



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI  
Fakulta mechatroniky, informatiky  
a mezioborových studií ■

# Nanovláknenné sorbenty pro analytické extrakce

## Autoreferát disertační práce

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



## Abstrakt

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

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

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

**Klíčová slova:** Mikroextrakce tuhou fází; nanovlákná; sorpce; hexachlorocyklohexany; SPME vlákna; plynová chromatografie

## Abstract

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

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

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

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

## Obsah

1	Úvod .....	5
2	Cíle disertační práce .....	6
3	Výsledky a diskuse .....	7
3.1	Materiálové testy .....	7
3.1.1	Měrný povrch .....	7
3.1.2	Obrazová analýza.....	8
3.1.3	Termogravimetrická analýza.....	10
3.1.4	Kontrolní měření na GC/MSMS .....	11
3.1.5	Stanovení množství nanovláken na SPME nosičích.....	12
3.2	Testy geometrie sorbentu.....	14
3.2.1	Kinetika sorpce v čase .....	14
3.2.2	Opakovatelnost .....	15
3.3	Parametry ovlivňující sorpci .....	17
3.3.1	Test různých teplot agitace.....	17
3.3.2	Test různých teplot desorpce.....	18
3.3.3	Testy kinetiky sorpce v čase.....	19
3.3.4	Přídavek aditiv .....	20
3.4	Testy životnosti SPME vláken.....	21
3.5	Testy ověření linearity .....	22
3.6	Validace .....	24
4	Závěr.....	28

# 1 Úvod

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

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

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

Současná komerčně dostupná SPME vlákna jsou stále poměrně drahá. Pořizovací náklady základní sady komerčních SPME vláken se pohybují v řádech desetitisíců korun. Pokud by se výrobní cena laboratorně připravených nanovlákných SPME vláken výrazně snížila, mohla by být SPME technika více dostupná, a tím by mohla dopomoci k rozšíření této analytické metody. Nově vyvíjená geometrie SPME vláken s polymerními nanovláknými jako sorbentem byla porovnávána s komerčně dostupnou variantou SPME vláken. Mezi největší přednosti použití nanovláken jako sorbentu v analytické chemii patří rychlá sorpce (díky extrémně velkému měrnému povrchu). V porovnání s komerčními SPME vláknými s tenkým polymerním filmem, by měla mít vlákna s nanovláknými větší počet sorpčních míst, a tím i větší sorpční kapacitu díky velkému měrnému povrchu použitých nanovláken. Tento efekt by měl umožnit snadnější dosažení potřebných detekčních limitů. Parametr doby sorpce se výrazně podílí na celkové době analýzy jednoho vzorku.



U některých analytů může doba sorpce překročit i 2 hodiny. Tedy i zkrácení této doby v řádu několika desítek minut může znamenat velkou úsporu provozních nákladů díky rychlejší propustnosti vzorku analytickou laboratoří. Jako modelové polutanty pro testování sorpce jak vláken laboratorně připravených, tak i komerčních, byly vybrány izomery hexachlorcyklohexanu (HCH).

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

## 2 Cíle disertační práce

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

1. Materiálové testy.
  - a. Měrný povrch (BET).
  - b. Obrazová analýza (SEM).
  - c. Termogravimetrická analýza (TGA).
  - d. Kontrolní měření na GC/MSMS.



- e. Stanovení množství nanovláken na SPME nosičích.
2. Testy geometrií sorbentu (nanovlákná x filmy).
3. Parametry ovlivňující sorpci.
  - a. Test různých teplot agitace.
  - b. Test různých teplot desorpce.
  - c. Test kinetiky sorpce v čase.
  - d. Přídavek aditiv do vzorku.
4. Testy pro ověření životnosti.
5. Validace (Stanovení limitů detekce a stanovitelnosti).

### 3 Výsledky a diskuse

V této kapitole jsou přehledně zpracovány naměřené výsledky a je provedena jejich diskuse. Přehled provedených testů:

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

#### 3.1 Materiálové testy

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

##### 3.1.1 Měrný povrch

Naměřené hodnoty měrného povrchu zhotovených nanovláken polyetherimidu (PEI), polyethersulfonu (PES) a polysulfonu (PSU) jsou uvedeny v Tabulce 1.

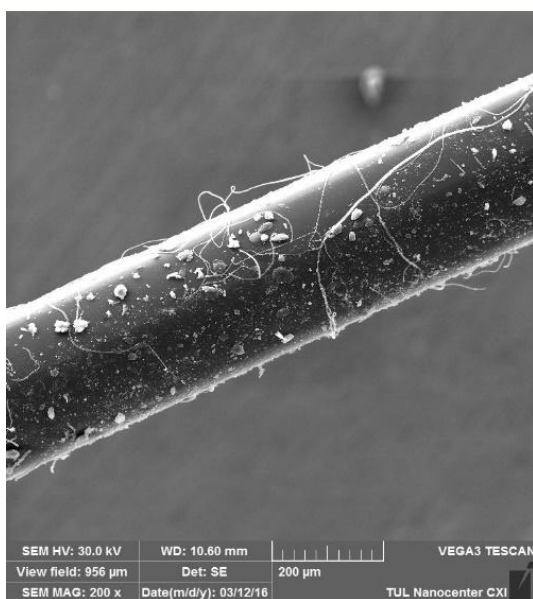
Tabulka 1: Měrné povrchy nanovláken zjištěné dusíkovou adsorpcí (BET)

Druh nanovláken	Měrný povrch
Polyetherimid – PEI	56,8 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Polyethersulfon – PES	32,0 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>
Polysulfon – PSU	5,8 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>

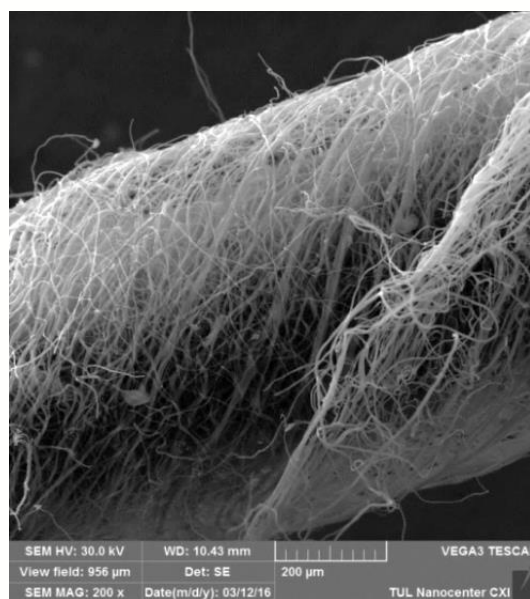
Největší naměřený měrný povrch metodou dusíkové adsorpce byl zaznamenán u nanovláken polyetherimidu (PEI) –  $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Poněkud nižší měrný povrch o hodnotě  $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  byl zjištěn u nanovláken polyethersulfonu (PES). Nejnižší měrný povrch byl pak stanoven u polysulfonových nanovláken (PSU) –  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 3.1.2 Obrazová analýza

Snímek pořízený obrazovou analýzou běžně použitého  $100 \mu\text{m}$  PDMS SPME vlákna je zobrazen na Obrázku 1. Pro porovnání povrchové struktury je pak na Obrázku 2 zachycen vyvinutý nerezový SPME nosič potažený polyeterimidovými nanovláčky.



Obrázek 1: Použité komerční  $100 \mu\text{m}$  PDMS vlákna (Tescan Vega 3) [14]

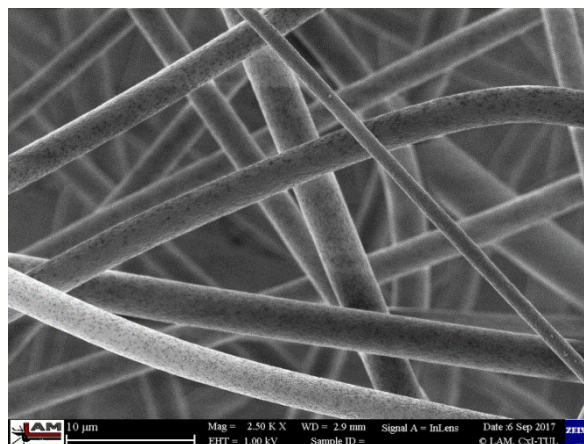
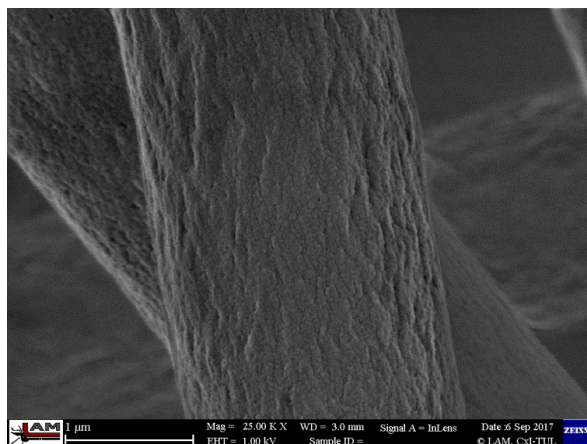


Obrázek 2: SPME nosič s nanovláčky PEI (Tescan Vega 3) [14]

