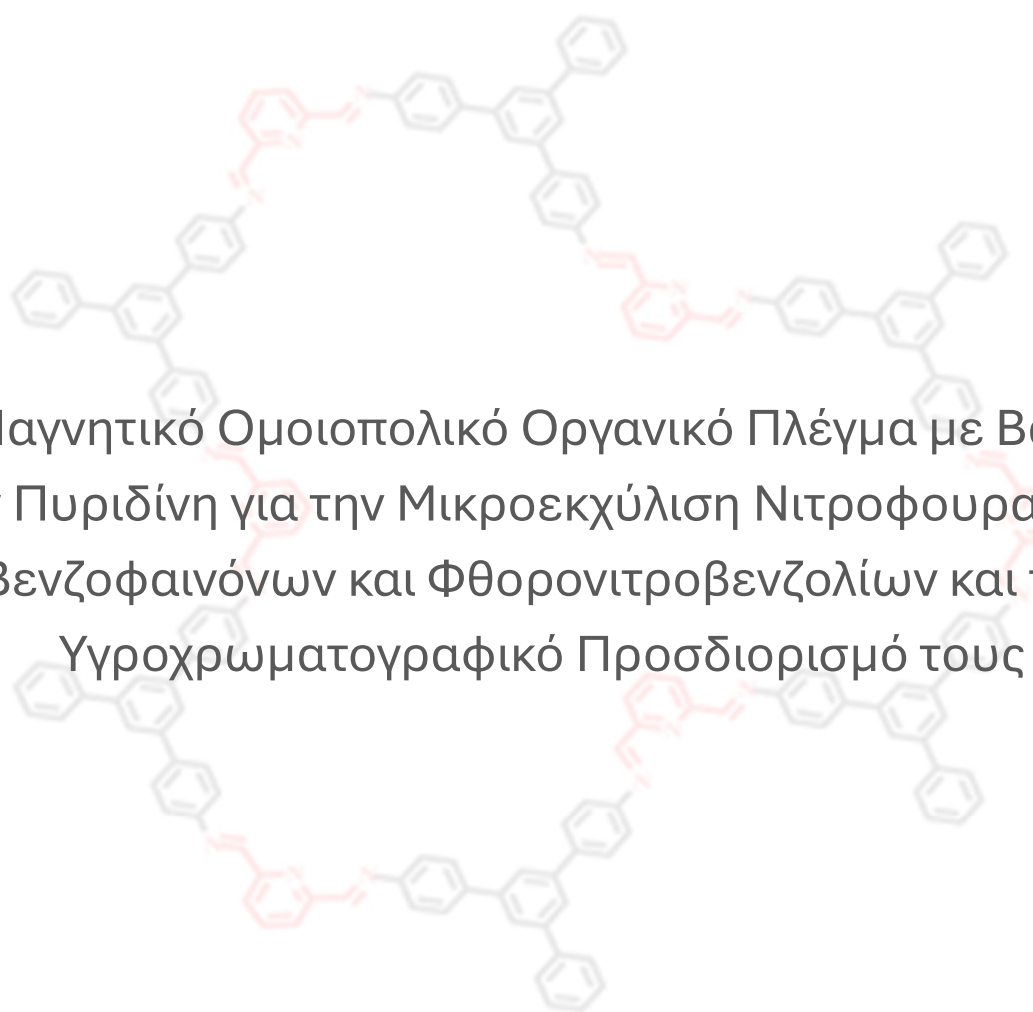




Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Τομέας Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας



Μαγνητικό Ομοιοπολικό Οργανικό Πλέγμα με Βάση
την Πυριδίνη για την Μικροεκχύλιση Νιτροφουρανίων,
Βενζοφαινόων και Φθορονιτροβενζολίων και τον
Υγροχρωματογραφικό Προσδιορισμό τους

Διπλωματική Εργασία
Ηλίας Τσόκος
Ιωάννινα, 2025

Διπλωματική Εργασία

Ηλίας Τσόκος

Επιβλέπων Καθηγητής:

Σταλίκας Κωνσταντίνος, καθηγητής του Τμήματος Χημείας,
του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπόλοιπα Μέλη Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Γκιώκας Δημοσθένης, καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Μάνος Εμμανουήλ, καθηγητής του Τμήματος Χημείας, του
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, στο πλαίσιο του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών του Τμήματος Χημείας με κατεύθυνση «Αναλυτική Χημεία, Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος και Τροφίμων», υπό την επίβλεψη του Καθ. κ. Κωνσταντίνου Σταλίκα, την χρονική περίοδο 2023 – 2025.

Ξεκινώντας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθ. κ. Κωνσταντίνο Σταλίκα, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και με ενέταξε στην ερευνητική του ομάδα, καθώς και για την συνεχή υποστήριξη κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Οι διορατικές του παρατηρήσεις ήταν αυτές που μου έδωσαν το κίνητρο και την ώθηση για την εξέλιξη της έρευνας σχετικά με τη διατριβή μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής, τον Καθ. κ. Γκιώκα Δημοσθένη και τον Καθ. κ. Μάνο Εμμανουήλ που δέχθηκαν να είναι μέλη και να αξιολογήσουν την εργασία.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθ. κ. Προδρομίδα Μάμαντο για την συνεργασία στο χώρο του εργαστηρίου και την Δρ. Λαμπρινή Συγκέλλου για τη λήψη φασμάτων φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων Χ, όπως και τον Δρ. Θεοδόση Γιούση για την λήψη εικόνων με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και τους συμφοιτητές και συναδέλφους στον εργαστηριακό χώρο για τη θετική ενέργεια, τη συνεργασία και τη βοήθεια που μου προσέφεραν, όταν αυτή χρειαζόταν. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε σε όλη τη διαδρομή και με βοήθησε να πετύχω τους στόχους μου, τίποτα από όλα αυτά δεν θα ήταν εφικτό χωρίς την υποστήριξη της.

Περίληψη

Αναπτύχθηκε μία μέθοδος μικροεκχύλισης και υγροχρωματογραφικού προσδιορισμού νιτροφουρανίων, βενζοφαινόων και φθορονιτροβενζολίων χρησιμοποιώντας ως μέσο εκχύλισης ένα ομοιοπολικό οργανικό πλέγμα πυριδίνης (COF), μέσω μίας απλής διαδικασίας σύνθεσης η οποία δεν απαιτούσε τη χρήση διαλυτών ή υψηλών θερμοκρασιών. Το ομοιοπολικό οργανικό πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε για την μικροεκχύλιση τροποποιήθηκε ώστε να διαθέτει μαγνητικές ιδιότητες ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$) για την ευκολότερη απομάκρυνση του από τα δείγματα και βελτιστοποιήθηκε η σύνθεση του. Χαρακτηρίστηκε με τις τεχνικές, φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) και δυναμική σκέδαση φωτός (Dynamic Light Scattering, DLS). Η διαδικασία μικροεκχύλισης βελτιστοποιήθηκε με την κλασική μέθοδο λαμβάνοντας υπόψη το pH, την ιοντική ισχύ, την θερμοκρασία ενώ οι παράμετροι ταχύτητα ανάδευσης, όγκος εκχύλισης, διάρκεια της ανάδευσης και ποσότητα του προσροφητικού μέσου βελτιστοποιήθηκαν με πειραματικό σχεδιασμό. Οι μήτρες που επιλέχθηκαν για τον προσδιορισμό των αναλυτών ήταν: νερό από την λίμνη Παμβώτιδα των Ιωαννίνων και ανάμεικτος χυμός motion ειδικότερα σε ότι αφορά τις βενζοφαινόες. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για την κατεργασία των δειγμάτων και τον προσδιορισμό των αναλυτών περιλάμβαναν τη μαγνητική μικροεκχύλιση στερεάς φάσης και την υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή συστοιχίας διόδων. Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης κυμαίνονταν από 5 έως 8 ng/mL και από 12 έως 25 ng/mL αντίστοιχα. Η μέθοδος εμφάνισε ικανοποιητική επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα, οι οποίες κυμαίνονταν από 0,5-4,0% και από 5,0-9,0% αντίστοιχα. Μετά από εμβολιασμό των δειγμάτων οι ανακτήσεις για τους περισσότερους αναλύτες κυμαίνονταν στο πλαίσιο 80-100% για την μήτρα του νερού και 70-80% στη μήτρα του χυμού. Συνεπώς, αναπτύχθηκε μία γρήγορη,

αξιόπιστη και πράσινη μέθοδος μικροεκχύλισης με το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pyridine-COF}$ για τον προσδιορισμό των αναλυτών με υγροχρωματογραφία.

Abstract

A method was developed for the extraction and determination of nitrofurans, benzophenones and fluoronitrobenzenes, using a covalent organic framework based on pyridine. The covalent organic framework was synthesized through a simple process that did not require toxic solvents or high temperatures. The covalent organic framework was modified to possess magnetic properties ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pyridine-COF}$), for its easier removal from the samples. After the optimization of the synthesis the final material was characterized using the techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and dynamic light scattering (DLS). The pH values, ionic strength and temperature were optimized for the extraction using the one factor at a time method. While parameters like stirring rate, volume, stirring time and quantity of sorbent were optimized through experimental design. The matrices that were chosen for the experiment were water from lake Pamvotis and juice mostly for the benzophenones. The method for the extraction and determination included the techniques: magnetic solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode array detector. The limits of detection and quantification ranged from 5 to 8 ng/mL and from 12 to 25 ng/mL respectively. The method showed satisfactory repeatability and reproducibility, which ranged from 0.5 to 4.0% and from 5.0 to 9.0% respectively. After spiking the samples, recoveries for most analytes ranged from 80 to 100% for the water matrix and 70 to 80% for the juice matrix. Consequently, a rapid, reliable and green extraction method was developed using the material $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pyridine-COF}$.

Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή	1
1.1	Νιτροφουράνια, Βενζοφαινόνες και Φθορονιτροβενζόλια	2
1.1.1	Νιτροφουράνια	2
1.1.2	Βενζοφαινόνες	4
1.1.3	Φθορονιτροβενζόλια	6
1.1.4	Τεχνικές προκατεργασίας δείγματος	7
1.1.5	Χρωματογραφικές τεχνικές	9
1.2	Μαγνητικά νανοϋλικά.....	10
1.3	Ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (COF).....	12
1.3.1	Υποκαταστάτες στα COF	15
1.3.2	Μέθοδοι για την σύνθεση των COF	18
1.3.3	Τροποποιήσεις των COF	21
1.3.4	Χαρακτηρισμός των COF	22
1.3.5	Εφαρμογές των COF στο περιβάλλον	24
1.3.6	Εφαρμογές των COF στον τομέα της ενέργειας.....	26
1.3.7	Εφαρμογές των COF στη βιομηχανία	26
1.4	Πράσινη Αναλυτική χημεία	28
1.5	Σκοπός της διατριβής.....	30
2	Πειραματικό Μέρος.....	31
2.1	Αντιδραστήρια-πρότυπα διαλύματα.....	31
2.2	Οργανολογία.....	33
2.3	Σύνθεση του υλικού Pyridine-COF	34
2.3.1	Σύνθεση του μαγνητικού υλικού Fe ₃ O ₄ @Pyridine-COF	35
2.4	Χαρακτηρισμός υλικού	36
2.5	Διαδικασία εκχύλισης και προσδιορισμού των αναλυτών.....	36
2.5.1	Διαδικασία εκχύλισης.....	36
2.5.2	Υγροχρωματογραφικός προσδιορισμός των αναλυτών.....	37
2.5.3	Εκχύλιση και προσδιορισμός των αναλυτών σε πραγματικά δείγματα	37
2.5.4	Επικύρωση μεθόδου	38
3	Αποτελέσματα και συζήτηση	38

3.1	Βελτιστοποίηση υγροχρωματογραφικού προσδιορισμού των αναλυτών	38
3.2	Βελτιστοποίηση σύνθεσης του μαγνητικού υλικού Fe ₃ O ₄ @Pyridine-COF	41
3.3	Χαρακτηρισμός των υλικών	43
3.3.1	Αποτελέσματα FTIR	43
3.3.2	Αποτελέσματα XPS	46
3.3.3	Αποτελέσματα SEM	48
3.3.4	Αποτελέσματα EDS.....	50
3.3.5	Αποτελέσματα DLS.....	53
3.4	Βελτιστοποίηση πειραματικών παραμέτρων εκχύλισης.....	53
3.4.1	Επίδραση ιοντικής ισχύος.....	53
3.4.2	Επίδραση του pH εκχύλισης	54
3.4.3	Επίδραση της θερμοκρασίας	55
3.4.4	Πολυπαραγοντικό πείραμα για τη βελτιστοποίηση των υπολοίπων πειραματικών παραμέτρων	56
3.4.5	Μηχανισμός εκχύλισης.....	65
3.5	Πρότυπες καμπύλες	66
3.5.1	Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων	67
4	Συμπεράσματα	70
5	Βιβλιογραφία	71
6	Παράρτημα Ι	85
7	Παράρτημα ΙΙ	87

1 Εισαγωγή

Η περιβαλλοντική ρύπανση αποτελεί ένα από τα πλέον επιτακτικά παγκόσμια ζητήματα του 21ου αιώνα, με σημαντικές οικολογικές και υγειονομικές συνέπειες. Ο σύγχρονος τρόπος ζωής, σε συνδυασμό με τη βιομηχανική ανάπτυξη και τις απαιτήσεις της παγκόσμιας αγοράς, έχουν οδηγήσει στην αυξημένη χρήση και απελευθέρωση στο περιβάλλον χημικών ενώσεων διαφορετικής φύσεως (Fernández et al., 2021). Η ρύπανση εκδηλώνεται με ποικίλους τρόπους, περιλαμβάνοντας την ατμοσφαιρική, την υδάτινη και την εδαφική ρύπανση. Μέσω της τροφικής αλυσίδας υπολείμματα τοξικών ενώσεων μπορούν να περάσουν στον ανθρώπινο οργανισμό. Ενώσεις συνθετικής προέλευσης, όπως αντιβιοτικά, φίλτρα UV, αντιηλιακά, φαρμακευτικά κατάλοιπα και βιομηχανικές χρωστικές απαντώνται πλέον σε όλα τα επίπεδα του περιβάλλοντος, ακόμα και σε απομακρυσμένα οικοσυστήματα, θέτοντας σε κίνδυνο την οικολογική ισορροπία αλλά και την ανθρώπινη υγεία (Rascón et al., 2023; Zhang et al., 2021). Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται συχνά από βιοσυσσώρευση, βιοανθεκτικότητα και ενίοτε καρκινογόνο ή ενδοκρινικά διαταρακτική δράση, τόσο στα ζώα όσο και στους ανθρώπους (Gao et al., 2025). Συνεπώς, η συσσώρευση των ρύπων μπορεί να αποβεί μοιραία ή να έχει μη αντιστρεπτές αρνητικές επιδράσεις για την πανίδα και τη χλωρίδα ενός οικοσυστήματος (Kotia et al., 2025; Tamang et al., 2024).

Κάποιοι από αυτούς τους ρύπους που απαντώνται στο περιβάλλον είναι τα Νιτροφουράνια, οι Βενζοφαινόνες και τα Φθορονιτροβενζόλια, με την κάθε κατηγορία ενώσεων να έχει τις δικές της χαρακτηριστικές ιδιότητες. Τα νιτροφουράνια είναι μια κατηγορία αντιβιοτικών που χρησιμοποιούνταν κατά κόρων στα ζώα για την αντιμετώπιση ασθενειών που σχετίζονται με το εντερικό ή ουροποιητικό σύστημα (Abdollahi & Abdolghaffari, 2014). Οι μεταβολίτες των νιτροφουρανίων μπορούν να παραμείνουν για καιρό στους οργανισμούς και να μεταφέρονται μέσω της τροφικής αλυσίδας δημιουργώντας ανησυχία για καρκινογένεση και μεταλλαξιογόνο δράση (Abdollahi & Abdolghaffari, 2014; X. Zheng et al., 2024). Οι βενζοφαινόνες χρησιμοποιούνται σε διάφορους κλάδους της βιομηχανίας καθώς μπορούν να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία και να

προστατεύουν την επιφάνεια πάνω στην οποία βρίσκονται (Militello et al., 2020). Ωστόσο, οι βενζοφαινόνες αποτελούν και ενδοκρινικούς διαταράκτες με αντλιοτρογόνος και αντιανδρογόνος δράση (Kumar & McEwan, 2024; Y.-J. Lin et al., 2024). Τα φθορονιτροβενζόλια που ανήκουν στην κατηγορία των νιτροαρωματικών ενώσεων, έχουν χρησιμοποιηθεί ως αντιβιοτικά και ως αντιδραστήρια στη βιομηχανία. Οι ανησυχίες που δημιουργούνται όσο αφορά τη χρήση τους αφορά τη μεταλλαξογόνο δράση και την πιθανότητα να οδηγήσουν στην καρκινογένεση (Deng et al., 2021; Shimizu et al., 1983).

1.1 Νιτροφουράνια, Βενζοφαινόνες και Φθορονιτροβενζόλια

1.1.1 Νιτροφουράνια

Η εντατική χρήση αντιβιοτικών στην κτηνοτροφία, έχει οδηγήσει στην ύπαρξη φαρμακευτικών καταλοίπων στο περιβάλλον και στην αυξημένη ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών σε αυτά (Tamang et al., 2024). Μία χαρακτηριστική κατηγορία τέτοιων ενώσεων είναι τα νιτροφουράνια (nitrofurans, NFs), τα οποία χρησιμοποιούνταν κυρίως για την καταπολέμηση λοιμώξεων του γαστρεντερικού συστήματος των ζώων. Παρά τη θεραπευτική τους δράση, η ανησυχία για τις τοξικολογικές τους επιδράσεις, όπως της βιοσυσσώρευσης και της πιθανής καρκινογένεσης, οδήγησε στην απαγόρευση της χρήσης τους εντός της Ευρωπαϊκής Ένωσης από το 1995 (Sánchez-Hernández & Marina, 2016). Από χημικής άποψης, οι ενώσεις αυτές φέρουν έναν χαρακτηριστικό δακτύλιο στη θέση 5, ενώ παρουσιάζουν ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό. Για την μελέτη τους, στην περίπτωση που απαιτείται η διαλυτοποίηση τους θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν οργανικοί διαλύτες (Martos & Shurmer, 2012). Τα νιτροφουράνια μεταβολίζονται ταχέως στον οργανισμό και απεκκρίνονται μέσω της χολής και των ούρων. Ωστόσο, οι μεταβολίτες τους είναι ικανοί να προσδένονται στους ιστούς, διατηρούμενοι για εβδομάδες σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Martos & Shurmer, 2012). Επιπλέον, παρουσιάζουν τη δυνατότητα σχηματισμού πρωτεϊνικών δεσμών υψηλής σταθερότητας, ενισχύοντας τον τοξικολογικό τους χαρακτήρα

(Tripathi et al., 2023). Η έκθεση του ανθρώπου στις ουσίες αυτές μπορεί να πραγματοποιηθεί έμμεσα, μέσω της κατανάλωσης κρέατος που τα περιέχει. Η χαμηλή ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών στα νιτροφουράνια καθιστά τη μελέτη τους σημαντική, καθώς διατηρούν την αντιμικροβιακή τους δράση ακόμη και έναντι βακτηρίων με αντοχή σε άλλες κατηγορίες αντιβιοτικών. Οι μηχανισμοί δράσης τους περιλαμβάνουν την αναστολή της βιοσύνθεσης νουκλεϊκών οξέων, την παρεμπόδιση ενζυμικών λειτουργιών, και την πρόκληση οξειδωτικού στρες μέσω παραγωγής αντιδραστικών ειδών οξυγόνου και ελεύθερες ρίζες (Zdarta et al., 2021).

