

Obrázok 10 Schematické znázornenie extrakčnej kolónky a online-SPE-LC systému; ventil v polohe extrakcie

Obrázok 11 Optické snímky z experimentálnej prípravy miešadla

Obrázok 12 HPLC-FLD chromatogramy estrogénov v (A) ľudskej moči, (B) vode z vodovodu a (C) vode z rieky Labe.

Obrázok 13 Obrázky nanovlákných sorbentov PA 6 zvlákňovaných AC a DC technikami

Obrázok 14 SEM snímky nanovlákných sorbentov po extrakcii vo vysokotlakovom systéme

Obrázok 15 Chromatogramy reprezentujúce extrakty štandardov za optimalizovaných podmienok s použitím vybraných vláknitých sorbentov na validáciu

1. ÚVOD

Objav nanomateriálov mal veľký vplyv na rozvoj mnohých odborov, vrátane analytickej chémie, v dôsledku ich špecifických vlastností, ktoré sú vhodné pre širokú škálu aplikácií. V literatúre sa objavujú hlavne kovovo-organické štruktúry, magnetické aj nemagnetické nanočastice, grafén, a jeho kombinácie. Použitie nanomateriálov ako sorbentov dosahuje v posledných rokoch prudký nárast hlavne v procese úpravy vzoriek. Sú schopné extrahovať organické aj anorganické zlúčeniny, a to aj pri veľmi nízkych koncentráciách. Pre vylepšenie materiálov mnohí autori pristupujú ku kombinácii rôznych nanomateriálov, čo im umožňuje rozšíriť ich aplikácie.

Kovovo-organické štruktúry (MOF) sú kryštalické, porézne, funkčné anorganické materiály, ktoré sú vďaka svojej nezvyčajnej štruktúre, pórovitosti, flexibilita a nastaviteľnému povrchu označované za fascinujúci anorganický materiál 21. storočia. Výber MOF nie je založený len na konečnom rozmere pórovitosti alebo veľkosti častíc, ale aj na kontrole stability materiálu. Vzhľadom na vlastnosti, ktorými sa MOF vyznačujú, sa často používajú ako čistý sorbent alebo kompozitný hybridný materiál, ktorý slúži ako sorbent. Kombinácia MOF s inými materiálmi zvyšuje ich chemickú stabilitu.

Polymérne materiály sú široko používané na výrobu nanovlákn kvôli mnohým atraktívnym vlastnostiam ako je nízka cena, nízka hmotnosť, jednoduché a rôznorodé techniky spracovania a flexibilita využitia, či recyklovateľnosť. Kombinované vlastnosti nájdené v polymérnych nanovláknach z nich robia silných kandidátov na rôznorodé aplikácie. Vlastnosti polymérnych vlákien sa zlepšujú, keď sa priemer vlákna znižuje z mikrometra na submikrón alebo nanometer. Nanovlákná možno vyrábať výberom správnej kombinácie polymérov a prísad s použitím vhodných výrobných techník založených na niekoľkých základných charakteristikách, ktoré majú vplyv na splnenie kritérií zamýšľanej konkrétnej oblasti použitia.

2. CIEĽ A ZADANIE PRÁCE

Táto dizertačná práca je komponovaná ako komentovaný súbor publikácií. Venuje sa štúdiu a vývoju nových, perspektívnych materiálov a nanomateriálov ako potenciálnych sorbentov pre extrakčný proces. Zameriava sa hlavne na ich využitie ako možné extrakčné sorbenty a na prekoncentráciu analytov z environmentálnych a biologických vzoriek. Taktiež vymedzuje ich možnosti/limitácie a použitie v spojení s vysokoúčinnými chromatografickými systémami.

Cieľom prvej časti práce bol vývoj nového materiálu na báze kovových organických štruktúr v spojení s monolitom ako poťah magnetického miešadla určený na sorpčnú extrakciu na magnetickom miešadle (SBSE). V priebehu testovania tohoto materiálu boli stanovené a optimalizované parametre, ktoré výrazne ovplyvňujú jeho extrakčnú účinnosť. Následne boli výsledky použité na vyhodnotenie tohoto materiálu ako potenciálneho extrakčného sorbentu. V druhej časti sa práca zameriava na nanovlákné polyméry a hlavne na ich porovnanie ako sorbenty pre polárne/nepolárne analyty. Vybrané nanovlákná boli testované ako sorbenty pre extrakciu tuhou fázou (SPE).

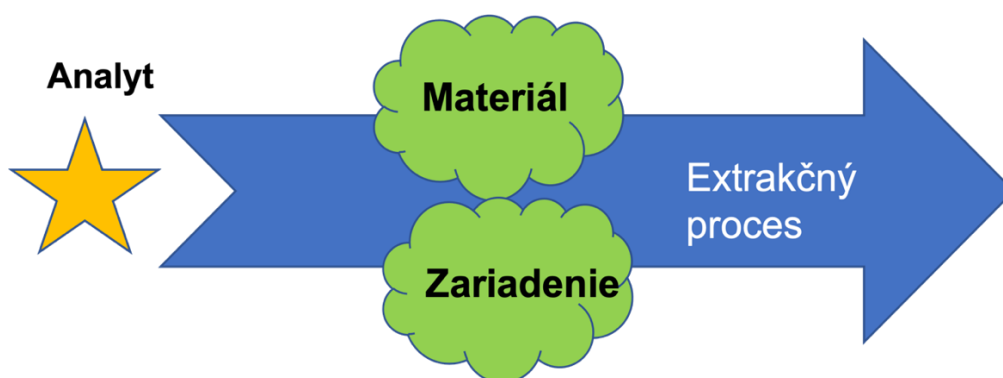
Cieľom mojej práce bolo vyvinúť nový potenciálny materiál, preukázať jeho extrakčnú účinnosť a porovnať s komerčne dostupným polydimetylsiloxanovým (PDMS) materiálom a optimalizovať SBSE extrakčný proces. Ďalším cieľom bolo otestovať vybrané nanovlákné polyméry a vybrať tie, ktoré dosahovali akceptovateľné výsledky v účinnosti extrakcie, optimalizovať SPE extrakciu a v neposlednom rade vyvinúť chromatografické metódy pre stanovenie kontaminantov environmentálneho prostredia použité v tejto práci ako modelové analyty.

3. TEORETICKÁ ČASŤ

3.1. Úprava vzoriek

Príprava vzoriek pred vlastnou analýzou je jedným z najdôležitejších krokov v celom analytickom procese¹. Je nevyhnutnou a nenahraditeľnou súčasťou na zlepšenie analytického procesu. Vyskytuje sa v širokom spektre oblastí od kontroly kvality potravín až po monitorovanie znečistenia životného prostredia. Extrakčné techniky sú stále najviac používanými metódami úpravy vzoriek. Existuje množstvo techník predúpravy vzoriek na báze rozpúšťadiel a adsorbentov, ako napríklad: extrakcia z kvapaliny do kvapaliny (LLE), extrakcia tuhou fázou (SPE), mikroextrakcia tuhou fázou (SPME), membránová ochranná extrakcia tuhou fázou (MPSPE), matricová disperzná extrakcia tuhou fázou (MSPDE) a sorpčná extrakcia na magnetickom miešadle (SBSE)^{2,3}.

Extrakciu môžeme definovať štyrmi hlavnými faktormi: analyt, extrakčné zariadenie, materiál (sorbent) a samotný extrakčný proces.



Obrázok 1 Štyri prvky extrakčnej techniky.

Extrakčné zariadenie predstavuje základ extrakčnej technológie. Uľahčuje interakcie medzi analytmi a materiálom a dizajn tohoto zariadenia má za cieľ zjednodušiť extrakciu.

Jedným z hlavných cieľov analytickej chémie je vývoj analytických metód so zameraním na dosiahnutie vysokej citlivosti a selektivity stanovenia. Predúprava vzoriek na báze

adsorbentov môže výrazne zlepšiť selektivitu na základe rôznych interakcií (vodíková väzba, p-p interakcie, kovalentné väzby) medzi adsorbentom a analytom. Niektoré selektívne materiály môžu extrahovať cieľové analyty z komplexnejších matric pri súčasnom znížení interferencií matrice, čím sa výrazne zlepši presnosť, reprodukovateľnosť ale aj citlivosť vďaka odstráneniu interferujúcich zložiek matrice ².

Rýchlo narastajúci vývoj v materiálovej vede smeruje v posledných rokoch k vzniku nových a perspektívnych materiálov pre pokročilé extrakčné techniky. Štúdie nových materiálov zahŕňajú hlavne prieskum nových sorbentov, ktoré majú vysokú selektivitu voči cieľovým analytom, použitie materiálov v rôznych extrakčných módoch, modifikácie známych materiálov a ich vylepšenia, a v neposlednej rade možnosti ich miniaturizácie.

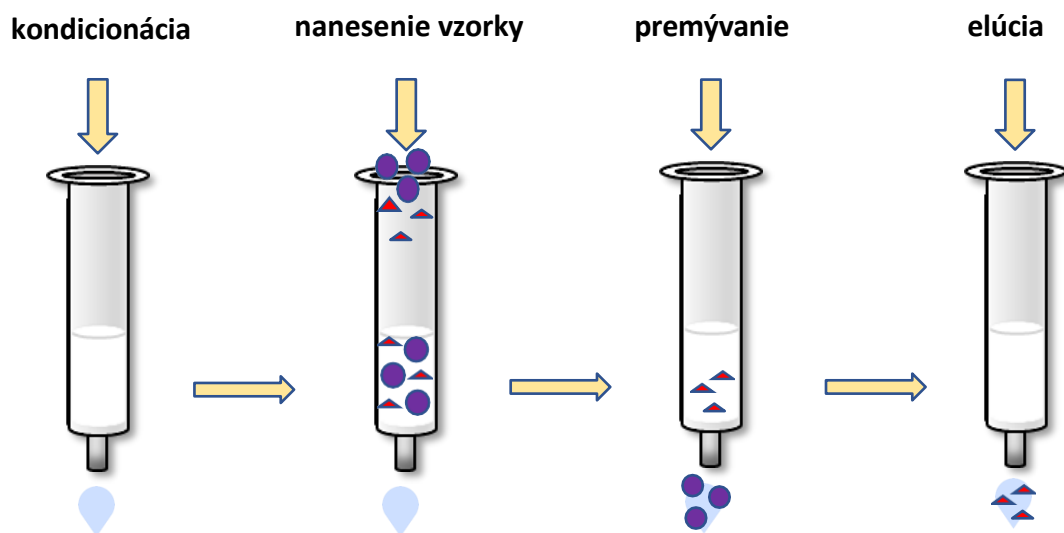
Najčastejšie extrakčné techniky na báze tuhých sorbentov na úpravy vzoriek sú SPE, SPME, SBSE. Všetky tieto techniky patria k jednoduchým, rýchlym a ekonomickejšími technikám³. V nasledujúcich podkapitolách bude venovaná pozornosť SPE a SBSE extrakciám, nakoľko to boli techniky používané počas experimentov v tejto dizertačnej práci.

3.1.1. Extrakcia tuhou fázou (SPE)

SPE ponúka široké pole tradičných sorbentov s množstvom aplikácií a neustále sa rozširuje o nové, modernejšie materiály. Veľkosť častíc SPE sorbentov sa zvyčajne pohybuje medzi 10–60 μm , jednorazové náplne, kolóny, disky, pipetky sú naplnené sorbentom a používajú sa ako pevný povrch. V závislosti na druhu sorbentu sa počas extrakcie látok uplatňujú van der Waalsove sily, vodíkové mostíky, π - π interakcie, interakcie dipól-dipól, alebo elektrostatické interakcie a v závislosti na použítom móde môže dochádzať buď k selektívnej extrakcii, selektívnemu premytiu, alebo selektívnej elúcii. Vysoká úroveň výťažnosti, skrátenie času analýzy a jednoduchá automatizácia, adaptabilita s chromatografickou analýzou a zníženie množstva organického rozpúšťadla sú hlavné výhody tejto metódy ⁴.

Tradične je SPE sorbent najskôr aktivovaný organickou fázou. Napríklad u C18 kolóniek dôjde k rozprestreniu uhlíkových reťazcov sorbentu, ktoré zaisťujú rovnomerné pretekanie vzoriek a dostatočné interagovanie povrchu s analytom. Druh organického

rozpúšťadla závisí od polarita použitého sorbentu, v normálnej fáze sa používa rozpúšťadlo zhodné s rozpúšťadlom vzorky a v reverznej fáze sa používa organické rozpúšťadlo miešateľné s vodou, napr. metanol (MeOH) alebo acetonitril (ACN). Potom sa použije voda alebo tlmivý roztok na kondicionáciu sorbentu pred nanesením vzorky. Tento krok je dôležitý, aby na sorbente nedošlo k zníženiu záchytu cieľových analytov. Potom sa nanáša vzorka a objem vzoriek závisí od množstva sorbentu. Dĺžka kontaktu analytu so sorbentom je veľmi podstatná, tie zlúčeniny, ktoré majú nízku afinitu k povrchu sorbentu, sú vymyté v ďalšom kroku. A preto je dôležité pozorne voliť použité rozpúšťadlo, aby nevymylo analyty, ktoré majú na sorbente zostať. Nakoniec je proces ukončený elúciou analytov organickým rozpúšťadlom a tieto analyty sú použité ďalej v následnej analýze ⁵.



Obrázok 2 Jednotlivé kroky v SPE procese.

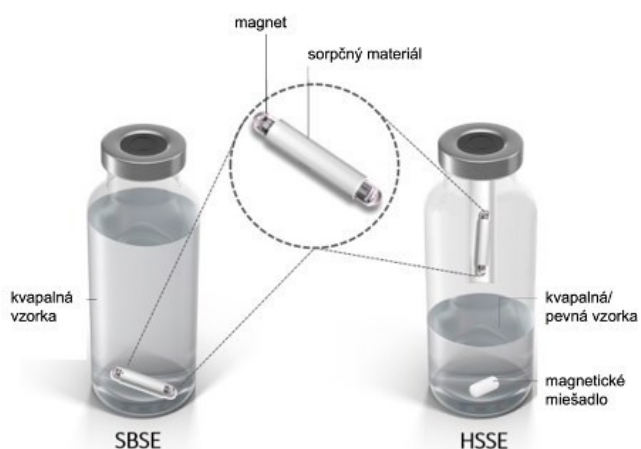
3.1.2. Sorpčná extrakcia na magnetickom miešadle (SBSE)

Táto metóda bola zavedená v roku 1999 ako novšia extrakčná technika na zakoncentrovanie zlúčenín do miešacej tyčinky potiahnutej polydimetylsiloxánom. Avšak iba miešadlá potiahnuté PDMS sú komerčne dostupné na trhu a tento materiál, v dôsledku jeho nepolarity, znemožňuje extrakciu polárnych zlúčenín, takže vývoj nových materiálov je nesmierne dôležitý pre zvýšenie použiteľnosti tejto metódy.

Táto technika taktiež miniaturizuje prípravu vzoriek a tým znižuje spotrebu organických rozpúšťadiel.

SBSE pozostáva z dvoch hlavných krokov: extrakcia a desorpcia. Počas extrakcie sa miešadlo potiahnuté polymérom pridá do nádoby, ktorá obsahuje kvapalnú vzorku, a vzorka sa mieša za kontrolovaných fyzikálnych a chemických podmienok. Po extrakcii sa miešadlo vyberie, opláchne sa vodou, aby sa odstránili soli, cukry, bielkoviny alebo iné zložky. Krok preplachovania je mimoriadne dôležitý a nespôsobuje stratu rozpustenej látky, pretože pri použití PDMS sa rozpustené látky sorbujú v polymérnej fáze. Väčšina aplikácií je vykonaná v tomto ponorenom režime, existuje však sorpčná extrakcia headspace (sorptive extraction headspace, HSSE) a je známa ako extrakcia rozpúšťadlami v hornom parnom priestore. Pri tomto spôsobe sa odber vzoriek uskutočňuje zavesením potiahnutej miešacej tyčinky do nádoby v priestore nad vzorkou a polymér je v statickom kontakte s plynnou fázou tuhej alebo kvapalnej matrice. Vzorka sa zvyčajne mieša, aby sa podporil prechod rozpustených látok do plynnej fáze.