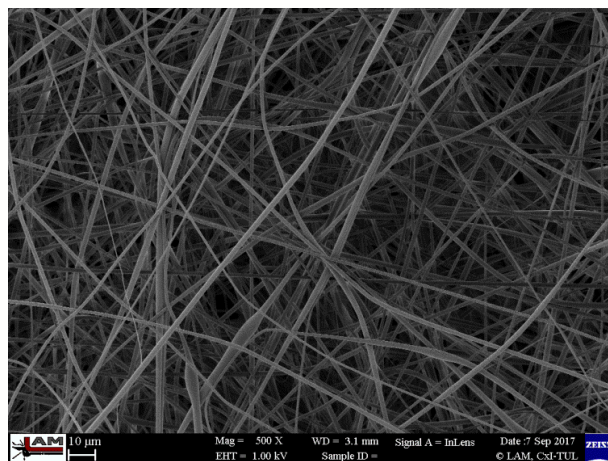
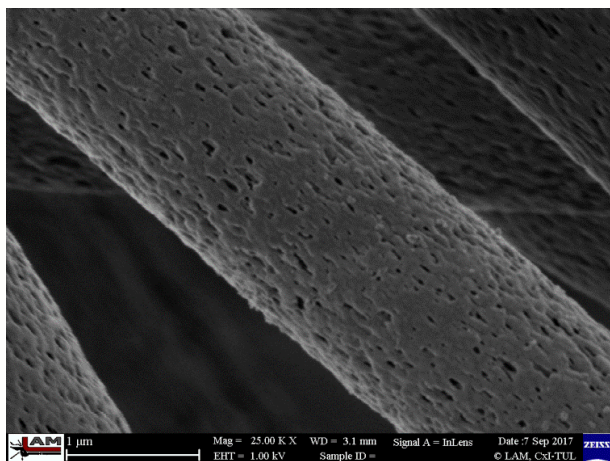
Při porovnání geometrií SPME zařízení – tvar vlákna s filmem a nanovláken, lze pozorovat významný rozdíl v uspořádání povrchu extrakční fáze. Zatímco u komerčního SPME vlákna je pozorován velmi hladký polymerní film, u SPME zařízení s nanovláčky lze vidět velmi strukturovaný povrch, který tvoří velké množství nanovláken navinutých na jádru. U komerčního vlákna je tedy možné odvodit, že aktivní povrch sorbentu je přibližně roven povrchu pláště válce, který má výšku  $10 \text{ mm}$  a průměr  $0,6 \text{ mm}$ . Povrch sorbentu u komerčního  $100 \mu\text{m}$  PDMS vlákna s křemenným jádrem je přibližně roven  $9,42 \text{ mm}^2$ . Částice, které lze pozorovat na povrchu komerčního vlákna, jsou s největší pravděpodobností prachové (případně se jedná o jiné nečistoty), jelikož bylo pro analýzu použito již opotřebované SPME vlákno. Na snímku zachycující zhotovené SPME zařízení, lze vidět, že nerezové jádro SPME nosiče je kompletně obaleno polyetherimidovými nanovláčky.

Na Obrázcích 3 až 5 jsou snímky pořízené rastrovacím elektronovým mikroskopem, které zachycují zhotovená polymerní nanovláčka polyetherimidu, polyethersulfonu a polysulfonu. Pro každý typ nanovláken je vždy vyobrazen s větším rozlišením detail povrchu nanovláken, s menším rozlišením struktura připravených nanovláken. Pro analýzy SEM byla příprava nanovláken provedena na textilní kolektor, nikoliv na zhotovené SPME nosiče. Cílem bylo zlepšení manipulace s nanovláčky pro potřeby mikroskopie.

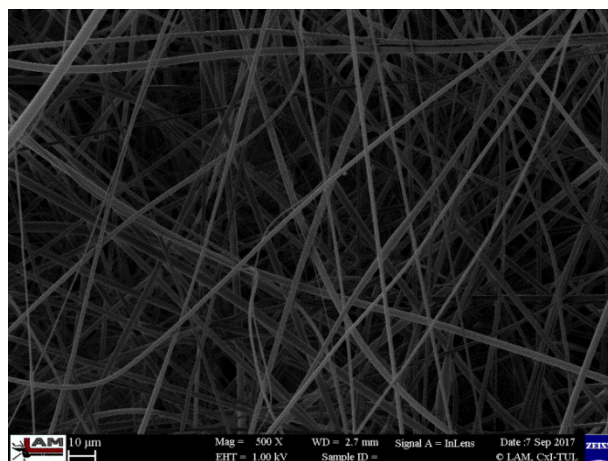
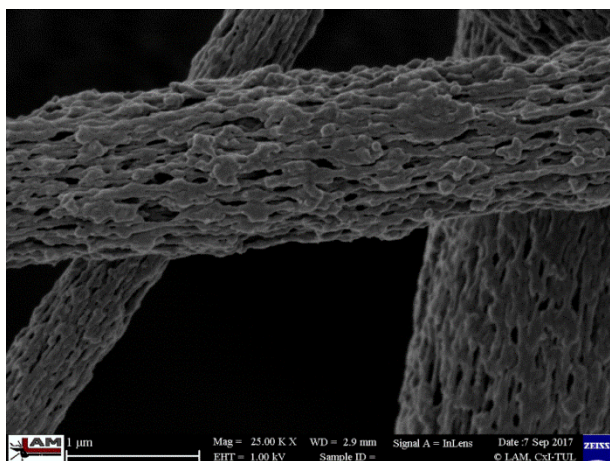




Obrázek 3: Nanovláknna polyetherimidu (PEI) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)



Obrázek 4: Nanovláknna polyethersulfonu (PES) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)



Obrázek 5: Nanovláknna polysulfonu (PSU) (UHR FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus)

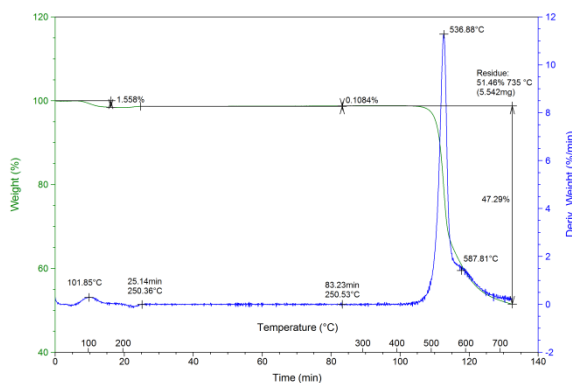
Na základě obrazové analýzy bylo zjištěno, že průměr nanovláken polyetherimidu se přibližně pohybuje v rozmezí od 300 do 600 nm, u polyethersulfonových nanovláken v intervalu 700 až 1300 nm a u polysulfonových nanovláken byly průměry zaznamenány v rozsahu od 800 až do 1200 nm. Z porůzených snímků s menším rozlišením je patrné, že produkce všech typů polymer-



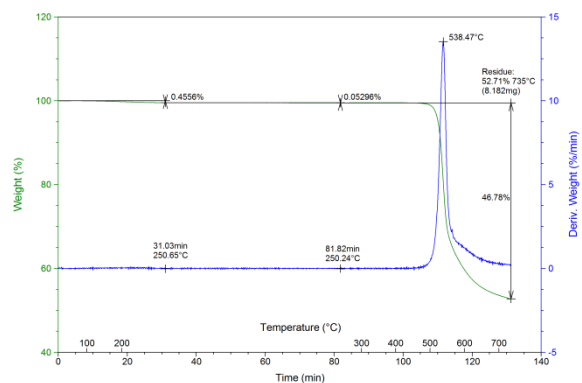
ních nanovláken je poměrně homogenní. U všech připravených polymerních nanovláken (PEI, PES a PSU) metodou elektrostatického zvláknování nebyly pozorovány žádné defekty. Striktně vzato jsou vlákna připravená pro potřeby disertační práce spíše nanostrukturovanými mikrovláknými.

### 3.1.3 Termogravimetrická analýza

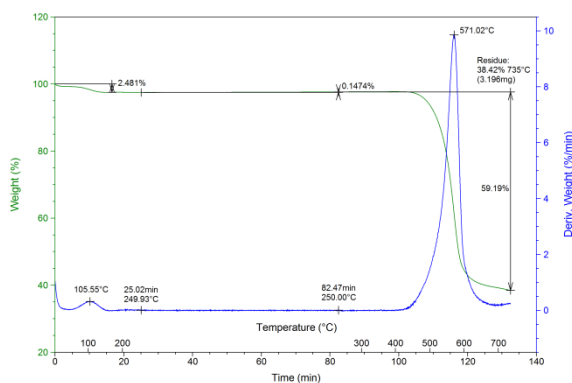
Záznamy získané TGA analýzou jsou na Obrázcích 6 až 11, kde jsou zobrazeny grafy pro nanovlákná a výchozí polymery polyetherimid (PEI), polyethersulfon (PES) a polysulfon (PSU). Výchozí polymery ve formě granulátu byly otestovány pro ověření vlivu formy geometrie na tepelnou stabilitu materiálů.



