

Streszczenie

W niniejszej pracy opracowano i scharakteryzowano nowe polimerowe materiały sorpcyjne w postaci złożeń monolitycznych. Polimery organiczne otrzymano poprzez wolnorodnikową kopolimeryzację monomerów funkcyjnych i sieciujących w obecności roztworu porotwórczego oraz inicjatora bezpośrednio w kapilarach kwarcowych o średnicy wewnętrznej 100-200 μm stosowanych w mikro-chromatografii cieczowej ($\mu\text{-HPLC}$). W celu otrzymania kolumn monolitycznych o jak najlepszych właściwościach chromatograficznych badania koncentrowały się wokół doboru najlepszych warunków polimeryzacji z uwzględnieniem syntezy nowych monomerów funkcyjnych, typu polimeryzacji i warunków jej przeprowadzenia oraz modyfikacji powierzchni złoża monolitycznego poprzez zmianę powierzchniowych grup funkcyjnych, szczepienie powierzchni oraz wykorzystanie nanomateriałów.

Podczas realizacji pracy otrzymano 3 typy cholesterolowych kolumn monolitycznych poprzez – klasyczną polimeryzację monomerów funkcyjnych i sieciujących oraz stosując dwie metody modyfikacji złożeń monolitycznych, m.in. poprzez wykorzystanie procesu sieciowania wtórnego (*ang. hypercrosslinking*) oraz przy użyciu nanocząstek srebra. Otrzymane kolumny różniły się szkieletem polimerowym, co w konsekwencji wpływało na ich porowatość, całkowitą powierzchnię właściwą, zdolność rozdzielczą i przepuszczalność. W pierwszym etapie badań, w wyniku bezpośredniej termicznej kopolimeryzacji metakrylanu cholesterylu (monomer funkcyjny) oraz trimetakrylanu trimetylolopropanu (monomer sieciujący), otrzymano kolumnę monolityczną o stosunkowo niewielkiej całkowitej powierzchni właściwej około $S_{BET}=80 \text{ m}^2/\text{g}$. W drugim etapie badań skoncentrowano się na uzyskaniu cholesterolowej kolumny monolitycznej o większej powierzchni właściwej. Uzyskano to poprzez wykorzystanie procesu sieciowania wtórnego złoża polistyrenowego zawierającego metakrylan cholesterylu. W ten sposób zwiększono całkowitą powierzchnię właściwą do około $S_{BET}=450 \text{ m}^2/\text{g}$. Poprawiło to sprawność kolumn cholesterolowych (wyrażaną wysokością półki teoretycznej, H , dla benzenu) z $H=29 \mu\text{m}$ otrzymanej w pierwszym etapie badań do $H=15 \mu\text{m}$ po hipersieciowaniu. Duża powierzchnia właściwa jest istotna podczas rozdzielania związków małocząsteczkowych, natomiast w przypadku związków wielkocząsteczkowych nie odgrywała znaczącej roli. W tym przypadku bardziej istotne okazało się rozmieszczenie oraz dostępność powierzchniowych grup funkcyjnych. W związku z tym kolejnym sposobem poprawy zdolności rozdzielczej cholesterolowych kolumn monolitycznych było wykorzystanie nanocząstek srebra. Nanocząstki Ag^0 , trwale

naniesione na powierzchnię polimeru organicznego, pełniły rolę ligandu pośredniego dla cholesterolowych grup funkcyjnych. Rozwiązanie to wykazało, że poprzez wykorzystanie nanomateriałów możliwe jest uzyskanie kolumn monolitycznych o zadowalającej zdolności rozdzielczej związków wielkocząsteczkowych z pominięciem ograniczeń małej powierzchni właściwej wynoszącej około $S_{BET}=10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Oprócz kolumn uniwersalnych zawierających cholesterolową grupę funkcyjną opracowano kolumny monolityczne z odciskiem cząsteczkowym (*MIP*) selektywne względem aflatoksyn. Kolumny monolityczne typu *MIP* wytwarzano podczas dwuetapowej syntezy. Otrzymany w pierwszym etapie polimer podstawowy poli(trimetakrylan trimetylolopropanu), szczepiono fotochemicznie lub termicznie mieszaniną kwasu metakrylowego, dimetakrylanu glikolu etylenowego i 5,7-dimetoksykumaryny (5,7-DMC) w toluenie. 5,7-DMC pełniła rolę zastępczego analogu strukturalnego dla aflatoksyny B1. Kolumny poddano ocenie własności hydrodynamicznych, a na podstawie badań chromatograficznych wyznaczono współczynnik selektywności i IF (*ang. imprinting factor*). Kolumny charakteryzujące się najwyższym współczynnikiem IF oraz najlepszymi właściwościami hydrodynamicznymi wykorzystano do izolowania aflatoksyn z próbek wodnych przy wykorzystaniu układu analitycznego μMISPE w połączeniu *on-line* z μHPLC z detekcją fluorescencyjną ze wzbudzeniem laserowym (LIF) ($\mu\text{MISPE}-\mu\text{HPLC}-\text{LIF}$).