Po extrakčnom kroku nasleduje tepelná alebo kvapalná desorpcia. Väčšina aplikácií SBSE alebo headspace zahŕňa použitie tepelnej desorpcie (TD), v kombinácii s GC na získanie analytov nahromadených v potiahnutej miešacej tyčinke. Kvapalná desorpcia je alternatívou k tepelnej, keď sa analyzujú tepelne labilné rozpustené látky a keď sa separácia vykonáva pomocou kvapalinovej chromatografie. Počas kvapalnej desorpcie je miešacia tyčinka potiahnutá polymérom ponorená do rozpúšťadla alebo zmesi rozpúšťadiel na chemickú desorpciu extrahovaných rozpustených látok. Minimálny objem rozpúšťadla musí zaručovať úplné ponorenie potiahnutej miešacej tyčinky a samozrejme, rozpúšťadlá alebo zmesi použité v tomto kroku musia byť kompatibilné s polymérom. Acetonitril, metanol, zmesi týchto rozpúšťadiel alebo zmesi s vodou alebo vodné tlmivé roztoky sú najbežnejšie desorpčné rozpúšťadlá⁶.

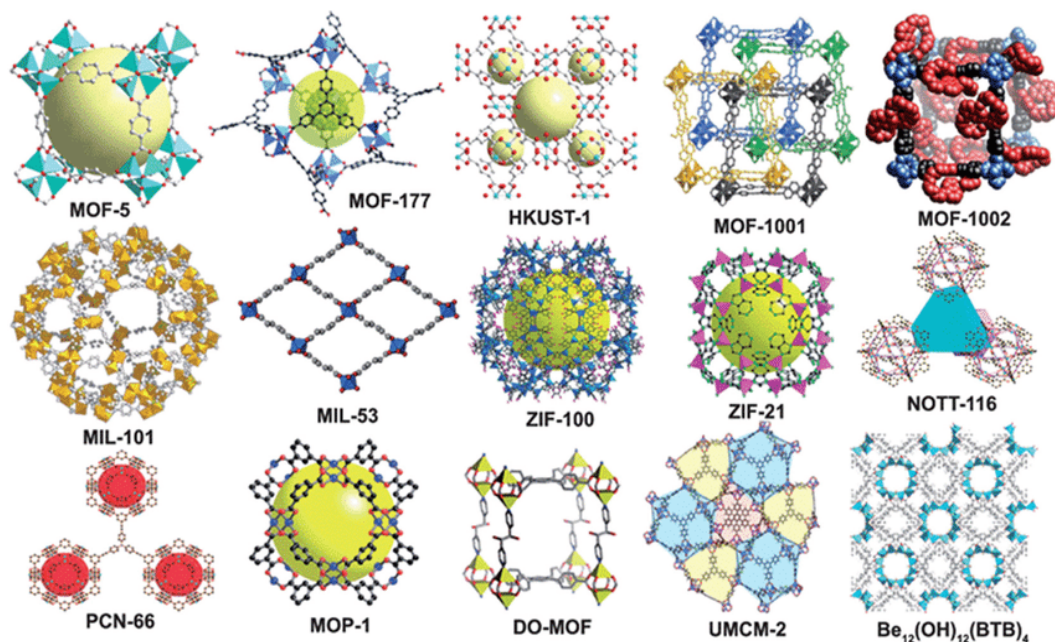


Obrázok 3 SBSE/HSSE usporiadanie.

3.2. Kovovo-organické štruktúry- Metal-organic frameworks (MOFs)

3.2.1. Úvod do problematiky MOFs

„MOFs“ je skratka kovových organických štruktúr, ktorá sa zvyčajne používa ako všeobecný názov pre skupinu zlúčenín; vždy, keď za ním nasleduje poradová číslovka, znamená to individuálnu kovovú organickú štruktúru. Sú typom adsorpčného materiálu, tvoreného z anorganického kovu a organických ligánd prostredníctvom koordinačnej väzby a sú usporiadané do kryštalickej siete ^{7,8}. MOFs sú pomenované na základe miesta ich objavenia (napríklad typ UiO, MIL, HKHUST). Ich anorganicko-organická kombinácia im dodáva veľmi priaznivé vlastnosti, ako je vysoká pórovitosť a veľký špecifický povrch pre ich použitie ako selektívne materiály. Ich pórovitosť môže dosahovať až 90% ich objemu so špecifickým povrchom až nad 7000 m²/g ⁷. Flexibilita materiálu viedla k viac ako 20 000 rôznym MOF, ktoré boli študované za posledné desaťročie ⁹. Veľký aplikačný potenciál nachádzajú v skladovaní plynov ¹⁰, v cielenom podávaní liečiv ¹¹, rôznych katalytických aplikáciách ¹² a predovšetkým v predúprave vzorky ^{13,14}.



Obrázok 4 MOFs štruktúry

Zdroj: <https://www.mdpi.com/1420-3049/24/24/4525> [Internet, 20.7.2022].

3.2.2. Charakteristické vlastnosti

Klasické porézne materiály ako aktívne uhlie alebo zeolity sú používané v mnohých aplikáciách vďaka ich nízkej cene a vynikajúcej stabilite. Ako ich veľkú nevýhodu však vnímame nerovnomernú štruktúru, nepravidelné póry a hlavne nedostatok jasných vzťahov medzi štruktúrou a ich vlastnosťami. Následkom tohto je výskum výkonnejších poréznych materiálov stále intenzívnejší a v posledných rokoch smeruje k MOF ¹⁵.

MOFs, tiež známe ako koordinačné polyméry (PSPs), svojou vysokou pórovitosťou, nastaviteľnými štruktúrami a flexibilnou prispôsobivosťou značne vynikajú v porovnaní z vyššie spomenutými, klasickými porézными materiálmi ^{15,16}. Póry veľkosti 0-3 nm až do 9,8 nm sú schopné pokryť celú medzeru pórov medzi mikroporézными zeolitmi a mezoporézными silikami ¹⁵.

3.2.3. Štruktúra MOFs

MOF sú konštruované spojením kovu alebo kovových zhlukov (SBUs- secondary building units) s organickými linkerami, ktoré väčšinou zastupujú karboxylové kyseliny alebo ligandy obsahujúce dusík ^{17,18}. Jedinečnou vlastnosťou MOF oproti iným

materiálom je ich nastaviteľnosť. Keďže sú štruktúry MOF určené geometriou SBU ako aj tvarom a veľkosťou organických ligánd, môžu byť uvážlivým výberom SBU a linkerov do určitej miery vyladené, aby mali požadovanú veľkosť pórov, štruktúru a funkčnosť pre špecifické aplikácie. Funkčné miesta na MOF môžeme generovať z povrchu pórov. Príkladom môžu byť pyridyl a amín, ktoré sú schopné rozpoznávať malé molekuly, a môžu byť priamo začlenené do organických linkerov.

Kovové zhluky a organické ligandy MOF nesúce rôzne elektronické, magnetické a optické vlastnosti môžu byť starostlivo vyladené tak, aby zodpovedali konkrétnej aplikácii. Navyše môže byť priestor pórov v MOF vybavený rôznymi funkčnými skupinami pre viacero funkcií. MOF majú veľkosť pórov od mikroporéznych až po makroporézne a môžu prijať kovové atómy, nanočastice, kovové komplexy, polyméry či malé enzýmy. Hostujúci druh výrazne prispieje k rozšíreniu aplikácií, ktoré nie je možné dosiahnuť s jedným MOF ^{17,19,20}.

Na prípravu MOF s ultravysokou pórovitosťou sa vyžaduje zväčšenie pomeru úložného priestoru k hmotnosti materiálu. Dlhšie organické linkery poskytujú väčší úložný priestor a väčší počet adsorpčných miest v rámci daného materiálu. Avšak väčší priestor ho robí náchylnejším na vytváranie vzájomne prenikajúcich štruktúr. Najúčinnnejší spôsob, ako zabrániť vzájomnému prenikaniu, je urobiť MOFs, ktorých topológia inhibuje vzájomnú penetráciu ²¹.

3.2.4. Fyzikálne vlastnosti MOFs - Stabilita

Aj keď je posledné roky zvýšený záujem o množstvo nových štruktúr, MOFs môžu trpieť slabou stabilitou, zvyčajne vo vode, acidobazickou nestabilitou, tepelnou nestabilitou a taktiež aj mechanickou nestabilitou. Stabilita je vlastnosť, ktorá je nevyhnutná pre praktické aplikácie a práve preto sa na riešenie tohto problému sústredila väčšina úsilia a dosiahlo sa významných pokrokov ^{22,23}.

Degradáciu MOF vo vode možno pozorovať ako sériu substitučných reakcií, v ktorých sú kovom koordinované linkery nahradené vodou alebo hydroxidom. Metódou na zlepšenie stability MOF je zvýšenie sily koordinačných väzieb medzi SBU a organickými linkerami. Vodotesné MOF, ktoré boli rozsiahle študované, sú na báze chrómu- MIL-101, zeolitické imidazolátové štruktúry (ZIF) alebo kovovo azolátové štruktúry (MAF), MOF na báze pyrazolu a iné ^{24,25,26,27}. Ďalšou stratégiou vytvárania hydrofóbných povrchov na

zlepšenie stability sa zaoberali Nguyen a Cohen, ktorí integrovali stredne dlhé až dlhé alkylové skupiny v rámci IRMOF-3 a to by mohlo chrániť MOF citlivý na vlhkosť tým, že ho premení na hydrofóbny materiál ²⁸. Shih a kolektív vyvinuli MOF-polymérne kompozity, ktoré vykazujú lepšiu stabilitu vo vode začlenením MOF do polyméru ²⁹. V prípade MOF s dobrou acidobázickou stabilitou je proces náročnejší. Volenou stratégiou je kombinácia kovových iónov s vysokým oxidačným stavom s karboxylátovými ligandami na vytvorenie silných väzieb, ktoré sú odolné voči chemickému napadnutiu. Lantanoidy, kobalt, nikel, mangán ale aj kadmium sú vhodné kovy na konštrukciu stabilných MOF ^{30,31,32,33}. Tepelná stabilita MOF je taktiež veľmi dôležitá pre aplikácie, ktoré vyžadujú zvýšenú teplotu. Táto stabilita je určená silou väzby uzol-linker a počtom spojených linkerov ku každému kovovému uzlu. Typickým príkladom kovových iónov, ktoré vytvárajú MOF s vysokou tepelnou stabilitou sú Ln^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} a Ti^{4+} . Väčšina je stabilných do 350-400 °C, MIL-53, UiO-66 sú stabilné nad 500°C ^{34,35}, kovové organické štruktúry na báze lítia $\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4)[\text{Li}_2(4,40\text{-BPDC})]$ a $\text{Li}_2(\text{C}_{14}\text{H}_8\text{-O}_6\text{S}) [\text{Li}_2(4,40\text{-SDB})]$, sú stabilné až do 500-575°C ³⁶. Tento parameter je nevyhnutný pri hodnotení nových MOFs, pretože vysoká tepelná odolnosť nám napovedá o odolnosti voči iným napätiam.

Mechanická stabilita MOFs pod vákuom je ďalším dôležitým faktorom pre priemyselné a praktické aplikácie. Mimoriadna pórovitosť a veľký povrch síce robia MOFs vhodnými kandidátmi pre absorpciu, ale vo svojej podstate sú menej stabilné. Prejavovať sa to môže ako fázové zmeny či amorfizácia¹⁵. Aby sa dosiahlo aktivácie MOFs a zároveň zabránilo štrukturálnemu kolapsu, zvyčajne sa používa výmena rozpúšťadla. Zmena rozpúšťadla s vyšším povrchovým napätím (dichlórmetán, n-hexán, kvapalný CO_2) za nižšie by pomohla k účinnej aktivácii MOFs .

MOFs s vysokovalenčnými kovovými iónmi a linkermi na báze karboxylátov majú veľmi dobrú stabilitu v kyslých podmienkach, avšak majú tendenciu sa rozkladať v zásaditom prostredí. Podobné ióny kovov s nízkou valenciou a MOFs na báze azolátov sú odolné voči alkalickému prostrediu, ale ľahko sa rozložia kyselinou ³⁷. Dôležité je poznamenať, že nie je žiadna testovacia metóda, ktorá by s istotou kvantifikovala stabilitu daného MOF. Nedávno vykonaná výpočtová práca na racionalizáciu vzťahu medzi mechanickými vlastnosťami/ topológiou väzieb konštrukcie a štruktúrou ligandu dospela k záveru, že

funkčné skupiny na organických ligandoch môžu zvyšovať mechanickú stabilitu vytvorením sekundárnej siete neviazaných interakcií, alebo oslabiť MOFs destabilizáciou viazanej siete ³⁸.

Je teda potrebné zvažovať rôzne kritériá v závislosti na zamýšľanom použití MOFs. Preto je významné navrhnuť, testovať a hlavne optimalizovať funkčné skupiny, ktoré dokážu synergicky zladiť sekundárnu sieť s väzbovou. Neustále sa zvyšujúci dopyt po stabilných MOFs výrazne rozširuje ich portfólio a otvára nové možnosti potenciálnym aplikáciám.

3.2.5. Syntéza MOFs

Vďaka svojim špecifickým funkčným a štrukturálnym vlastnostiam sú v súčasnosti MOFs uznávané ako významná skupina poréznych zlúčenín. Na ich výrobu možno použiť množstvo syntetických prístupov zahŕňajúcich, difúziu ^{39,40}, hydrotermálnu (solvotermálnu) syntézu ^{41,42}, mikrovlnný ohrev ^{43,44}, elektrochemické metódy ⁴⁵, mechanochemické metódy ⁴⁶ ale aj použitie ultrazvuku ^{47,48}.

3.2.5.1. Hydrotermálna (solvotermálna) syntéza

Syntéza prebieha v špeciálnych reaktoroch ako heterogénna reakcia za vysokej teploty a tlaku za prítomnosti rozpúšťadiel, najčastejšie dialkylformamidov a pyridínu, a mineralizátorov, ktoré uľahčujú transport v reakcii. Najčastejšie prebieha v autoklávoch, aby bolo dosiahnuté potrebných teplotných a tlakových podmienok. Tradičné hydrotermálne metódy boli používané počas extrakcie kovov a na generovanie veľkých kryštálov. V prípade MOF je táto syntéza často volená z dvoch dôvodov, za prvé, minimalizácia nerozpustnosti ťažkých organických molekúl a za druhé, nukleačný proces je rýchlo iniciovaný na tvorbu vzácnych komplexov za rovnakých experimentálnych podmienok. Ďalej táto metóda vedie k vysokým produktovým výťažkom a lepšej kryštalinite. Aj napriek dlhým reakčným časom (niekedy až pár dní v prípade hydro/solvo termálnej reakcie) sú takéto reakčné podmienky potrebné pre tento typ syntézy a opodstatnené v niektorých prípadoch ⁴⁹.

3.2.5.2. Mikrovlnný ohrev

Mikrovlnná syntéza kovovo-organických štruktúr je analogická konvenčnej hydro/solvo termálnej syntéze, počas ktorej získame podobné fyzikálne a textúrne vlastnosti kryštálov, avšak v omnoho kratšom čase. Malé častice kovov a oxidov vznikajú procesom vykonávaným pomocou vln. Za týchto podmienok môže byť teplota roztoku zvýšená mikrovlnami na vytvorenie kovových kryštálov v nano- veľkosti. Hlavným princípom syntézy sú interakcie elektromagnetického žiarenia s elektrickým nábojom. V pevnej látke je generovaný elektrický prúd v dôsledku elektrického odporu látky. V kvapalnej fáze sa so zvyšujúcou teplotou zvyšuje kinetická energia molekúl a to vedie k zvýšeným kolíziám medzi polárnymi molekulami s aplikáciou frekvencie v elektromagnetickom poli.

Táto syntéza bola hlavne vyvinutá pre syntézu anorganických alebo organických materiálov v tuhom stave s výhodou kratšieho času kryštalizácie, lepšej kontroly fázy a distribúcie častíc. Navyše, veľkosť a tvar výsledných častíc je možné týmto spôsobom lepšie kontrolovať. MIL-100 bol prvý úspešne syntetizovaný MOF prostredníctvom mikrovlnnej syntézy. Niektoré mikroporézne koordinačné polyméry môžeme získať jedine mikrovlnnou syntézou, čo poukazuje na úspešnú aplikáciu tohoto spôsobu pri syntéze MOFs ^{48,49,50}.