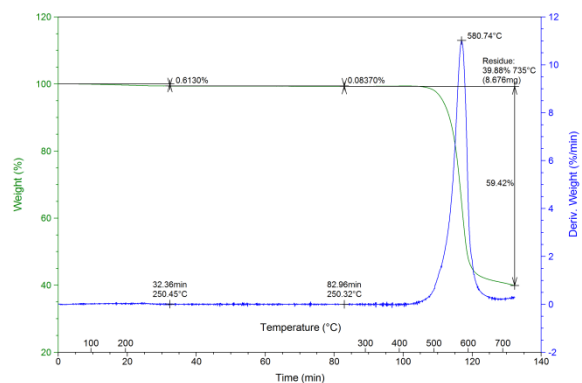
Obrázek 6: TGA polyetherimidových (PEI) nanovláken



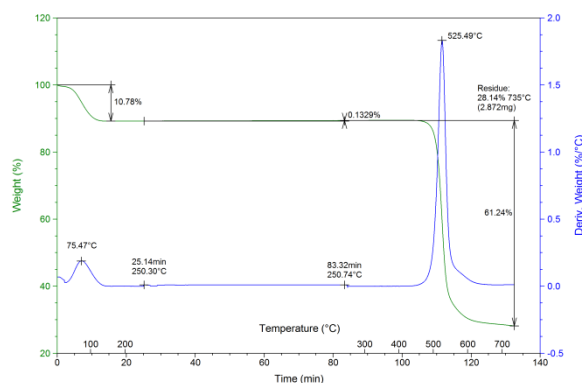
Obrázek 7: TGA granulovaného polyetherimidu



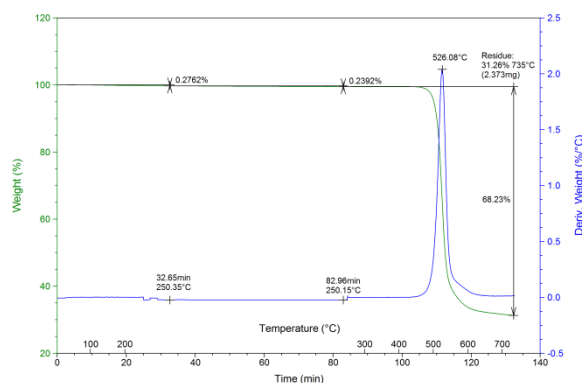
Obrázek 8: TGA polyethersulfonových (PES) nanovláken



Obrázek 9: TGA granulovaného polyethersulfonu



Obrázek 10: TGA polysulfonových (PSU) nanovláken

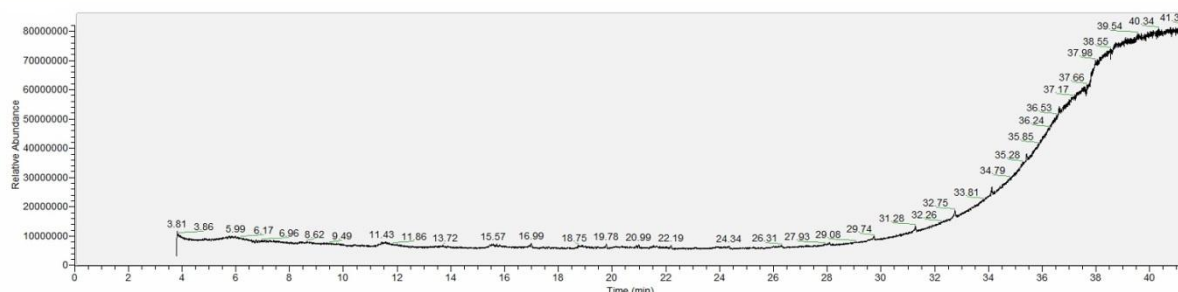


Obrázek 11: TGA granulovaného polysulfonu

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

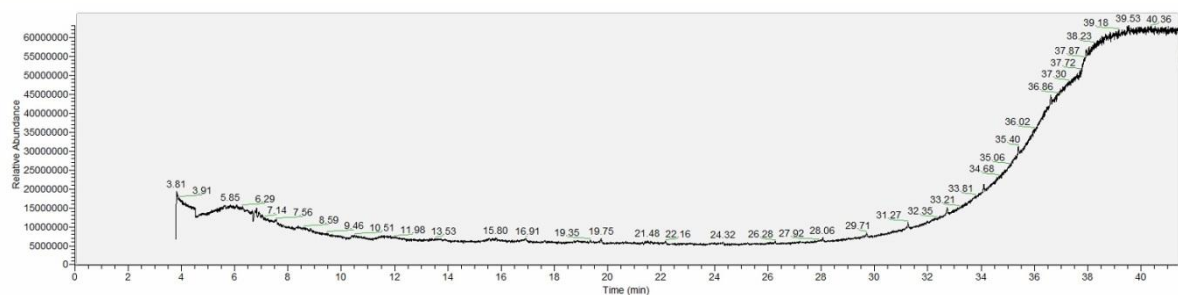
### 3.1.4 Kontrolní měření na GC/MSMS

Naměřená chromatografická spektra na GC/MSMS při použití jednotlivých typů polymerních nanovláken (PEI, PES a PSU) na SPME nosičích, jsou zobrazena na Obrázcích 12 až 14.

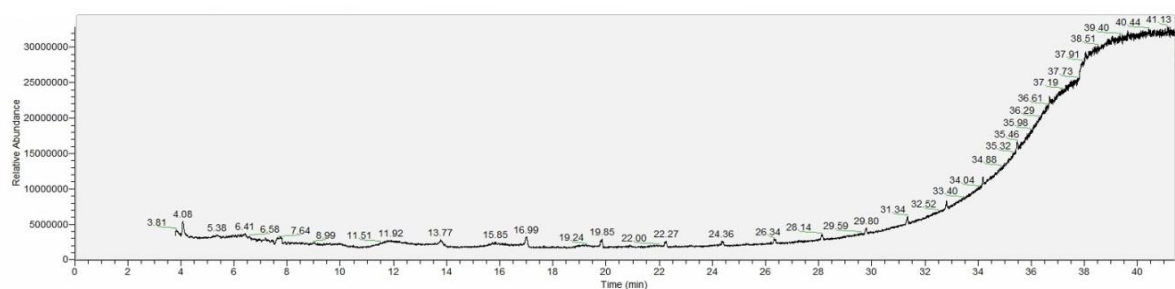


Obrázek 12: Fullscanové měření SPME vlákna s PEI nanovláčky při teplotě desorpce 250 °C





Obrázek 13: Fullscanové měření SPME vlákna s PES nanovláčky při teplotě desorpce 250 °C



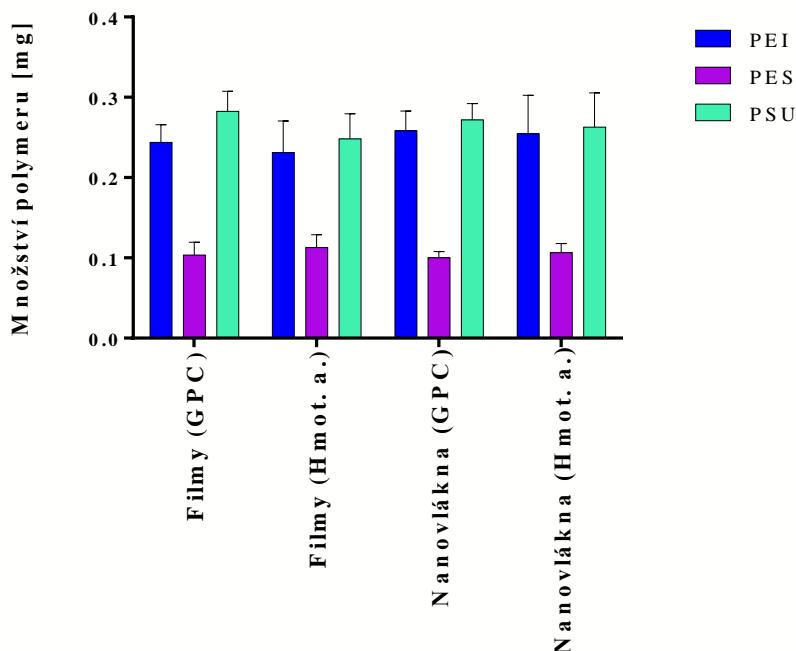
Obrázek 14: Fullscanové měření SPME vlákna s PSU nanovláčky při teplotě desorpce 250 °C

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

### 3.1.5 Stanovení množství nanovláček na SPME nosičích

Stanovení množství sorbentů (ve formě nanovláček a polymerních filmů) nanesených na SPME nosičích bylo provedeno dvěma metodami, jednalo se o hmotnostní analýzu a metodu GPC. Na Obrázku 15 je zpracován graf porovnání obou těchto metod. Jsou zde zobrazeny všechny měřené polymery polyetherimid, polyethersulfon a polysulfon v obou jejich testovaných geometriích – polymerních filmů a nanovláček.

### Srovnání metody GPC a hmotnostní analýzy



Obrázek 15: Graf opakovatelnosti výroby SPME nosičů s nanovlákná a polymerními filmy stanovené pomocí metody GPC a hmotnostní analýzy

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

Cílem těchto měření a porovnání obou metod stanovení bylo ověřit jaké množství nanovláken nebo polymerních filmů je nanášeno na SPME nosiče během jejich přípravy. Na základě provedené hmotnostní a GPC analýzy bylo stanoveno průměrné množství polymerů (PEI, PES a PSU) jak ve formě polymerních filmů, tak i nanovláken, které byly naneseny na nosiče (Tabulka 2).

Tabulka 2: Průměrné množství polymerů ve formě nanovláken a filmů na SPME nosičích

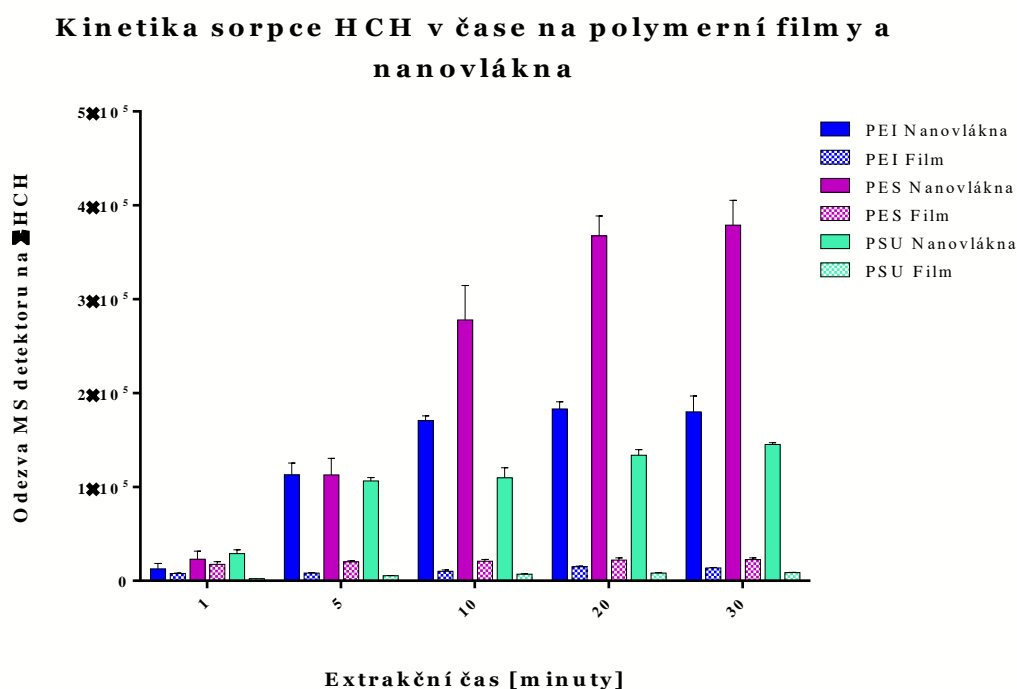
	Polyetherimid [mg]	Polyethersulfon [mg]	Polysulfon [mg]
Nanovlákná	0,25 ± 0,05	0,11 ± 0,04	0,26 ± 0,04
Polymerní film	0,25 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,27 ± 0,02