Το nifuroxazide (NFX) γνωστό και ως 4-hydroxy-N'-[(5-nitrofuran-2-yl)methylidene] benzo-hydrazide ανήκει στην κατηγορία των νιτροφουρανίων και πρωτοεμφανίστηκε το 1966. Η ουσία αυτή χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση εντερικών λοιμώξεων, που σχετίζονται με θετικά και αρνητικά gram βακτήρια όπως *Staphylococcus spp.*, *Streptococcus spp.*, *Salmonella spp.* και *Escherichia coli*. Παρόλο που οι πληροφορίες για την ενεργοποίηση και τον τρόπο δράσης του είναι περιορισμένες, παρατηρείται ομοιότητα στις φαρμακολογικές ιδιότητες του NFX με εκείνες του nitrofurantoin (NFT). Συγκεκριμένα, σε υψηλές συγκεντρώσεις, δρα ως βακτηριοκτόνο, ενώ σε χαμηλότερες δόσεις παρουσιάζει κυρίως βακτηριοστατική δράση (Althagafy et al., 2023). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί, ότι μαζί με άλλα παράγωγα των νιτροφουρανίων αυξάνει την πιθανότητα τα παθογόνα βακτήρια *Pseudomonas aeruginosa* και *Burkholderia cenocepacia* να σχηματίσουν βιοφίλμ (Gamon et al., 2021). Παρ' όλα αυτά, έχει τεκμηριωθεί ότι διαθέτει αντικαρκινική δράση, όπως κατά του καρκίνου του μαστού, του παχέος εντέρου, του ηπατοκυτταρικού καρκινώματος, του οστεοσαρκώματος, του καρκινώματος του θυρεοειδούς, της λευχαιμίας και του μελανώματος. Η αντιμελανωματική δράση του nifuroxazide συνδέεται κυρίως με την αναστολή της αλδεϋδοδεϋδρογενάσης (Kumbhar et al., 2022). Το nifuroxazide είναι δύσκολο να εντοπιστεί στον ανθρώπινο οργανισμό, πιο συχνά εντοπίζονται τα προϊόντα του μεταβολισμού του. Τέλος, είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι παρά την υψηλή συγκέντρωσή του στο γαστρεντερικό σύστημα, το NFX δεν έχει δυσμενείς

επιπτώσεις στο μικροβίωμα που σχετίζεται με την παραγωγή των κοπράνων ή στην υγεία του μικροβιώματος του εντέρου (Althagafy et al., 2023).

1.1.2 Βενζοφαινόνες

Οι βενζοφαινόνες (benzophenones, BPs) είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ευρέως σε προϊόντα προσωπικής φροντίδας, όπως αντηλιακά, καλλυντικά, σαμπουάν και κρέμες, λόγω της ικανότητάς τους να απορροφούν την υπεριώδη ακτινοβολία (UV), προστατεύοντας το δέρμα (Khiem et al., 2023). Εκτός από τον τομέα των καλλυντικών, οι βενζοφαινόνες βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία υφασμάτων και σε δομικά υλικά, επιβραδύνοντας την υποβάθμιση και τον αποχρωματισμό τους λόγω της έκθεσης στην υπεριώδη ακτινοβολία (Yao et al., 2024). Η χημική δομή των BPs περιλαμβάνει δύο δακτυλίους βενζολίου που συνδέονται μέσω μιας καρβονυλικής ομάδας, και οι διάφορες παραλλαγές τους προκύπτουν από υποκαταστάσεις στους δακτυλίους αυτούς. Οι βενζοφαινόνες έχουν ανιχνευθεί σε πολλούς θαλάσσιους οργανισμούς, όπως μικροοργανισμούς, φύκια, μέχρι και ψάρια (Kotia et al., 2025). Επίσης, έχουν ανιχνευθεί σε βιολογικούς ιστούς και ανθρώπινα βιολογικά υγρά, όπως αίμα, ούρα, μητρικό γάλα, σπέρμα και λιπώδη ιστό, με πιο κοινά παραδείγματα τις BP-1, BP-2, BP-3, 4-OH-BP και BP-8 (Mustieles et al., 2023). Η απορρόφησή τους μπορεί να συμβεί από το δέρμα, την εισπνοή ή με την κατάποση. Η τοξικολογική ανάλυση των BPs τα υποδεικνύει ως ενδοκρινικούς διαταράκτες, με αναπαραγωγική και αναπτυξιακή τοξικότητα. Αυτό προκύπτει από τη δυνατότητά τους να διαπερνούν μεμβράνες όπως του πλακούντα (Y. Lin et al., 2022). Επιπλέον, υπάρχουν αυξανόμενες ενδείξεις για τη δυνητικά καρκινογόνο δράση ορισμένων παραγώγων των βενζοφαινόνων (Yao et al., 2024).

Η βενζοφαινόνη-2 (Benzophenone-2, BP-2) ή αλλιώς 2,2',4,4'-τετραϋδρόξυβενζοφαινόνη έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς ως αντηλιακό σε αρώματα, κραγιόν, καθώς και στα πλαστικά από συσκευασίες τροφίμων, με σκοπό την αποτροπή της φθοράς που προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία σε αυτά τα προϊόντα (Khiem et al., 2023). Όπως είχε αναφερθεί και προηγουμένως οι

βενζοφαινόνες λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Έχει αποδειχθεί ότι η BP2 παρεμβαίνει στον άξονα των θυρεοειδικών ορμονών *in vivo*. Πολλές ουσίες που διαταράσσουν τη λειτουργία του θυρεοειδούς επηρεάζουν τόσο τη ρύθμιση του αδένα όσο και τη δραστηριότητα των ορμονών μέσω των υποδοχέων τους. Παρ' όλα αυτά, οι επιδράσεις της BP2 στους υποδοχείς των ορμονών παραμένουν άγνωστες (Kim et al., 2011). Η βενζοφαινόνη 2 μπορεί επίσης να επηρεάσει αρνητικά ανθρώπινα κύτταρα του νευροβλαστώματος (Broniowska et al., 2019).

Η βενζοφαινόνη-3 (Benzophenone-3, BP-3) ή αλλιώς 2-υδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόνη, αναφέρεται συχνά ως οξυβενζόνη. Συντέθηκε για πρώτη φορά το 1906 και χρησιμοποιείται σε αντηλιακά και καλλυντικά. Παράλληλα, χρησιμοποιείται για να προστατεύει από την φθορά δοχεία τροφίμων, υλικά οικοδομής, καθώς και έπιπλα, παιχνίδια και μελάνια (Mustieles et al., 2023). Η βενζοφαινόνη-1 (BP-1) ή αλλιώς 2,4-διυδροξυβενζοφαινόνη και η βενζοφαινόνη-8 (BP-8) ή αλλιώς 2-υδροξυ-(4-μεθοξυφαινυλ)-(2-υδροξυφαινυλ)-μεθανόνης, αποτελούν τους κύριους μεταβολίτες της βενζοφαινόνης-3 (BP-3) (Santos & Esteves da Silva, 2019; Y. Yang et al., 2024). Οι ενώσεις BP-1 και BP-3 χαρακτηρίζονται από βραχύ χρόνο ημιζωής, κυμαινόμενο από μερικές ώρες έως λίγες ημέρες, και αποβάλλονται κυρίως μέσω της ουροποιητικής οδού. Και οι δύο, παρουσιάζουν οιστρογονική και αντιανδρογόνο δράση σε *in vitro* πειραματικά συστήματα (Mustieles et al., 2023). Επιπρόσθετα, μεγάλο κομμάτι των ρύπων τους καταλήγει στο περιβάλλον. Οι ενώσεις αυτές, επηρεάζουν την ενδοκρινική σηματοδότηση, μεταβάλλουν την ισορροπία των σεξουαλικών ορμονών και εμποδίζουν την αναπαραγωγική ικανότητα των ζώων (S.-H. Lee et al., 2020).

Η βενζοφαινόνη-8 (Benzophenone-8, BP-8) ή αλλιώς 2,2'-διυδρόξη-4-αιθοξυβενζοφαινόνη, αναφέρεται συχνά ως διοξυβενζόνη (Y.-M. Lee et al., 2024). Όμοια με τις βενζοφαινόνες που προαναφέρθηκαν, η βενζοφαινόνη-8 ενέχει κινδύνους ως ενδοκρινικός διαταράκτης και σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να ευθύνεται για αλλεργίες (Shin et al., 2020). Σε μελέτες η διοξυβενζόνη έχει ανιχνευθεί στα ούρα παιδιών 8 - 11 ετών, σε περιοχή της νότιας Κίνας με συχνότητα ανίχνευσης έως και 78,3% (Lu et al., 2018). Παράλληλα, έχει ανιχνευθεί στα ούρα, το αίμα και το μητρικό γάλα ενηλίκων σε μετρήσιμα επίπεδα. Αποτελεί

μεγάλη απειλή και για τους υδρόβιους οργανισμούς, όπως αποδεικνύεται από τη συχνή ανίχνευσή της σε ιστούς κοραλλιών με μέση συγκέντρωση 24,7 ng/g (Zhan et al., 2021).

Η 4-υδροξυβενζοφαινόνη (4-OH-BP) χρησιμοποιείται σε διάφορα καλλυντικά προϊόντα ή κατασκευές που χρησιμοποιούνται στην καθημερινότητα και χρειάζονται προστασία από τον ήλιο. Οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου είναι όμοιες με τον υπόλοιπων βενζοφαινόνων. Μια πρόσφατη πληθυσμιακή μελέτη βασισμένη σε μια μεγάλη ομάδα γεννήσεων, ανέφερε αρνητική συσχέτιση μεταξύ της έκθεσης της μητέρας στην 4-υδροξυβενζοφαινόνη (4OHBP), και της γνωστικής ανάπτυξης των παιδιών στα 2 έτη (Jiang et al., 2019). Οι περιβαλλοντικές της επιπτώσεις είναι όμοιες με των υπόλοιπων βενζοφαινόνων που αναφέρθηκαν (Y. Lin et al., 2022).

Η βενζοφαινόνη-6 ή αλλιώς 2,2'-διυδρόξη-4,4'-διμεθοξυβενζοφαινόνη χρησιμοποιείται ευρύτερα ως φίλτρο κατά της υπεριώδους ακτινοβολίας του ήλιου. Οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου είναι όμοιες με τον υπόλοιπων βενζοφαινόνων, λειτουργεί ως ενδοκρινικός διαταράκτης και μπορεί να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία ενός οργανισμού ή των απογόνων του. Δεδομένου ότι καταλήγει στο περιβάλλον έχει επιπτώσεις για την χλωρίδα, την πανίδα και την υπόλοιπη τροφική αλυσίδα.

1.1.3 Φθορονιτροβενζόλια

Μία ακόμη κατηγορία ρύπων είναι οι νιτροαρωματικές ενώσεις (nitro-aromatic compounds, NACs), οι οποίες φέρουν μία ή περισσότερες νιτρο-ομάδες (-NO₂) στον αρωματικό τους δακτύλιο. Οι NACs χρησιμοποιούνται σε μεγάλο βαθμό ως πρόδρομες χημικές ουσίες στην παραγωγή χρωστικών, εκρηκτικών, φυτοφαρμάκων και φαρμάκων. Η ευρεία χρήση τους συνεπάγεται την παρουσία τους στο περιβάλλον. Ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, πολλές NACs εμφανίζουν μεταλλαξιογόνο, τερατογόνο και καρκινογόνο δράση (Deng et al., 2021). Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα περιλαμβάνουν τις 2-νιτροφαινόλη, 3-νιτροφαινόλη, 4-νιτροφαινόλη, 2,4,6-τρινιτροφαινόλη και το 2,4,6-

τρινιτροτολουόλιο, ενώ ιδιαίτερη σημασία έχουν και οι φθορονιτροβενζόλες (Fluoronitrobenzenes, FNBs), οι οποίες συνδυάζουν υψηλή χημική σταθερότητα με τοξική δράση. Οι ενώσεις αυτές δύνανται να περάσουν μέσω της τροφικής αλυσίδας, πολλαπλασιάζοντας τις δευτερογενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη και περιβαλλοντική υγεία (Deng et al., 2021).

Στην κατηγορία των νιτρικών αρωματικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα στην κατηγορία των φθορονιτροβενζολίων, το 4-φθορονιτροβενζόλιο (4-fluoronitrobenzene) ή αλλιώς 1-φθόρο-4-νιτροβενζόλιο (1-Fluoro-4-Nitrobenzene) και το 2-φθορονιτροβενζόλιο (2-fluoronitrobenzene) βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, όπως για παράδειγμα σε βαφές μαλλιών και φυτοφάρμακα (J. Yang et al., 2023). Επιπλέον, λόγω της ισχυρής ηλεκτραρνητικότητας του φθορίου, η αποδόμηση των φθορονιτροβενζολίων είναι πιο δύσκολη από αυτή των νιτροβενζολίων, των χλωρονιτροβενζολίων κ.λπ. Αυτό τα καθιστά πιο επίμονους ρύπους για το περιβάλλον, καθώς μπορούν να διατηρηθούν για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Deng et al., 2021).

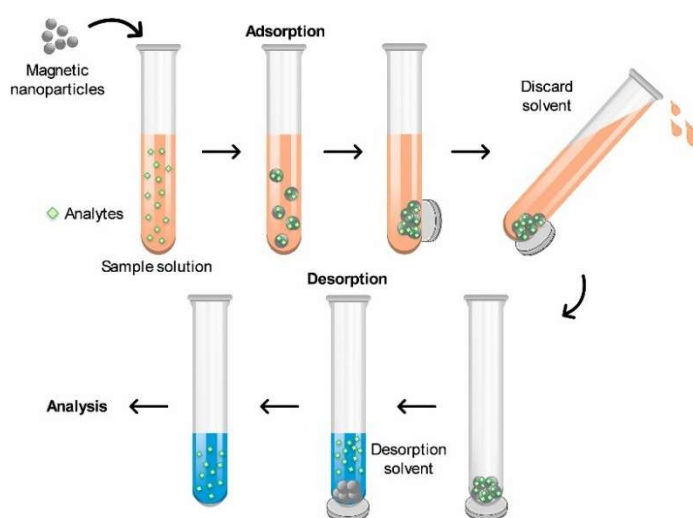
1.1.4 Τεχνικές προκατεργασίας δείγματος

Οι κατηγορίες ρύπων που αναφέρθηκαν παραπάνω, μπορούν να προσδιοριστούν σε διάφορες μήτρες, οι οποίες μπορεί να προέρχονται από το περιβάλλον ή από άλλα δείγματα. Για τον προσδιορισμό τους συχνά, απαιτείται η χρήση κάποιων τεχνικών προκατεργασίας δείγματος. Τέτοιες τεχνικές είναι, για παράδειγμα, η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid phase extraction, SPE), η εκχύλιση με ανάδευση ράβδου (Stir bar sorptive extraction, SBSE), η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME) (Liška, 2000; Nouri et al., 2020; Puebla-Domínguez et al., 2025). Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνικών κατεργασίας δειγμάτων, η SPE αποτελεί μία από τις πλέον καθιερωμένες μεθόδους για την απομόνωση και προσυγκέντρωση αναλυτών από υδατικά δείγματα. Η διαδικασία πραγματοποιείται, είτε με ελεύθερη ροή, είτε με εφαρμογή εξωτερικής πίεσης ή κενού και απαιτεί μεγαλύτερη χρονική διάρκεια σε σχέση με άλλες όμοιες τεχνικές. Εναλλακτικές τεχνικές, είναι η εκχύλιση με

ανάδευση ράβδου και η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME), οι οποίες μπορεί να χρειάζονται ελάχιστη ποσότητα οργανικών διαλυτών, ή να υποστηρίζονται από θερμική εκρόφηση. Η εκχύλιση με ανάδευση ράβδου όμοια με την SPME χρησιμοποιείται για την προκατεργασία δειγμάτων, με την διαφορά ότι απαιτεί οργανικούς διαλύτες για την έκλουση (Zuloaga et al., 2020). Παρά τα πλεονεκτήματά τους, οι τεχνικές αυτές εμφανίζουν περιορισμούς, όπως αυξημένο λειτουργικό κόστος ή μείωση της απόδοσης λόγω αποδόμησης των ινών κατά την επαναλαμβανόμενη χρήση. Κάποιες από τις πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα της προκατεργασίας δειγμάτων έχουν επικεντρωθεί στην ανάπτυξη της μικροεκχύλισης διασποράς στερεάς φάσης (Dispersive micro-Solid Phase Extraction, DmSPE), η οποία αποσκοπεί στη μείωση του απαιτούμενου χρόνου εκχύλισης ή άλλων περιορισμών που μπορεί να χαρακτηρίζουν παρόμοιες τεχνικές, προσφέροντας έτσι μια αποδοτικότερη και πιο εύελικτη τεχνική (Chung et al., 2015).

Μια ακόμα τεχνική προκατεργασίας είναι η μαγνητική εκχύλιση στερεάς φάσης (Magnetic Solid Phase Extraction, MSPE), η οποία έχει αναδειχθεί ως μια καινοτόμος και αποδοτική τεχνική στην αναλυτική χημεία, ιδιαίτερα στον τομέα του ελέγχου ποιότητας και ασφάλειας τροφίμων, προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους εκχύλισης. Η MSPE υπερτερεί όσον αφορά την απλότητα, την εξοικονόμηση χρόνου και την αποφυγή διαδικασιών πολλαπλών σταδίων, όπως η εκχύλιση SPE, η φυγοκέντρωση και η διήθηση. Στη συνήθη εφαρμογή της MSPE, το μαγνητικό προσροφητικό υλικό προστίθεται απευθείας στο υγρό δείγμα, όπου διασπείρεται πλήρως προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη επαφή με τους στοχευόμενους αναλύτες (ρύπους). Αυτό επιτυγχάνεται με ανάδευση ή με τη χρήση υπερήχων. Μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης, ο διαχωρισμός του προσροφητικού υλικού πραγματοποιείται μέσω εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, επιτρέποντας την απομάκρυνση της υπερκείμενης φάσης χωρίς τη χρήση φυγοκέντρωσης. Η απλή διαδικασία, σε συνδυασμό με την αποτελεσματικότητα των μαγνητικών νανο- ή μικροϋλικών ως φορέων προσρόφησης, καθιστά την MSPE μία πολλά υποσχόμενη εναλλακτική

στην επεξεργασία δειγμάτων (Melekhin et al., 2021). Στην **Εικόνα 1** φαίνεται η πορεία που ακολουθείται για την προκατεργασία δειγμάτων με MSPE.



Εικόνα 1: Απεικόνιση της MSPE για την προκατεργασία δείγματος (Castell et al., 2024).

1.1.5 Χρωματογραφικές τεχνικές

Οι τεχνικές προκατεργασίας που αναφέρθηκαν παραπάνω, τις περισσότερες φορές συνδυάζονται με χρωματογραφικές τεχνικές για την ποσοτικοποίηση ρύπων και άλλων ενώσεων. Ορισμένες χρωματογραφικές τεχνικές είναι η αέρια χρωματογραφία-φασματομετρίας μαζών (CG-MS), η αέρια χρωματογραφία διπλής φασματομετρίας μαζών (GC-MS/MS), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης-φασματομετρίας μαζών (HPLC-MS), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης διπλής φασματομετρίας μαζών (HPLC-MS/MS) ή η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανίχνευση διάταξης διόδων (HPLC-DAD) (F. Li et al., 2025; Puebla-Domínguez et al., 2025; Vandana et al., 2025).

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται στην ανίχνευση πτητικών ενώσεων (Lara-Ibeas et al., 2021). Τέτοιες ενώσεις βρίσκονται σε διάφορους τομείς, συμπεριλαμβανομένης της μεταβολομικής, της ανάλυσης τροφίμων και της περιβαλλοντικής ανάλυσης (Smolinska et al., 2025). Η GC χρησιμοποιεί τριχοειδείς στήλες επικαλυμμένες με στατικές φάσεις διαφορετικής πολικότητας για τον διαχωρισμό των αναλυόμενων ουσιών. Αυτές οι στήλες συνδέονται με

συστήματα ανίχνευσης, όπως οι φασματογράφοι μαζών (Lara-Ibeas et al., 2021). Τα πλεονεκτήματα της αέριας χρωματογραφίας είναι η υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια. Σε σχέση με την υγρή χρωματογραφία έχει μία μόνο κινητή φάση, η οποία είναι κάποιο αδρανές αέριο όπως ήλιο (D.-X. Li et al., 2015).