3.2.5.3. Elektrochemické metódy

Medzi všetkými prípravami MOFs predstavuje práve elektrochemická syntéza alternatívnu metódu, ktorá vyniká svojou jednoduchosťou, presne kontrolovateľným procesom a schopnosťou vývoja. Hlavnými výhodami tejto metódy sú rýchlosť, nižšie reakčné teploty, vysoká čistota a to vďaka absencii dusičnanov, chloristanov, či chloridov zo solí kovov. Kovové ióny sú zavedené do anódy zatiaľ čo je organický linker umiestnený na katóde a elektrochemický článok je naplnený vodivou soľou. Existuje určitá limitácia tejto metódy v kryštalizačnom kroku v dôsledku produkcie kovových iónov *in situ* v blízkosti povrchu nosiča ⁴⁸. Cu-MOF bol prvým materiálom nesyntetizovaným elektrochemickou cestou, kde boli medené platne použité ako anóda a benzén trikarboxylát ako katóda v metanole. Zelenomodrá zrazenina Cu-MOF sa vytvorila za 150 minút ⁵¹.

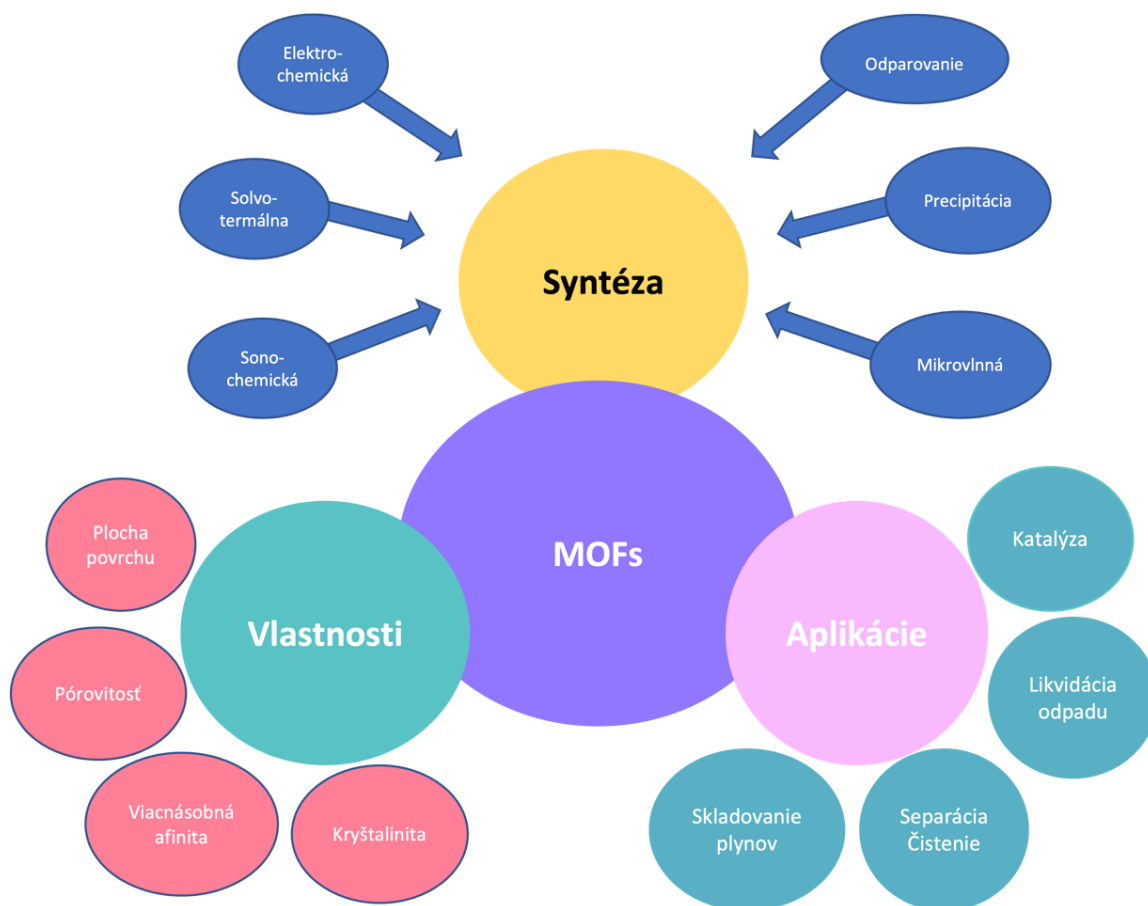
3.2.5.4. *Mechanochemické metódy*

Existuje niekoľko dôvodov prečo sa zamerať na mechanicky aktivovanú syntézu MOFs, no asi najdôležitejším je spotreba prchavých organických rozpúšťadiel, ktorých používanie nie je v súlade so zelenou chémiou^{52,53}. Syntéza bez rozpúšťadiel a krátke reakčné časy (10-16 min) sú veľkými výhodami tejto metódy. Okrem toho je jediným vedľajším produktom voda, vytvorená oxidmi kovov ako východiskovými látkami, namiesto solí kovov. Užitočné je použitie organických reaktantov s nízkou teplotou topenia a hydratovaných solí kovov, ktoré obsahujú esenciálne anióny. A preto sa na získanie kvalitných kryštalických zlúčenín používajú octany alebo uhličitan kovov⁵⁴. Je uvedených niekoľko koordinačných polymérov prostredníctvom tejto syntézy a ich kryštalická povaha bola potvrdená pomocou práškových röntgenových difraktogramov. [Cu(INA)₂] bol prvý trojrozmerný koordinačný polymér syntetizovaný pomocou guľového mlyna ako mlecieho zariadenia na drvenie východiskových materiálov octanu meďnatého a kyseliny izonikotínovej⁵⁵.

3.2.5.5. *Ultrazvuková/sonochemická syntéza*

Táto metóda patrí medzi ďalšie účinné, lacné a ekologické syntézy MOF. Ultrazvuk je cyklická mechanická vibrácia. Pri priamej interakcii ultrazvukového žiarenia s molekulami v skutočnosti nemôže dôjsť k žiadnej chemickej reakcii, ale keď sa ultrazvuk spojí s kvapalinou, vytvorí sa striedavý vzor tlakov. Táto zmena tlaku je zodpovedná za tvorbu dutín (malých bublín) v rozpúšťadle. Následne tieto bubliny rastú a kolabujú, čo sa nazýva kavitácia. Počas tohto kavitačného procesu sa okolo kvapaliny, ktorá má približne teplotu 5000°C a tlak asi 500 atm, vytvárajú horúce miesta v rozpätí niekoľkých mikrosekúnd.

Okrem toho dochádza k disperzii aglomerácií menších častíc. A takéto extrémne podmienky môžu spôsobiť, že prebehne chemická reakcia. Je to prístup na výrobu nanokovových organických koordinačných polymérov a prispel k vývoju viacerých známych MOF materiálov (MOF-5, Fe-MIL-53, MOF-177)^{48,56}.



Obrázok 5 Vlastnosti, aplikácie a typy syntéz MOFs.

3.2.6. MOFs ako pokročilé extrakčné sorbenty v analytickej chémii

V súčasnosti sa environmentálne problémy stávajú významné nie len pre ekológov, ale aj pre analytických chemikov. Určovanie kontaminantov prostredia z rôznych matric je kriticky dôležité. Pesticídy, insekticídy, antibiotiká, hormóny i ťažké kovy sú identifikované ako veľmi znepokojujúce pre ich toxicitu a kancerogenitu. Ich prítomnosť vo veľmi nízkych koncentráciách však neumožňuje priamu inštrumentálnu analýzu a je nutná predúprava pred samotnou analýzou ⁵⁷. Toto všetko vedie neustále k vývoji jednoduchých techník na stanovenie stopových množstiev z environmentálnych vzoriek. V tomto ohľade patrí SPE k jedným z najviac používaných postupov, a práve vývoj nových sorbentov je najväčšia výzva ⁵⁸. Existuje množstvo sorpčných materiálov ako oxidy kovov, aktívne uhlie, polyméry s odtlačkami molekúl (MIPs), ktoré boli zavedené do úpravy vzoriek. Vieme však, že majú mnoho nedostatkov z hľadiska stability, opakovateľnosti a adsorpčnej kapacity.

Na základe týchto faktov boli vyvinuté a študované MOFs, ako sorbenty na úpravu vzoriek. Sú známe pre svoje mimoriadne vlastnosti, ktorými sú vysoká pórovitosť, veľký povrch, rovnomerne štruktúrovanie dutín a tepelná/chemická stabilita. Vzhľadom k veľkej ploche a rozmanitej pórovitosti je adsorpcia cieľových molekúl na ich povrchu uľahčená a veľmi účinná. Ako všetky materiály však disponujú určitými nedostatkami, ktoré zvyčajne súvisia s nedostatočnou stabilitou vo vode a v určitých prípadoch aj s tepelnou nestabilitou. Stabilita vo vode bola vyriešená jednoduchým zavedením hydrofóbných skupín (napr. MIL-101 (Cr), MIL-100 (Fe), MIL-53, Zr-MOF (UiO-66 a UiO-66-NH₂) a všetky tieto MOFs boli použité pre extrakciu z vodných vzoriek. Teplotná stabilita sa pohybuje okolo 350-400 °C, avšak niektoré MOF (napríklad ZIF, MIL-88 (B), MAF-X8 a MOF-199) sú stabilné aby umožnili extrakciu bez problémov .

MOFs sa jednoznačne vyznačujú vysokou adsorpčnou kapacitou a selektivitou voči cieľovej zlúčenine, čo značne súvisí s povahou pórov a samotným adsorbentom, a preto sa používajú ako sorbenty pre SPE ⁵⁹.

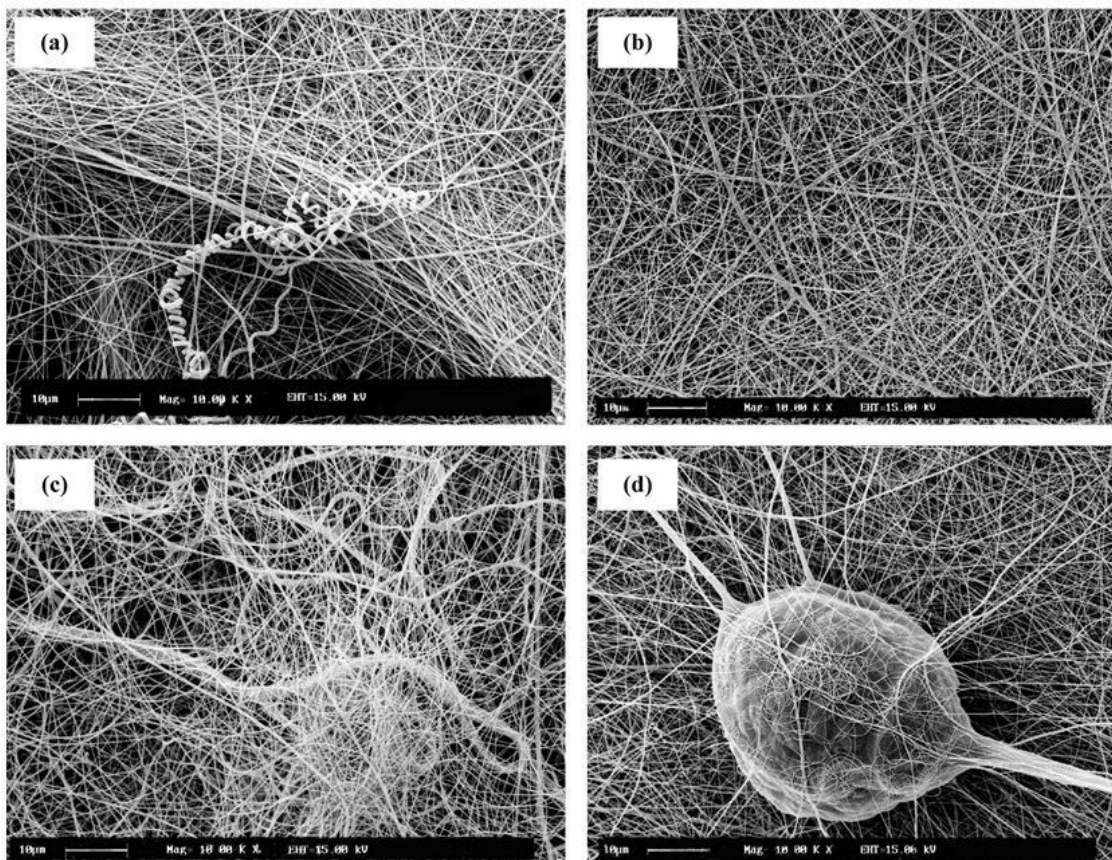
Mnohé konvenčné SPE materiály majú obmedzenú selektivitu alebo adsorpčnú kapacitu voči látkam znečisťujúcim prostredie. Výhodou MOFs ako sorbentov je fakt, že môžu byť navrhnuté tak, aby mali preferované vlastnosti modifikáciami ich povrchu s rôznymi preferenciami ⁶⁰. V roku 2006 bolo MOFs prvý krát použité ako SPE sorbent. Autori použili izonikotinát meďný (Cu (4-C₅H₄N-COO)₂ (H₂O)₄) ako sorbent a následne HPLC analýzu na stanovenie stopových prvkov, ktoré sa koncentrovali a extrahovali na jeho povrch ⁶¹. Ďalším významným príkladom sú MOFs kompozity s magnetickými nanočasticami, kde bol Fe₃O₄@MOF pripravený viacerými spôsobmi. Toto použitie uľahčilo extrakčný proces a prekoncentráciu analytov z roztokov vzoriek bez centrifugácie či filtrácie ⁶². Ďalší magnetický MIL-101 bol aplikovaný v praxi SPE na extrakciu polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAHs) z jazier a odpadných vôd. V tomto prípade boli na prípravu magnetického sorbentu použité mikrokryštály MIL-101 a Fe₃O₄@SiO₂. Tieto mikrokryštály boli rozptýlené v 20 ml roztoku vzorku, kladne nabitý MIL a záporne nabitý Fe₃O₄@SiO₂ spolu držali elektrostatickými interakciami a takto pripravené magnetické častice boli získané pomocou externého magnetu. PAHs boli následne desorbované z povrchu Fe₃O₄@SiO₂-MOF za použitia acetonitrilu (ACN) a magnetické častice boli opätovne získané magnetom. Získaný eluát sa koncentroval

pod atmosférou dusíku a následne bol analyzovaný HPLC ⁶³. V inom prípade bola SPE založená na poréznom magnetickom uhlíku odvodenom od MOF a bola použitá na prekoncentráciu steroidných hormónov zo vzoriek moči a vody. MIL-53-C s veľkým povrchom a výborným magnetickým správaním bol pripravený priamou karbonizáciou ⁶⁴. Okrem týchto aplikácií môžu byť MOFs, čisté alebo ich kompozity, použité ako účinné sorbenty v SPE anorganických látok z rôznych matric ⁶⁵ alebo mnohé ďalšie využitia v environmentálnej analýze ^{66,67,68}.

3.3. Organické polymérne nanovlákná

3.3.1. Úvod do problematiky nanovláknien

Nanovlákná sú pevné vlákna s priemerom od niekoľkých stoviek nanometrov a dĺžkou až niekoľko metrov. Môžu poskytovať veľké množstvo atraktívnych vlastností, ako je vysoká špecifická plocha povrchu, veľký pomer strán a umožňujú množstvo funkcionalizačných a modifikačných zmien ich povrchu. Zaujímavou charakteristikou nanovláknien, najmä v rozsahu 700 nm a nižších, je, že sa javia len ako nediferencovaná hmota, jednotlivé vlákna nie sú bez použitia elektrónového mikroskopu rozoznateľné. Na výrobu nanovláknien sú používané rôzne metódy zahŕňajúce mechanické kreslenie, fázovú separáciu, zvlákňovanie z taveniny polyméru pomocou prúdu vzduchu-meltblown, molekulárne samozostavovanie a elektrostatické zvlákňovanie – electrospinning, posledné dve patria k najviac využívaným ^{69,70}.



Obrázok 6 SEM záznamy nanovlákien pri rôznych prietokoch pri electrospinningu; **(a)** 0.1 ml/h **(b)** 0.5 ml/h **(c)** 1 ml/h, **(d)** 1.5 ml/h
Zdroj: <http://dx.doi.org/10.1177/155892501200700414> [Internet, 05.09.2022].

3.3.2. Morfológická charakterizácia nanovlákien

Pórovitosť

Pórovitosť je morfológická vlastnosť, ktorá je definovaná ako existencia prázdnych dutín medzi zložkami nanovlákien. Porézne materiály sú klasifikované na základe veľkosti ich pórov (mikropóry, mezopóry, makropóry atď.), existujú tri druhy pórov v poréznych materiáloch: priechodné, slepé a uzavreté a na charakterizáciu môžeme použiť techniky ako ortuťová intrúzna pórozimetria alebo magnetická rezonancia ^{71,72}.