## 3.2 Testy geometrie sorbentu

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

### 3.2.1 Kinetika sorpce v čase

Výsledky testů zkoumající kinetiku sorpce HCH v čase na polymerní filmy a nanovlákná jsou zpracovány ve formě grafu a jsou zobrazeny na Obrázku 16. V tomto grafu jsou na ose X vyneseny jednotlivé extrakční časy, a na ose Y jsou pak zaznamenány naměřené odezvy hmotnostního detektoru.



Obrázek 16: Graf porovnání kinetik sorpce na polymerní filmy a nanovlákná PEI, PES a PSU na SPME nosičích

Ze získaných dat jsou na první pohled patrné markantní rozdíly v naměřených odezvách hmotnostního detektoru mezi geometriemi. Tento trend je pozorován u všech testovaných typů polymerů – polyetherimidu, polyethersulfonu i polysulfonu. Z hlediska kinetiky sorpce v čase lze konstatovat, že u polymerních filmů PEI a PSU dochází s rostoucím časem extrakce k mírnému nárůstu odezvy hmotnostního detektoru, došlo tedy k extrahování většího množství analytů. Při použití PES filmu bylo pozorováno dosažení jeho sorpční kapacity již po 5 minutách extrakce. Testované SPME nosiče s nanovláknou vykazovaly také rostoucí trend, kdy s prodlužujícím se časem extrakce rapidně narůstá extrahované množství analytů. SPME nosiče s nanovláknou po 5 minutách extrakce vykazovaly téměř shodné odezvy. Od tohoto extrakčního času se jednotlivé typy nanovláken liší. Zatímco naměřená odezva u PSU nanovláken dále narůstá velmi málo a v případě PEI nanovláken jen mírně, u PES nanovláken dochází k růstu odezvy až do maximálního extrakčního času 30 minut. Sorpční kapacita PEI nanovláken byla tedy téměř zaplněna již po 10 minutách, po dalších

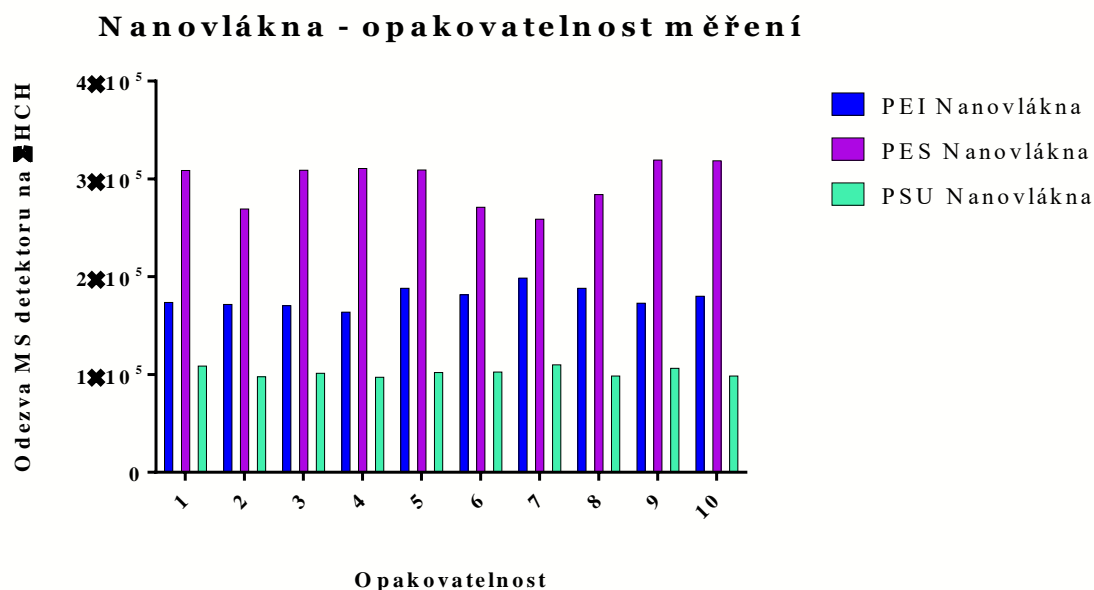


10 minutách již dosáhla svého maxima. Z toho plyne, že SPME nosiče s PEI a PSU nanovlákný dosahují po 20 minutách nasycení své sorpční kapacity a při delší době extrakce již téměř nedochází ke zvýšení nasorbovaného množství analytů. Odezva hmotnostního detektoru při použití PES nanovláken roste až do finálního sorpčního času (30 minut). I když nárůst odezvy byl menší, není možno říci, zda bylo dosaženo rovnováhy.

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

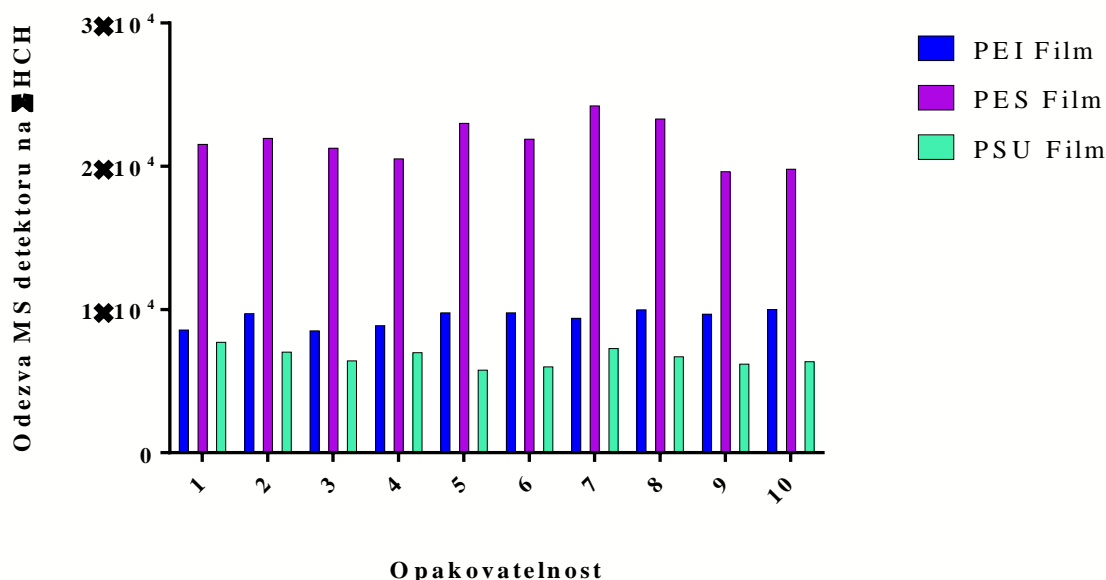
### 3.2.2 Opakovatelnost

Získaná data při měření opakovatelnosti pro polymerní filmy a nanovlákná (PEI, PES a PSU) jsou graficky zpracována na Obrázcích 17 a 18, vždy pro každý typ testované geometrie sorbentu. Na osách X jsou zobrazena měření, na osách Y je suma ploch signálů všech měřených analytů (izomery HCH).



Obrázek 17: Graf opakovatelnost měření při použití nanovláken

### Filmy - opakovatelnost měření



Obrázek 18: Graf opakovatelnost měření při použití tenkými filmy

Pro každý testovaný polymer a geometrii byla sestavena Tabulka 3, ve které jsou uvedeny vypočítané průměrné odezvy hmotnostního detektoru, směrodatné odchylky a variační koeficienty.