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης, είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται για το διαχωρισμό και την ποσοτικοποίηση ενώσεων σε ένα μείγμα. Η κινητή φάση μεταφέρει το δείγμα μέσω της στήλης. Ανάλογα με τον τρόπο που τα συστατικά του δείγματος αλληλοεπιδρούν με τη στατική φάση, εκλούνται σε διαφορετικούς χρόνους κατακράτησης (Bandini et al., 2025).

Τόσο η αέρια χρωματογραφία, όσο και η υγρή, μπορούν να συνδυαστούν με φασματογράφο μαζών για τον αποτελεσματικότερο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των συστατικών του δείγματος. Τα συστατικά που εκλούνται από τη χρωματογραφική στήλη εισάγονται σε ένα σύστημα κενού του φασματόμετρου μαζών, όπου συμβαίνει ο ιοντισμός και η θραυσματοποίηση, δίνοντας εν τέλει το φάσμα μαζών για την κάθε ένωση (D.-X. Li et al., 2015). Στην περίπτωση των νιτροφουρανίων συχνά απαιτείται προσυγκέντρωση πριν την αξιοποίηση της μεθόδου του προσδιορισμού, καθώς πέρα από την αρχική ένωση, μπορεί να υπάρχουν και οι μεταβολίτες των νιτροφουρανίων στο δείγμα. (Melekhin et al., 2021). Ο προσδιορισμός των βενζοφαινόων, πραγματοποιείται με υγρή ή αέρια χρωματογραφία, σε συνδυασμό με φασματομετρία μαζών. Η GC σε ορισμένες περιπτώσεις δεν είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό των φίλτρων UV, λόγω της χαμηλής πτητικότητας και περιορισμένης θερμικής τους σταθερότητας. Συνεπώς, σε πολλές περιπτώσεις, η χρήση της υγρής χρωματογραφίας είναι επιβεβλημένη καθώς προσφέρει υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα (Cadena-Aizaga et al., 2022). Όμοια ανιχνεύονται και τα φθορονιτροβενζόλια, με την αξιοποίηση υγρής χρωματογραφίας (Deng et al., 2021).

1.2 Μαγνητικά νανοϋλικά

Αν και υπάρχουν διάφορες τεχνικές για την εκχύλιση και τον προσδιορισμό των ρύπων από το περιβάλλον μία από τις πιο ευρέως εφαρμόσιμες είναι η

προσρόφηση. Κατά την διαδικασία της προσρόφησης ένα υλικό χρησιμοποιείται ως προσροφητικό και εκχυλίζει τους ρύπους. Για την επιτυχή ολοκλήρωση όμως της διαδικασίας απαιτείται και η απομάκρυνση του προσροφητικού υλικού. Ένας από τους τρόπους απομάκρυνσης του προσροφητικού υλικού μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας είναι το ίδιο το υλικό να είναι μαγνητικό και να απομακρυνθεί με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Συνεπώς πρόκειται για την διαδικασία της μαγνητικής εκχύλισης στερεάς φάσης (F. Li et al., 2025; Melekhin et al., 2021).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν τα μαγνητικά νανοϋλικά, τα οποία είναι ευκολότερο να συνδυαστούν με άλλα υλικά, βελτιώνοντας την λειτουργικότητα τους (Mittal et al., 2023). Η ιδιότητα του μαγνητισμού σε ατομικό επίπεδο προέρχεται από την περιστροφή των ηλεκτρονίων γύρω από τον πυρήνα. Για να ανήκουν στην κατηγορία των νανοϋλικών, τα μαγνητικά υλικά πρέπει να έχουν τουλάχιστον μία διάσταση στην περιοχή 1–100 nm. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες μαγνητικών νανοϋλικών μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται αυτά που είναι συντεθειμένα από σίδηρο, κοβάλτιο ή νικέλιο και συνήθως πρόκειται είτε για οξειδία είτε για φερρίτες (Patankar et al., 2022). Η σύνθεση των μαγνητικών νανοϋλικών συμβαίνει, είτε με top-down μέθοδο, είτε με bottom-up (Mittal et al., 2023).

Για την δημιουργία των μαγνητικών υλικών υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι, με την πιο συνήθη, να είναι η χρήση ενός μαγνητικού υλικού (Chow, 2021). Τα οξειδία του σιδήρου είναι μία κατηγορία μαγνητικών νανοϋλικών που χρησιμοποιείται ευρέως, καθώς η σύνθεση τους είναι απλή και τα καθιστά οικονομικά. Επίσης, κάποια από αυτά χαρακτηρίζονται και ως υπερ-παραμαγνητικά (Deb et al., 2019). Ο όρος υπερ-παραμαγνητικά αναφέρεται στην ικανότητα που αποκτούν τα μαγνητικά υλικά, εφόσον φτάσουν σε ένα επαρκώς χαμηλό μέγεθος, να μαγνητίζονται από εξωτερικό μαγνητικό πεδίο χωρίς προηγουμένως να ασκούν τα ίδια μαγνητισμό (Patankar et al., 2022). Τα οξειδία του σιδήρου που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι μαγκεμίτης ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), μαγνητίτης (Fe_3O_4), και αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Okeke et al., 2024). Τα μαγνητικά υλικά, όπως τα οξειδία του σιδήρου έχουν πληθώρα εφαρμογών, από την ιατρική με την καθοδήγηση

φαρμάκων και την βοήθεια στη λήψη εικόνων με μαγνητική τομογραφία (Chow, 2021), μέχρι και την προστασία του περιβάλλοντος (Krishnaiah et al., 2021).

1.3 Ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (COF)

Τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα (Covalent Organic Frameworks, COF), εισήχθησαν για πρώτη φορά το 2005 με το COF-1 από τον Omar Yaghi και την ομάδα του, μέσω αντιδράσεων συμπύκνωσης του βορονικού οξέος. Τα COF αντιπροσωπεύουν μια σημαντική πρόοδο στα πορώδη κρυσταλλικά υλικά. Το 2009 επιτεύχθηκε η σύνθεση COF συνδεδεμένων με ιμίνη, με παράδειγμα το COF-5 και το 2011 εμφανίστηκαν COF που βασίζονται σε ομοιοπολικά πλέγματα τριαζίνης (Chafiq et al., 2023). Τα COF χρησιμοποιούν ισχυρούς ομοιοπολικούς δεσμούς που περιλαμβάνουν στοιχεία όπως άνθρακα, βόριο, άζωτο και οξυγόνο. Η εξέλιξη τους έχει σηματοδοτηθεί από αρκετά ορόσημα, που αντανακλούν την αυξανόμενη δομική και λειτουργική τους ποικιλομορφία (Nakatani et al., 2025). Στα χαρακτηριστικά αυτά περιλαμβάνονται η μεγάλη σταθερότητα σε οργανικούς διαλύτες, καθώς και η ανθεκτικότητα σε όξινες και βασικές συνθήκες, που οφείλονται στους ομοιοπολικούς δεσμούς. Οι δεσμοί υδρογόνου και οι π-αλληλεπιδράσεις που υπάρχουν στη δομή του υλικού, παρέχουν τη δυνατότητα για πιο ισχυρούς πορώδεις σκελετούς και ανθεκτικότητα στην υδρόλυση και τη διαλυτοποίηση (Abuzeid et al., 2021). Σε περιπτώσεις που η δομή τους αποτελείται από σταθερές αρωματικές αλυσίδες, εμφανίζουν ισχυρή θερμική και χημική σταθερότητα (Liu et al., 2021). Τα COF διαθέτουν επίσης μεγάλη ειδική επιφάνεια, που τα καθιστά χρήσιμα σε διαδικασίες όπως αυτή της προσρόφησης και χάρη στη ποικιλία υποκαταστατών που μπορούν να υπάρξουν στην δομή τους, ορισμένα από αυτά εμφανίζουν ενδιαφέρον και στον τομέα της κατάλυσης (H. Li et al., 2025).

Ένα ακόμα χρήσιμο χαρακτηριστικό των COF είναι η δυνατότητα πρόβλεψης της γεωμετρίας και δομής τους. Αυτό οφείλεται στις λειτουργικές ομάδες και υποκαταστάτες από τους οποίους συντίθενται, καθώς έχουν συγκεκριμένη τοπολογία που κατευθύνει την τελική μορφή του υλικού. Η τελική μορφή τους

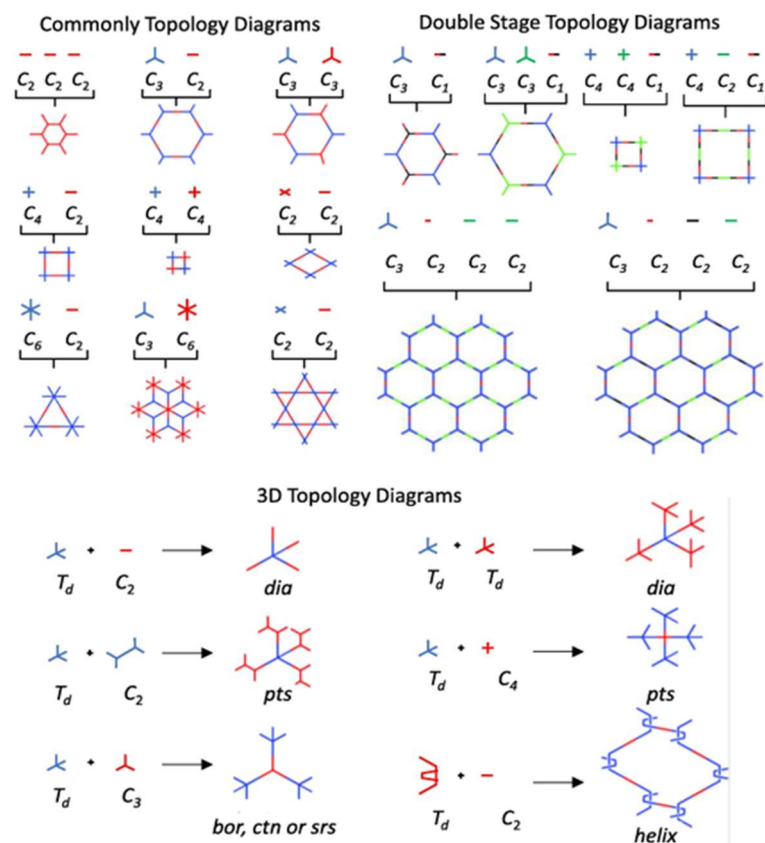
μπορεί να είναι, είτε δύο, είτε τριών διαστάσεων (2D ή 3D), ανάλογα με τις αλληλεπιδράσεις των λειτουργικών ομάδων (Abuzeid et al., 2021).

Ο σχεδιασμός των COF στηρίζεται στη δημιουργία υλικών με ορισμένα επιθυμητά χαρακτηριστικά. Τέτοια μπορεί να είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, με μεγάλους πόρους και η υδροφιλία για την αξιοποίηση του υλικού σε υδάτινο περιβάλλον. Τα πρώτα COF που στηρίχτηκαν σε δεσμούς με βόριο και εστέρες με βορικό οξύ, εμφάνιζαν κακή σταθερότητα στο νερό. Ωστόσο, αν στις θέσεις που βρισκόταν το βόριο υπήρχε ιμίνη, θα αυξανόταν η σταθερότητα τους. Αντίστοιχα, για την αύξηση του μεγέθους των πόρων, μπορεί, είτε να χρησιμοποιηθεί απευθείας στη σύνθεση η λειτουργική ομάδα που θα έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερους πόρους στην επιφάνεια του υλικού, είτε να πραγματοποιηθεί τροποποίηση μετά την σύνθεση του COF, με την επιλεκτική εισαγωγή πλευρικών λειτουργικών ομάδων στη δομή του υλικού. Παράλληλα, αξίζει να σημειωθεί ότι ελέγχοντας το μέγεθος του κρυστάλλου, μπορεί να επηρεαστεί η επιφάνεια και συνεπώς το μέγεθος των πόρων (Akinawo, 2023).

Η μορφολογία και οι πόροι εξαρτώνται από τη γεωμετρία και τις διαστάσεις των υποκαταστατών, δίνοντας διαφορετικού είδους πολύγωνα. Για παράδειγμα, η σύνθεση με λειτουργική ομάδα που έχει συμμετρία C_3 με συνδέτη που έχει συμμετρία C_2 δίνει ένα εξάγωνο COF. Στην περίπτωση των 2D COF έχει βρεθεί ότι κατά κανόνα η τριγωνική δομή είναι καλύτερη για μικροπορώδη υλικά, ενώ η τετραγωνική και η εξάγωνη τοπολογία είναι καλή για μεσοπορώδη υλικά. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται ασύμμετροι υποκαταστάτες αυξάνεται η πολυπλοκότητα της δομής των COF και μπορούν να δημιουργηθούν πόροι διαφορετικών μεγεθών. Σε σύγκριση με τα 2D COF που απαιτούν επίπεδες μονάδες, η κατασκευή των 3D COF συχνά απαιτεί τουλάχιστον μια ομάδα που έχει ορθογώνιο σχήμα με C_1 , C_2 , C_3 , C_4 ή T_d συμμετρία για να υποστηρίξει το 3D δίκτυο και να σχηματίσει το σκελετό και τους πόρους. Ο μεγαλύτερος αριθμός 3D COF έχει συντεθεί χρησιμοποιώντας τοπολογία $C_2 + T_d$ (Abuzeid et al., 2021). Πολλά δισδιάστατα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα παρουσιάζουν μορφολογία πλακιδίου, παρόμοια με εκείνη του γραφενίου και συντίθενται μέσω της σταδιακής εναπόθεσης ομοιογενών στρωμάτων. Αυτή η δομή καθιστά τα 2D COF

ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές σχετιζόμενες με τη μεταφορά φορτίου και την αποθήκευση αερίων. Σε σχέση με την δομή των 2D, τα 3D COF έχουν το πλεονέκτημα της εξαιρετικά υψηλής ειδικής επιφάνειάς (Altaf et al., 2021). Τα τρισδιάστατα COF είναι κατάλληλα για εφαρμογές που απαιτούν δομική πολυπλοκότητα, όπως το πορώδες που σχετίζεται με τη χημεία της επιφάνειας (Amprong et al., 2024). Η σύνθεση των 3D COF παραμένει πιο περιορισμένη σε σχέση με τα 2D COF, καθώς προϋποθέτει την εφαρμογή συγκεκριμένων συνθηκών, όπως διαλυτοθερμικές μεθόδους υψηλής θερμοκρασίας. Αντιθέτως, τα 2D COF μπορούν να παραχθούν μέσω ήπιων χημικών αντιδράσεων (Altaf et al., 2021).

Υπάρχουν διαγράμματα τοπολογίας για τα COF που δίνουν τη δυνατότητα να προβλεφθούν οι δομές τους με βάση τα μονομερή που χρησιμοποιούνται, όπως αυτό που εμφανίζεται στην **Εικόνα 2**. Κάθε μονομερής μονάδα στα COF υιοθετεί μια καθορισμένη γεωμετρία. Η αυτοοργάνωση αυτή καθοδηγείται από τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών μεταξύ των μονομερών, οι οποίοι λειτουργούν ως δομικά πρότυπα, καθοδηγώντας την πορεία των πολυμερικών αλυσίδων εντός του COF. Η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή αυτού του «κανόνα» σε κάθε σημείο σύνδεσης διασφαλίζει ότι η ανάπτυξη του δικτύου ακολουθεί με ακρίβεια την εκ των προτέρων σχεδιασμένη δομή. Έτσι, επιτυγχάνεται δομική ακρίβεια και ομοιομορφία στο τελικό υλικό. Δηλαδή, οι ομοιοπολικοί δεσμοί δεν λειτουργούν αποκλειστικά ως μέσα σύνδεσης, αλλά και ως κατευθυντήριοι παράγοντες, περιορίζοντας τις πιθανές γεωμετρίες ανάπτυξης και διασφαλίζοντας τη διατήρηση της επιθυμητής δομής (Chafiq et al., 2023).



Εικόνα 2: Τοπολογίες των μονομερών για την σύνθεση COF (Martín-Illán et al., 2023)

1.3.1 Υποκαταστάτες στα COF

Κατά τη σύνθεση των COF παρατηρείται μια συσχέτιση μεταξύ της κρυσταλλικότητας, της σταθερότητας και της λειτουργικότητας. Η κρυσταλλικότητα και η σταθερότητα συχνά βρίσκονται σε αντίστροφη συσχέτιση. Η αύξηση της κρυσταλλικότητας μπορεί να συνεπάγεται μείωση της χημικής σταθερότητας του τελικού υλικού. Επιπλέον, τόσο η κρυσταλλικότητα όσο και η σταθερότητα ενδέχεται να έρχονται σε σύγκρουση με τη λειτουργικότητα (Haase & Lotsch, 2020). Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την ενίσχυση της χημικής σταθερότητας των υλικών, χωρίς να επηρεάζεται η κρυσταλλικότητά τους. Για παράδειγμα με την προσθήκη λειτουργικών ομάδων με επιπλέον δεσμούς υδρογόνου ή π-π αλληλεπιδράσεις. Ένας τρόπος για να επιτευχθεί αυτό, είναι μέσω της προσθήκης υδροξυ- ομάδων στις θέσεις των ιμινικών κέντρων. Η χημική σταθερότητα συχνά αξιολογείται με την εμβάπτιση του δικτύου σε νερό, πυκνά

οξέα ή βάσεις. Παράλληλα, η ενίσχυση της ανθεκτικότητας των δομών όχι μόνο προστατεύει από τη διάσπαση τα μόρια που συνδέονται, αλλά διατηρεί και το πορώδες (Martín-Illán et al., 2023). Κάποιες από τις χημικές ομάδες στις οποίες βασίζονται τα COF, όπως και ορισμένες αντιδράσεις για την σύνθεση τους αναφέρονται στην **Εικόνα 3**.

Από τα πρώτα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα που δημιουργήθηκαν ήταν αυτά που περιείχαν βόριο και είχαν παραχθεί χρησιμοποιώντας εστέρες από βορικό οξύ ή ανυδρίτες. Τα COF αυτά έχουν κατηγοριοποιηθεί σε δύο ομάδες με βάση τη σύνθεση τους. Η πρώτη ομάδα αναφέρεται σε COF που έχουν συντεθεί από μία λειτουργική ομάδα, δίνοντας κυκλικά εξαμελή COF συνδεδεμένα με βόριο. Η άλλη κατηγορία που περιείχε βόριο είναι εκείνη που συνδυάζει βορικά οξέα και παράγωγα κατεχόλης για την σύνθεση, δίνοντας πενταμελείς εστέρες (Abuzeid et al., 2021). Τα εν λόγω COF χαρακτηρίζονται από υψηλή φωτοαγωγιμότητα, ανεπτυγμένο πορώδες, μεγάλη ειδική επιφάνεια καθώς και αξιοσημείωτη θερμική σταθερότητα. Επιπλέον, ορισμένες δομές των COF που περιέχουν βόριο εμφανίζουν βιοσυμβατότητα, ιδιότητα που τα καθιστά κατάλληλα για εφαρμογές φωτοκαταλυτικής δράσης (Wang et al., 2025).

Τα COF με βάση την ιμίνη πρωτοεμφανίστηκαν το 2009 από τον Uribe-Romo και την ομάδα του (Wang et al., 2025). Τα COF αυτά συντίθενται μέσω της αντίδρασης βάσης Schiff, συνδυάζοντας αρωματικές αμίνες και αλδεΐδες, με καταλύτη ένα οξύ Lewis ή παρουσία ενός οργανικού οξέος. Η κατανομή τους με βάση την τοπολογία τους είναι τετράγωνα, εξαγωνα, ρόμβος, τρίγωνα και δομή τύπου kagome. Τα COF με βάση την ιμίνη, παρουσιάζουν υψηλή χημική σταθερότητα σε οργανικούς διαλύτες και στο νερό (Abuzeid et al., 2021). Σε σχέση με τα COF που βασίζονται στο βόριο, τα COF με δεσμό ιμίνης έχουν συνήθως καλύτερη φυσική και χημική σταθερότητα, αλλά η δομή τους μπορεί να επηρεαστεί σε πολύ όξινα ή βασικά περιβάλλοντα (Wang et al., 2025).