Distribúcia priemeru a veľkosti nanovlákien

Na charakterizáciu nanovlákien sa najčastejšie používa transmisná elektrónová mikroskopia (TEM) a skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM). U TEM sa proces zobrazovania začína prenosom lúča elektrónov cez ultratenkú časť vzoriek, čo vedie k

fázovému posunu v časti elektrónov. Keď dopadajúci elektrónový lúč prechádza dole cez stĺpec mikroskopu, interaguje s fluorescenčnou clonou vzorky. Počas dopadu elektrónového lúča na vzorku sa zo vzorky preniesie/vyžiari veľké množstvo žiarenia. Interakcia elektrónového lúča s nanovláknami vedie k elastickému a nepružnému rozptylu prenášaných elektrónov. Obrázky sú vizualizované z elasticky rozptýlených elektrónov, čo umožňuje pozorovanie štruktúrnych prvkov alebo defektov vo vysokom rozlíšení. Elasticky rozptýlené elektróny môžu byť tiež použité v difrakčnom móde na poskytnutie údajov o kryštalickej štruktúre. V SEM sa povrch vzoriek napráša tenkou vrstvou zlata a umiestni sa do vysokoenergetického elektrónového lúča vo vákuu. Katódový zdroj ako elektrónové delo generuje lúč a kolimuje pomocou elektromagnetických šošoviek na cieľové miesto. Zacielenie je ovládané niekoľkými vychýľovacími cievkami a povrchom vzorky sa postupne skenuje. Interakcia lúča so sekundárnymi elektrónmi produkovanými zo vzoriek sa monitoruje a zosilňuje pomocou scintilátora a fotonásobiča a znázornje vo forme obrazu s vysokým rozlíšením povrchu vzorky. Keďže snímky zaznamenané pomocou mikroskopických techník sú obmedzené na náhodnú malú časť vzorky, získané údaje nemožno považovať za všeobecnú charakteristiku celej vzorky. V prípade kvalitatívnych charakteristík nanovlákn je potrebný výber primeraného počtu náhodných vzoriek, aby sa získali dostatočné štatistické informácie a presné charakteristiky materiálov.

Morfológia či mechanické a fyzikálne vlastnosti sú dôležitými faktormi pre optimalizáciu výroby nanovlákn a i pri ďalšom štúdiu alebo experimentoch súvisiacich s ich extrakčnými vlastnosťami ⁷³.

3.3.3. Syntetické polyméry a ich výber

Výber polymérneho nanovlákn je veľmi dôležitý faktor pred jeho zamýšľaným použitím. Syntetické polyméry sú vhodnejšie pre ich širšie spektrum aplikácií v oblasti analytickej chémie vďaka ich príprave electrospinningom alebo pomocou techniky meltblown. Opakovateľná príprava pomocou elektrického zvlákňovania i techniky meltblown je rozhodujúca pre spoľahlivé výsledky extrakcií a dlhodobú mechanickú stabilitu použitého materiálu. Taktiež termálna a chemická stabilita vlákna použitého v plynovej chromatografii (GC) a kvapalinovej chromatografii (HPLC) je odlišná. Pri GC

analýzach sa výber polyméru zameriava na materiály s vyššou stabilitou pri vyšších teplotách, napr. polyimid (PI), naopak pri HPLC analýzach je dôležité voliť polymér stabilný v organických rozpúšťadlách, najmä v acetonirile a metanole. Zohľadňujeme aj fyzikálne-chemické vlastnosti, pretože na extrakciu lipofilných analytov volíme iné vlákna ako na extrakciu hydrofilných. Ďalej budú popísane syntetické nanovlákná, ktoré sa používajú najviac ⁷⁴.

Polystyrén (PS) bol prvým polymérom použitým na prípravu nanovláknien. Je lipofilný a má veľký potenciál na extrakciu lipofilných analytov a analytov s aromatickými skupinami. Tento polymér umožňuje hydrofóbne a π - π interakcie podstatné pre vysokú výťažnosť cieľových analytov z polárnych rozpúšťadiel. Na druhej strane, použitie polystyrénových nanovláknien môže byť problematické v prípade vodných vzoriek, pretože hydrofóbnosť PS môže brániť jeho dostatočnému zmočeniu, a tým i interakcii s analytom. Okrem toho sú nanovlákná PS nestabilné v organických rozpúšťadlách, mechanicky veľmi krehké a môžu skolabovať pri vyššom tlaku ⁷⁵.

Ďalším materiálom je polyamid (PA). Je to biokompatibilný syntetický polymér s dobrými mechanickými vlastnosťami, ktoré sú ešte vylepšené vodíkovými väzbami. Na rozdiel od iných polymérov, ako je polyetylénoxid a polyvinylalkohol, je PA odolný voči vode aj vlhkosti a je stabilný v organických rozpúšťadlách dôležitých pre chromatografiu ako sú metanol, propanol, acetonitril. PA môže byť rozpustený v roztokoch kyseliny mravčej alebo mravčej/octovej. PA je vhodný pre modifikácie s nanočasticami, MOFs, oxidmi grafénu a bežne sa používa na izoláciu a extrakciu látok s fenolovou skupinou ^{74,76}.

Polyvinylidénfluorid (PVDF), vhodný na extrakciu lipofilných analytov, je silne lipofilný materiál vďaka fluórom vo svojej štruktúre. Molekulárna štruktúra PVDF zahŕňa opakovanú monoméru jednotku $(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$ a PVDF je semikryštalický polymér so štyrmi charakteristickými kryštalovými štruktúrami, ktoré možno rozdeliť na polárnu a nepolárnu fázu. PVDF je široko skúmaný kvôli svojim piezoelektrickým a feroelektrickým vlastnostiam ako flexibilita, vysoká odolnosť a dobré mechanické vlastnosti ⁷⁷.

Na retenciu polárnych analytov je vhodné voliť polyméry obsahujúce polárne funkčné skupiny. Polymér polyacrylonitril (PAN) obsahuje nitrilovú skupinu, ktorá vďaka silnému dipólovému momentu medzi uhlíkom a dusíkom môže interagovať s polárnymi analytmi prostredníctvom dipól-dipól interakcií. Ďalším používaným polymérom je

termoplastický polyuretan (tPUR), ktorý sa vyznačuje nie len skvelou mechanickou odolnosťou, ale aj veľmi dobrou tepelnou odolnosťou ⁷⁸.

3.3.4. Výroba nanovlákien

Existuje niekoľko techník prípravy nanovlákien, ako už bolo vyššie zmienené. Pre experimenty popísané v tejto dizertačnej práci boli nanovláka vyrobené pomocou elektrického zvlákňovania využívajúceho jednosmerný prúd (direct-current electrospinning, DC), elektrického zvlákňovania využívajúceho striedavý prúd (alternating-current electrospinning, AC) a zvlákňovania z taveniny polyméru pomocou prúdu vzduchu (meltblown, MB). Mechanické vlastnosti nanomateriálov sa dajú vylepšiť kombináciou techník elektrospinningu a MB. Vznikne tak kompozitný materiál z mikro/nano vlákien z dvoch rôznych polymérov.

3.3.4.1. Elektrické zvlákňovanie DC

Podstatou tejto metódy je použitie elektrického poľa na vytvorenie nanovlákien z prekursorov polymérnych roztokov pomocou jednosmerného prúdu. Nanovláka sa vytvárajú prenosom hmoty vo forme prúdu polymérneho roztoku, ktorý je nasmerovaný z elektricky exprimovaného ihlového rozmetávača (tryska) do elektricky exprimovaného kolektora. Tento proces sa vyznačuje svojou jednoduchosťou a nízkymi výrobnými nákladmi. Existuje však aj bezihlové elektrostatické zvlákňovanie (needleless electrospinning) kde sú zvlákňovacie trysky vytvorené priamo z voľného povrchu polyméru. Vytváranie trysiek sa inicializuje z viacerých miest, takže je to produktívnejšie ako konvenčné jednoihlové ⁷⁹.

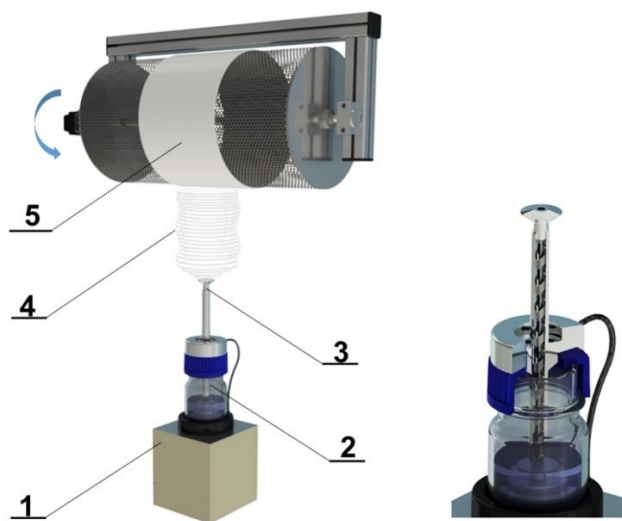
Počas výroby je nutné optimalizovať niekoľko parametrov a prvým je napätie. Čím vyššie je napätie, tým tenšie vlákna získavame. Ďalej prietoková rýchlosť kvapaliny tryskou a jej zmeny najviac ovplyvňujú priemer vlákna. Čím vyššiu rýchlosť zvolíme, tým tenšie vlákna získavame. Rovnako to platí aj pre vzdialenosť trysky od kolektora, čím väčšia vzdialenosť, tým tenšie nanovláka. Dlhšia dráha umožní viac priestoru na natiahnutie vlákna. Dôležité je poznamenať, že optimálna vzdialenosť je taká, ktorá im umožní sa dostatočne natiahnuť predtým než úplne zatuhnú. Do úvahy sa musí vziať aj teplota, relatívna vlhkosť, fyzikálne-chemické vlastnosti a vlastnosti počiatočného materiálu ⁸⁰.

Jednosmerné elektrostatické zvlákňovanie umožňuje vyrábať iba 2D ploché listy s obmedzenou hrúbkou, pretože nanovlákná nanosené na kolektore pôsobia ako izolant, ktorý bráni ďalšiemu usadzovaniu. V kombinácii s obmedzenou pórovitosťou, okolo 80 – 90 %, trpí metóda DC elektrického zvlákňovania vážnymi nevýhodami, pokiaľ ide o výrobu sorbentov na extrakciu v kombinácii s vysokotlakovými kvapalinovými systémami ⁷⁹. V tejto dizertačnej práci bol touto technikou vyrobený polymér polyakrylonitril (PAN).

3.3.4.2. Elektrické zvlákňovanie AC

Elektrické zvlákňovanie poháňané striedavým prúdom (AC) je novšie vyvinutá metóda, ktorej výskum bol doteraz menej rozsiahly ako výskum DC. Slúži na výrobu viacrozmerých nanovlákných štruktúr, vrátane kompozitných nanovlákných priadzí, vlákňitých skeletov a systémov na dodávanie liečiv. Od verzie DC sa líši najmä rýchlosťou zmenou nábojov a vybíjaním vyrobených vlákien. Kým je jednosmerné elektrické zvlákňovanie kontinuálne, striedavé podlieha periodickým zmenám nábojov. Vlákna vytvorené pomocou AC nesú svoj náboj len krátky čas, pretože sú vybíjané nasledujúcimi vláknami vytvorenými opačným nábojom. Konečná štruktúra vlákna teda nenesie takmer žiaden voľný náboj a pôsobí ako elektroneutrálny materiál a v dôsledku toho sa vlákna vytvorené jednosmerným a striedavým prúdom vo všeobecnosti líšia. Zatiaľ čo DC zvlákňovanie vytvára tenké, relatívne homogénne kompaktné vrstvy, AC prístup vytvorí štruktúry známe ako vlákňité oblaky, ktoré sú prenášané do kolektora takzvaným iónovým vetrom. A tento výsledný produkt je vzdušnejší a objemnejší ako vlákna pri DC výrobe. Metódou AC teda môžeme vyrobiť objemné, nanovlákné vrstvy čo pri bežnej DC nie je možné ⁸¹. Metóda AC má v porovnaní s DC množstvo významných výhod, medzi ktoré jednoznačne patria: výrazne vyššia miera zberu vlákien na jednotku plochy, vytvorenie extrémne poréznej vrstvy nanovlákn akejkoľvek hrúbky v dôsledku absencie elektricky aktívneho kolektora a taktiež vyšší stupeň hydrodynamickej nestability polymérnej kvapaliny. Okrem toho môže byť na zvlákňovaciú trysku privedené striedavé napätie v rôznych tvaroch a pri rôznych frekvenciách. Táto jedinečná vlastnosť AC zvlákňovania tak poskytuje dodatočný technologický parameter pre optimalizáciu AC procesu. Podľa predchádzajúcich štúdií sú tvar vlny a/alebo aplikovaná frekvencia schopné ovplyvniť elektrifikáciu kvapaliny, iniciáciu a ukončenie

prúdu, dĺžku nabitých segmentov a vytvorenie virtuálneho kolektora. Ak dôjde k niektorej z vyššie uvedených zmien v dôsledku frekvencie tvaru vlny, má to významný vplyv na rotovateľnosť striedavého prúdu ^{79,82}. V tejto dizertačnej práci bol touto technikou vyrobený PA a polykaprolaktón (PCL) v kombinácii s grafénom.



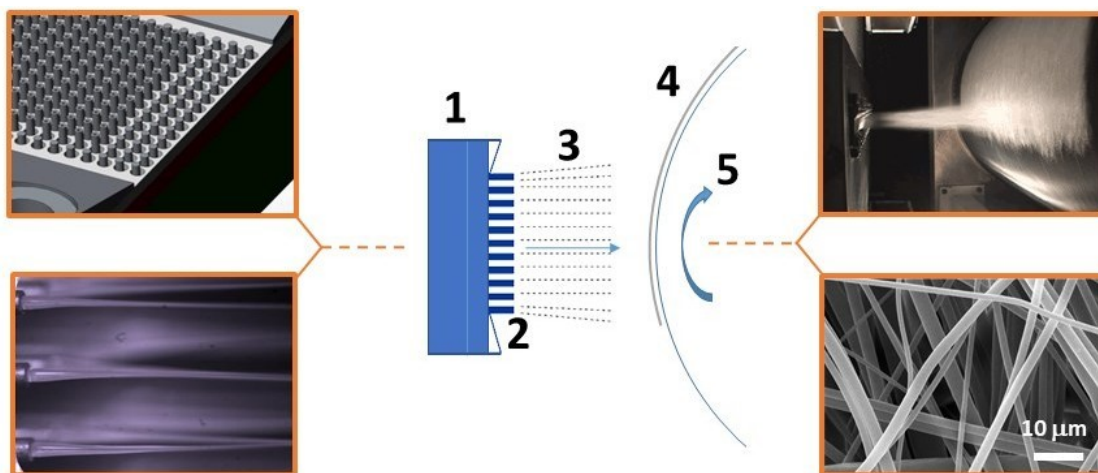
Obrázok 7 Schematické znázornenie AC metódy: 1 – motor a magnetická spojka skrutkového čerpadla, 2 – zásobník polymérneho roztoku s magnetickým skrutkovým podávačom, 3 – oceľová prepadová elektróda, 4 – nanovláknenný oblak dopravovaný do zberača, 5 – elektricky neaktívny bubnový zberač; samostatný obrázok skrutkového čerpadla (vpravo).

3.3.4.3. Zvlákňovanie Meltblown (MB)

Technológia zvlákňovania z taveniny polyméru pomocou prúdu vzduchu je jednoduchý, všestranný a jednokrokový proces premeny polymérnych surovín na netkané textílie. Princípom je vytlačanie polymérnej taveniny cez špeciálnu cievku s otvorom. Polymér sa vytlačá cez malé otvory do zbiehajúcich sa prúdov horúceho vzduchu. Brzdová sila vzduchu spôsobuje rýchle predĺženie taveniny na jemné vlákno s malým priemerom. Prúdy vzduchu, ktoré majú zvyčajne rovnakú teplotu ako tavenina polyméru, tiež pomáhajú transportovať vlákna do kolektora. V dôsledku prenosu tepla a miešania s okolitým vzduchom teplota vzduchu exponenciálne klesá, čo vedie k stuhnutiu vlákna.