Tabulka 3: Opakovatelnost měření SPME nosičů s nanovláknky

Opakovatelnost měření	Průměrná odezva hmotnostního detektoru	Směrodatná odchylka	Variační koeficient [%]
PEI nanovláknka	178 903,2	10 442,3	5,8
PES nanovláknka	295 806,7	22 669,5	7,7
PSU nanovláknka	102 277,1	4 636,4	4,5
PEI film	9 423,5	564,9	6,0
PES film	21 710,1	1 499,1	6,9
PSU film	6 636,9	607,5	9,2

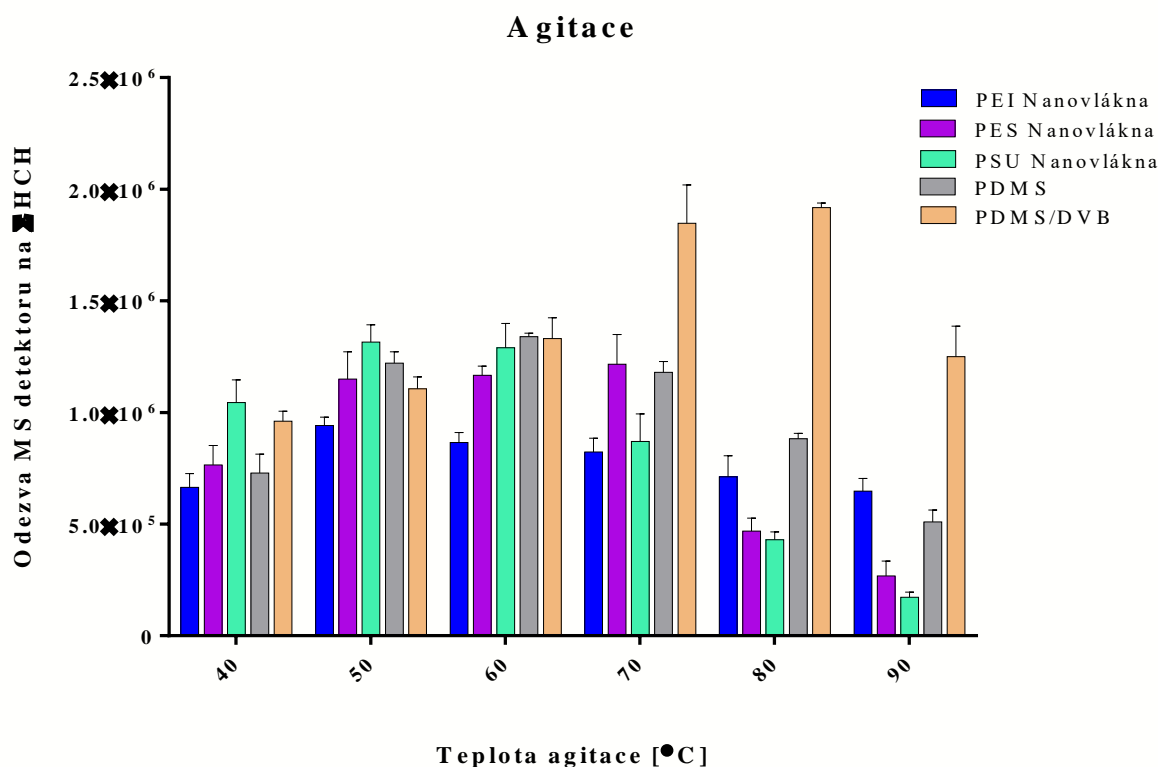
Z provedených testů opakovatelnosti měření obou testovaných geometrií sorbentu vyplývá, že obě geometrie mají velmi dobrou opakovatelnost měření. V případě použití nanovláken byla zjištěna variabilita v rozmezí od 5 % do 8 % a v případě polymerních filmů od 6 do 9 %. Nebyl pozorován žádný vliv mezi typem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

### 3.3 Parametry ovlivňující sorpci

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

#### 3.3.1 Test různých teplot agitace

Na Obrázku 19 je graficky souhrnně zpracováno porovnání jednotlivých otestovaných SPME vláken mezi sebou z testů s různou teplotou agitace. Každá vynesená hodnota odpovídá průměru z měření daného triplikátu sumy všech 5 izomerů HCH. Na ose X jsou znázorněny příslušné teploty agitace a na ose Y je pak vynesena odezva hmotnostního detektoru.



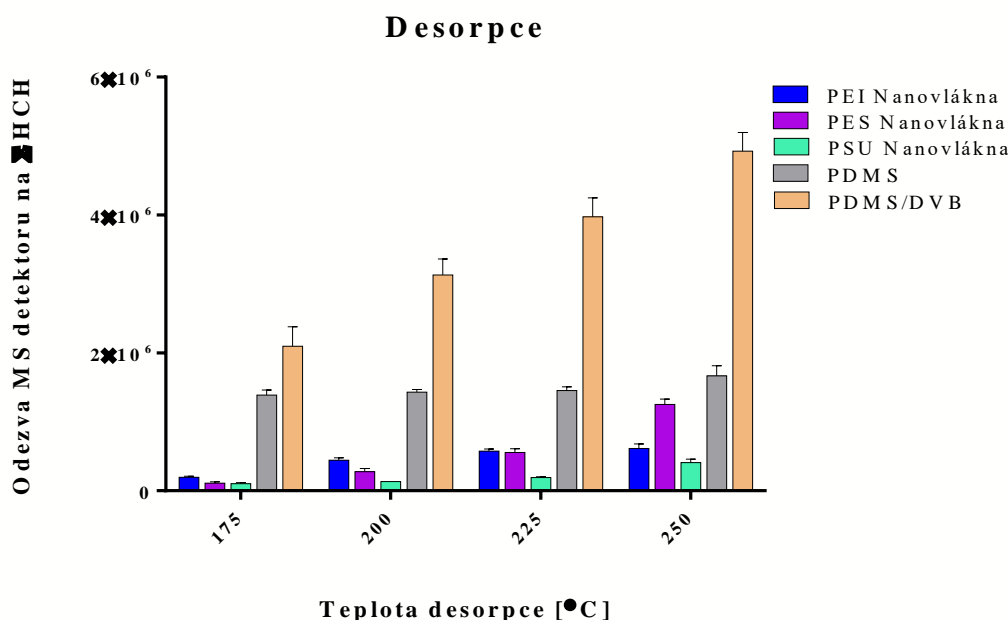
Obrázek 19: Graf porovnání vlivu změny teploty agitace u komerčních a SPME vláken s nanovlákná na zjištěnou odezvu

Z provedených testů je patrné, že nejvíce vyrovnané jsou odezvy hmotnostního detektoru na HCH při teplotě agitace 60 °C, vyjma PEI vlákna vykazují všechna ostatní vlákna téměř shodnou odezvu při této teplotě agitace. Obecně lze konstatovat, že v rozsahu teplot agitace od 40 °C do 60 °C má odezva hmotnostního spektrometru u všech vláken stejný rostoucí trend. Změna nastává při teplotě agitace 70 °C, kdy měřené plochy signálů analytů u většiny SPME vláken dále nerostou, jedinou výjimkou je komerční PDMS/DVB vlákno. Při dalším zvýšení teploty agitace na 90 °C klesla výrazně odezva u všech testovaných vláken. Jak již bylo zmíněno, velkou odchylkou je chování komerčního PDMS/DVB vlákna, u kterého bylo naměřeno maximální množství vyextrahovaných analytů z matrice vzorku při 80 °C. Tento jev lze vysvětlit odlišným charakterem tohoto

sorbentu oproti ostatním SPME vláknům. V případě PDMS/DVB se jedná o sorbent, který díky zapuštěným porézním částicím DVB v polymeru PDMS má jednak větší sorpční kapacitu, a díky adsorpci (částice DVB) i silnější vazbu analytů k sorbentu. Obecně lze konstatovat, že komerčním vláknům vyhovují i vyšší teploty agitace. Pro SPME nosiče s nanovláknem se jako optimální teplota agitace jeví teplota 60 °C.

### 3.3.2 Test různých teplot desorpce

Výsledky testů, ve kterých byl zkoumán vliv různé teploty desorpce, jsou zobrazeny na Obrázku 20. Graficky je znázorněno srovnání nosičů s nanovláknem a komerčních SPME vláken při porovnání vlivu změny teploty desorpce na zjištěnou odezvu hmotnostního detektoru (MS) měřených modelových látek (HCH). Na ose X jsou uvedeny měřící se teploty desorpce a na ose Y je pak vynesena odezva hmotnostního detektoru.



Obrázek 20: Graf porovnání vlivu změny teploty desorpce u komerčních a SPME vláken s nanovláknem na zjištěnou odezvu

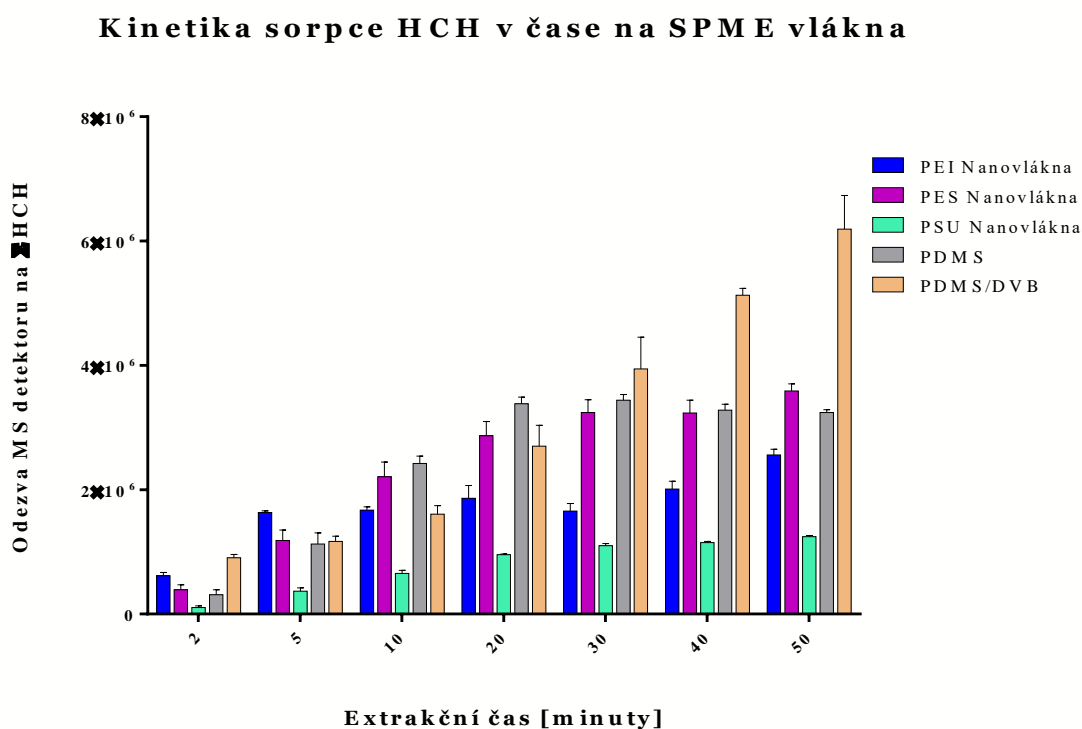
Ze získaných dat je velmi znatelný nekorelující trend u obou komerčních SPME vláken. Zatímco PDMS vlákno je velmi málo ovlivněno desorpční teplotou, u druhého komerčního PDMS/DVB vlákna je vidět přesně opačný trend, kdy s rostoucí desorpční teplotou roste i naměřená odezva analytů. Tento jev lze vysvětlit tím, že se jedná o dva různé sorbenty. PDMS má jako sorbent pouze homogenní polymerní film, kdežto druhé komerční vlákno obsahuje navíc velmi porézní částice divinylbenzenu. Tyto částice jsou velmi silným sorbentem, a proto dochází ke kompletní tepelné desorpci až při vyšších teplotách. PDMS vlákno má téměř srovnatelnou odezvu (desorbované množství) při desorpčních teplotách v intervalu od 175 °C do 225 °C, pouze při nejvyšší teplotě 250 °C došlo k mírnému 12 % zvýšení (ve srovnání s teplotou 225 °C). Zvýšení desorpční teploty mělo na všechny SPME nosiče s nanovláknem pozitivní vliv. Tento trend byl nejvíce markantní při měření pomocí PES nanovláken, při nejvyšší testované desorpční teplotě 250 °C došlo k nárůstu odezvy MS na 11 násobek oproti nejnižší desorpční teplotě. Dalším zajímavým po-