Τα COF που βασίζονται στην υδραζίνη έχουν παρασκευαστεί με συνδυασμό αλδεϋδών και υδραζίνης παρουσία οξικού οξέος ως καταλύτη. Η ενσωμάτωση της αιθοξυ-ομάδας στην ορθο-θέση των λειτουργικών ομάδων όπως 2,5-διδιοξυτερεθαλουδραζίνη (diethoxyterephthalohydrazide) ήταν αναγκαία, για το

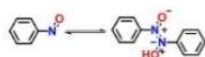
σχηματισμό COF που συνδέονται με υδραζίνη. Έτσι, δημιουργούνται ποικίλα 2D COF χρησιμοποιώντας τη διαλυτοθερμική μέθοδο σύνθεσης (Abuzeid et al., 2021). Οι ενώσεις υδραζίνης είναι γενικά πιο ανθεκτικές στην υδρόλυση σε σύγκριση με τις ιμίνες. Το 2011, ο Yaghi και οι συνεργάτες του χρησιμοποίησαν αλδεϋδικά δομικά στοιχεία και 2,5-δισοξυτερεφθαλοϋδραζίνη για την παρασκευή τέτοιων COF. Η δυνατότητα ρύθμισης της αντίδρασης για τους δεσμούς υδραζίνης μέσω του pH επέτρεψε τον έλεγχο της κρυσταλλικότητας των υλικών, οδηγώντας έτσι στην παραγωγή πλεγμάτων με υψηλό πορώδες και αξιοσημείωτη χημική και θερμική σταθερότητα (Manzoor et al., 2025).

Δεσμοί αμιδίου για την σύνθεση COF προκύπτουν από την αντίδραση αμίνης με οξικό ανυδρίτη σε υψηλή θερμοκρασία (έως 250 °C). Αυτά που αποτελούνται από πολλές ομάδες αμιδίων χαρακτηρίζονται ως πολυϊμίδια και μπορούν να συντεθούν με την αντίδραση αρωματικού ανυδρίτη και δομικών μονάδων τριαμίνης. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται περιλαμβάνουν ιοντικά υγρά ή αποφεύγουν τη χρήση διαλυτών και καταλυτών (Abuzeid et al., 2021). Τα COF που βασίζονται σε αμιδικούς δεσμούς διαθέτουν πολύ καλή κρυσταλλικότητα, σταθερότητα και πορώδες. Η σταθερότητα αυτή οφείλεται στα πλέγματα τους, που τα καθιστά χρήσιμα ως χημικούς αισθητήρες και ανιχνευτές, για την αποθήκευση ενέργειας ή ως φωτοκαταλύτες. Ωστόσο, η διαδικασία σχηματισμού αμιδικού δεσμού σε ορισμένες περιπτώσεις αντιμετωπίζει δυσκολίες, όπως όταν χρησιμοποιούνται ανυδρίτες ως υποκαταστάτες, μπορεί να περιοριστεί η επέκταση του πλέγματος του υλικού, με αποτέλεσμα τη χαμηλή κρυσταλλικότητα (Wang et al., 2025).

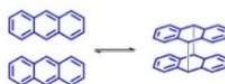
Άλλες κατηγορίες λειτουργικών ομάδων που χρησιμοποιούνται ως υποκαταστάτες για την σύνθεση των COF είναι ομάδες όπως της φαιναζίνης, της τριαζίνης, της ουρίας, της διοξίνης, και της οξαζόλης. Σε σύγκριση με τα COF που συνδέονται με ιμίνη, αζίδιο και υδραζίνη, αυτά με δεσμούς τριαζίνης ή φαιναζίνης εμφανίζουν καλύτερη χημική σταθερότητα και π-σύζευξη, κάτι το οποίο αποτελεί πλεονέκτημα για τις φωτοκαταλυτικές εφαρμογές (Akinshaw, 2023; Manzoor et al., 2025).

Low strength covalent bonds

Dimerisation of nitroso

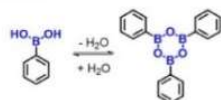


Dimerisation of anthracene

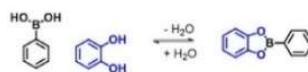


Robust covalent bonds

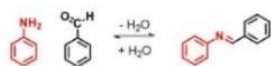
Boroxine



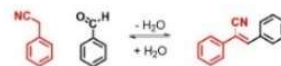
Boronate ester



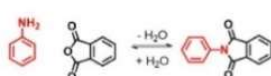
Schiff base reaction



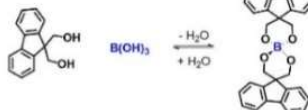
Knoevenagel reaction



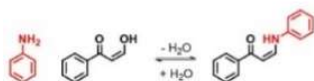
Imide formation



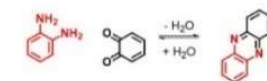
Spiroborate formation



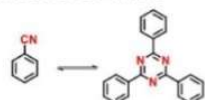
Michael addition reaction



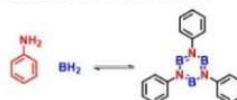
Phenazine formation



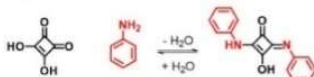
Trimerisation of nitrile



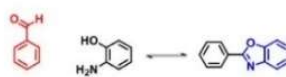
Trimerisation of borazine



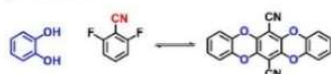
Squaraine



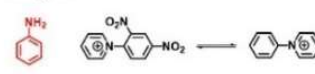
Benzocazole formation



1,4-dioxin



Viologen



Εικόνα 3: Αντιδράσεις για την σύνθεση COF (Martín-Illán et al., 2023)

1.3.2 Μέθοδοι για την σύνθεση των COF

Για τη σύνθεση των COF εφαρμόζονται διάφορες μέθοδοι. Η διαλυτοθερμική μέθοδος απαιτεί έναν μη υδατικό ή οργανικό διαλύτη, σε ένα κλειστό σύστημα, υπό συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, διότι επηρεάζουν το πορώδες και την κρυσταλλικότητα του COF. Πρόκειται για το πιο συνήθη τρόπο σύνθεσης των COF και στηρίζεται, είτε στην ανταλλαγή υποκαταστατών, είτε στην αντίδραση βάσης Schiff, ανάλογα με την

αλληλεπίδραση των λειτουργικών ομάδων. Συνήθως απαιτεί ένα χρονικό πλαίσιο περίπου 3 ημερών για να ολοκληρωθεί η αντίδραση. Τα COF κατά κανόνα συλλέγονται ως ιζήματα, πλένονται χρησιμοποιώντας κατάλληλους διαλύτες και ξηραίνονται υπό κενό για να ληφθεί ένα καθαρό στερεό. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί η επιλογή του διαλύτη ή του μείγματος διαλυτών που θα χρησιμοποιηθεί για την τεχνική αυτή καθώς θα επηρεάσει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης, το σχηματισμό των κρυστάλλων, τη δημιουργία των πυρήνων στους κρυστάλλους και τις ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα COF. Το πρόβλημα αυτής της μεθόδου αφορά την κλιμάκωση της για εφαρμογή στη βιομηχανία. Αυτό οφείλεται στο χρόνο που χρειάζεται για την ολοκλήρωση της, καθώς και στις μεγάλες πιέσεις και θερμοκρασίες που απαιτούνται (Akinnawo, 2023). Παράδειγμα της τεχνικής αυτής είναι η σύνθεση $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}$ από τον You και την ομάδα του, που παρουσίαζε καλή μαγνητικότητα και προσροφητικότητα. Η αντίδραση για την σύνθεση του υλικού διεξήχθη στους 180 °C για 24 h (Q. Li et al., 2025).

Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης, αξιοποιεί ιοντικά υγρά που λειτουργούν ως διαλύτες και μερικές φορές ως καταλύτες. Τα πλεονεκτήματα στην περίπτωση των ιοντικών υγρών είναι ότι μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν, να συνεισφέρουν στην σταθερότητα του υλικού, την περιοδικότητα των υποκαταστατών και μπορούν να τροποποιήσουν τις ιδιότητες τους ανάλογα με την αύξηση ή μείωση του ανιόντος που βρίσκεται σε αυτό. Ωστόσο τα μειονεκτήματα που δυσκολεύουν την εφαρμογή αυτής της μεθόδου σε μεγάλη κλίμακα είναι οι αυξημένες θερμοκρασίες, οι οποίες μπορεί να έχουν ως αποτέλεσμα την αποσύνθεση δομικών στοιχείων. Γι' αυτό περιορίζεται σημαντικά στη διαδικασία ο αριθμός των μονομερών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Akinnawo, 2023).

Μια επιπλέον μέθοδος για την σύνθεση ομοιοπολικών οργανικών πλεγμάτων, περιλαμβάνει τη χρήση μικροκυμάτων. Η ακτινοβολία των μικροκυμάτων χρησιμοποιείται ως πηγή ενέργειας για την σύνθεση COF. Τα πλεονεκτήματα που προσφέρει η τεχνική αυτή την καθιστούν χρήσιμη για βιομηχανική παραγωγή. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων αυτών συγκαταλέγονται η αυξημένη ταχύτητα αντίδρασης, η χαμηλότερη κατανάλωση ενέργειας, η αυξημένη επιλεκτικότητα αντίδρασης και οι ηπιότερες συνθήκες αντίδρασης.

Παράλληλα, υπάρχει έλεγχος της θερμοκρασίας και της πίεσης κατά την σύνθεση. Η σύνθεση με τη βοήθεια μικροκυμάτων έχει αναφερθεί ότι παράγει COF με επιθυμητές ιδιότητες, όπως η υψηλή κρυσταλλικότητα και σταθερότητα, όμοια με τις μεθόδους που χρησιμοποιούν ιοντικά υγρά ή είναι διαλυτοθερμικές (Teffu et al., 2025).

Η σύνθεση των COF μπορεί να επιτευχθεί και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα COF που προκύπτουν από αυτή τη μέθοδο συνήθως εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και ανθεκτικότητα σε βασικές και όξινες συνθήκες. Το μειονέκτημα της μεθόδου έγκειται, στα ακριβά αντιδραστήρια που πιθανά χρειάζονται για την εφαρμογή της σε μεγαλύτερη κλίμακα. (Akinnawo, 2023). Ο Liu και οι συνεργάτες του πρότειναν μια μέθοδο για την παρασκευή ιμινο-συνδεδεμένων COF υπό ήπιες συνθήκες, συγκεκριμένα σε θερμοκρασία δωματίου, με τη χρήση απλών διαλυτών και καταλυτών. Η προσέγγιση αυτή οδήγησε σε σημαντική μείωση του χρόνου αντίδρασης και προσέφερε αυξημένες δυνατότητες κλιμάκωσης της διαδικασίας. Αντίστοιχα, ο Zhang και οι συνεργάτες του ανέπτυξαν μια συνθετική στρατηγική που βασίζεται σε υδατικά μέσα και ήπιες συνθήκες, επιτρέποντας την αποδοτική ενσωμάτωση ποικίλων λειτουργικών ομάδων εντός της δομής των COF (Raghav et al., 2025).

Μια άλλη μέθοδος σύνθεσης COF στηρίζεται στη χρήση υπερήχων για την παραγωγή των υλικών. Κατά τη διάρκεια της σύνθεσης, οι φυσαλίδες που προκαλούνται από τους υπερήχους σε ένα διαλύτη αναπτύσσονται και καταρρέουν με σπηλαιώση, παρέχοντας έτσι υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις που μπορούν να ξεκινήσουν και να επιταχύνουν χημικές αντιδράσεις. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου σε σχέση με άλλες έγκεινται στη ταχύτερη και πιο φθηνή σύνθεση των COF (Akinnawo, 2023).

Η σύνθεση των COF μπορεί επίσης, να πραγματοποιηθεί υποβοηθούμενη από μια πηγή φωτός που προσομοιώνει την ακτινοβολία του ήλιου σε μήκος κύματος 200–2500 nm. Σε συνδυασμό με την πηγή φωτός χρειάζεται και ένας επιπλέον καταλύτης για την επιτυχή ολοκλήρωση της μεθόδου. Από την τεχνική αυτή λαμβάνονται COF με καλή κρυσταλλικότητα και ισχυρή σύζευξη (Shariq et al., 2025).

1.3.3 Τροποποιήσεις των COF

Για τη βελτίωση της απόδοσης των COF, έχουν αναπτυχθεί και υιοθετηθεί ποικίλες στρατηγικές τροποποίησης, μεταξύ των οποίων έγκειται η προ-συνθετική (πριν τη σύνθεση) και η μετα-συνθετική (μετά τη σύνθεση) τροποποίηση των υλικών. Οι στρατηγικές προ- και μετα-συνθετικής τροποποίησης δεν περιορίζονται απλώς στη βελτιστοποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των COF, αλλά διευρύνουν σημαντικά το πεδίο των δυνατών εφαρμογών τους (Y. Chen et al., 2025).

Η προ-συνθετική τροποποίηση αναφέρεται στην εισαγωγή συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων ή μορίων κατά την διαδικασία σύνθεσης του υλικού, με στόχο να ενσωματωθούν τα επιθυμητά χαρακτηριστικά στο υλικό. Τα επιθυμητά χαρακτηριστικά ενσωματώνονται απευθείας στη μοριακή δομή του πλαισίου κατά τη διάρκεια της αυτοργάνωσης του υλικού. Το κύριο πλεονέκτημα αυτής της στρατηγικής βρίσκεται στην ακριβή ρύθμιση των ιδιοτήτων του τελικού υλικού ήδη από τα αρχικά στάδια της σύνθεσης, επιτρέποντας τον έλεγχο παραμέτρων όπως η πορώδης δομή, η χημική σταθερότητα και η λειτουργική επιφάνεια. Η αποδοτικότητα της προ-συνθετικής τροποποίησης εξαρτάται όχι μόνο από τη στοχευμένη επιλογή των λειτουργικών ομάδων, αλλά και από τη λεπτομερή ρύθμιση των συνθηκών σύνθεσης, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος αντίδρασης και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύτη. Η βελτιστοποίηση αυτών των παραμέτρων μπορεί να οδηγήσει σε σημαντική ενίσχυση της δομικής ακεραιότητας και της λειτουργικής απόδοσης των υλικών (Y. Chen et al., 2025).

Ένα παράδειγμα αυτή της τροποποίησης είναι η προετοιμασία μαγνητικών COF για την MSPE. Με τη μέθοδο που αναφέρθηκε παραπάνω μπορεί να πραγματοποιηθεί ενσωμάτωση μαγνητικών συστατικών εντός της δομής των COF, γεγονός που επιτρέπει τον εύκολο και ταχύ διαχωρισμό των προσροφητικών υλικών, μέσω εφαρμογής εξωτερικού μαγνητικού πεδίου. Ένας τρόπος για την ενσωμάτωση μαγνητικών ιδιοτήτων είναι η προσθήκη ιόντων μετάλλων, όπως ο τρισθενής σίδηρος, κατά τη διάρκεια ή μετά τη σύνθεση του υλικού. Αντίστοιχα, η ενσωμάτωση μαγνητικών νανοσωματιδίων όπως Fe_3O_4 , είτε κατά τη σύνθεση, είτε με μετα-συνθετικές μεθόδους, έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για την

επίτευξη ομοιογενούς διασποράς και βελτιστοποιημένης μαγνητικής απόκρισης (Mohan et al., 2025).

Η μετα-συνθετική τροποποίηση αναφέρεται σε τροποποιητικές διεργασίες που εφαρμόζονται σε ήδη συντεθειμένα υλικά, με σκοπό την εισαγωγή επιπρόσθετων λειτουργικών ομάδων ή μορίων, χωρίς να επηρεάζεται η αρχιτεκτονική του βασικού πλέγματος. Η μέθοδος αυτή προσφέρει σημαντική ευελιξία, επιτρέποντας τη στοχευμένη τροποποίηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των υλικών, ανάλογα με τις απαιτήσεις της εκάστοτε εφαρμογής. Η μετασυνθετική τροποποίηση μπορεί να συμβάλλει στην ενίσχυση της λειτουργικότητας υλικών που χρησιμοποιούνται για περιβαλλοντική παρακολούθηση, ιδίως όσον αφορά την ανίχνευση και απομάκρυνση μικρορύπων, όπως βαρέα μέταλλα, οργανικούς ρύπους και φαρμακευτικά κατάλοιπα (Y. Chen et al., 2025). Παράδειγμα μετα-συνθετικής τροποποίησης των ομοιοπολικών οργανικών πλεγμάτων, αποτελεί η αξιοποίηση των COF στον τομέα των διαχωρισμών με μεμβράνη. Οι μεμβράνες που βασίζονται σε COF παρασκευάζονται μέσω διαφόρων στρατηγικών, όπως την ενσωμάτωση COF με μορφή σκόνης εντός διασταυρωμένων πολυμερών, καθώς και την ενδιάμεση τοποθέτηση COF σε πολυστρωματικές δομές. Ο συνδυασμός COF με άλλα λειτουργικά υλικά έχει αναδειχθεί ως αποτελεσματική προσέγγιση για τη βελτίωση κρίσιμων ιδιοτήτων, όπως η θερμική και χημική σταθερότητα, η ικανότητα προσρόφησης και η δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης (Du et al., 2024).

1.3.4 Χαρακτηρισμός των COF

Οι διάφοροι μέθοδοι χαρακτηρισμού των COF παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατανόηση των χαρακτηριστικών, των ιδιοτήτων και των πιθανών εφαρμογών τους, αποτελώντας ένα σημαντικό κομμάτι της μελέτης τους. Τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό των COF είναι η περίθλαση ακτίνων X (X-ray Diffraction, XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), η ηλεκτρονική μικροσκοπία μετάδοσης (Transmission Electron

Microscopy, TEM), η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), η φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (Nuclear Magnetic Resonance, NMR), η φωτοηλεκτρονική φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), η μέθοδος BET (Brunauer–Emmett–Teller) και η θερμοσταθμική ανάλυση (Thermogravimetric Analysis, TGA) (Al-dolaimy et al., 2024). Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί, ότι η λήψη κρυστάλλων COF κατάλληλου μεγέθους για χαρακτηρισμό είναι δύσκολη, οδηγώντας ενδεχομένως σε εσφαλμένα αποτελέσματα για τις κρυσταλλικές δομές τους (Amprong et al., 2024).

Η τεχνική XRD μπορεί να παρέχει πληροφορίες για το μέγεθος των πόρων, την απόσταση μεταξύ των στρωμάτων και τον βαθμό κρυσταλλικότητας. Ωστόσο, επειδή τα περισσότερα COF δεν έχουν καλή κρυσταλλικότητα, αντιμετωπίζονται δυσκολίες στην απόκτηση μοτίβων περίθλασης υψηλής ποιότητας (Al-dolaimy et al., 2024).

Η τεχνική XPS χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της σύνθεσης των COF. Στο XPS, τα φωτόνια ακτίνων X κατευθύνονται σε ένα δείγμα, προκαλώντας την εκτόξευση φωτοηλεκτρονίων. Αναλύοντας την κινητική ενέργεια και την ένταση αυτών των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων, οι ερευνητές μπορούν να λάβουν πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύνθεση και τους χημικούς δεσμούς εντός της δομής COF (Giri, 2019).

Η τεχνική SEM στοχεύει στην οπτικοποίηση της μορφολογίας και της επιφανειακής δομής των COF. Οι πληροφορίες που προσφέρει, σχετίζονται με τη συνολική μορφολογία του COF, όπως το μέγεθος των σωματιδίων, το σχήμα και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειάς του. Επίσης, το SEM μπορεί να χρησιμοποιήσει τη φασματοσκοπία ακτίνων X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) και να παρέχει πληροφορίες για τη στοιχειακή σύνθεση του (Ali et al., 2025).