2.11.2017r. Gnywinski Damian

Abstract

In this thesis, new polymeric monolithic liquid chromatographic stationary phases in the form of monolithic beds were prepared and characterized. Organic polymers were obtained by a free radical copolymerization of functional and crosslinking monomers in the presence of a porogenic solution and an initiator in 100-200 μm internal diameter fused-silica capillaries. In order to obtain monolithic columns with the best chromatographic properties, the study focused on the selection of the best polymerization conditions, including the synthesis of new functional monomers, selection of the type and conditions of the polymerization, as well as the modification of the monolith surface by the change of the surface functional groups, grafting and the use of nanomaterials.

In this work three types of cholesterol monolithic columns were obtained by a classical polymerization of functional and crosslinking monomers including two methods of their modification: hypercrosslinking and silver nanoparticles attachment. The obtained monolithic columns differed in their polymer support which consequently affected their porosity, total surface area, pore size distribution, resolving power and permeability. In the first stage of the study the direct thermal copolymerization of cholesteryl methacrylate (functional monomer) and trimethylolpropane trimethacrylate (cross-linking monomer) the monolithic column with a relatively small specific surface area of about $S_{BET}=80 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained. Then, the second stage of the study focused on obtaining a cholesterol monolithic column of a greater specific surface area. This was achieved by using hypercrosslinking process of polystyrene-based monoliths containing cholesteryl methacrylate. In such a way, the specific surface area increased to about $S_{BET}=450 \text{ m}^2/\text{g}$ which, in consequence, improved the efficiency of the cholesterol columns (expressed as the theoretical plate height, H , for benzene) from $H=29 \mu\text{m}$ for the column obtained at the first stage of the study to $H=15 \mu\text{m}$ after hypercrosslinking. While a large specific surface area was important for the separation of low molecular weight compounds, it did not play a significant role in the macromolecular compound separation. In this case the distribution and availability of the surface functional groups turned out to be more important. Therefore, another approach to improve the efficiency of cholesterol monolithic columns was the use of silver nanoparticles. Ag-NPs, permanently attached onto the surface of the organic polymer, were used as an intermediate ligand for cholesterol functional groups. This solution showed that through the use of nanomaterials it is possible to obtain monolithic columns having a satisfactory efficiency

towards macromolecules without limitation of low specific surface area which was ca. $S_{BET}=10 \text{ m}^2/\text{g}$.

Additionally, except for cholesterol-based monolithic columns, molecularly imprinted polymers (*MIP*) selective for aflatoxin were elaborated. *MIP* monolithic columns were produced during two-stage syntheses. The poly(trimethylolpropane trimethacrylate) core polymer obtained in the first step was photochemically or thermally grafted with a mixture of methacrylic acid, ethylene glycol dimethacrylate and 5,7-dimethoxycoumarin (5,7-DMC) in toluene. 5,7-DMC was used as a structural analogue for aflatoxin B1. Based on the chromatographic studies the columns were evaluated for their hydrodynamic properties, selectivity coefficient and IF (imprinting factor). Columns with the highest imprinting factor and the best hydrodynamic properties were used to isolate aflatoxins from the aqueous samples using a specially designed analytical system μ MISPE coupled *on-line* with μ HPLC with laser-induced fluorescence detector (μ MISPE- μ HPLC-LIF).

2.11.2017 r. Graywishi Damlan