znatkem je, že k největšímu nárůstu odezvy detektoru došlo u PES a PSU nanovláken při zvýšení desorpční teploty z 225 °C na maximální teplotu 250 °C. Opačně tomu bylo u PEI nanovláken, u kterých byl zaznamenán největší nárůst během změny z nejnižší desorpční teploty 175 °C na 200 °C.

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

### 3.3.3 Testy kinetiky sorpce v čase

Naměřená data z testů kinetiky sorpce modelových látek (HCH) na SPME vlákna v čase byla zpracována do grafu, který je uveden na Obrázku 21. Každá vynesená hodnota odpovídá aritmetickému průměru odezvy hmotnostního detektoru z měření daného triplicátu sumy všech 5 izomerů HCH.



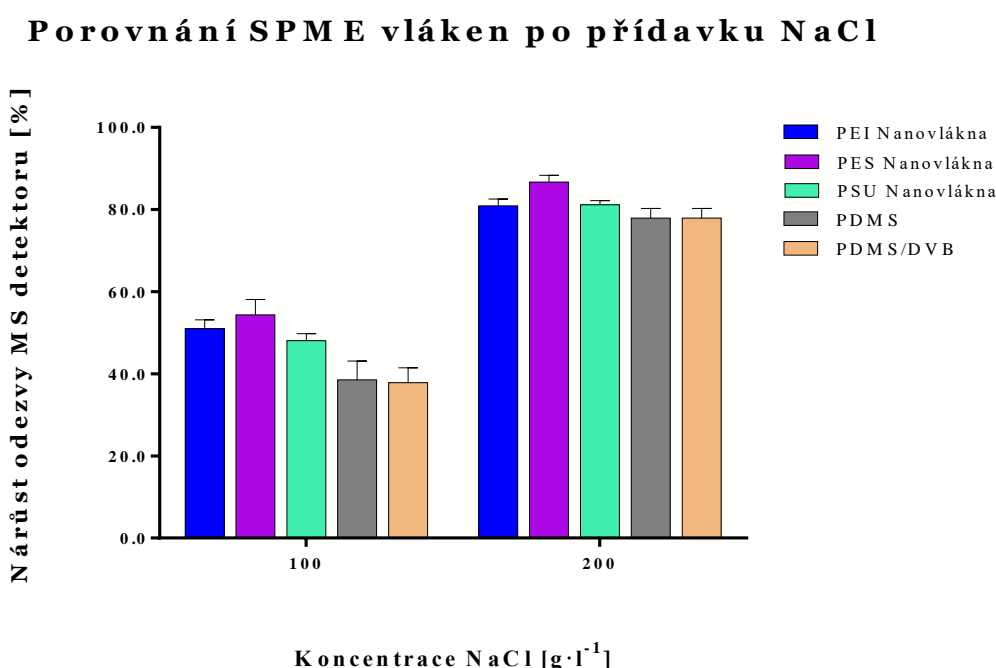
Obrázek 21: Graf porovnání kinetiky sorpce HCH na nanovláčkové a komerční SPME vlákna

Z dat je jasně patrný významný pozitivní vliv doby extrakčního času na extrahované množství analytu z matrice vzorku. Tento trend je pro všechna testovaná SPME vlákna stejný. Většina použitých vláken dosáhla své sorpční kapacity do 30 minut extrakce. Tomuto trendu se vymyká pouze komerční vlákno PDMS/DVB, což lze vysvětlit rozdílným složením jeho sorbentu. Jak bylo již řečeno dříve, tento sorbent obsahuje kromě polymerního filmu ještě velmi porézní částice (DVB), které jsou velmi silným sorbentem, a celkově zvyšují sorpční kapacitu sorbentu díky procesu adsorpce. Nejrychlejší kinetika sorpce byla zpočátku naměřena u PEI nanovláken, kdy do 5. minuty extrakce u něj byla zaznamenána nejvyšší odezva z testovaných SPME vláken.

S přibývajícím extrakčním časem, však narazilo na svou omezenou sorpční kapacitu. Nejhorší sorpční vlastnosti z hlediska kinetiky byly zaznamenány u PSU nanovláken, kde je kinetika sorpce v čase velmi pomalá. Komerční PDMS vlákno a nanovláčna PES spolu vzájemně korelují, kdy rychlost sorpce modelových analytů u obou vláken je velice podobná. Po uplynutí maximálního sorpčního času (50 minut) byla naměřená odezva u PES vlákna dokonce vyšší.

### 3.3.4 Přídavek aditiv

Souhrnný graf z měření testů s přidavkem aditiv ke vzorkům je uveden na Obrázku 22. Na ose X je znázorněna koncentrace NaCl a na ose Y je pak vypočítán procentuální nárůst odezvy hmotnostního (MS) detektoru (pro izomery HCH) oproti odezvě při měření vzorků bez přidavku NaCl.



Obrázek 22: Souhrnný graf testovaných SPME vláken s přidavkem NaCl

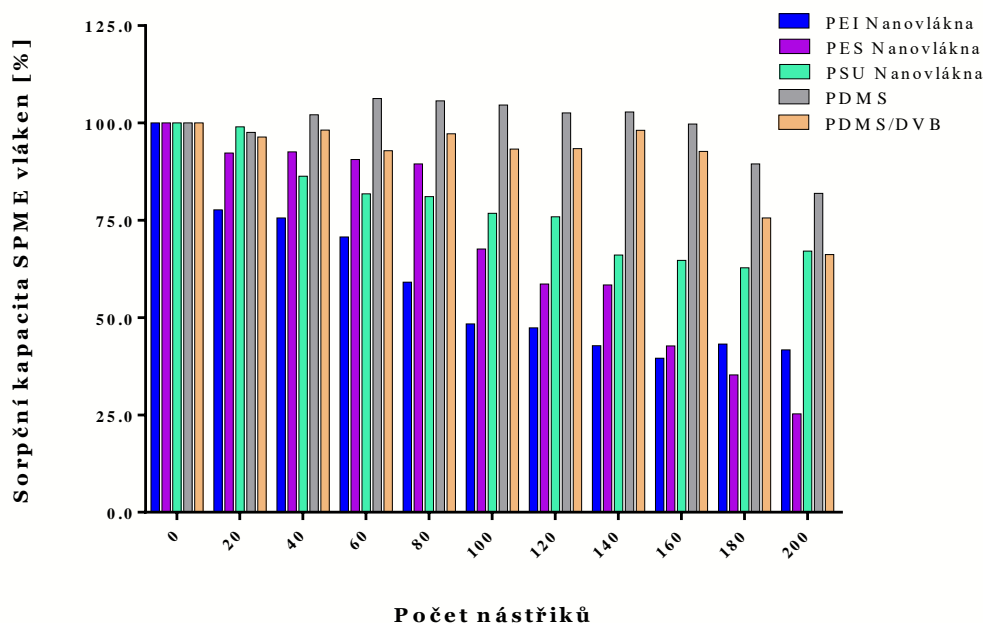
Z výsledků je jasně patrný poměrně velký pozitivní vliv přidavku chloridu sodného na výslednou odezvu hmotnostního detektoru u všech testovaných SPME vláken. Lze poznamenat, že obě komerční vlákna jsou ovlivněna o něco méně, a to hlavně při nižší koncentraci chloridu sodného (100 g·l<sup>-1</sup>) než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



### 3.4 Testy životnosti SPME vláken

Získaná data z provedených testů životnosti jsou souhrnně zpracována do formy grafu, který je zobrazen na Obrázku 23. Naměřené hodnoty signálu jsou normovány podle referenčního (nultého) měření. Počáteční odezvy hmotnostního detektoru byly tedy brány jako 100 % a další naměřené hodnoty jsou již přepočítány k těmto hodnotám, které jsou vyneseny na ose Y.