MB je pomerne zložitý proces, v ktorom je množstvo premenných vplývajúcich na finálny produkt. Medzi najvýznamnejšie patrí priepustnosť polyméru, teplota a viskozita taveniny, rýchlosť vzduchu, tlak a teplota vzduchu a rýchlosť kolektora ^{83,84}. Medzi

najčastejšie využívané polyméry pre meltblown patrí polypropylén (PP) a polyetylén (PE) a v tejto dizertačnej práci bol touto technikou pripravený polymér v zmesi PP a polyhydroxybutyrátu (PHB), samotný PP a PHB, kyselina polymliečna (PLA) a tPUR.



Obrázok 8 Schematické znázornenie techniky meltblown: 1 – vyfukovaná hubica, 2 – otvory, 3 – formované polymérne vlákna prúdom horúceho vzduchu, 4 – vrstva vlákien, 5 – kolektor.

3.3.5. Využitie nanovlákien pre SPE extrakciu

V SPE je hľadanie a vývoj nových materiálov rýchlo narastajúci trend. Srdcom techniky je práve materiál sorbentu, pretože má priamy vplyv na selektivitu, sorpčnú kapacitu a formát celého SPE. Na účinnú extrakciu a optimalizácie extrakcie je dôležité vziať do úvahy povahu zamýšľaného sorbentu s ohľadom na fyzikálno-chemické vlastnosti⁸⁵.

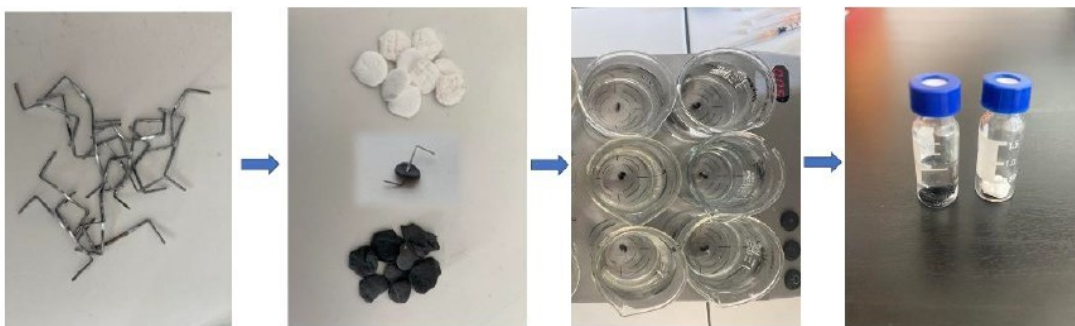
Polyméry vo formáte nanovlákien majú veľký potenciál ako sorbenty pre extrakčné techniky. Z doposiaľ publikovaných prác môžu byť nanovláčenné polyméry využité rôznymi spôsobmi a s rôznym usporiadaním. Boli testované vo forme extrakčných kolonií, pre funkčné využitie ako „materiály s obmedzeným prístupom“ (RAM) a špičiek v rôznych odvetviach⁸⁶. Formáty používané v súčasnosti sú odlišné od metódy navrhutej v roku 1951 Brausom a spol. Táto metóda spočívala v zavedení 1,2 až 1,5 kg granulovaného aktívneho uhlia do železného valca. Výrazné zníženie množstva sorbentu a organických rozpúšťadiel viedlo k veľkému pokroku v oblasti zelenej chémie v tejto oblasti⁸⁷.

Extrakčné kolónky tvoria tradičnú konfiguráciu tuhej fázy, a aj napriek prítomnosti ostatných dostupných formátov, sú kolónky stále najviac využívaným formátom v analytickej chémii. Sú to malé polypropylénové alebo sklenené valce striekačiek s otvoreným koncom naplnené adsorpčným médiom. Sklenené kolónky majú v porovnaní s plastovými lepšie fyzikálno-chemické vlastnosti, najmä odolnosť voči rozpúšťadlám, čo značne eliminuje kontamináciu vzoriek používanými komponentami pri výrobe PP kolóniek. Avšak sú používané menej kvôli vyšším nákladom. Existujú v objeme od 1 do 60 ml a vzhľadom k súčasným trendom v analytickej chémii sú menšie kolónky preferované ⁸⁷. Takto bola pripravená kolónka v roku 2013 a ako sorbent bol použitý grafén na extrakciu chlórphenolov a ťažkých kovov ⁸⁸. V ďalšej publikovanej práci bola SPE kolónka naplnená novo nasyntetizovaným vysokokvalitným grafénom modifikovanými kovovými nanočasticami (Ag/GN-SH) s jednotnými a kontrolovateľnými nanoštruktúrami. Tento materiál vykazoval vysokú adsorpčnú aktivitu voči cieľovým zlúčeninám a mohol by byť výborným kandidátom na nový SPE sorbent. 3 ml SPE kolónka bola naplnená 100 mg AG/GN-SH ⁸⁹. Taktiež nanovlákná Nylon 6 boli testované ako potenciálne sorbenty pre SPE. Extrakčné kolónky boli ručne plnené do 1 alebo 3 ml plastových striekačiek s 26-30 mg nanovlákná. Postup SPE sa riadil typickým SPE protokolom a zozbierané eluáty sa analyzovali ⁹⁰.

Zaujímavým spôsobom môže byť využitý aj potenciál RAM. RAM materiály majú definovanú difúziu bariéru s malou veľkosťou pórov a biokompatibilným vonkajším povrchom častíc. Vo všeobecnosti RAM pozostávajú z poréznych častíc oxidu kremičitého, ktorých vonkajší povrch je pokrytý hydrofilnou skupinou a ich vnútorný povrch je často potiahnutý hydrofóbnymi skupinami, ktoré zadržiavajú malé liečivá pomocou mechanizmu reverznej fázy. RAM kolónky sa použili ako SPE aj analytické kolónky v jednostĺpcovom režime alebo spojené s inou analytickou kolónou v režime prepínania kolón. RAM sú predovšetkým vhodné na manipuláciu s biologickými vzorkami s vysokým obsahom proteínov ⁹¹. V publikácii z roku 2021 bola zavedená aplikácia poly-ε-kaprolaktónového kompozitného sorbentu pozostávajúceho z mikro- a nanometrových vlákien na on-line extrakciu nesteroidných protizápalových liečiv z biologickej matrice. Táto štúdia potvrdila schopnosť poly-ε-kaprolaktónového kompozitného sorbentu odstraňovať proteíny z biologickej matrice, čím slúži ako alternatíva k aplikácii materiálov s obmedzeným prístupom ⁹².

Ďalším príkladom formátu SPE, ktorý bezpochybné speje k miniaturizácii a zjednodušeniu je extrakcia v špičkách pipiet (SPE-PT). V zásade je toto riešenie miniaturizovaná verzia bežného kolónkového SPE, v ktorom je sorbent zabalený vo vnútri plastovej špičky mikropipety. Analyty sa extrahujú opakovanou aspiráciou a desorpciou roztoku vzorky pomocou pipiet. SPE-PT si okamžite získali uznanie medzi analytickými chemikmi a sú v súčasnosti jednou z najslubnejších metód, predovšetkým preto, že zníženie množstva absorpčného materiálu výrazne prispelo k zníženiu množstva použitých organických rozpúšťadiel, čo znížilo náklady, a zároveň možnosť integrovať extrakciu a purifikáciu v rovnakom kroku skrátila čas potrebný na vykonanie celej analýzy. Bez potreby centrifugácie alebo odparovania rozpúšťadla je možné SPE-PT ľahko automatizovať a výsledné eluáty priamo vstrekať do plynovej alebo kvapalinovej chromatografie ⁸⁷. V nedávnej publikácii z roku 2020 boli nanovlákná PAN v kombinácii s MOF typu MIL-53 (FE) naplnené do špičiek a použité na extrakciu liečiv nitrazepamu a oxazepamu ⁹³, a v publikácii z roku 2022 boli vytvorené hybridné nanovlákná UiO-66-F4/polyakrylonitril (UiO-66-F4/PAN) najskôr pripravené zmiešaným elektrospinningom a naplnené do špičky pipety pre SPE extrakciu perfluóralkylových látok. Takto syntetizované vlákna vykazujú výborné chemické vlastnosti, tepelnú stabilitu a majú veľký povrch (248 m²/g) s mezoporéznu štruktúrou ⁹⁴.

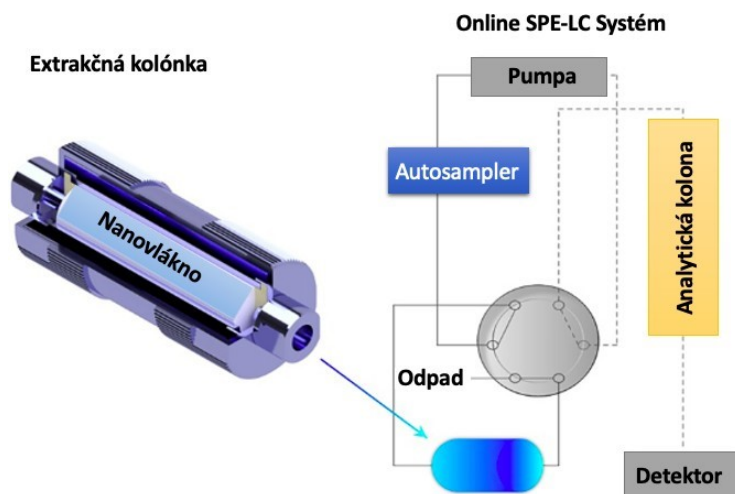
Ako nový bol našim kolektívom nedávno predstavený zjednodušený príklad extrakcie kontaminantov riečnej vody s rôznymi polaritami (bisfenololy A, C, S, Z, fenoxycarb, kadethrin a deltametrin) pomocou malých kompaktných vláknitých diskov. Disky pozostávali z polymérnych nanovláknien a mikrovláknien pripravených z poly(3-hydroxybutyrátu), polypropylénu, polyuretánu, polyakrylonitrilu, poly(kyseliny mliečnej) a polykaprolaktónu dopovaného grafénom. Po extrakcii bol disk vložený priamo do 1,5 ml HPLC vialky a desorbovaný do 1 ml organického rozpúšťadla. Po krátkom intenzívnom pretrepaní. Nanovláknenný disk je cenovo dostupný, nepotrebuje žiadnu podporu ani držiak a jeho používaním nedochádza k tvorbe plastového odpadu pochádzajúceho z jednorazového materiálu.



Obrázok 9 Schematické znázornenie krokov v SPE protokole a s nanovlákným diskom vo vialke.

3.3.6. On-line spojenie SPE s HPLC

Efektívna predúprava vzorky je kľúčom k úspešnej analýze. Nesprávne spracovanie vzorky znehodnotí celú analýzu a ani tá najvýkonnejšia separačná metóda neposkytne platný výsledok. Súčasný trendy jednoznačne smerujú k vývoju automatizovaných metód, ktoré zvyšujú presnosť, reprodukovateľnosť a nákladovú efektívnosť. On-line postupy, kde je úprava vzorky priamo spojená s nasledujúcim krokom analýzy sa v poslednej dobe stávajú využívanějšími než klasické off-line spojenia mimo analytický systém. Nastavenie automatizovanej metódy sa stáva výhodnejším, keď sa zvyšuje počet vzoriek, ktoré sa majú analyzovať, u labilných analytov, analytov vyžadujúcich vysokú citlivosť, a tam kde je k dispozícii len malé množstvo vzorky ⁹⁵. Mnohé z extrakčných metód sú relatívne jednoduché v on-line kombináciách, a práve SPE sa ľahko kombinuje s HPLC systémom a je to jedna z najbežnejšie používaných kombinácií. Do chromatografického systému je zapojená extrakčná SPE kolónka (je naplnená buď komerčným sorbentom zo silikagelu s povrchovou úpravou, alebo modernejšími materiálmi ako polyméry) cez viaccestný ventil, ktorý zmenou svojej pozície presmerováva toky mobilných fáz. Po nástreku vzorky je ventil v extrakčnej polohe a kolónka je premývaná mobilnou fázou takého zloženia, aby boli odstránené nechcené interferencie. Po prepnutí ventilu do druhej polohy dochádza k elúcii zachytených analytov elučnou mobilnou fázou do chromatografickej kolóny a ich následnej separácii ⁹⁶.



Obrázok 10 Schematické znázornenie extrakčnej kolónky a online-SPE-LC systému; ventil v polohe extrakcie.

Pri on-line extrakcii sa celý objem dávkuje na chromatografickú kolónu, čo zaisťuje vysokú citlivosť, ale môže to viesť k prekročeniu separačnej kapacity kolóny. Množstvo dávkovanej vzorky sa teda volí s ohľadom na koncentráciu analytu. V nedávnej publikácii boli nanovákna z PCL, PVDF, PS, PA6, PAN a polyimidu (PI) použité v systéme Lab-in-Syringe (v preklade laboratórium v striekačke). Tento systém umožnil automatizovanú prekoncentráciu pomocou on-line SPE z veľkých objemov vzoriek pri nízkom tlaku s následnou separáciou v HPLC ⁹⁷. V ďalšej publikácii bol PA 6 použitý opäť ako moderný sorbent pre on-line extrakciu. V tejto štúdii bol testovaný kontaminant bisfenol A vo vzorkách riečnej vody. Testoval sa tiež vplyv plnenia kolóny a množstva polyamidu 6 na účinnosť extrakcie a optimalizoval sa proces plnenia ⁹⁸. Ako naznačujú výskumy plnenie extrakčnej kolónky zohráva veľkú úlohu v úspešnosti metódy pretože plnenie sa prevádza ručne. Extrakčné kolónky sú väčšinou z nerezovej ocele s rozmermi 10 x 4,6 mm. Kolónka musí byť maximálne naplnená, aby sme minimalizovali mŕtvy objem, ale zároveň ju nesmieme prepĺňať. Pri prepĺnení dochádza k zvýšeniu spätného tlaku a ten môže viesť k podtekaniu kolónky. Navyše bolo v tejto práci dokázané, že extrakčná účinnosť vzrastá s väčšou navážkou, ale len do určitého bodu a potom nasleduje len fáza plató. Pre dosiahnutie opakovateľných výsledkov je teda nesmierne dôležité sa venovať nielen príprave kolóniek, ale aj dostatočne zaškoliť operátora ⁹⁸. Podobnej problematike sa venovala práca od Erbena a kolektívu, kde boli PA 6 vlákna vyrobené AC technológiou

použité na naplnenie extrakčnej kolónky na extrakciu bisfenolu A, bisfenolu S, butylparabénu, fenoxycarbu a porovnané s DC technológiou. Táto štúdia sa venovala nielen správne mu plneniu kolóniek, ale aj porovnaniu metód AC/DC. Výsledky poukázali na vysokú pórovitosť AC-PA 6 materiálu, veľmi dobrú stabilitu pri vysokých tlakoch a absenciu nežiadúceho kolísania spätného tlaku v porovnaní s DC prípravou nanomateriálov. Taktiež bola dobrá opakovateľnosť plnenia kolónky s RSD 5,22 % pre AC materiál v porovnaní s 16,61 % pre DC ⁷⁹. Problematike on-line extrakcií v spojení s HPLC analýzou, správne mu plneniu kolóniek, optimalizáciám prípravy a používaniu nanovlákien sa venujú ďalšie publikácie ^{92,99}.

4. KOMENTÁR K EXPERIMENTÁLNYM PRÁCAM

4.1. Development of hybrid monoliths incorporating metal–organic frameworks for stir bar sorptive extraction coupled with liquid chromatography for determination of estrogen endocrine disruptors in water and human urine samples

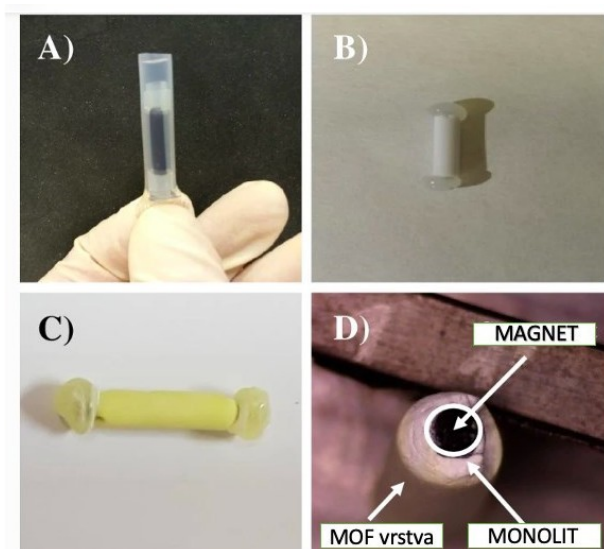
V prvej práci bolo cieľom vyvinúť nový materiál na báze hybridného monolitu s kovovo-organickou štruktúrou ako poťah pre konvenčné teflónové magnetické miešadlá. Výsledný hybridný materiál bol hodnotený ako SBSE sorbent na extrakciu estrogénov zo vzoriek vody a ľudského moču s následnou HPLC analýzou.