Η τεχνική TEM είναι μια ευαίσθητη τεχνική για την απεικόνιση των COF σε κλίμακα μερικών nm, δίνοντας πληροφορίες για το σχήμα, το μέγεθος και την εσωτερική δομή των πλεγμάτων. Όπως με την τεχνική XRD, στις περιπτώσεις των COF λόγω της κακής κρυσταλλικότητας μπορεί να δημιουργηθούν προκλήσεις στην απεικόνιση του υλικού (Al-dolaimy et al., 2024).

Η τεχνική FTIR χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της χημικής δομής και των λειτουργικών ομάδων των COF. Οι πληροφορίες που παρέχει φανερώνουν τους χημικούς δεσμούς και τις λειτουργικές ομάδες που υπάρχουν. Για παράδειγμα ομάδες καρβονυλίου, αμίνης και υδροξυλίου, από τις οποίες αποτελούνται συχνά τα COF (Zhang et al., 2026).

Η τεχνική NMR είναι μια ακόμα τεχνική που συνεισφέρει στον χαρακτηρισμό της χημικής δομής και των ιδιοτήτων των COF. Τα φάσματα που προκύπτουν παρέχουν πληροφορίες για τα είδη των χημικών δεσμών και των λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν. Παράλληλα, προσδιορίζονται οι τύποι ατόμων άνθρακα και υδρογόνου στο COF και το χημικό τους περιβάλλον. Οι πληροφορίες αυτές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αναγνώριση συγκεκριμένων λειτουργικών ομάδων, όπως καρβονυλομάδες, αμίνη και υδροξυλομάδες (Ma et al., 2024).

Ο προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό του πορώδους και της επιφάνειας των COF. Οι ισόθερμες προσρόφησης μπορούν να αποκαλύψουν τον τύπο του πορώδους, όπως μικροπορώδες, μεσοπορώδες ή μακροπορώδες και το εμβαδόν επιφάνειας BET μπορεί να υπολογιστεί από τα δεδομένα προσρόφησης (Al-dolaimy et al., 2024).

Η τεχνική TGA μπορεί να παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για τη θερμική σταθερότητα και τα μοτίβα αποσύνθεσης υπό τις διαφορετικές συνθήκες θέρμανσης που μπορεί να υποστούν τα COF (Ma et al., 2024).

1.3.5 Εφαρμογές των COF στο περιβάλλον

Με τη συνεχή βελτίωση του βιοτικού επιπέδου και την εντατικοποίηση της βιομηχανικής δραστηριότητας, η ανάγκη για αποδοτική ανίχνευση και επεξεργασία περιβαλλοντικών ρύπων καθίσταται ολοένα και πιο επιτακτική. Μεταξύ των διαθέσιμων τεχνολογιών, η μέθοδος της προσρόφησης διακρίνεται για την απλότητα, το χαμηλό κόστος και την υψηλή αποδοτικότητά της στην απομάκρυνση ρύπων. Τα COF, χάρη στα μοναδικά δομικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά τους, έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα υποσχόμενα υλικά στον τομέα αυτό,

προσελκύοντας αυξανόμενο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία έτη για εφαρμογές σχετιζόμενες με την περιβαλλοντική προστασία και ειδικότερα, στον τομέα του ελέγχου της ρύπανσης (Raghav et al., 2025). Οι ρύποι και οι πηγές τους μπορεί να είναι βαρέα μέταλλα όπως μόλυβδος, κάδμιο, αρσενικό, χρώμιο ή ρύποι όπως ιώδιο, ουράνιο και άλλοι αντίστοιχοι ρύποι. Για παράδειγμα, απόβλητα ή προϊόντα φαρμακευτικών όπως αναλγητικά, ibuprofen, ketoprofen και naproxen. Όμοια μπορεί να περάσουν φάρμακα στο υδάτινο σύστημα όπως τα νιτροφουράνια που είναι βακτηριοκτόνα και χρησιμοποιούνται από κτηνοτρόφους ή να ανήκουν στην κατηγορία των φυτοφαρμάκων και των χρωστικών. Οι περισσότεροι από αυτούς τους ρύπους καταλήγουν με διάφορους τρόπους στο υδάτινο περιβάλλον, όπου συσσωρεύονται στο οικοσύστημα και στους οργανισμούς (Akinnowo, 2023; L. Chen et al., 2019).

Επιπλέον, η κλιματική αλλαγή που προκύπτει από τα αέρια του θερμοκηπίου όπως το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο, προκαλούν την υπερθέρμανση του πλανήτη και αποτελούν μια συνεχή ανησυχία. Τα COF βρίσκουν εφαρμογή στον τομέα της χημείας σε τεχνικές αποθήκευσης ή απομάκρυνσης αερίων. (Akinnowo, 2023). Αξίζει να αναφερθεί ότι πέρα από τα περιβαλλοντικά προβλήματα, η ύπαρξη του CO₂ σε αγωγούς φυσικού αερίου μπορεί να τους αλλοιώσει (L. Chen et al., 2019). Συνεπώς, μελετώνται πορώδη υλικά που έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν αυτά τα αέρια, όπως τα COF.

Ακόμα, τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα αποτελούν μια υποσχόμενη πλατφόρμα για την ανάπτυξη καταλυτών, κυρίως λόγω της ικανότητας να μη διαλυτοποιούνται σε οργανικούς και ανόργανους διαλύτες. Οι καταλυτικές αντιδράσεις επιταχύνονται στα COF λόγω του ρυθμιζόμενου πορώδους τους, καθώς η τεράστια επιφάνεια των COF παρέχει πολλές καταλυτικές θέσεις για την αντίδραση ενός υποστρώματος με επιλεκτικό και αποτελεσματικό τρόπο (Altaf et al., 2021). Τα COF έχουν επιδείξει αξιοσημείωτη καταλυτική δράση σε διάφορους τομείς, όπως η φωτοκατάλυση. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα COF που περιέχουν ιμινικές συνδέσεις (C=N). Η υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο που χαρακτηρίζει αυτού του τύπου τα πλέγματα ευνοεί την αλληλεπίδραση με δραστικά κέντρα και λειτουργικές ομάδες, ενισχύοντας τη δυνατότητά τους για

αποτελεσματικό και επιλεκτικό καταλυτικό συντονισμό. Ως εκ τούτου, τα ιμινικά COF αναγνωρίζονται ως εξαιρετικά υποσχόμενοι υποψήφιοι για την ανάπτυξη νέων καταλυτικών συστημάτων (Anjana & Pulikkal, 2025).

1.3.6 Εφαρμογές των COF στον τομέα της ενέργειας

Τα COF αναγνωρίζονται ως εξαιρετικά υποσχόμενα υλικά για την αποθήκευση υδρογόνου, λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειάς τους, της ρυθμιζόμενης πορώδους δομής και της παρουσίας ισχυρών ομοιοπολικών δεσμών εντός του πλέγματος, γεγονός που τα καθιστά κατάλληλα για χρήση σε τεχνολογίες αποθήκευσης καυσίμου. Επιπλέον, η δυνατότητα τροποποίησης της δομής τους μέσω ενσωμάτωσης λειτουργικών ομάδων επιτρέπει τη βελτιστοποίηση των ιδιοτήτων προσρόφησης, ενισχύοντας τη δέσμευση υδρογόνου υπό χαμηλή πίεση και θερμοκρασία. Η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, σε συνδυασμό με την εξαιρετική ανακυκλωσιμότητα των COF, καθιστούν τα υλικά αυτά ιδιαίτερα ελκυστικά για οικονομική και αποδοτική μακροχρόνια αποθήκευση υδρογόνου. (Raghu et al., 2025).

Χάρη στη δομή τους τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα εμφανίζουν υψηλή ικανότητα στην αποτελεσματική μεταφορά φορτίου και μάζας. Συνεπώς, τα COF έχουν κερδίσει σημαντικό ενδιαφέρον για τις δυνατότητές τους σε ηλεκτροχημικές συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, συμπεριλαμβανομένων των υπερπυκνωτών και των επαναφορτιζόμενων μπαταριών. Επιπλέον, προσφέρουν τη δυνατότητα χημικής τροποποίησης μέσω ενσωμάτωσης διαφόρων λειτουργικών ομάδων, το οποίο επιτρέπει την προσαρμογή κρίσιμων ιδιοτήτων, όπως η αγωγιμότητα και η αποθήκευση ενέργειας (Raghu et al., 2025).

1.3.7 Εφαρμογές των COF στη βιομηχανία

Τα ομοιοπολικά οργανικά πλέγματα χρησιμοποιούνται ευρέως σε ποικίλες τεχνικές προκατεργασίας δειγμάτων, όπως η εκχύλιση στερεάς φάσης και η διασπορά εκχύλισης στερεάς φάσης. Γενικά, έχουν επιδείξει υψηλή εκλεκτικότητα

και αποτελεσματικότητα κατά την εφαρμογή τους σε συνδυασμό με τεχνικές ανάλυσης υψηλής ευαισθησίας, όπως η φασματομετρία μαζών και η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης. Οι συνδυασμένες αυτές προσεγγίσεις επιτρέπουν τον αξιόπιστο προσδιορισμό και ποσοτικοποίηση ενός ευρέος φάσματος ρύπων σε τρόφιμα, όπως υπολείμματα φυτοφαρμάκων, κτηνιατρικών φαρμάκων και χημικών ενώσεων που προέρχονται από τα υλικά συσκευασίας (Raghav et al., 2025).

Ακόμη, πρόσφατες μελέτες έχουν αναδείξει τα COF ως εξαιρετικά ευέλικτες πλατφόρμες για συστήματα χορήγησης φαρμάκων, κυρίως λόγω της υψηλής ειδικής επιφάνειας, της ρυθμιζόμενης πορώδους δομής και της ενισχυμένης δομικής σταθερότητάς τους. Η ικανότητα προσρόφησης μεγάλων ποσοτήτων δραστικών μορίων, σε συνδυασμό με τη βιοσυμβατότητα και τη δυνατότητα επιφανειακής τροποποίησης, επιτρέπει την υπέρβαση προβλημάτων που σχετίζονται με τη σταθερότητα των φαρμάκων σε βιολογικά περιβάλλοντα. Ως εκ τούτου, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν σημαντικές δυνατότητες ως φορείς στοχευμένης χορήγησης, συμβάλλοντας ταυτόχρονα στη μείωση της κυτταροτοξικότητας και στην αύξηση της θεραπευτικής αποδοτικότητας (Raghav et al., 2025).

Προσπάθειες για αξιοποίηση των COF έχουν γίνει και στη δημιουργία αισθητήρων. Τα μεταλλικά νανοϋλικά και τα νανοϋλικά με βάση τον άνθρακα έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την παρασκευή ηλεκτροχημικών αισθητήρων. Η κακή σταθερότητα της επιφάνειας του ηλεκτροδίου μπορεί να επιδεινώσει την επαναληψιμότητα. Στην προσπάθεια να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα έγιναν αναμίξεις των νανοϋλικών με άλλα υλικά όπως τα COF. Αν και τα COF προσφέρουν πολλές επιθυμητές ιδιότητες, η εγγενώς κακή ηλεκτρική αγωγιμότητα τους είναι προβληματική για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία. Για να αυξηθεί η λειτουργικότητα των COF, έχουν συνδυαστεί με διάφορα υλικά υψηλής αγωγιμότητας, όπως αγώγιμα πολυμερή, μαγνητικά νανοϋλικά, νανοσωλήνες άνθρακα και νανοϋλικά ευγενών μετάλλων (Akinnowo, 2023). Τα COF μπορούν επιπλέον να σχηματίσουν υδριβικά υλικά με νανοϋλικά ή MIP που φθορίζουν και αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί σε διαδικασίες οπτικής ανίχνευσης. (Akinnowo, 2023).

1.4 Πράσινη Αναλυτική χημεία

Η Πράσινη Αναλυτική Χημεία (Green Analytical Chemistry, GAC) αποτελεί έναν εξελισσόμενο επιστημονικό τομέα που ενσωματώνει τις αρχές της πράσινης χημείας στις αναλυτικές μεθοδολογίες, με στόχο τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων και των κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της μείωσης των τοξικών αντιδραστηρίων, της ενεργειακής κατανάλωσης, καθώς και την ελαχιστοποίηση ή αποτροπή δημιουργίας επικίνδυνων αποβλήτων από τις αντιδράσεις. Η βάση της GAC βρίσκεται στις 12 αρχές της πράσινης χημείας, οι οποίες προσφέρουν ένα ολοκληρωμένο πλαίσιο για τον σχεδιασμό και την εφαρμογή φιλικών προς το περιβάλλον αναλυτικών τεχνικών (Meher & Zarouri, 2025).

Στην **Εικόνα 4** φαίνονται οι 12 αρχές της Πράσινης Αναλυτικής Χημείας, ξεκινώντας από τον περιορισμό των αποβλήτων. Η αρχή αυτή αναφέρεται στη περιορισμένη παραγωγή αποβλήτων κατά τον σχεδιασμό των αναλυτικών διαδικασιών για την προστασία του περιβάλλοντος, αντί για τη μετέπειτα διαχείρισή τους. Ακολουθεί η «οικονομία των ατόμων», σύμφωνα με την οποία οι χημικές αντιδράσεις που χρησιμοποιούνται σε αναλυτικές διαδικασίες πρέπει να μεγιστοποιούν την ενσωμάτωση των αρχικών υλικών στο τελικό προϊόν, μειώνοντας τα παραπροϊόντα. Επίσης, με την ανάπτυξη χημικών συνθέσεων χαμηλής τοξικότητας και τον σχεδιασμό ασφαλέστερων χημικών διεργασιών με αντιδραστήρια και διαλύτες χαμηλής τοξικότητας, θα προστατεύονται τόσο οι αναλυτές όσο και το περιβάλλον. Η ενεργειακή αποδοτικότητα αποτελεί μια ακόμα από τις αρχές, προωθώντας την ανάπτυξη τεχνικών που λειτουργούν υπό ηπιότερες συνθήκες, με στόχο τη μείωση της ενεργειακής κατανάλωσης. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με την χρήση εναλλακτικών πηγών ενέργειας, όπως τα μικροκύματα ή οι υπέρηχοι και με την αξιοποίηση ανανεώσιμων πρώτων υλών, όπως διαλύτες βιολογικής προέλευσης ή αντιδραστήρια από φυσικά υλικά. Παράλληλα, ο περιορισμός των μη απαραίτητων βημάτων για την ολοκλήρωση μιας σύνθεσης και η χρήση καταλυτών, θα μπορούσε να ενισχύσει την ταχύτητα

της αντίδρασης και να μειώσει τις ποσότητες αντιδραστηρίων και διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Επιπλέον, ως αρχή αναφέρεται ο σχεδιασμός για αποδόμηση, σύμφωνα με την οποία επιδιώκεται η χρήση χημικών προϊόντων και υλικών, τα οποία θα διασπώνται σε ακίνδυνα προϊόντα στο τέλος του κύκλου ζωής τους, αποτρέποντας τη συσσώρευση ανθεκτικών ρύπων στο περιβάλλον. Η ανάλυση σε πραγματικό χρόνο για την πρόληψη ρύπανσης προωθεί την ανάπτυξη μεθοδολογιών που επιτρέπουν την παρακολούθηση και τον έλεγχο των διεργασιών σε πραγματικό χρόνο, ώστε να αποτρέπεται η δημιουργία επικίνδυνων παραπροϊόντων. Τέλος, η αρχή της ασφαλέστερης χημείας για την αποφυγή ατυχημάτων τονίζει την ανάγκη σχεδιασμού διεργασιών με ελαχιστοποιημένο κίνδυνο ατυχημάτων, εκρήξεων ή επικίνδυνων εκλύσεων, εξασφαλίζοντας ένα ασφαλέστερο εργασιακό περιβάλλον (Meher & Zarouri, 2025).



Εικόνα 4: Οι 12 αρχές της πράσινης αναλυτικής χημείας (Meher & Zarouri, 2025).

1.5 Σκοπός της διατριβής

Στόχος της διατριβής είναι η ανάπτυξη μεθόδου μικροεκχύλισης και προσδιορισμού νιτροφουρανίων, βενζοφαινόων και φθορονιτροβενζολίων σε περιβαλλοντικά δείγματα και σε επιλεγμένο δείγμα τροφίμων μέσω μαγνητικής μικροεκχύλισης στερεάς φάσης και υγρή χρωματογραφία. Για το λόγο αυτό συντέθηκε με μία απλή και οικονομική μέθοδο μαγνητικό COF με βάση την πυριδίνη (Pyridine-COF) από πρόδρομες ενώσεις το 1,3,5-Τρις(4-αμινοφαινυλ)βενζόλιο και την 2,6-πυριδινοδικαρβοξαλδεΰδη με οξικό οξύ σε ακετονιτρίλιο. Η διαδικασία μικροεκχύλισης, διαχωρισμού και ποσοτικοποίησης βελτιστοποιήθηκε και εφαρμόστηκε σε πραγματικά δείγματα.

2 Πειραματικό Μέρος

2.1 Αντιδραστήρια-πρότυπα διαλύματα

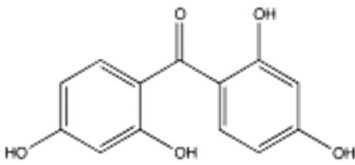
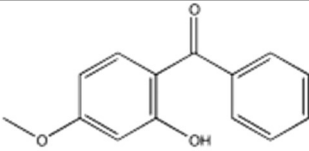
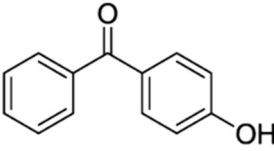
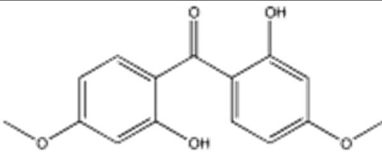
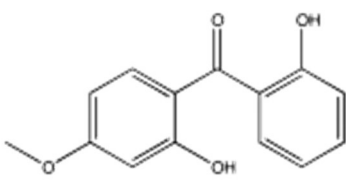
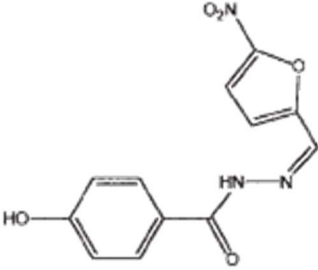
Τα αντιδραστήρια και οι πρότυπες ουσίες των αναλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή του πειράματος ήταν της υψηλότερης δυνατής καθαρότητας. Στον **Πίνακα 1** αναγράφονται τα αντιδραστήρια και οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων και οι προμηθεύτριες εταιρείες.

Πίνακας 1: Αντιδραστήρια και διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στη διάρκεια των πειραμάτων και οι προμηθεύτριες εταιρείες.

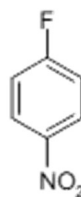
Αντιδραστήριο - Διαλύτης	Εταιρεία προέλευσης
✓ Άνυδρος τριχλωριούχος σίδηρος ✓ 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο ✓ Nifuroxazide ✓ Μεθανόλη ✓ Ακετονιτρίλιο ✓ Υδροχλωρικό οξύ ✓ Οξικό οξύ	➤ Fisher Chemicals (Pittsburgh, Pennsylvania)
✓ Υδροξείδιο του νατρίου ✓ Χλωριούχο νάτριο ✓ Αιθανόλη ✓ Αιθυλενογλυκόλη	➤ Sigma-Aldrich (St. Louis and Burlington, USA)
✓ Διένυδρο κιτρικό νάτριο	➤ Carlo Erba (Milano, Italy)
✓ 2,6-Πυριδινοδικαρβοξαλδεϋδης ✓ 1,3,5-Τρις(4-αμινοφαινυλ)βενζόλιο	➤ BLD pharmatech (Shanghai, China)
✓ BP-2 ✓ BP-3 ✓ 4-OH-BP ✓ BP-6 ✓ BP-8	➤ TCI chemicals (Tokyo, Japan)
✓ Οξικό νάτριο	➤ Merck (Darmstadt, Germany)

Στον **Πίνακα 2** αναφέρονται οι συντακτικοί τύποι των αναλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα.