**Porovnání životnosti komerčních vláken a SPME nosičů s nanovlákný**

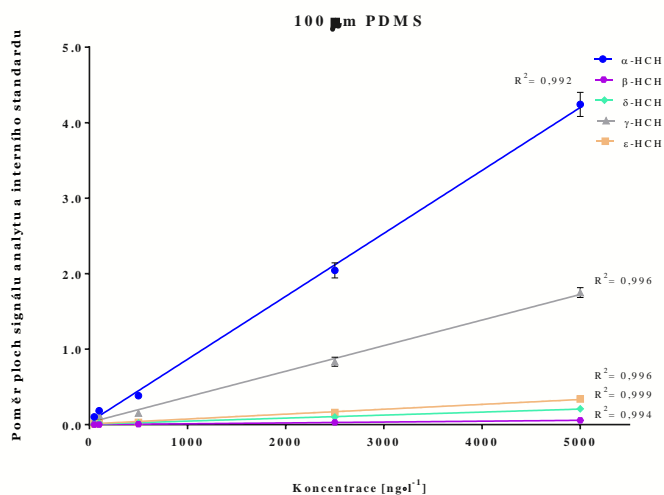


Obrázek 23: Graf úbytku sorpční kapacity komerčních a nanovláknenných SPME vláken

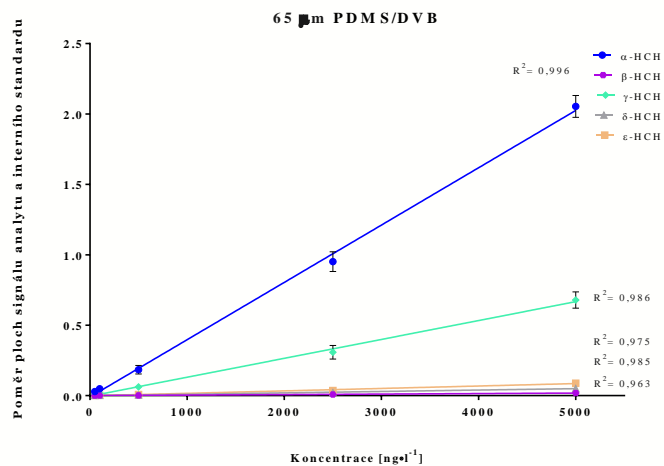
Z výsledků testů životnosti je patrné, že u všech testovaných SPME vláken došlo k nějakému poklesu sorpční kapacity. Ze všech zkoušených vláken, si nejlépe vedlo komerční 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákno, které si i po 200 nástřicích dokázalo udržet 82 % odezvu oproti referenční hodnotě. U tohoto vlákna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

### 3.5 Testy ověření linearity

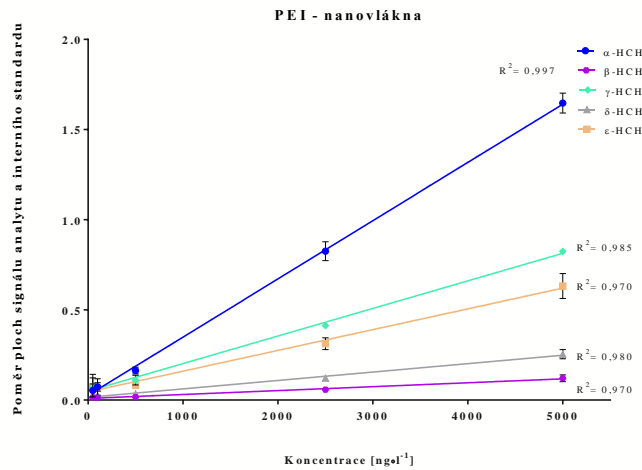
Naměřená data z provedených testů ověření linearity jsou zpracována ve formě grafů, které jsou zobrazeny na Obrázcích 24 až 28, kde je vždy jeden graf pro daný typ SPME vlákna (nanovlákněné a komerční). V grafech je znázorněna lineární regresní křivka a index determinace ( $R^2$ ) pro každý jednotlivý analyt (izomery HCH).



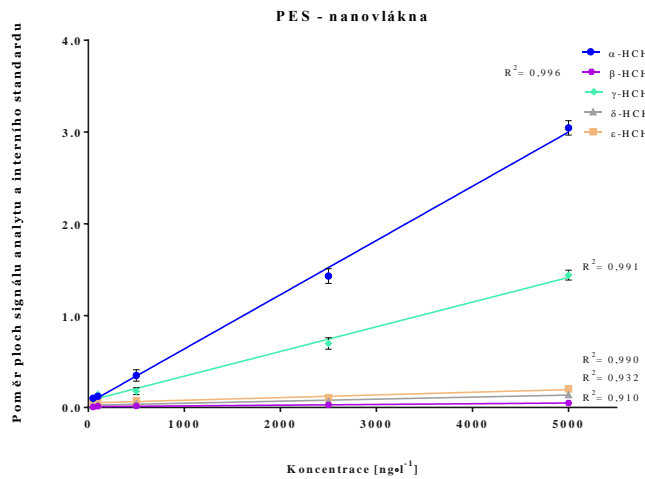
Obrázek 24: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí komerčního 100 μm PDMS SPME vlákna



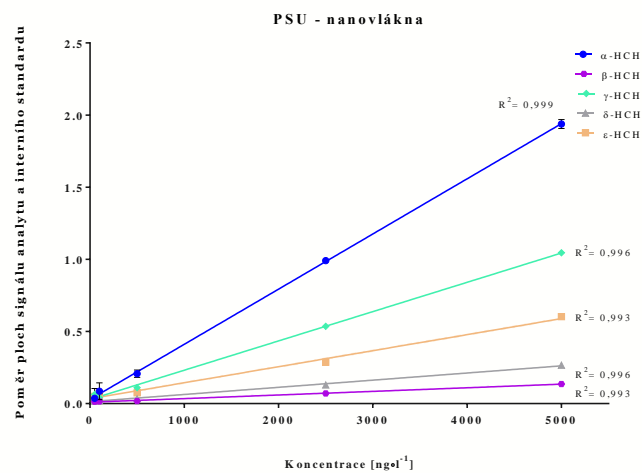
Obrázek 25: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí komerčního 65 μm PDMS/DVB SPME vlákna



Obrázek 26: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovláčenného PEI SPME vlákna



Obrázek 27: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovláčenného PES SPME vlákna



Obrázek 28: Graf kalibrace izomerů HCH pomocí nanovláčenného PSU SPME vlákna

Na získaných datech bylo provedeno ověření linearit kalibrace pomocí lineární regresní analýzy. Zjištěné indexy determinace ( $R^2$ ) jednotlivých nanovláknenných a komerčních SPME vláken pro všechny měřené analyty (izomery HCH) jsou zpracovány v Tabulce 4.

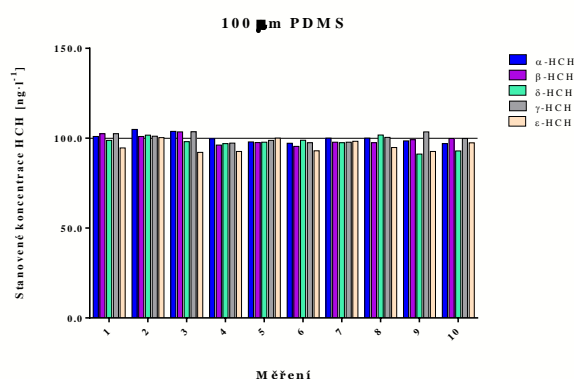
Tabulka 4: Spočítané jednotlivé indexy determinace  $R^2$  metodou lineární regresní analýzy

Analyt	100 $\mu\text{m}$ PDMS	65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB	PEI	PES	PSU
$\alpha$ -HCH	0,992	0,996	0,997	0,996	0,999
$\beta$ -HCH	0,994	0,963	0,970	0,910	0,933
$\gamma$ -HCH	0,996	0,986	0,985	0,991	0,996
$\delta$ -HCH	0,999	0,985	0,980	0,932	0,996
$\varepsilon$ -HCH	0,996	0,975	0,970	0,990	0,993

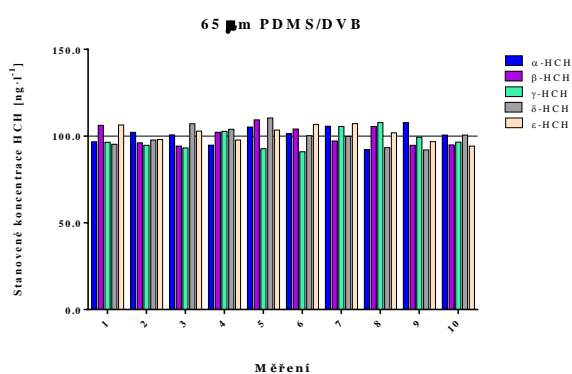
Na základě získaných dat při měření kalibračních vzorků byla provedena lineární regresní analýza pro ověření linearit kalibrací jednotlivých testovaných nanovláknenných a komerčních SPME vláken na všech izomerech HCH. Naměřená data byla dána do závislosti poměru ploch signálu analytu k signálu interního standardu, a tento parametr byl vztažen ke známé koncentraci v měřeném vzorku. Následně byl na takto zpracovaná data aplikován lineární regresní model. Jeho kvalitu lze hodnotit pomocí indexu determinace  $R^2$ , který udává kolik procent rozptylu vysvětlované proměnné je popsáno tímto lineárním modelem. Nejvíce lineární model koreluje s měřením pomocí komerčního 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákna, u něhož byly zjištěny koeficienty determinace od 0,992 až po 0,999. I u všech ostatních testovaných vláken byl rovněž prokázán lineární model při měření v koncentračním rozsahu 50 – 5000  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  pro modelové polutanty (izomery HCH).

### 3.6 Validace

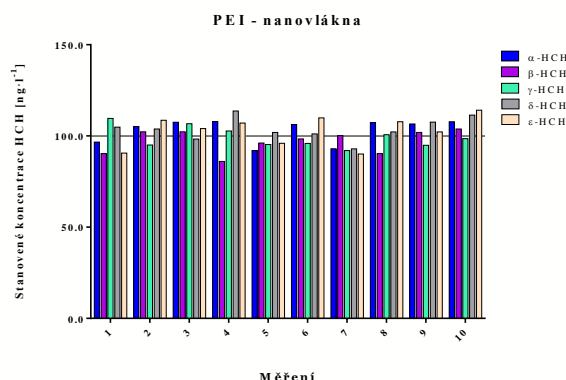
Limity detekce a stanovitelnosti (LoD a LoQ) byly stanoveny na základě opakovatelnosti, které byly naměřeny jednotlivými SPME vlákny. Tyto limity představují základní charakteristiky analytické metody. Pro stanovení meze detekce byla provedena 10x analýza modelového vzorku (fortifikovaného blanku) na koncentrační hladině 100  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . Graficky jsou vyhodnocená data zpracována na Obrázcích 29 až 33, kde na osách Y jsou vyneseny stanovené koncentrace izomerů HCH.