Aplikácia materiálov MOF pre SBSE je veľmi málo preskúmaná. V tomto kontexte je použitie polymérnych monolitov ako substrátov na imobilizáciu MOF sľubným prístupom. Výber monolitu s dostatočnou mechanickou a chemickou stabilitou je kľúčový aspekt. Okrem toho by hostiteľský monolitický materiál mal poskytovať reaktívne skupiny na pripojenie MOF. V tomto zmysle bol zvolený poly(GMA-ko-EDMA) monolit, pretože tento polymér obsahuje epoxidové skupiny, vyznačuje sa dobrou permeabilitou a vysokou stabilitou.

Na druhej strane je výber správneho MOF dôležitý, pretože silne ovplyvní interakciu s cieľovými analytmi a následne aj extrakciu. V práci bolo vybraných niekoľko vo vode stabilných aminomodifikovaných MOF založených na type MIL-101 s prihliadnutím na nasledujúce charakteristiky: a) prítomnosť aminoskupín v ich štruktúre umožňuje, že tieto materiály môžu byť pripojené kovalentne k epoxidovým skupinám na monoméry GMA prostredníctvom nukleofilných substitučných reakcií (tento prístup predstavuje krátky čas prípravy, vyhýbanie sa únavným sekvenčným cyklom a nižšiu spotrebu organických rozpúšťadiel), b) niekoľko interakčných síl medzi týmito materiálmi a analytmi, ako sú okrem iného hydrofóbne účinky a interakcia π - π a vodíkové väzby. Ďalej prebehlo skúmanie aminomodifikovaného MOF typu MIL-101 s rôznymi kovovými iónmi. Na tento účel boli za rovnakých podmienok hodnotené tri rôzne MOF, ako aj holý polymérny monolit. Holý monolit si zachoval malé množstvo cieľových analytov, zatiaľ čo pre skúmané MOF poskytoval najlepšie retenčné hodnoty amino-MIL-101 (Al).

Nasledovalo zavedenie štruktúry NH₂-MIL-101(Al) do monolitu na základe epoxidovej otváracej reakcie monolitu a aminoskupín prezentovaných v MOF. Na vykonanie tejto funkcionalizácie sa testovalo niekoľko organických rozpúšťadiel, ako je okrem iného THF, EtOH a DMF, ako dispergačné médiá, pričom DMF je schopné produkovať najstabilnejšie disperzie týchto materiálov.

Pred zabudovaním NH₂-MIL-101-(Al) do polymérneho monolitu je však potrebná modifikácia teflónovej miešacej tyčinky. Z tohto dôvodu je nutné tyčinku ošetriť leptacím roztokom (Fluoroetch[®]), aby sa vytvorili hydroxylové skupiny na teflónovom povrchu a následne vinylizácia, aby sa na tyčinku imobilizoval polymér na báze glycidyl metakrylátu (GMA). Výsledné dvojité väzby na povrchu magnetu sa počas polymerizácie monolitu správajú ako spojovacie body.



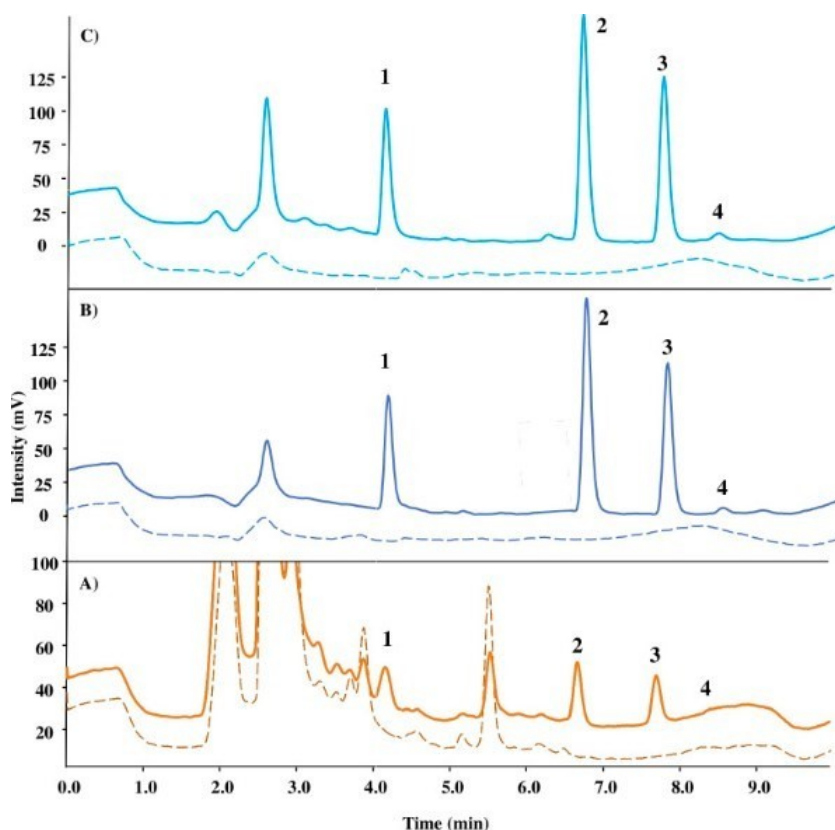
Obrázok 11 Optické snímky z experimentálnej prípravy miešadla magnet+polymerizačná zmes (A), po polymerizácii monolitu (B), MOF@monolitový magnet (C), pohľad zhora (D). Zväčšenie × 20.

Po charakterizácii hybridného materiálu sa študovalo niekoľko parametrov ovplyvňujúcich extrakciu cieľových estrogénov, vrátane pH, iónovej sily, času extrakcie, rýchlosti miešania, desorpčného rozpúšťadla a času desorpcie.

Opätovná použiteľnosť sorbentu bola skúmaná opätovným použitím materiálu na extrakciu analytov pomocou štandardných vodných roztokov pri 500 µg/l. Výsledky ukázali, že extrakčné zariadenie je možné opätovne použiť najmenej 7-krát s výťažkami extrakcie vyššími ako 80 %. Tiež sa uskutočnila štúdia stability pri skladovaní po 4

mesiacoch skladovania ponoreného v MeOH pri teplote miestnosti. Výsledky ukázali, že počas tohto obdobia nebola pozorovaná žiadna významná zmena pracovnej kapacity.

Vývoj kompozitov MOF pripravených integráciou s monolitmi umožňuje začleniť najlepšie vlastnosti oboch materiálov, ako sú u MOF vysoká pórovitosť a povrchové plochy, prispôsobiteľné funkcie a veľká stabilita, a výhody poréznych polymérnych monolitov, a to jednoduchá in situ príprava, priepustnosť, variabilné chemické vlastnosti a veľká chemická stabilita. Práca bola vydaná v *Microchimica Acta* v roku 2022 ¹⁰⁰.



Obrázok 12 HPLC-FLD chromatogramy estrogénov v (A) ľudskej moči, (B) vode z vodovodu a (C) vode z rieky Labe. Prerušovaná čiara a súvislá čiara predstavujú slepú vzorku a vzorku s prísadou 5 µg/l (moč) alebo 25 µg/l (vzorky vody) po protokole SBSE. Podmienky HPLC: analytická kolóna Kinetex XB-C18 (150 x 4,6 mm, veľkosť častíc 2,6 µm); mobilná fáza ACN:voda v gradientovej elúcii; prietok, 0,8 ml/min; injekčný objem, 20 µl. Identifikácia analytov: (1) estriol, (2) estradiol, (3) ethinylestradiol, (4) estrón.

4.2. New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems

Väčšina doteraz uskutočnených extrakčných techník využívala nanovlákná vyrábané metódou elektrického zvlákňovania s jednosmerným prúdom (DC). Výsledné nanovlákná však majú nevýhody, ktoré obmedzujú ich praktické využitie ako napríklad mechanická stabilita vo vysokotlakových systémoch. Cieľom tejto práce bolo zamerať sa na výskum metódy elektrostatického zvlákňovania s použitím striedavého prúdu (AC), ktorý sa najprv využíval na výrobu nanovláknenného materiálu ako sorbentu na extrakciu.

V prípade procesu striedavého elektrického zvlákňovania sa vytvorené nanovlákná vo forme vláknitého oblaku presúvajú z oceľového prepádového rozvlákňovača do elektricky neaktívneho bubnového kolektora. V dôsledku toho je hrúbka výslednej vrstvy nanovláknien takmer neobmedzená, pretože nie je závislá od gradientu elektrického poľa ako v prípade DC procesu. Tak je možné vyrábať homogénne objemné nanovláknenné sorbenty, ktoré uľahčujú plnenie extrakčnej patróny. Nanovláknenná vrstva PA 6 vyrobená pomocou AC elektrického zvlákňovania mala plošnú hmotnosť 70 g/m² s hrúbkou 3 mm. Avšak v prípade procesu DC elektrostatického zvlákňovania výsledná vrstva zodpovedala svojim limitným výrobným parametrom, teda plošnej hustote 5 g/m² pri hrúbke vrstvy 0,07 mm. Ďalej sa v práci odhalilo, že AC metóda sa vyznačuje vyššou produkciou rýchlosťou ako DC proces, t.j. 3,32 oproti 1,93 g/h.

Morfológia testovaných nanovláknenných sorbentov PA 6 bola skúmaná pomocou SEM analýzy. Zistilo sa, že vzorka AC bola veľmi vysoko porézna (s hodnotou 97,16 %) v porovnaní s pórovitosťou DC vzoriek (84,69 %). Vysoká pórovitosť bola spôsobená metódou nanášania vlákien, ktorá využívala len zvyškovú kinetickú energiu. Štrukturálne parametre AC sorbentov sa líšia od DC hlavne z hľadiska vyššej pórovitosti v kombinácii s väčším priemerom vlákien.

Vlastnosti povrchu boli taktiež študované, keďže špecifický povrch predstavuje dôležitú charakteristiku sorbentu vzhľadom na účinnosť extrakcie. Testovanie uskutočnené pomocou analýzy adsorpcie plynu odhalilo hodnoty špecifického povrchu 11,78 a 17,55 m²/g pre materiály AC a DC. Zmäčavosť sa stanovovala pomocou kontaktného uhla. AC sorbent dosiahol veľmi malý kontaktný uhol 17,36 ± 3,44° v

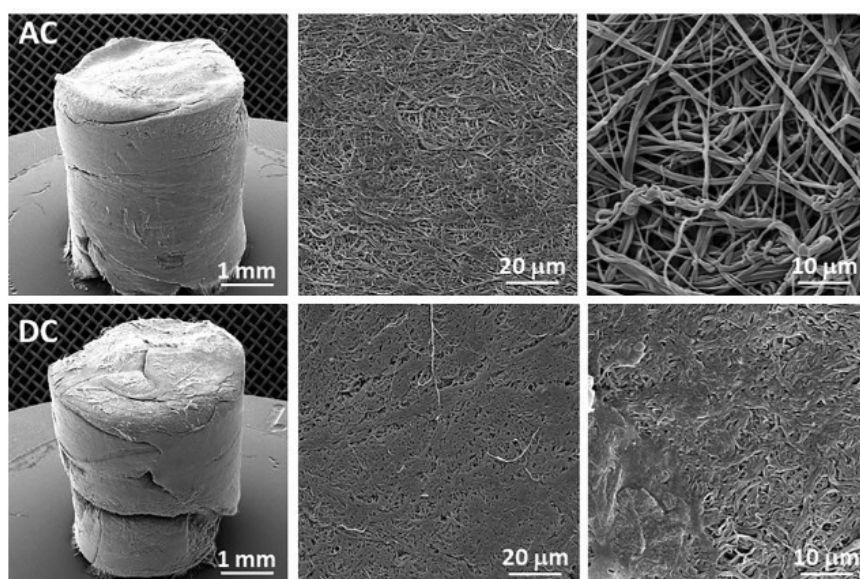
porovnaní s DC sorbentom, ktorý vykazoval hodnotu $48,17 \pm 7,31^\circ$. Vyšší stupeň hydrofilnosti AC sorbentu v porovnaní s DC sorbentom bol spôsobený najmä vyššou hodnotou priemerného priemeru pórov v kombinácii s celkovou pórovitosťou.



Obrázok 13 Obrázky nanovláknenných sorbentov PA 6 zvlákňovaných AC a DC technikami.

Dôležitým ukazovateľom boli jednoznačne extrakčné vlastnosti materiálu. Na túto časť experimentov bolo SPE zariadenie plnené manuálne nanovláknami, a preto bolo dôležité ho naplniť správne. Použitie príliš veľkého množstva stlačeného materiálu viedlo k štrukturálnemu kolapsu, zatiaľ čo nedostatočné naplnenie spelo k pretekaniu mobilnej fázy a zvyšovaniu tlaku v systéme. Ideálna hmotnosť nanovláknenného materiálu bola 30 mg. Poréznejší sorbent vyrobený procesom striedavého zvlákňovania vykazoval nižší prietokový odpor v chromatografickom systéme a lepšie mechanické vlastnosti ako materiál pripravený DC procesom. Oba materiály boli testované ako sorbenty pre on-line extrakciu v kombinácii s UHPLC systémom pre stanovenie bisfenolu S,A, butylparabennu a fenoxycarbu ako modelových analytov.

Nakoniec bola študovaná mechanická stabilita materiálov. Oba sorbenty boli po analýze vybraté z kolónky a ich štruktúra bola analyzovaná pomocou SEM (obrázok 14). DC sorbent sa zrútil v dôsledku zníženého prietokového odporu a vysokého protitlaku mobilnej fázy. Štruktúra materiálu stratila svoj porézny charakter a vlákna sa vysokým tlakom úplne zdeformovali. V tomto prípade boli mobilná fáza a vzorka nútené pretekať iba vybranými preferenčnými cestami, čo viedlo k celkovému zníženiu účinnosti extrakcie po viacnásobnom použití. V prípade AC sorbentu ku kolapsu konštrukcie nedošlo. Sorbent si zachoval svoju vláknitosť.



Obrázok 14 SEM snímky nanovláknenných sorbentov po extrakcii vo vysokotlakovom systéme.

Nový prístup AC elektrostatického zvlákňovania prináša vyššiu produktivitu vlákien, ktoré sú poréznejšie a mechanicky stabilnejšie vo vysokotlakovom LC systéme. Článok bol prijatý k publikácii v roku 2022 v časopise *Microchemical Journal* ⁷⁹.

4.3. Small nanofibrous disks for preconcentration of environmental contaminants followed by direct in-vial elution and chromatography determination

Predúprava vzorky je jedným z najdôležitejších kľúčových krokov v celom analytickom procese. Tradičné formáty SPE, ako sú kolónky, viacjamkové platne a špičky pipiet trpia niekoľkými nevýhodami ako napríklad pomalým prietokom či vznikom plastového odpadu. Súčasný trend vo vývoji SPE sa zameriava na nové sorbenty a ich prípravu, miniaturizáciu a zvyšovanie extrakčnej kapacity. Cieľom tejto práce bolo otestovať nové polymérne nanovlákná a mikrovlákná pripravené z poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB), polypropylénu (PP), polyuretánu (PUR), polyakrylonitrilu (PAN), poly(kyseliny mliečnej) (PLA) a polykaprolaktónu dopovaného grafénom (PCL:grafén) vo forme malých extrakčných diskov ako potencionálne SPE sorbenty, ohodnotiť ich z hľadiska účinnosti extrakcie, selektivity a stability v organických roztokoch. Taktiež bol v práci predstavený nový jednoduchý desorpčný postup priamo v HPLC vialke.