Πίνακας 2: Συντακτικοί τύποι των αναλυτών, τα μοριακά τους βάρη (MB) και οι τιμές pK_a και $\log P$.

Χημική Ουσία	Χημική Δομή-Χαρακτηριστικά
2,2',4,4'-τετραϋδρόξυβενζοφαινόνη (Benzophenone 2)	 $pK_a = 7,1$ $\log P = 2,4$ MB = 246,21 (g/mol)
2-υδροξυ-4-μεθοξυβενζοφαινόνη ή οξυβενζόνη (Benzophenone 3)	 $pK_a = 7,1$ $\log P = 3,79$ MB = 228,24 (g/mol)
4-υδροξυβενζοφαινόνη (4-OH-BP)	 $pK_a = 7,95$ $\log P = 3,1$ MB = 198,22 (g/mol)
2,2'-διυδρόξη-4,4'-διμεθοξυβενζοφαινόνη (Benzophenone 6)	 $pK_a = 6,81$ $\log P = 3,3$ MB = 274,27 (g/mol)
2,2'-διυδρόξη-4-μεθοξυβενζοφαινόνη ή διοξυβενζόνη (Benzophenone 8)	 $pK_a = 7,11$ $\log P = 3,3$ MB = 244,24 g/mol
4-hydroxy-N'-[(5-nitrofuran-2-yl) methylidene]benzo-hydrazide ή Nifuroxazide	 $pK_a = 8,36$ $\log P = 2,1$ MB = 275,22 (g/mol)

4-φθορονιτροβενζόλιο ή 1-φθόρο-4-
νιτροβενζόλιο (p-fluoronitrobenzene)



$\log P = 1,8$
MB = 141,10 (g/mol)

Για τις πληροφορίες χρησιμοποιήθηκαν οι πηγές: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> και <https://www.chemicalbook.com>

Τα διαλύματα παρακαταθήκης των αναλυτών, συγκέντρωσης 1000 $\mu\text{g/mL}$ παρασκευάστηκαν ζυγίζοντας 10 mg καθαρής ουσίας σε αναλυτικό ζυγό και ακολούθως διαλυτοποιώντας την καθεμία με μεθανόλη, σε ογκομετρική φιάλη των 10 mL. Στη συνέχεια, με αρραίωση παρασκευάστηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 10 $\mu\text{g/mL}$, απ' όπου προέκυψαν τα διαλύματα εργασίας.

2.2 Οργανολογία

Παρακάτω αναφέρεται η οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε:

- Αυτόκλειστο με ποτήρι teflon της Parr (Parr, Moline, Illinois, USA)
- Φούρνος (LE laboratory chamber furnace) της εταιρείας LAC (LAC, Židlochovice, Czech Republic)
- Μαγνητικός αναδευτήρας (VELP scientifica, Usmate, Italy)
- Πεχάμετρο PHM83 (Radiometer, Copenhagen, Denmark)
- Λουτρό υπερήχων Emmi-D30 (EMAG, Salach, Germany)
- Φυγόκεντρος Pro-research (centurion science Ltd, Swansea, United Kingdom)
- Γεννήτρια αζώτου (Claind S.r.l., Lenno, Italy)
- Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JSM 5600, το οποίο λειτουργεί στα 20 kV (Jeol, Nieuw-Vennep, Netherlands)
- Φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμού Fourier χρησιμοποιώντας ένα εξάρτημα εξασθενημένης ολικής ανακλαστικότητας (ATR) (PerkinElmer, Waltham, USA)
- Nano zetasizer με τεχνολογία δυναμικής σκέδασης για τον υπολογισμό του ζ δυναμικού (Nano ZS, Dresden, Germany)

- Σύστημα φωτοηλεκτρονικής φασματοσκοπίας ακτίνων X, με θάλαμο UHV ($P \sim 5 \times 10^{-10}$ mbar) εξοπλισμένο με ημισφαιρικό αναλυτή ηλεκτρονίων (SPECS Phoibos 100-1D-DLD) και μη μονοχρωματική πηγή ακτίνων X Mg/Al διπλής ανόδου (Specs GmbH, Berlin, Germany)
- Σύστημα υγρής χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή διάταξης διόδων (Shimadzu, Kyoto, Japan), που αποτελείται από:
 - ❖ Σύστημα απαέρωσης με ήλιο καθαρότητας 99,999%
 - ❖ Αντλία για ανάμειξη της κινητής φάσης σε χαμηλή πίεση, με ενσωματωμένη βαλβίδα, LC20AD
 - ❖ Χειροκίνητη βαλβίδα έγχυσης δείγματος με βρόχο όγκου 20 μ L
 - ❖ Χρωματογραφική στήλη Hypersil BDS C18 (200 mm $\times$ 4,0 mm, MZ-Analysentechnik GmbH, Mainz, Germany) με μέγεθος σωματιδίων του υλικού πληρώσεως στα 5 μ m
 - ❖ Σύστημα θερμοστάτησης, CTO 10AS
 - ❖ Ανιχνευτής διάταξης διόδων (SPD-M20A DAD)
 - ❖ Προσωπικός υπολογιστής για την συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων με τη χρήση του προγράμματος Shimadzu's Lab Solutions, LC-solution version 1.21.

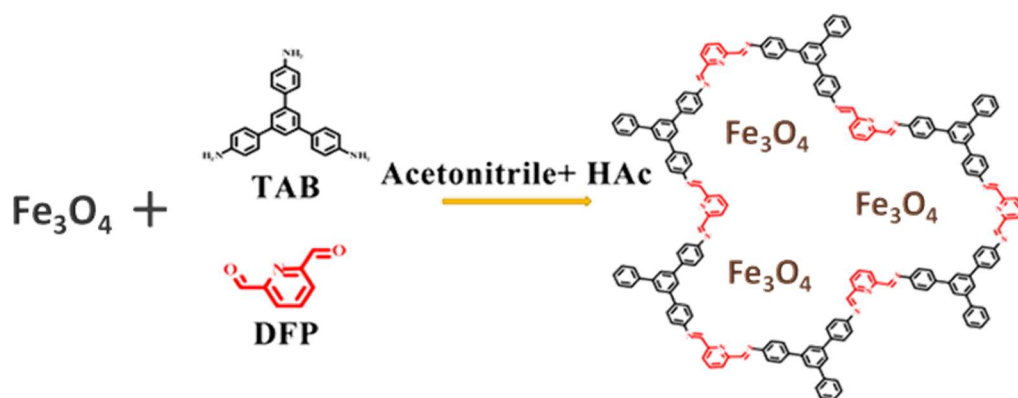
2.3 Σύνθεση του υλικού Pyridine-COF

Η πειραματική πορεία για την σύνθεση του υλικού COF-πυριδίνης (Pyridine-COF) βασίστηκε στη βιβλιογραφία με μικρές τροποποιήσεις (Fu et al., 2023). Συγκεκριμένα 17,5 mg 1,3,5-Τρις(4-αμινοφαινυλ)βενζόλιο και 10 mg 2,6-πυριδινοδικαρβοξαλδεΰδη διαλυτοποιήθηκαν το καθένα σε 3,1 mL ακετονιτρίλιο, σε ποτήρια ζέσεως των 10 mL. Σε υάλινο φιαλίδιο των 10 mL προστέθηκαν 2,5 mL από το καθένα από τα παραπάνω και το φιαλίδιο μεταφέρθηκε στους υπερήχους, όπου παρέμεινε για 5 min. Στη διάρκεια αυτών των 5 min προστέθηκαν στάγδην 140 μ L πυκνού οξικού οξέος (17 M). Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία με τους υπερήχους, το φιαλίδιο φυλάχθηκε σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία σύνθεσης διήρκησε 48 h με περιστασιακή ανακίνηση του μείγματος κατά τη

διάρκεια αυτή. Στη συνέχεια ακολούθησε έκπλυση με αιθανόλη και δις απεσταγμένο νερό, ξήρανση και αποθήκευση.

2.3.1 Σύνθεση του μαγνητικού υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$

Σε ποτήρι ζέσεως των 25 mL ζυγίστηκαν 0,81 g άνυδρου τρισθενούς χλωριούχου σιδήρου. Σε αυτό προστέθηκε ποσότητα 0,15 g διένυδρου κιτρικού νατρίου και διαλυτοποιήθηκαν με 20 mL αιθυλενογλυκόλη. Μετά την πλήρη διαλυτοποίηση τους στο μείγμα προστέθηκε 1,2 g οξικού νατρίου, το μείγμα αναδεύθηκε μέχρι πλήρους ομοιογενοποίησης και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε αυτόκλειστο στους 200 °C, όπου παρέμεινε για 12 h. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας το μαγνητικό υλικό που προέκυψε εκπλύθηκε με δις απεσταγμένο νερό και αιθανόλη και στη συνέχεια ξηράθηκε. Ποσότητα ίση με 65 mg του μαγνητικού υλικού μεταφέρθηκε σε υάλινο φιαλίδιο, όπου στη συνέχεια εισήχθησαν 2,5 mL TAB και 2,5 mL DFP διαλυτοποιημένα σε ακετονιτρίλιο. Η πειραματική πορεία συνεχίστηκε ακολουθώντας τα βήματα της σύνθεσης του Pyridine-COF, όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.3. Το μείγμα ανακινούνταν περιστασιακά στο διάστημα των 48 h μέχρι την ολοκλήρωση της διαδικασίας. Με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνητικού πεδίου πραγματοποιήθηκαν εκπλύσεις στο υλικό που συλλέχτηκε, το οποίο ξηράθηκε και αποθηκεύτηκε. Η αντίδραση για τη σύνθεση του μαγνητικού COF και ο συντακτικός του τύπος εμφανίζονται στην **Εικόνα 5**.



TAB: 1,3,5-Τρις(4-αμινοφαινυλ)βενζόλιο

DFP: 2,6-Πυριδινοδικαρβοξαλδεϋδη

Fe_3O_4 : Μαγνητίτης

Εικόνα 5: Σύνθεση του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Pyridine-COF.

2.4 Χαρακτηρισμός υλικού

Για τον χαρακτηρισμό των υλικών Pyridine-COF, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Pyridine-COF και Fe_3O_4 χρησιμοποιήθηκαν οι τεχνικές FTIR, XPS, DLS, SEM και EDS.

2.5 Διαδικασία μικροεκχύλισης και προσδιορισμού των αναλυτών

2.5.1 Διαδικασία μικροεκχύλισης

Σε ποτήρι ζέσεως των 50 ή 100 mL μεταφέρθηκαν 25 mL προτύπου διαλύματος ή δείγματος και προστέθηκε ποσότητα 17 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ Pyridine-COF. Το pH ρυθμίστηκε περίπου στην τιμή 3,5, χρησιμοποιώντας υδατικά διαλύματα 0,5 M NaOH και 0,5 M HCl, ενώ παράλληλα η ιοντική ισχύς ρυθμίστηκε με την προσθήκη 1 M NaCl και η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 25 °C. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε ανάδευση στα 800 rpm για 30 min με μαγνητικό αναδευτήρα. Με τη βοήθεια εξωτερικού μαγνήτη διαχωρίστηκε το υπερκείμενο υγρό από το μαγνητικό υλικό, στο οποίο πραγματοποιήθηκαν εκλούσεις των αναλυτών με 2×1 mL ακετονιτρίλιο. Τέλος, λήφθηκε όγκος 1 mL, ο οποίος με τη βοήθεια αζώτου

προσυγκεντρώθηκε μέχρι τα 100 μL και ακολούθησε έγχυση στο σύστημα HPLC-DAD.

2.5.2 Υγροχρωματογραφικός προσδιορισμός των αναλυτών

Για τον διαχωρισμό και προσδιορισμό των αναλυτών παρασκευάστηκε κινητή φάση η οποία αποτελούνταν από υπερκάθαρο νερό (A) και μεθανόλη (B), οξινισμένη με 0,01% μυρμηκικό οξύ. Η μέθοδος ξεκινούσε ισοκρατικά με 80% οξινισμένη υδατική φάση (A) για τα πρώτα 10 min και στην συνέχεια μειωνόταν σταδιακά έως 90% οξινισμένη μεθανολική φάση (B) σε χρόνο 50 min. Για την εξισορρόπηση της στήλης στις αρχικές συνθήκες απαιτούνταν περίπου 20 min. Η ροή της κινητής φάσης εντός της στήλης ήταν 1 mL/min και η θερμοκρασία ήταν ρυθμισμένη στους 30 °C. Ο συνολικός χρόνος του χρωματογραφικού προγράμματος έκλουσης ήταν 60 min. Τα ύψη των χρωματογραφικών κορυφών αξιοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση και οι χρόνοι κατακράτησης με τα φάσματα μοριακής απορρόφησης για την ταυτοποίηση.

2.5.3 Μικροεκχύλιση και προσδιορισμός των αναλυτών σε πραγματικά δείγματα

Για την εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικά δείγματα χρησιμοποιήθηκε νερό από τη λίμνη Παμβώτιδα των Ιωαννίνων και ανάμεικτος χυμός motion (της εταιρείας COCA-COLA 3E Ελλάδος ABEE). Ο χυμός motion επιλέχθηκε, για την πιθανή ύπαρξη των βενζοφαινόων, καθώς αυτές συχνά χρησιμοποιούνται στις συσκευασίες χυμών για την προστασία τους από την ακτινοβολία UV. Ο χυμός αραιώθηκε σε αναλογία 1:1 με υπερκάθαρο νερό. Όγκος από τον αραιωμένο χυμό φυγοκεντρήθηκε για 15 min στις 7000 στροφές και το υπερκείμενο υγρό που λήφθηκε ήταν αυτό που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα. Το νερό της λίμνης διηθήθηκε μέσω χάρτινου ηθμού για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων. Τόσο το νερό της λίμνης όσο και ο χυμός αποθηκεύονταν στους 4 °C

και πριν την χρήση επανέρχονταν σε θερμοκρασία δωματίου. Η διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των αναλυτών σε αυτές τις μήτρες ήταν ίδια με αυτή που αναφέρθηκε στις ενότητες 2.5.1 και 2.5.2. Για την περαιτέρω μελέτη των αναλυτών στις μήτρες, έγινε εμβολιασμός με συγκεκριμένους όγκους από τα διαλύματα εργασίας.

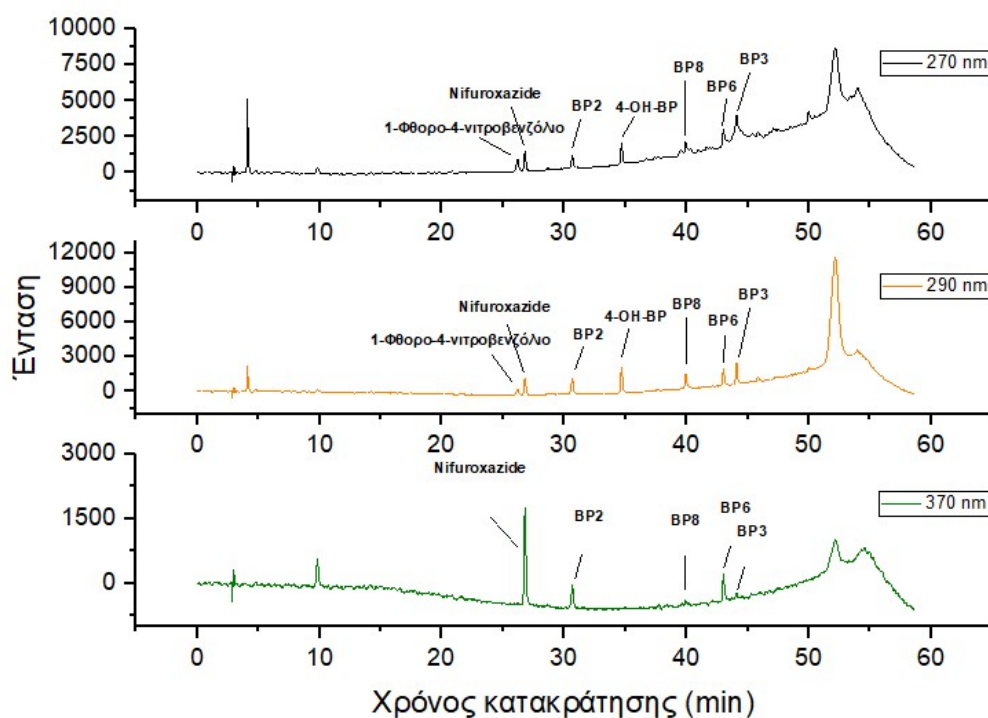
2.5.4 Επικύρωση μεθόδου

Τα όρια ανίχνευσης (limits of detection, LODs) και ποσοτικοποίησης (limits of quantification, LOQs) υπολογίστηκαν ως τρεις και δέκα φορές ο λόγος του σήματος των αναλυτών προς το σήμα του θορύβου αντίστοιχα, για δείγματα εμβολιασμένα με τη χαμηλότερη συγκέντρωση. Η ανάκτηση (recovery) και η πιστότητα (precision) της αναλυτικής διαδικασίας αξιολογήθηκαν με την ανάλυση, την ίδια ημέρα και για δύο διαδοχικές ημέρες, δειγμάτων νερού και χυμού που είχαν εμβολιαστεί με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις.

3 Αποτελέσματα και συζήτηση

3.1 Βελτιστοποίηση υγροχρωματογραφικού προσδιορισμού των αναλυτών

Τα μήκη κύματος για την παρακολούθηση των αναλυτών στα χρωματογραφήματα HPLC επιλέχθηκαν με βάση την μέγιστη απορρόφηση των αναλυτών, όπως υποδεικνύουν τα φάσματα μοριακής απορρόφησης στο Παράρτημα 2. Οι βενζοφαινόνες εμφανίζουν μέγιστη απορρόφηση στα 290 nm, τα νιτροφουράνια στα 370 nm και το 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο στα 270 nm. Στην **Εικόνα 6** εμφανίζονται τα χρωματογραφήματα για τα τρία βέλτιστα μήκη κύματος, τα οποία επιλέχθηκαν με βάση τα φάσματα μοριακής απορρόφησης των αναλυτών.



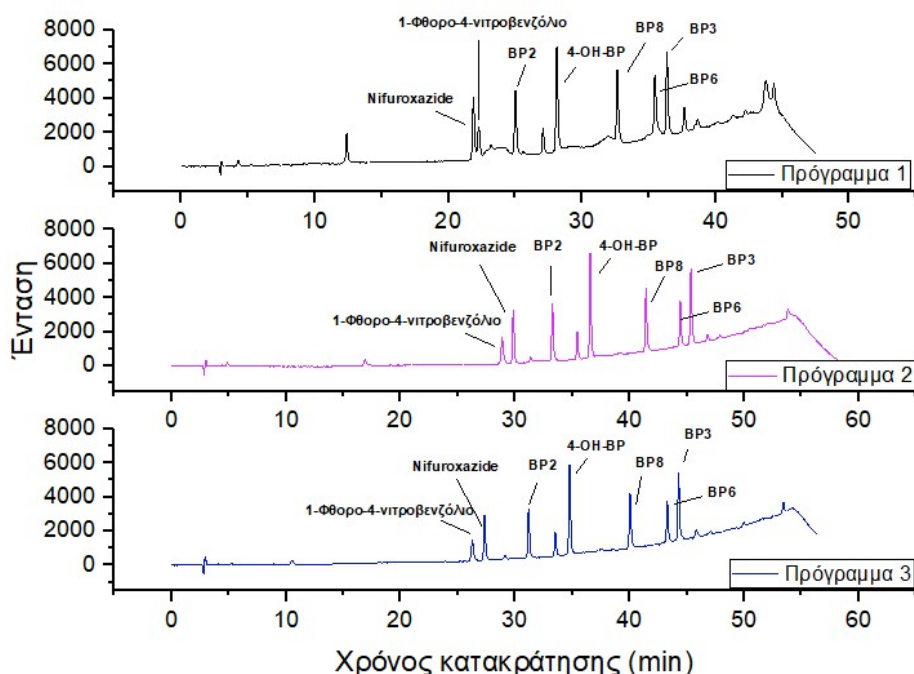
Εικόνα 6: Χρωματογραφήματα πρότυπου διαλύματος των αναλυτών σε μήκη κύματος: 270 nm, 290 nm και 370 nm. Συγκεντρώσεις αναλυτών: ~ 1 µg/mL.