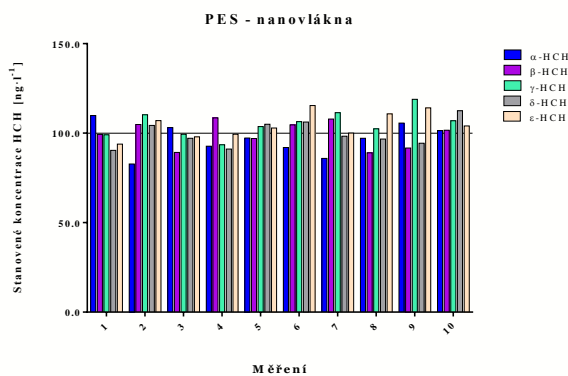
Obrázek 29: Graf opakovatelnosti měření pomocí 100 µm PDMS vlákn



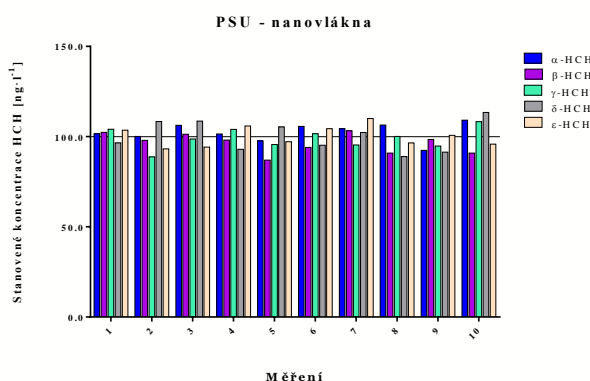
Obrázek 30: Graf opakovatelnosti měření pomocí 65 µm PDMS/DVB vlákn



Obrázek 31: Graf opakovatelnosti měření pomocí PEI vlákn



Obrázek 32: Graf opakovatelnosti měření pomocí PES vlákn



Obrázek 33: Graf opakovatelnosti měření pomocí PSU vlákn

Na základě realizovaných testů opakovatelnosti bylo provedeno stanovení limitů detekce (LoD) a stanovitelnosti (LoQ) pro všechna nanovláknenná a komerční SPME vlákna a všechny měřené analyty (izomery HCH). Během určení mezí detekce a stanovitelnosti byly z naměřených dat rovněž spočítány průměrné koncentrace, směrodatné odchylky a variační koeficienty. Přehledně jsou všechny tyto údaje zpracovány v Tabulkách 5 až 9.

Tabulka 5: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 100  $\mu\text{m}$  PDMS vláknem

100 $\mu\text{m}$ PDMS	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\varepsilon$ -HCH
Průměrná koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	100,0	99,1	100,2	97,6	95,6
Směrodatná odchylka [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	2,6	2,6	2,4	3,3	3,2
Variační koeficient [%]	2,6	2,7	2,4	3,4	3,3
Limit detekce [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	7,9	7,9	7,2	10,0	9,5
Limit stanovitelnosti [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	26,5	26,5	24,0	33,4	31,7

Tabulka 6: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření komerčním 65  $\mu\text{m}$  PDMS/DVB vláknem

65 $\mu\text{m}$ PDMS/DVB	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\varepsilon$ -HCH
Průměrná koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	100,8	100,4	98,0	100,0	101,5
Směrodatná odchylka [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	4,9	5,7	5,7	5,9	4,6
Variační koeficient [%]	4,9	5,6	5,8	5,9	4,5
Limit detekce [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	14,8	17,0	17,1	17,6	13,8
Limit stanovitelnosti [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	49,3	56,5	57,1	58,8	46,1

Tabulka 7: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PEI vláknem

PEI	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\varepsilon$ -HCH
Průměrná koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	103,0	97,2	99,1	103,8	103,0
Směrodatná odchylka [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	6,5	6,2	5,7	6,1	8,2
Variační koeficient [%]	6,3	6,4	5,8	5,9	8,0
Limit detekce [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	19,4	18,7	17,2	18,2	24,7
Limit stanovitelnosti [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	64,6	62,4	57,2	60,8	82,5



Tabulka 8: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PES vláknem

PES	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\varepsilon$ -HCH
Průměrná koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	98,8	99,8	102,2	99,6	102,5
Směrodatná odchylka [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	6,0	5,9	4,9	5,1	5,6
Variační koeficient [%]	6,1	5,9	4,8	5,1	5,4
Limit detekce [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	18,0	17,6	14,6	15,3	16,7
Limit stanovitelnosti [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	60,1	58,6	48,7	51,0	55,6

Tabulka 9: Stanovené limity detekce a stanovitelnosti pro HCH při měření PSU vláknem

PSU	$\alpha$ -HCH	$\beta$ -HCH	$\gamma$ -HCH	$\delta$ -HCH	$\varepsilon$ -HCH
Průměrná koncentrace [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	102,5	96,4	98,6	100,3	100,1
Směrodatná odchylka [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	5,0	5,5	6,4	8,4	5,6
Variační koeficient [%]	4,8	5,7	6,5	8,4	5,6
Limit detekce [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	14,9	16,5	19,3	25,3	16,9
Limit stanovitelnosti [ $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	49,6	54,9	64,3	84,2	56,3

Nejnižší meze detekce ze všech testovaných vláken byly zjištěny u komerčního 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákna, kde pro modelové polutanty (izomery HCH) byly limity detekce stanoveny v intervalu od 7,2  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  do 10,0  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro druhé komerční SPME vlákno 65  $\mu\text{m}$  byly limity detekce stanoveny mírně vyšší, kde nejmenší detekční limit byl stanoven pro  $\varepsilon$ -HCH 14  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  a nejvyšší detekční limit 18  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  byl stanoven pro  $\delta$ -HCH. Z nanovlákných SPME byly nejnižší limity detekce zjištěny při měření pomocí PES nanovláken. U tohoto typu nanovlákného sorbentu se limity detekce pohybovaly v rozmezí od 15  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\gamma$ -HCH) do 18  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\alpha$ -HCH). Z hlediska opakovatelnosti měření byla u všech testovaných SPME vláken pozorována velmi dobrá opakovatelnost. Nejmenší míra varibility byla zaznamenána u komerčního 100  $\mu\text{m}$  PDMS vlákna, která v jeho případě činila pouze 2 – 3 %. Ostatní testovaná vlákna vykázala velmi srovnatelné výsledky, pro PDMS/DVB a PES nanovláknem bylo zjištěno 5 – 6 %, pro PEI nanovláknem pak 6 – 8 % a u PSU nanovláken variabilita činila 5 – 8 %.

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



## 4 Závěr

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

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

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

Obecně nanovláknka prokázala svůj aplikační potenciál pro použití jako sorbentu v analytické technice HS-SPME. Nebyl bohužel naplněn předpoklad, že nanovláknka umožní daleko rychlejší kinetiku sorpce díky svému velkému povrchu. Provedené testy byly zaměřeny pouze na jeden typ semi-těkavých látek, kdy v případě stanovení látek s větší afinitou k použitým sorbentům by bylo dosaženo pravděpodobně lepších výsledků.



## Splnění cílů disertační práce

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

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

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

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

## Náměty pro další směr výzkumu

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

## Přínosy pro odbornou technickou praxi

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

## Seznam publikací v průběhu studia:

### a) Impaktované časopisy

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

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

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

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

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

### b) Publikace uvedené v databázích Scopus a Web of Knowledge

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

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

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

**c) Příspěvky na mezinárodních a tuzemských konferencích**

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

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

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

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



## Seznam použité literatury

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



- [10] PICÓ, Yolanda, Mónica FERNÁNDEZ, Maria Jose RUIZ a Guillermina FONT. Current trends in solid-phase-based extraction techniques for the determination of pesticides in food and environment. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* [online]. 2007, 70(2), 117–131. ISSN 0165022X. Dostupné z: doi:10/cmfgmf
- [11] WACŁAWEK, Stanisław, Wojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK, Miroslav ČERNÍK a Daniel ELLIOTT. Remediation of hexachlorocyclohexanes by electrochemically activated persulfates. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2016, 23(1), 765–773. ISSN 0944-1344, 1614-7499. Dostupné z: doi:10/f78dhr
- [12] WACŁAWEK, Stanisław, Wojtech ANTOŠ, Pavel HRABÁK a Miroslav ČERNÍK. Remediation of hexachlorocyclohexanes by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate. *Desalination and Water Treatment* [online]. 2016, 57(54), 26274–26279. ISSN 1944-3994, 1944-3986. Dostupné z: doi:10.1080/19443994.2015.1119757
- [13] KOVÁČIK, Jozef, Vojtěch ANTOŠ, Giuseppe MICALIZZI, Sławomir DRESLER, Pavel HRABÁK a Luigi MONDELLO. Accumulation and toxicity of organochlorines in green microalgae. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2018, 347, 168–175. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2017.12.056
- [14] ANTOŠ, Vojtěch, Pavel HRABÁK, Michal KOMÁREK a Stuchlík STUHLÍK. Polyetherimide Nanofibres as Sorbents for Organochlorinated Pesticides Determination. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2016, 2016, 1–7. ISSN 1687-4110, 1687-4129. Dostupné z: doi:10.1155/2016/1390345