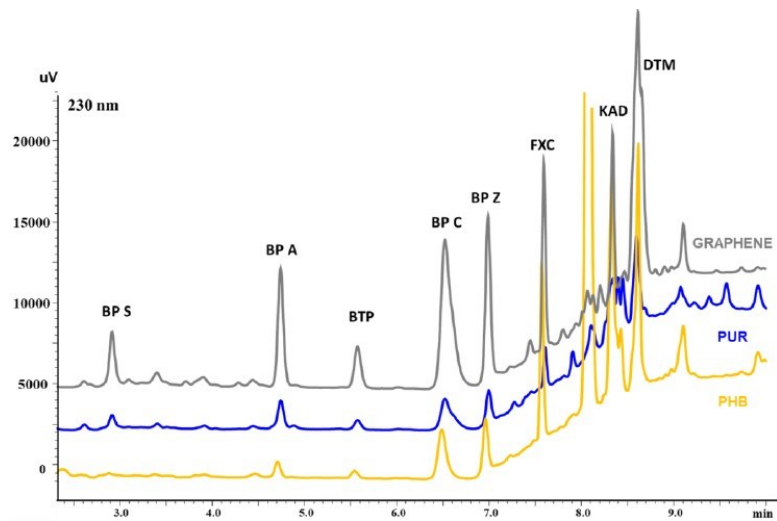
PHB, PP, PUR a PLA boli pripravené meltblown technológiou, PAN bol pripravený elektrostatickým zvláknením a hybridný materiál PCL:grafén bol pripravený zvláknením v striedavom prúde. PHB a PP boli pripravené pri rôznych hmotnostných pomeroch PHB/PP: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, ako aj čisté PHB, a hybridný materiál PCL:grafén v pomeroch 10:5 a 10:1. Extrakčná kapacita a mechanická stabilita sú dôležitými aspektmi úspešnej SPE. Test kompatibility rozpúšťadla vylúčil acetonitril ako elučné rozpúšťadlo, pretože rozpúšťal vlákna na báze PCL. Predbežné experimenty so všetkými vláknami boli vykonané s cieľom vybrať najvhodnejší SPE sorbent s ohľadom na ich extrakčnú účinnosť pre radu modelových analytov. Týmito modelovými analytmi boli bisfenol S (BP S), bisfenol A (BP A), butylparabén (BTP), bisfenol C (BP C), bisfenol Z (BP Z), fenoxycarb (FXC), kadetrín (KDT) a deltametrín (DTM). PUR mikrovlákná vykazovali dobrú retenciu pre väčšinu polárnych analytov, zatiaľ čo PHB bol dobrý sorbent pre nepolárne analyty. Vďaka zvýšenému hydrofóbnemu charakteru 10:1 PCL:grafénový nanovláknový kompozit umožnil efektívnu extrakciu polárnych aj nepolárnych analytov. Tieto tri materiály boli vybrané na ďalšiu optimalizáciu a pred ich

hodnotením boli charakterizované ako nový extrakčný sorbent z hľadiska priemeru vlákna, pórovitosti, plochy povrchu a zmáčavosti.

Disky s priemerom okolo 1 cm z nanovlákien PUR, PHB a 1:10 grafén:PCL vybrané na ďalšiu optimalizáciu boli narezané kruhovou rezačkou. Ich hmotnosť bola približne 10-13 mg. Disk bol umiestený na kovovú kancelárku spinku (viz Obrázok 9) a miešaný na magnetickej miešačke vo vybraných vzorkách. Desorpcia prebehla v 1,0 ml metanolu priamo v HPLC vialke.

V práci bol predstavený jednoduchý pracovný postup vrátane extrakcie, desorpcie a HPLC analýzy pomocou disku vyrobeného z nanovlákien. Tento postup prípravy vzorky sa vyhýba bežným ťažkostiam spôsobeným rozsiahlou ručnou manipuláciou typickou pre štandardné SPE. Disk obsahujúci extrahované zlúčeniny bol prenesený do HPLC vialky obsahujúcej MeOH a potom umiestnený priamo do HPLC autosampleru. Nevyžadovala sa žiadna filtrácia vzorky, odparovanie, rekonštitúcia ani iná ručná manipulácia, iba oplach destilovanou vodou. Stanovenie rôznych environmentálnych kontaminantov bolo optimalizované a extrakcia overená najlepšie sa správajúcimi mikro- a nanovláčennými sorbentmi PUR, PHB a PCL dopované grafénom.

Nové pokročilé porézne polymérové disky produkovali dostatočné extrakčné výťažky, ktoré záviseli od lipofilnosti testovaných kontaminantov. Vyznačovali sa niekoľkými výhodami, vrátane jednoduchej a rýchlej manipulácie so vzorkami, ľahkej prípravy, miniaturizácie, minimalizácie produkcie plastového odpadu z jednorazového materiálu a vysokými predkoncentračnými faktormi. Článok je v recenznom riadení v časopise Talanta.



Obrázok 15 Chromatogramy reprezentujúce extrakty štandardov za optimalizovaných podmienok s použitím vybraných vlákňitých sorbentov na validáciu. Podmienky extrakcie: vzorka 150 ml, koncentrácia analytov 50 $\mu\text{g/l}$, čas extrakcie 1 h, miešanie 500 ot./min., elúcia v 1 ml MeOH;
 Podmienky separácie: Chromatografická kolona XBridgePhenyl (150 x 4,6 mm, 3 μm); Gradient mobilnej fázy zahŕňal fázu A – ACN a B – voda; priebeh gradientu: 0-3 min, 40-50 % A; 3-5 min, 50 % A; 5-6,5 min, 50-100 % A; 6,5-8,5 min, 100 % A; 8,5-8,6 min, 100-40% A; a 8,5-10 min, 40 % A. UV detekcia pri 230 nm.

5. Záver

Predložená dizertačná práca sa venuje mojej vedeckej práci počas necelých piatich rokov postgraduálneho štúdia. Zaoberala som sa novými, pokročilými extrakčnými materiálmi, hlavne na báze nanomateriálov, ale počas mojej doktorandskej stáže som mala možnosť sama vyvinúť materiál na báze MOF a tým si vyskúšať prácu s iným typom materiálov. Taktiež sa zameriava na ich potenciálne využitie ako možných extrakčných sorbentov, na prekoncentráciu analytov z environmentálnych a biologických vzoriek, vymedzuje ich možnosti/limitácie a použitie v spojení s vysokoúčinnými chromatografickými systémami, a samozrejme sa venuje optimalizácii, vývoji a validácii príslušných SBSE/SPE HPLC metód.

Hlavným cieľom môjho výskumu bolo rozšírenie si znalostí a zručností pri práci s rôznymi druhmi nanomateriálov a MOF materiálu. Počas testovaní a optimalizácií som pracovala s veľkým množstvom rôznych druhov vlákien, mala som možnosť venovať sa nielen vývoju materiálu, ale venovať sa jeho najlepšej príprave a snažiť sa vytvoriť materiál, ktorý by bol jednoznačne výnimočný a použiteľný pre mnohé aplikácie opakovane.

Aplikácia materiálov MOF pre SBSE bol veľmi sľubný výskum, nakoľko sa v literatúre skoro vôbec nevyskytoval. V tomto kontexte bolo vytvorenie hybridného MOF materiálu s vylepšenými mechanickými vlastnosťami a chemickou stabilitou výzvou. Prítomnosť MOF v hybridnom materiáli preukázala zvýšenú retenciu cieľových analytov v dôsledku hydrofóbných interakcií, interakcií π - π a vodíkových väzieb, pričom vykazuje lepší extrakčný výkon ako komerčné miešacie tyčinky z PDMS. Vyvinutý materiál preukázal niekoľko výhod, ako je nákladovo efektívna výroba, vynikajúca reprodukovateľnosť prípravku a prijateľná opakovaná použiteľnosť. Táto práca po prvýkrát ukazuje, že kombinácia MOF, monolitov a SBSE je možná pomerne jednoduchým spôsobom, a teda môže byť atraktívnou možnosťou pri príprave vzoriek a otvára nové oblasti pre pokročilé extrakčné prístupy.

Nanovlákné sorbenty poskytujú ešte veľa nepreskúmaného. Ich potenciál ako extrakčných materiálov sa už mnohokrát ukázal nie len ako veľmi efektívny, ale aj veľmi ekologický. Nanomateriály vydržia množstvo analýz, dokážeme nimi naplniť kolónky, opakovane a manuálne, čo mnohokrát zníži celkovú nákladnosť extrakčného procesu.

V tejto práci predstavené nanovlákná pripravené rôznymi technikami preukázali výborné extrakčné schopnosti. Dôležitými faktormi pri práci s nanomateriálmi naďalej zostávajú správna technika plnenia v prípade kolóniek, vhodný výber nanovlákná na základe jeho vlastností pre cieľové analyty a v neposlednej rade znalosť ich použitia/limitácií v chromatografických systémoch. Je otázne, či niekedy prekonajú vlastnosti komerčných materiálov, avšak skúmanie ich vlastností ešte zďaleka nie je na konci.

6. REFERENCIE

1. Xia, L.; Yang, J.; Su, R.; Zhou, W.; Zhang, Y.; Zhong, Y.; Huang, S.; Chen, Y.; Li, G., Recent Progress in Fast Sample Preparation Techniques. *Analytical Chemistry* **2020**, *92*, 34-48.
2. Zhou, T.; Che, G.; Ding, L.; Sun, D.; Li, Y., Recent progress of selective adsorbents: From preparation to complex sample pretreatment. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *121*, 115678.
3. Tang, S.; Zhang, H.; Lee, H. K., Advances in sample preparation. *Analytical Chemistry* **2016**, *88*, 228-249.
4. Ötles, Semih.; Kartal, Canan., Solid-phase extraction (SPE): Principles and applications in food samples. *Acta Scientiarum Polonorum, Technologia Alimentaria* **2016**, *15*, 5-15.
5. Sigma-Aldrich, Guide to solid phase extraction. Supelco, S.-A., Ed. USA, **1998**.
6. Prieto, A.; Basauri, O.; Rodil, R.; Usobiaga, A.; Fernández, LA.; Etxebarria, N.; Zuloaga, O., Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions. *Journal of Chromatography A* **2010**, *1217*, 2642-2666.
7. Li, G.; Xia, L.; Dong, J.; Chen, Y.; Li, Y., Metal-organic frameworks. In: *Solid-phase extraction*. Amsterdam, Netherlands ; Kidlington, Oxford, England ; Cambridge, Massachusetts: Elsevier, **2020**, s. 285-309. ISBN 9780128169063. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816906-3.00010-8
8. Li, J.R.; Sculley, J.; Zhou, H. C., Metaleorganic frameworks for separations. *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 869-932.
9. Furukawa, H.; Cordova, K.E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, E. M., The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
10. Wang, J.; Wang, H.; Du, C.; Wang, H.; Ye, W.; Wang, H., Composition analysis and influence of different (Ti,Ta)C-Co-Ni content on hardness of WC-Co-based cemented carbide. *International Journal of Mining and Mineral Engineering* **2015**, *6*, 361-372.
11. Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, Ch.; Chang, J-S.; Hwang, Y.K.; Marsaud, V.; Bories, P-N. ; Cynober, L.; Gol, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials* **2010**, *9*, 172-178.
12. Rostamnia, S.; Alamgholiloo, H.; Liu, X., Pd-grafted open metal site copper-benzene-1,4-dicarboxylate metal organic frameworks (Cu-BDC MOF's) as promising interfacial catalysts for sustainable Suzuki coupling. *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *469*, 310-317.
13. Wang X.; Ye, N., Recent advances in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks for sample preparation and chromatographic analysis. *Electrophoresis* **2017**, *38*, 3059-3078.
14. Wang, Y.; Rui, M.; Lu, G., Recent applications of metal-organic frameworks in sample pretreatment. *Journal of Separation Science* **2018**, *41*, 180-194.
15. Jiao, L.; Seow, J. Y. R.; Skinner, W. S.; Wang, Z. U.; Jiang, H. L. 43-68., Metal-organic frameworks: Structure and functional applications. *Materials Today* **2019**, *27*, 43-68.
16. Li, B.; Wen, H. M.; Cui, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B., Emerging Multifunctional Metal-Organic Framework Materials. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 8819-8860.
17. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, ZY.; Liu, T. F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H. C., Tuning the structure and function of metal-organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5561-5593.

18. Guillerme, V.; Kim, D.; Eubank, J. F.; Luebke, R.; Liu, X.; Adil, K.; Lah, M. S.; Eddaoudi, M., A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 6141-6172.
19. Shen, K.; Zhang, L.; Chen, X.; Liu, L.; Zhang, D.; Han, Y.; Chen, J.; Long, J.; Luque, R.; Li, R.; Chen, B., Ordered macro-microporous metal-organic frameworks single crystals. *Science* **2018**, *359*, 206-210.
20. Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J.L.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1400-1417.
21. Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y. B.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; Materials Design and Discovery Group, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **2004**, *427*, 523-527.
22. Duan, J.; Jin, W.; Kitagawa, S., Water-resistant porous coordination for gas separation. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *332*, 48-74.
23. Howarth, A.; Liu, Y.; Li, P.; Li, Z.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O.K., Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal-organic frameworks. *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, 15018.
24. Férey, G.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutou, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I., A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
25. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceeding of the National Academy of Science* **2006**, *103*, 10186-10191.
26. Huang, X. C.; Lin, Y. Y.; Zhang, J. P.; Chen, X. M., Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal-Organic Frameworks: Zinc(ii) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1557-1559.
27. Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J.R., High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal-organic frameworks with exposed metal sites. *Chemical Science* **2011**, *2*, 1311-1319.
28. Nguyen, J. G.; Cohen, S. M., Moisture-Resistant and Superhydrophobic Metal-Organic Frameworks Obtained via Postsynthetic Modification. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 4560-4561.
29. Shih, Y. H.; Kuo, Y. C.; Lirio, S.; Wang, K. Y.; Lin, C.H.; Huang, H. Y., A simple Approach to Enhance the Water Stability of a Metal-Organic Framework. *Chemistry-A European Journal* **2017**, *23*, 42-46.
30. Gong, Y. N.; Ouyang, T.; He, C. T.; Lu, T. B., Photoinduced water oxidation by an organic ligand incorporated into the framework of a stable metal-organic framework. *Chemical Science* **2016**, *7*, 1070-1075.
31. Lu, X. F.; Liao, P. Q.; Wang, J. W.; Wu, J. X.; Chen, X. W.; He, C. T.; Zhang, J. P.; Li, G. R.; Chen, X. M., An Alkaline-Stable, Metal Hydroxide Mimicking Metal-Organic Framework for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 8336-8339.
32. Dong, J.; Cui, P.; Shi, P.F.; Cheng, P.; Zhao, B., Ultrastrong Alkali-Resisting Lanthanide-Zeolites Assembled by [Ln₆₀] Nanocages. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 15988-15991.

33. Wang, K.; Lv, X. L.; Feng, D.; Li, J.; Chen, S.; Sun, J.; Song, L.; Xie, Y.; Li, J. R.; Zhou, H. C., Pyrazolate-Based Porphyrinic Metal–Organic Framework with Extraordinary Base-Resistance. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 914-919.
34. Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G., A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chemistry—A European Journal* **2004**, *10*, 1373-1382.
35. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P., A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *130*, 13850-13851.
36. Banerjee, D.; Borkowski, L. A.; Kim, S. J.; Parise, J. B., Synthesis and Structural Characterization of Lithium-Based Metal–Organic Frameworks. *Crystl Growth Design* **2009**, *9*, 4922-4926.
37. Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, Ch.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H. C., Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Advanced Materials* **2018**, *30*, 1704303.
38. Moosavi, S. M.; Boyd, P. G.; Sarkisov, L.; Smit, B., Improving the Mechanical Stability of Metal–Organic Frameworks Using Chemical Caryatids. *ACS Central Science* **2018**, *4*, 832-839.
39. Wu, J. Y.; Chao, T. C.; Zhong, M. S., Influence of counteranions on the structural modulation of silvered (3-pyridylmethyl) amine coordination polymers. *Crystal Growth Design* **2013**, *13*, 2953-2964.
40. Pineiro-Lopez, L.; Arcís-Castillo, Z.; Muñoz, M. C.; Real, J. A., Clathration of five-membered aromatic rings in the bimetallic spin crossover metal-organic framework [Fe(TPT)₂/3{M(CN)₂}₂] \cdot G(MI.Ag,Au). *Crystal Growth Design* **2014**, *13*, 6311-6319.
41. Çolak, A. T.; Pamuk, G.; Yeşilel, O. Z.; Yüksel, F., Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, {(NH₄)₂[M(m-pydc)₂] \cdot 2H₂O}_n. *Solid State Sciences* **2011**, *13*, 2100-2104.
42. Zhang, Y.; Bo, X.; Nsabimana, A.; Han, C.; Li, M.; Guo, L., Electrocatalytically active cobalt-based metal–organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications. *Journal of Material Chemistry A* **2015**, *3*, 732-738.
43. Phang, W. J.; Lee, W. R.; Yoo, K.; Ryu, D. W.; Kim, B.; Hong, C. S., pH-dependent proton conducting behavior in a metal-organic framework material. *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 8383-8387.
44. Sabouni, R.; Kazemian, H.; Rohani, S.; Microwave synthesis of the CPM-5 metal organic framework. *Chemical Engineering Technology* **2012**, *35*, 1085-1092.
45. Van Assche, T. R.; Desmet, G.; Ameloot, R.; De Vos, D. E.; Terryn, H.; Denayer, J. F., Electrochemical synthesis of thin HKUST-1 layers on copper mesh. *Microporous Mesoporous Materials* **2012**, *158*, 209-213.
46. Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C., Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal-organic frameworks with high removal efficiency of Congo red. *CrystEngComm* **2015**, *17*, 686-692.
47. Haque, E.; Khan, N. A.; Park, J. H.; Jhung, S. H., Synthesis of a Metal–Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study. *Chemistry European Journal* **2010**, *16*, 1046-1052.
48. Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B., A review on contemporary metal-organic frameworks materials. *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *446*, 61-74.