Μελετήθηκαν τρία προγράμματα υγροχρωματογραφικής έκλουσης για τον διαχωρισμό των αναλυτών. Τα προγράμματα αυτά είχαν όμοια σύσταση κινητής φάσης, ξεκινώντας από 10-20% μεθανολική φάση και καταλήγοντας πάντα στα 50min με σύσταση 10% υδατική φάση και 90% μεθανολική φάση. Ωστόσο, είχαν διαφορετικές χρονικές διάρκειες βαθμιδωτής έκλουσης. Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τον ικανοποιητικό διαχωρισμό των αναλυτών 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο και nifuroxazide, καθώς υπήρχε το πρόβλημα της συνέκλουσης τους. Στον **Πίνακα 3** αναφέρονται τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν για τον διαχωρισμό των αναλυτών. Στην **Εικόνα 7** φαίνονται τα χρωματογραφήματα που προκύπταν από τα αντίστοιχα προγράμματα. Επικεντρώνοντας στις κορυφές των αναλυτών που εμφανίζονται και πιο συγκεκριμένα σε αυτές του 1-φθορο-4-νιτροβενζολίου και του nifuroxazide, το πρόγραμμα που απέδωσε τον καλύτερο διαχωρισμό των αναλυτών και τη συντομότερη δυνατή έκλουση για τους αναλύτες ήταν το πρόγραμμα 3. Αυτό προκύπτει καθώς στο πρόγραμμα 1 συμβαίνει συνέκλουση των αναλυτών 1-

φθορο-4-νιτροβενζόλιο και nifuroxazide, ενώ στο πρόγραμμα 2 οι αναλύτες εμφανίζουν μεγαλύτερο χρόνο κατακράτησης.

Πίνακας 3: Προγράμματα διαχωρισμού των αναλυτών με HPLC.

Πρόγραμμα 1	Πρόγραμμα 2	Πρόγραμμα 3
Αρχική σύσταση κινητής φάσης: 90% Υδατική φάση (A) 10% Μεθανολική φάση (B)	Αρχική σύσταση κινητής φάσης: 85% Υδατική φάση (A) 15% μεθανολική φάση (B), για 10 min.	Αρχική σύσταση κινητής φάσης: 80% Υδατική φάση (A) 20% μεθανολική φάση (B), για 10 min
Σε χρόνο 50 min: 10% Υδατική φάση (A) 90% Μεθανολική φάση (B)	Σε χρόνο 50 min: 10% Υδατική φάση (A) 90% μεθανολική φάση (B)	Σε χρόνο 50 min: 10% Υδατική φάση (A) 90% μεθανολική φάση (B)

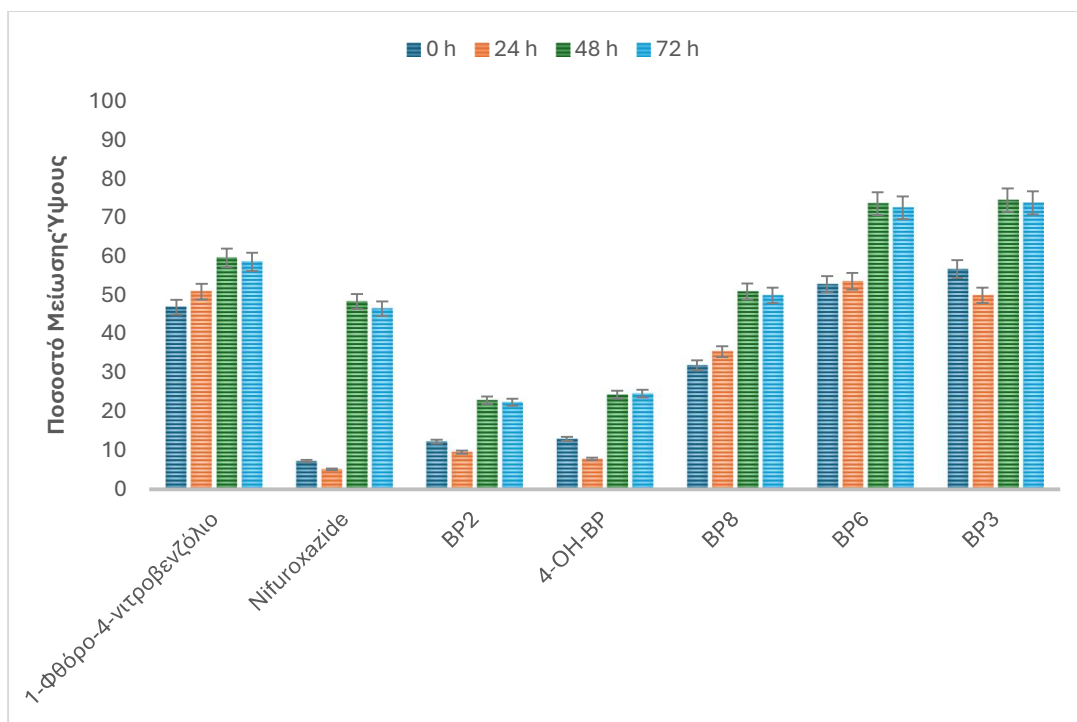


Εικόνα 7: Χρωματογραφήματα των τριών διαφορετικών προγραμμάτων που εφαρμόστηκαν για τον προσδιορισμό των αναλυτών.

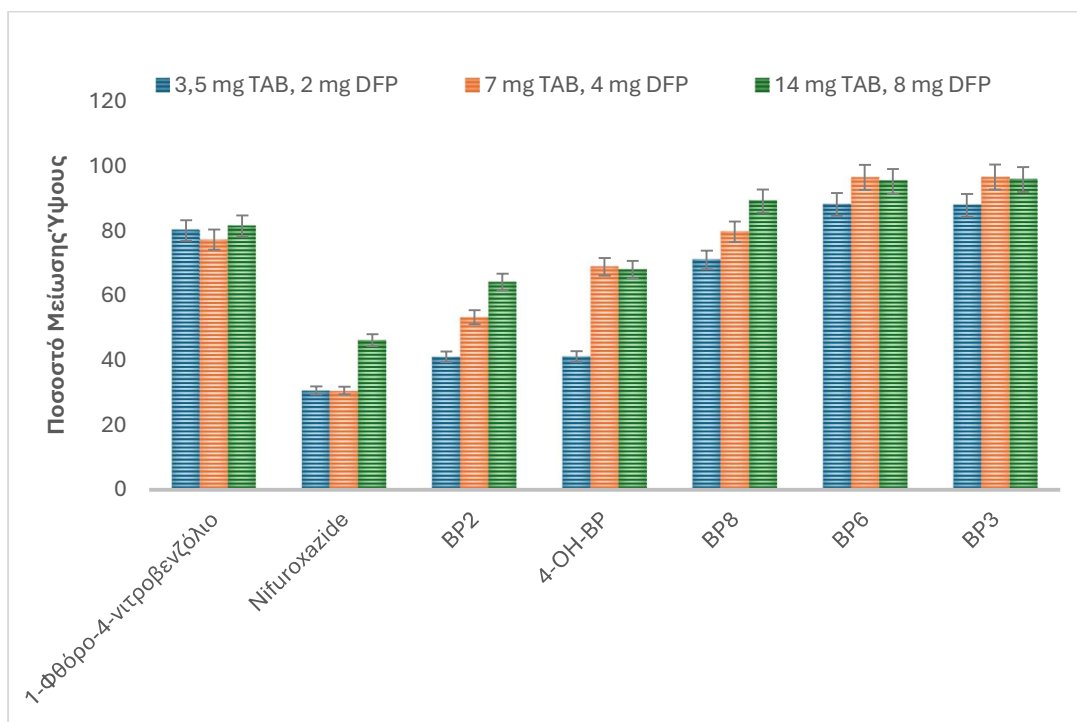
3.2 Βελτιστοποίηση σύνθεσης του μαγνητικού υλικού **Fe₃O₄@Pyridine-COF**

Κριτήριο για την βελτιστοποίηση των συνθηκών σύνθεσης του υλικού Fe₃O₄@Pyridine-COF ήταν η απόδοση της μικροεκχύλισης των αναλυτών. Για τον υπολογισμό της απόδοσης συγκρίθηκε το ποσοστό μείωσης της έντασης του σήματος των αναλυτών από τα χρωματογραφήματα πριν και μετά την μικροεκχύλιση στο υπερκείμενο. Δοκιμές στο πλαίσιο της βελτιστοποίησης έγιναν για τον ιδανικότερο χρόνο σύνθεσης. Στην **Εικόνα 8** φαίνονται οι χρόνοι στους οποίους πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές και τα αποτελέσματα τους. Οι χρόνοι αυτοί ήταν 0 h, 24 h, 48 h και 72 h. Ο βέλτιστος χρόνος για την σύνθεση του υλικού ήταν οι 48 h, καθώς δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά στην απόδοση μεταξύ των 48 και 72 h. Δοκιμές έγιναν και για την κλιμάκωση της σύνθεσης. Στην **Εικόνα 9** φαίνονται οι δοκιμές για την κλιμάκωση της σύνθεσης του υλικού Fe₃O₄@Pyridine-COF ξεκινώντας από τις ποσότητες 3,5 mg TAB και 2 mg DFP. Ακολούθησε η σταδιακή αύξηση της ποσότητας των αντιδραστηρίων, καταλήγοντας με αυτό το τρόπο στις ποσότητες που αναφέρονται για τη σύνθεση του υλικού στην ενότητα 2.3.1. Παρατηρώντας την αύξηση στο ποσοστό μείωσης του ύψους καταλληλότερες ποσότητες αντιδραστηρίων βρέθηκαν τα 14 mg και 8 mg για τα TAB και DFP αντίστοιχα, αν και δεν ήταν εμφανής η διαφορά στην απόδοση για όλους τους αναλύτες σύμφωνα με την **Εικόνα 9**.

Το καθαρό μαγνητικό υλικό Fe₃O₄ που χρησιμοποιήθηκε για τη σύνθεση του υλικού Fe₃O₄@Pyridine-COF δοκιμάστηκε στην μικροεκχύλιση των αναλυτών για να αξιολογηθεί η συνεισφορά του στην απόδοση μικροεκχύλισης. Η βασική χρήση των μαγνητικών ιδιοτήτων που διέθετε το τελικό υλικό (Fe₃O₄@Pyridine-COF) σε σχέση με το Pyridine-COF ήταν στην απομάκρυνση του υλικού από τον διαλύτη έπειτα από την ολοκλήρωση της μικροεκχύλισης, καθώς η επίδραση τους στην μικροεκχύλιση ήταν μηδενική.



Εικόνα 8: Ποσοστό μείωσης του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών σε διάλυμα των αναλυτών πριν και μετά την μικροεκχύλιση σε σχέση με το χρόνο σύνθεσης.

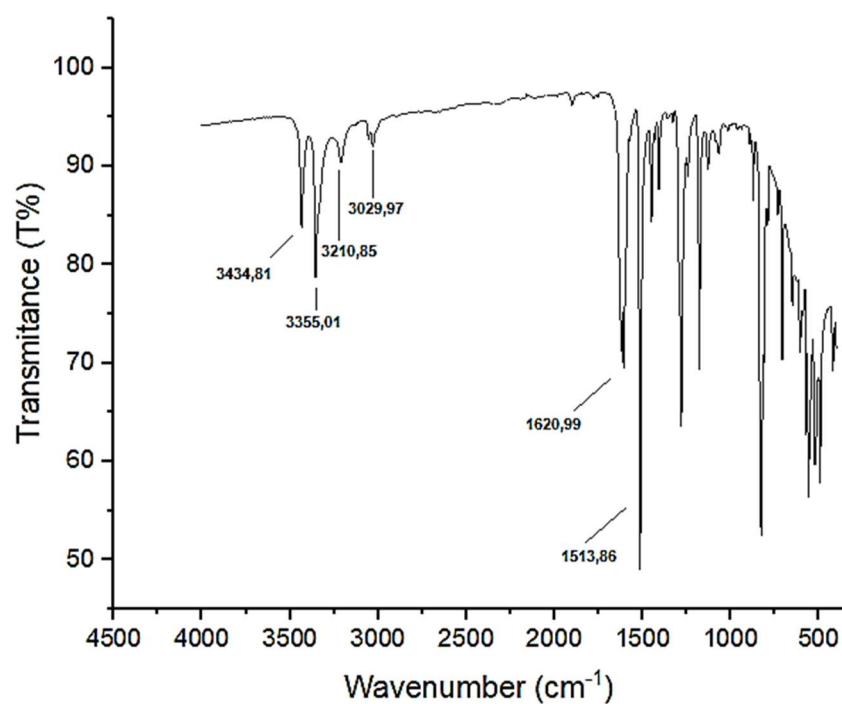


Εικόνα 9: Ποσοστό μείωσης του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών σε διάλυμα των αναλυτών πριν και μετά την μικροεκχύλιση σε σχέση με την κλίμακα της σύνθεσης.

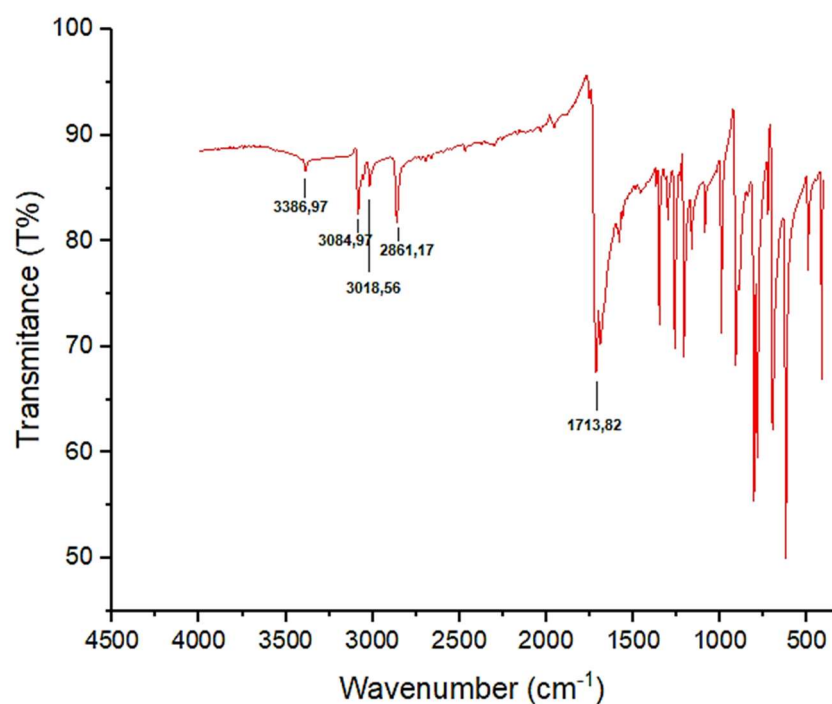
3.3 Χαρακτηρισμός των υλικών

3.3.1 Αποτελέσματα FTIR

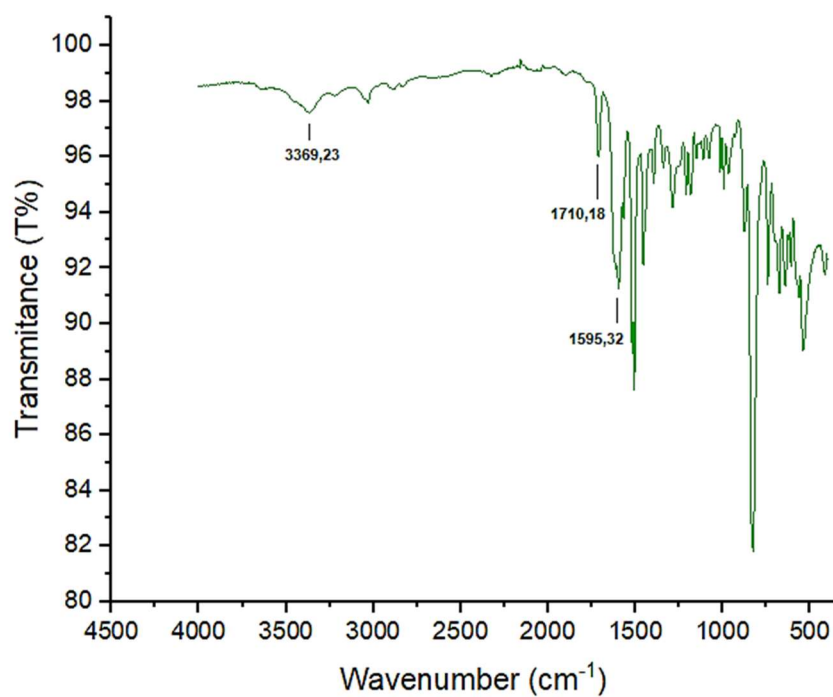
Ο χαρακτηρισμός με FTIR βοήθησε στην επιβεβαίωση της χημικής δομής του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$, καθώς και στη σύγκριση του με αυτό της βιβλιογραφίας (Fu et al., 2023). Στην **Εικόνα 10** του φάσματος FTIR του αντιδραστηρίου TAB εμφανίστηκαν σήματα στους κυματάριθμους $3355 - 3434 \text{ cm}^{-1}$, ενώ στην **Εικόνα 11** για το αντιδραστήριο DFP εμφανίστηκε σήμα στον κυματάριθμο 1713 cm^{-1} . Τα παραπάνω σήματα αναφέρονται στους δεσμούς N–H και C=O αντίστοιχα. Στην **Εικόνα 12** του φάσματος του Pyridine-COF και στην **Εικόνα 13** του φάσματος του $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ εμφανίστηκαν σήματα στον κυματάριθμο 1595 cm^{-1} που αντιστοιχούν στο δεσμό C=N. Παρακολουθώντας τις εικόνες των αντιδραστηρίων και στη συνέχεια των προϊόντων σύνθεσης για τις κορυφές των χαρακτηριστικών δεσμών (1595 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 3369 cm^{-1}), προκύπτει η μείωση των σημάτων που αφορούν τους δεσμούς N–H και C=O, ενώ παράλληλα επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του δεσμού C=N στο Pyridine-COF και στο $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$. Επίσης, στην **Εικόνα 13** εμφανίζεται μια κορυφή στον κυματάριθμο $554,97 \text{ cm}^{-1}$ που αντιστοιχεί στον δεσμό Fe–O, από το μαγνητικό υλικό Fe_3O_4 . Τα αποτελέσματα αυτά συμφωνούν με την βιβλιογραφία (Chatzimitakos et al., 2019; Synaridou et al., 2014).



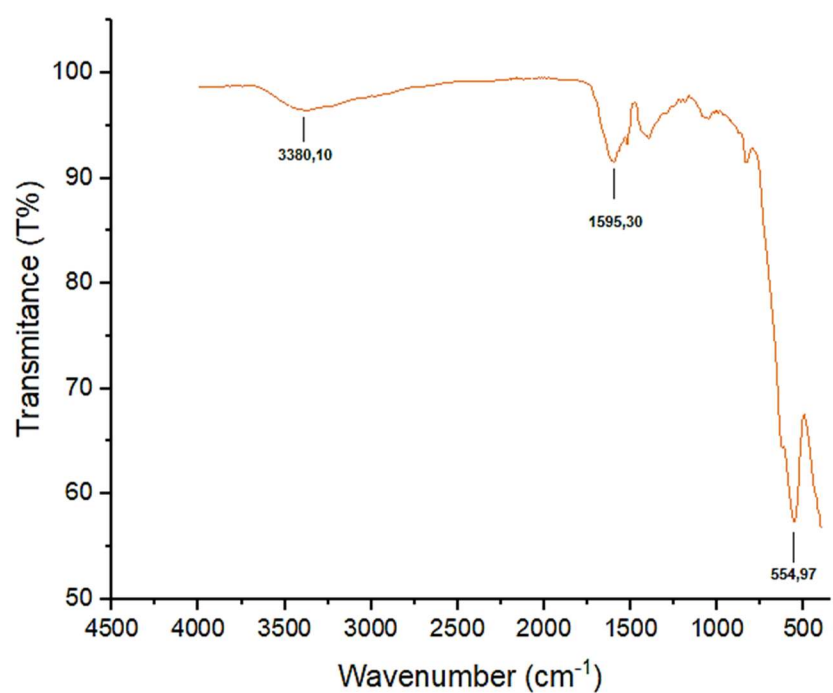
Εικόνα 10: Φάσμα FTIR για το αντιδραστήριο 1,3,5-Τρις(4-αμινοφαινυλ)βενζόλιο.