49. Safaei, M.; Foroughi, M. M.; Emrahimpour, N.; Jahani, S.; Omidi, A.; Hklatami, M., A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *118*, 401-425.
50. Tompsett, G. A.; Conner, W. C.; Yngvesson, K. S., Microwave synthesis of nanoporous materials. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 296-319.
51. Jhung, S. H.; Lee, J. H.; Forster, P. M.; Férey, G.; Cheetham, K.; Chang, J. S., Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Porous Materials: Phase-Selective and Rapid Crystallization. *Chemistry- A European Journal* **2006**, *12*, 7899-7905.
52. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J., Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 626-636.
53. Garay, A. L.; Pichon, A.; James, S. L., Solvent-free synthesis of metal complexes. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36*, 846-855.
54. Beldon, P. J.; Fábíán, L.; Stein, R. S.; Thirumurugan, A.; Cheetham, A. K.; Frišćić, T., Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry. *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 9834-9837.
55. Frišćić, T.; Fábíán, L., Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *CrystEngComm* **2009**, *11*, 743-745.
56. Pichon, A.; Garay, A. L.; James, S. L., Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm* **2006**, *8*, 211-214.
57. Bang, J. H.; Suslick, K. S., Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 1039-1059.
58. Lee, J.; Lee, H. K.; Rasmussen, K. E.; Pedersen-Bjergaard, S., Environmental and bioanalytical applications of hollow fiber membrane liquid-phase microextraction: a review. *Analytica Chimica Acta* **2008**, *624*, 253-268.
59. Wang, Y.; Gao, S.; Zang, X.; Li, J.; Ma, J., Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. *Analytica Chimica Acta* **2012**, *716*, 112-118.
60. Hashemi, B.; Zohrabi, P.; Raza, N.; Kim, K. H., Metal-organic frameworks as advanced sorbents for the extraction and determination of pollutants from environmental, biological, and food media. *Trends in Analytical Chemistry* **2017**, *97*, 65-82.
61. Alfé, M.; Gargiulo, V.; Lisi, L.; Di Capua, R., Synthesis and characterization of conductive copper-based metal-organic framework/graphene-like composites. *Materials Chemistry and Physics* **2014**, *147*, 744-750.
62. Zhou, Y. Y.; Yan, Y. P.; Kim, K. N.; Wang, S. W.; Liu, M. G.; Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1116*, 172-178.
63. Chen, X.; Ding, N.; Zang, N.; Yeung, H.; Zhao, R. S.; Cheng, Ch.; Liu, J.; Chan, T. W. D., Fe₃O₄@MOF core–shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1304*, 241-245.
64. Huo, S. H.; Yan, X. P., Facile magnetization of metal-organic framework MIL-101 for magnetic solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples. *Analyst* **2012**, *137*, 3445-3451.

65. Ma, R.; Hao, L.; Wang, J.; Wang, C.; Wu, Q.; Wang, Z., Magnetic porous carbon derived from a metal–organic framework as a magnetic solid-phase extraction adsorbent for the extraction of sex hormones from water and human urine. *Journal of Separation Sciences* **2016**, *39*, 3571-3577.
66. Tahmasebi, E.; Masoomi, MY.; Yamini, Y.; Morsali, A., Application of mechanosynthesized azine-decorated Zinc (II) metal-organic frameworks for highly efficient removal and extraction of some heavy-metal ions from aqueous samples: a comparative study. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 425-433.
67. Hu, C.; He, M.; Chen, B.; Zhong, C.; Hu, B., Polydimethylsiloxane/metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled to high performance liquid chromatography-ultraviolet detector for the determination of estrogens in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1310*, 21-30.
68. Zhong, C.; He, M.; Liao, H.; Chen, B.; Wang, C.; Hu, B, Polydimethylsiloxane/covalent triazine frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with high performance liquid chromatography-ultraviolet detection for the determination of phenols in environmental samples. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1441*, 8.15.
69. Ma, J.; Yao, Z.; Hou, L.; Lu, W.; Yang, Q.; Li, J.; Chen, L., Metal organic frameworks (MOFs) for magnetic solid-phase extraction of pyrazole/pyrrole pesticides in environmental water samples followed by HPLC-DAD determination. *Talanta* **2016**, *161*, 686-692.
70. Zhang, B. T.; Liu, H.; Liu, Y.; Teng, Y., Application trends of nanofibers in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *131*, 115992.
71. Ward, G., Nanofibres: media at the nanoscale. *Filtration & Separation* **2005**, *42*, 22-24.
72. Shojaei, T. R.; Hajalilou, A.; Tabatabaei, M.; Mobli, H.; Aghbashlo, M., Characterization and evaluation of nanofiber materials. *Handbook of Nanofibers* **2019**, 492-522.
73. Tomlins, P., Characterization and design of tissue scaffolds. *Elsevier* **2015**.
74. Háková, M.; Chocholoušová-Havlíková, L.; Solich, P.; Švec, F.; Šatínský, D., Electrospun nanofiber polymers as extraction phases in analytical chemistry e The advances of the last decade. *Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *101*, 81-96.
75. Proskurina, N. A.; Il'in, M. M.; Davankov, V. A.; Sychev, K. S.; Kostikov, S. Y., A combination of solid-phase extraction on hypercrosslinked polystyrene with HPLC determination of furan derivatives in transformer oils. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2007**, *81*, 424-427.
76. Matulevicius, J.; Kliucininkas, L.; Martuzevicius, D.; Krugly, E.; Tichonovas, M.; Baltrusaitis, J., Design and characterization of electrospun polyamide nanofiber media for air filtration applications. *Journal of nanomaterials* **2014**, *2014*, 1-13.
77. Ghafari, E.; Jiang, X.; Lu, N., Surface morphology and beta-phase formation of single polyvinylidene fluoride (PVDF) composite nanofibers. *Advanced Composites and Hybrid Materials* **2018**, *1*, 332-340.
78. Alves, P.; Coelho, J. F. J.; Haack, J.; Rota, A.; Bruinink, A.; Gil, M. H., Surface modification and characterization of thermoplastic polyurethane. *European Polymer Journal* **2009**, *45*, 1412-1419.
79. Erben, J.; Klicova, M.; Klapstova, A.; Háková, M.; Lhotská, I.; Zatrochová, S.; Šatínský, D.; Chvojka, J., New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems. *Microchemical Journal* **2022**, *174*, 107084.
80. Xue, J. J.; Wu, T.; Dai, Y. Q.; Xia, Y. N., Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. *Chemical Reviews* **2019**, *119*, 5298-5415.

81. Holec, P.; Jirkovec, R.; Kalous, T.; Bařka, O.; Brořek, J.; Chvojka, J., The Potential for the Direct and Alternating Current-Driven Electrospinning of Polyamides. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 665.
82. Sivan, M.; Madheswaran, D.; Valtera, J.; Kuzelova Kostalova, E.; Lukas, D., Alternating current electrospinning: The impacts of various high-voltage signal shapes and frequencies on the spinnability and productivity of polycaprolactone nanofibers. *Materials & Design* **2022**, *213*, 110308.
83. Drabek, J.; Zatloukal, M., Meltblown technology for production of polymeric microfibers/nanofibers: A review. *Physics of Fluids* **2019**, *31*, 091301.
84. Almetwally, A. A.; El-Sakhawy, M.; Elshakankery, M. H.; Kasem, M. H., Technology of Nano-Fibers: Production Techniques and Properties - Critical Review. *Journal of the Textile Association* **2017**, *78*, 5-14.
85. Chigome, S.; Torto, N., Electrospun nanofiber-based solid-phase extraction. *Trends in Analytical Chemistry* **2012**, *38*, 21-31.
86. Qi, D. J.; Kang, X. J.; Chen, L. Q.; Zhang, Y. Y.; Wei, H. M.; Gu, Z. Z., Electrospun polymer nanofibers as a solid-phase extraction sorbent for the determination of trace pollutants in environmental water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2008**, *390*, 929-938.
87. Płotka-Wasyłka, J.; Szczepańska, N.; de La Guardia, M.; Namieśnik, J., Modern trends in solid phase extraction: new sorbent media. *Trends in Analytical Chemistry* **2016**, *77*, 23-43.
88. Zhang, B. T.; Zheng, X.; Li, H. F.; Lin, J. M., Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta* **2013**, *784*, 1-17.
89. Jia, S.; Li, D.; Fodjo, E. K.; Xu, H.; Deng, W.; Wu, Y.; Wang, Y., Simultaneous preconcentration and ultrasensitive on-site SERS detection of polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater using hexanethiol-modified silver decorated graphenenanomaterials. *Analytical Methods* **2016**, *8*, 7587-7596.
90. Háková, M.; Raabová, H.; Chocholouřová- Havlíková, L.; Chocholouř, P.; Chvojka, J.; řatínský, 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.
91. Queiroz, M.E.C.; Souza, I.D., Solid-Phase Extraction 5- Restricted access media. *Handbooks in Separation Science* **2020**, 129-149.
92. Raabová, H.; Háková, M.; Chocholouřová- Havlíková, L.; Erben, J.; Chvojka, J.; Solich, P.; řatínský, D., Poly-ε-caprolactone Nanofibrous Polymers: A Simple Alternative to Restricted Access Media for Extraction of Small Molecules from Biological Matrixes. *Analytical Chemistry* **2020**, *92*, 6801-6805.
93. Amini, S.; Ebrahimzadeh, H.; Seidi, S.; Jalilian, N., Polyacrylonitrile/MIL-53 (Fe) electrospun nanofiber for pipette-tip micro solid phase extraction of nitrazepam and oxazepam followed by HPLC analysis. *Microchimica Acta* **2020**, *187*, 1-10.
94. Deji, Z.; Zhang, X.; Liu, P.; Wang, X.; Abulaiti, K.; Huang, Z., Electrospun UiO-66-F4/polyacrylonitrile nanofibers for efficient extraction of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in environmental media. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *430*, 128494.
95. Hyotylainen, T., Principles, developments and applications of on-line coupling of extraction with chromatography. *Journal of Chromatography A* **2007**, *1153*, 14-28.
96. Masini, J. C.; Svec, F., Porous monoliths for on-line sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *964*, 24-44.

97. Šrámková, I. H.; Horstkotte, B.; Carbonell-Rozas, L.; Erben, J.; Chvojka, J.; Lara, F. J.; Šatínský, D., Nanofibrous Online Solid-Phase Extraction Coupled with Liquid Chromatography for the Determination of Neonicotinoid Pesticides in River Waters. *Membranes* **2022**, *12*, 648.
98. 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.
99. Raabová, H.; Erben, J.; Chvojka, J.; Solich, P.; Švec, F.; Šatínský, D., The role of pKa, log P of analytes, and protein matrix in solid-phase extraction using native and coated nanofibrous and microfibrinous polymers prepared via meltblowing and combined meltblowing/electrospinning technologies. *Talanta* **2021**, *232*, 122470.
100. Zatrochová, S.; Martínez-Pérez-Cajuela, H; Catalá-Icardo, M.; Simó-Alfonso, E.F.; Lhotská, I.; Šatínský, D.; Herrero-Martínez, J.M, Development of hybrid monoliths incorporating metal - organic frameworks for stir bar sorptive extraction coupled with liquid chromatography for determination of estrogen endocrine disruptors in water and human urine samples. *Microchimica Acta* **2022**, *189*, 92.

7. ĎALŠIE VÝSTUPY KANDIDÁTA

7.1. Zoznam publikovaných prác

1. Zatrochová, S.; Martínez-Pérez-Cajuela, H; Catalá-Icardo, M.; Simó-Alfonso, E.F.; Lhotská, I.; Šatínský, D.; Herrero-Martínez, J.M, **Development of hybrid monoliths incorporating metal-organic frameworks for stir bar sorptive extraction coupled with liquid chromatography for determination of estrogen endocrine disruptors in water and human urine samples.** *Microchimica Acta* **2022**, 189, 92 (IF 2020: 5,833- Q1).

Podiel autorky: rešerše literatúry, experimentálna práca (optimalizácia postupov, vývoj metódy SBSE, vývoj HPLC metód), spracovanie dát, príprava a spísanie publikácie.

2. Erben, J.; Klicova, M.; Klapstova, A.; Háková, M.; Lhotská, I.; Zatrochová, S.; Šatínský, D.; Chvojka, J., **New polyamide 6 nanofibrous sorbents produced via alternating current electrospinning for the on-line solid phase extraction of small molecules in chromatography systems.** *Microchemical Journal* **2022**, 174, 107084. (IF 2020: 4,821- Q2)

Podiel autorky: experimentálna práca, časť validácie, spracovanie dát.

3. Zatrochová, S.; Lhotská, I.; Erben, J.; Chvojka, J., Švec, F; Chocholouš, P; Šatínský, D., **Small nanofibrous disks for preconcentration of environmental contaminants followed by direct in-vial elution and chromatography determination.** *Talanta*, v recenznom riadení.

Podiel autorky: experimentálna práca (optimalizácia postupov, vývoj HPLC metód), spracovanie dát, príprava a spísanie publikácie.

7.2. Prezentácia výsledkov

26TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SEPARATION SCIENCES, posterová prezentácia,
Ljubljana- Slovinsko (jún 2022)

**21st International Symposium on Bioluminescence and Chemiluminescence & XIX
International Symposium on Luminiscence Spectrometry**, posterová prezentácia, Gijón-
Španielsko (máj 2022)

12.postgraduálna a 10.postdoktorandská konferencia, ústna prezentácia, Hradec Králové
(január 2022)

10.postgraduálna a 8. postdoktorandská konferencia, ústna prezentácia, Hradec Králové
(január 2020)

Česká škola HPLC, ústna prezentácia, Zaječí (máj 2019)

9.postgraduálna a 7.postdoktorandská konferencia, ústna prezentácia, Hradec Králové
(január 2019)

7.3. Stáže a projekty

Erasmus stáž na Universidad de Valencia, Departamento de Química Analítica, výskumná skupina prof. J.M.Herrera-Martinéza, Španielsko (február 2021-máj 2021)

Erasmus + stáž na University of Melbourne, Faculty of Science, School of Chemistry, výskumná skupina prof. S. Koleva, Austrália (júl 2019-december 2019)

Erasmus stáž na Universidad de Sevilla, Departamento de Química Analítica, výskumná skupina M.T.M Millán, Španielsko (február 2019- máj 2019)

Projekty

Grantová agentura České republiky, študent spoluriešiteľ projektu GAČR 23-055865S
Nanofibers as advanced extraction materials for chromatographic analysis (2023-2025)

Grantová agentura České republiky, študent spoluriešiteľ projektu GAČR 20-19297S
Nanofibrous polymers with restricted access materials functionality for the on-line chromatographic extraction of complex samples (2020-2022)

Grantová agentura Univerzity Karlovy, študent spoluriešiteľ projektu GAUK 1152120
Development of separation methods to monitor the profile of phenolic compounds in unused material of fruit trees and their fruits (2020-2022)

Grantová agentura Univerzity Karlovy, študent spoluriešiteľ projektu GAUK 1070120
Magnetic sorbents for automated sample pretreatment using advanced flow techniques (2020-2022)

Technologická agentura České republiky, študent spoluriešiteľ projektu TJ02000196
Research using of fruit tree waste as a source of valuable bioactive substances (2019-2021)

8. Prílohy