Εικόνα 11: Φάσμα FTIR για το αντιδραστήριο 2,6-πυριδινοδικαρβοξαλδεΰδη.



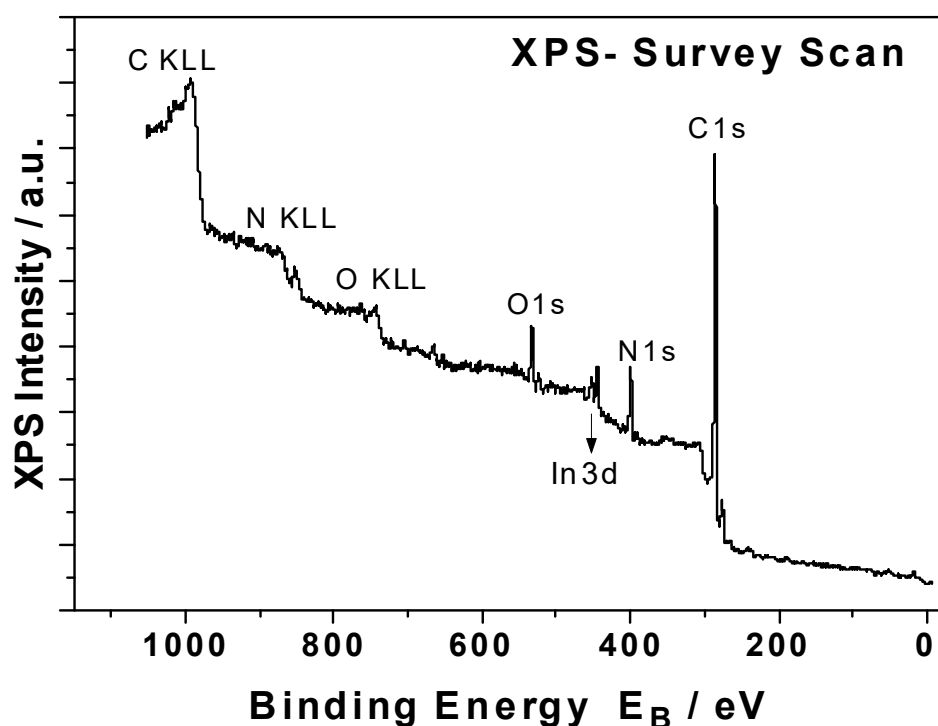
Εικόνα 12: Φάσμα FTIR για το υλικό Pyridine-COF.



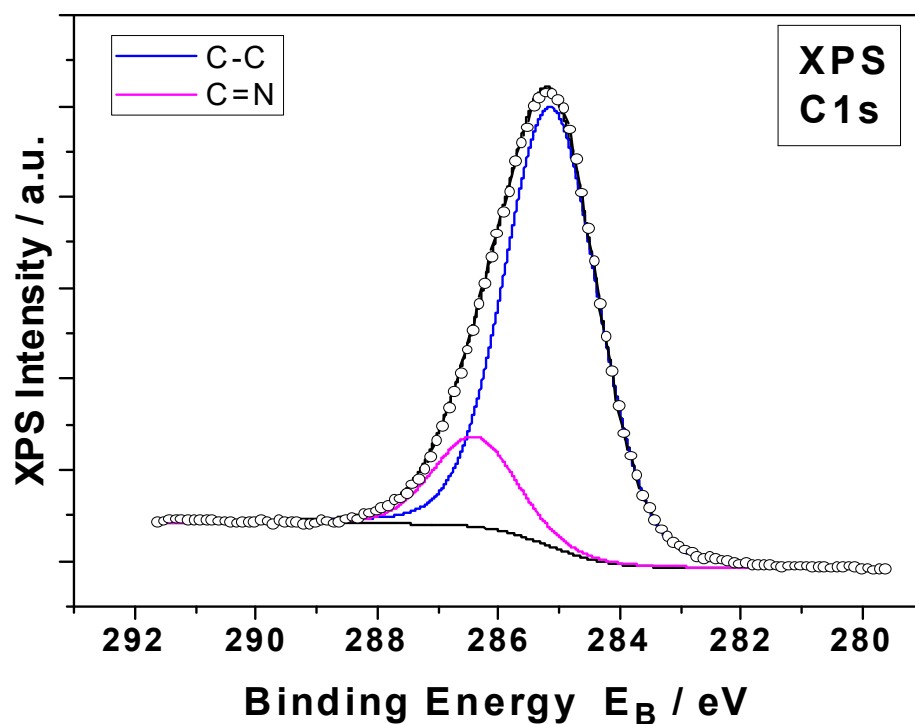
Εικόνα 13: Φάσμα FTIR για το υλικό Fe₃O₄@Pyridine-COF.

3.3.2 Αποτελέσματα XPS

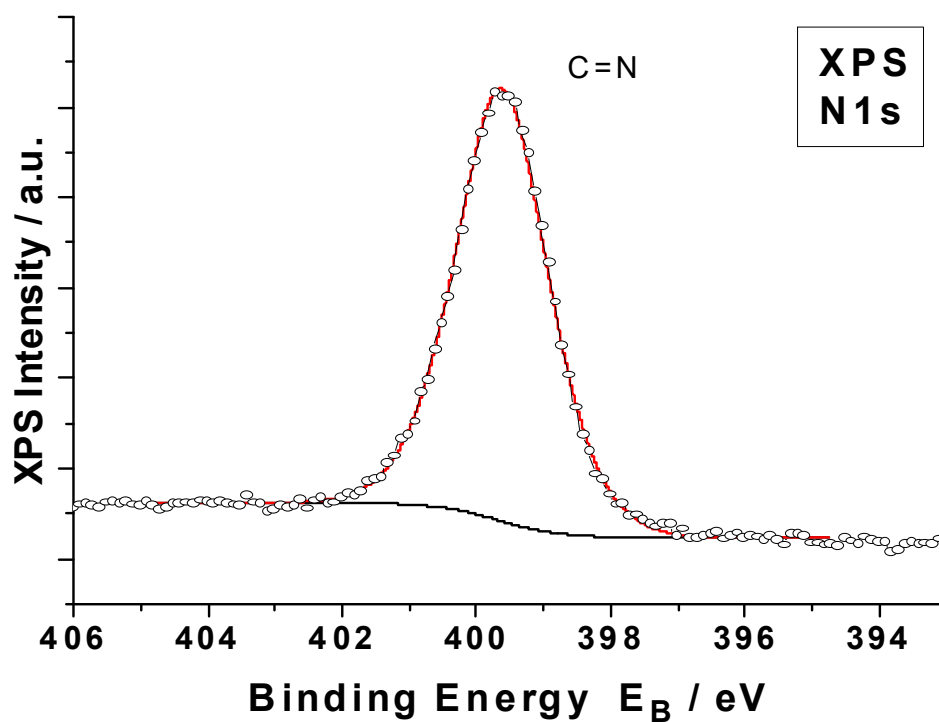
Η φασματοσκοπία XPS εμφάνισε σήματα που υποδεικνύουν την παρουσία άνθρακα (C1s), αζώτου (N1s) και οξυγόνου (O1s), όπως εμφανίζονται στο πλήρες φάσμα της **Εικόνας 14**. Για τον άνθρακα υπάρχουν δύο ενέργειες δεσμού στην **Εικόνα 15**, η μία στα $285,0 \pm 0,1$ eV που αντιστοιχεί σε αλειφατικό άνθρακα (C–C sp^3) και η άλλη στα $286,4 \pm 0,1$ eV που αντιστοιχεί σε δεσμούς C=N ή C≡N (Accolla et al., 2018). Αντίστοιχα, η κορυφή του αζώτου που εμφανίζεται στην **Εικόνα 16**, παρατηρείται στα $399,6 \pm 0,1$ eV και αφορά τον δεσμό C=N (Amirali et al., 2024; Hosseinidoust et al., 2011; W. T. Zheng et al., 1997). Σύμφωνα με τις κορυφές από το πλήρες φάσμα XPS των C1s, N1s και O1s (**Εικόνα 14**) η ποσοστιαία σχετική ατομική συγκέντρωση για τον άνθρακα είναι 87,1%, για το άζωτο 9,2% και για το οξυγόνο 3,7%.



Εικόνα 14: Πλήρες φάσμα XPS του υλικού $Fe_3O_4@Pyridine-COF$.



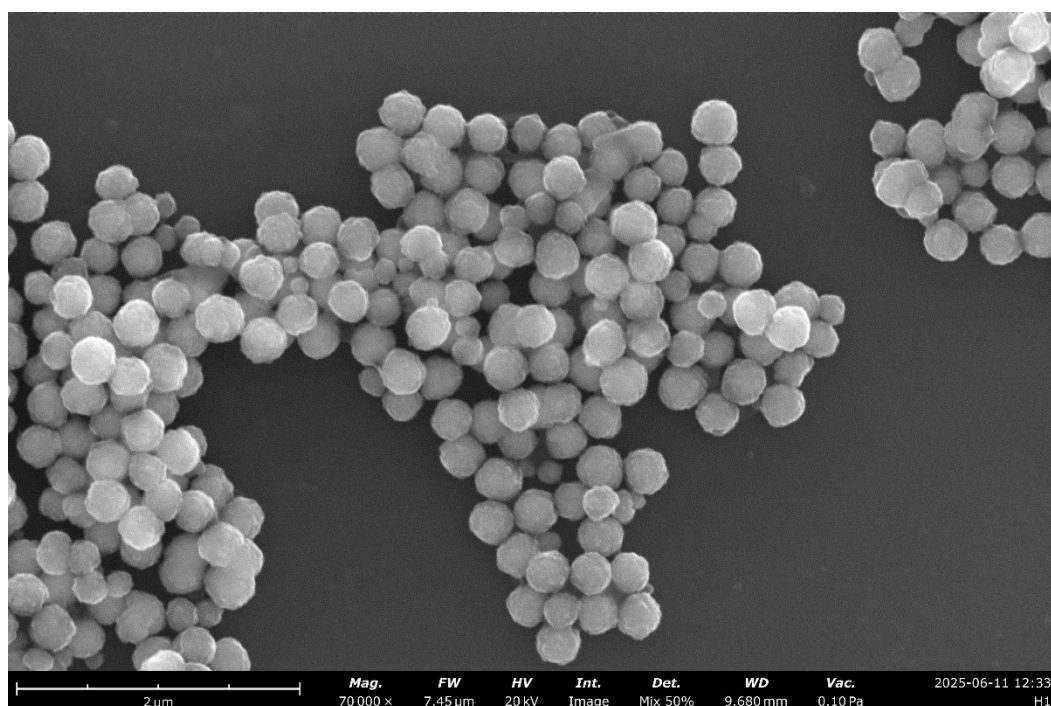
Εικόνα 15: Φάσμα XPS υψηλής διακριτικής ικανότητας του C1s για το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$.



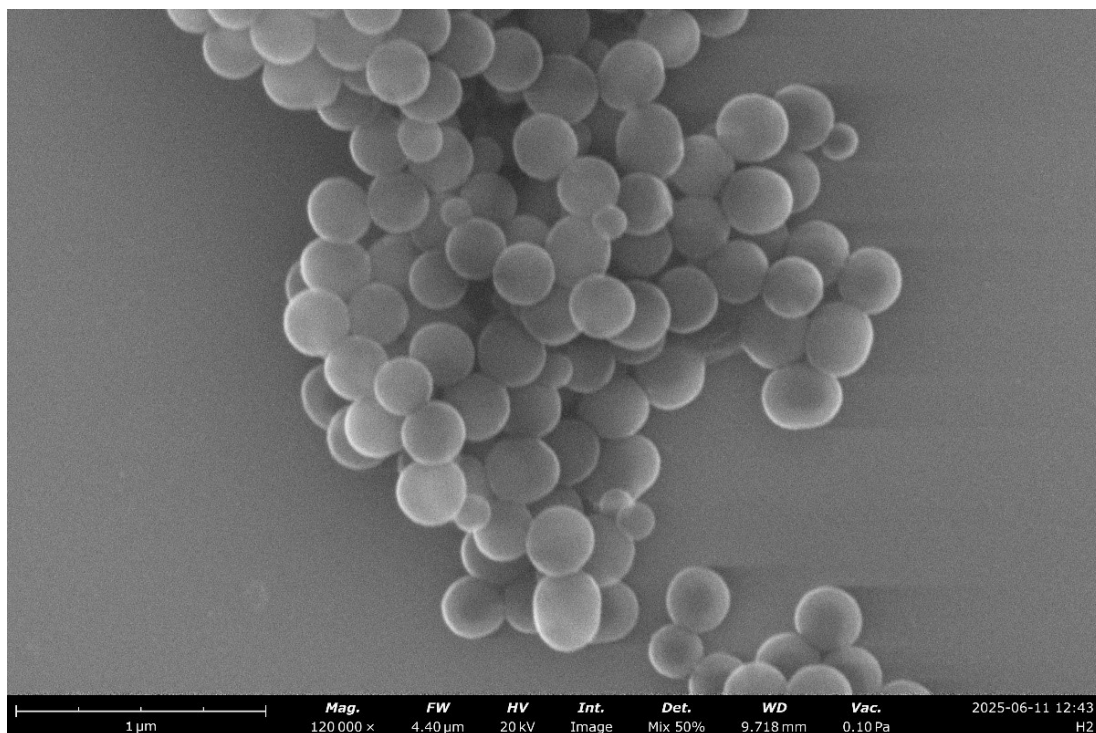
Εικόνα 16: Φάσμα XPS υψηλής διακριτικής ικανότητας του N1s για το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$.

3.3.3 Αποτελέσματα SEM

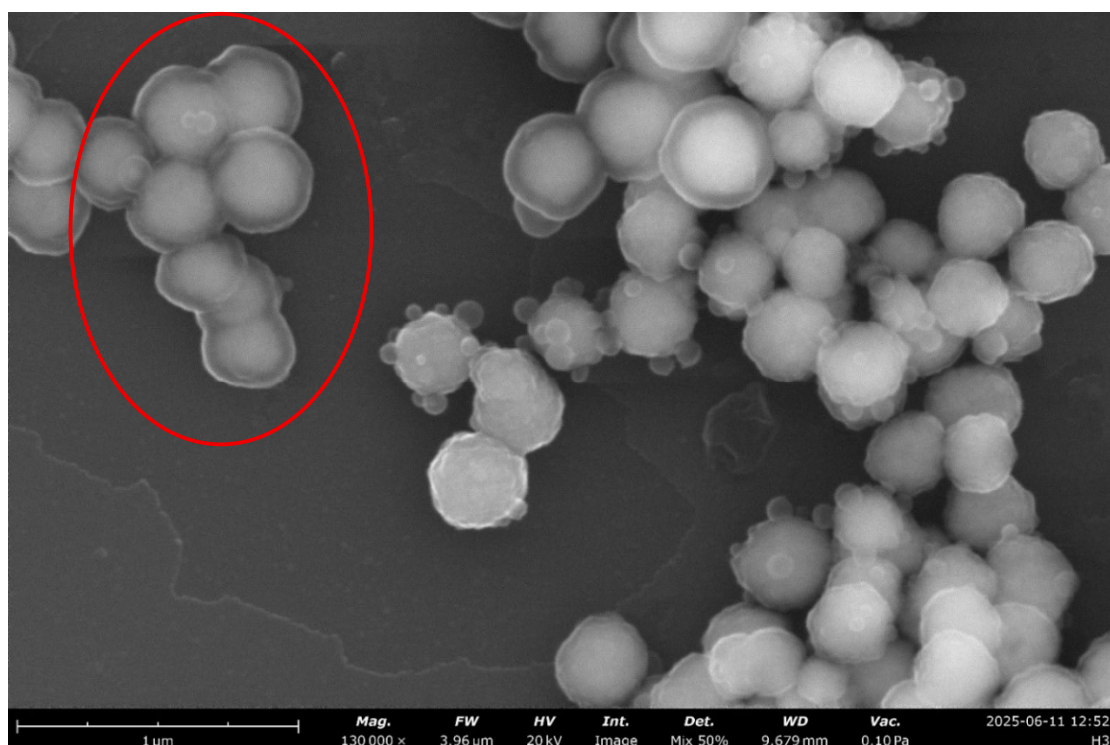
Εικόνες SEM λήφθηκαν για το μαγνητικό υλικό Fe_3O_4 , το υλικό Pyridine-COF, καθώς και τον συνδυασμό των δύο αυτών υλικών $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$. Στην **Εικόνα 17** παρατηρείται το υλικό Fe_3O_4 σε κλίμακα 2 μm , ενώ το μέγεθος του υλικού είναι περίπου 200-250 nm. Στην **Εικόνα 18** παρατηρείται το υλικό Pyridine-COF σε κλίμακα 1 μm , το οποίο έχει μέγεθος περίπου 300-400 nm. Στην **Εικόνα 19** εντός του κόκκινου κύκλου φαίνεται το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$, το οποίο αποτελεί τον συνδυασμό των δύο προηγούμενων υλικών, με το Fe_3O_4 να καλύπτεται από το Pyridine-COF με λεπτό στρώμα του υλικού. Εικόνες του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ σε διαφορετική κλίμακα δίνονται στο Παράρτημα 1 (**Εικόνες ΠΙ-1, ΠΙ-2**).



Εικόνα 17: Εικόνα SEM του υλικού Fe_3O_4 (κλίμακα: 2 μm)



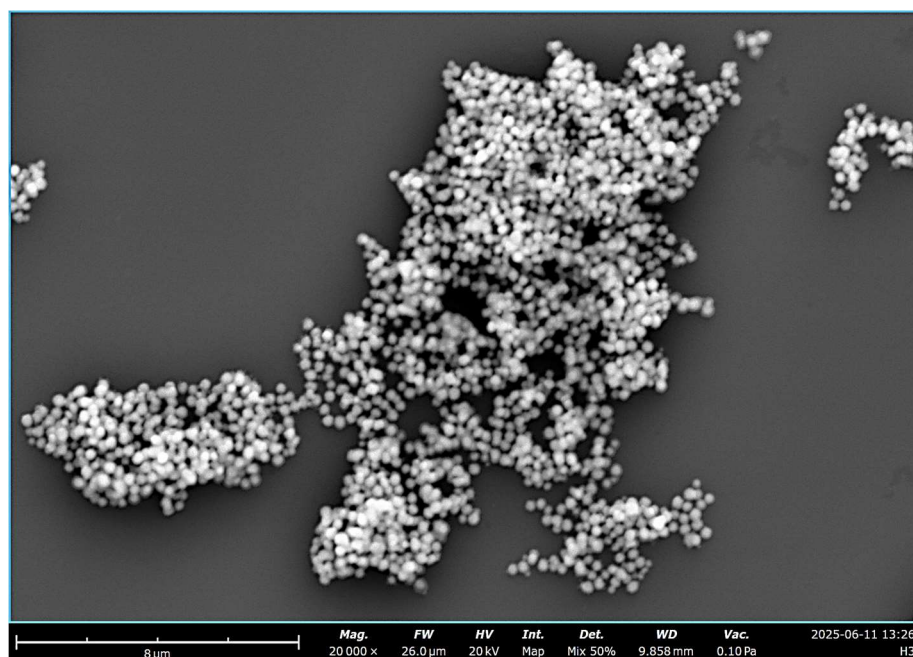
Εικόνα 18: Εικόνα SEM του υλικού Pyridine-COF (κλίμακα: 1 μm)



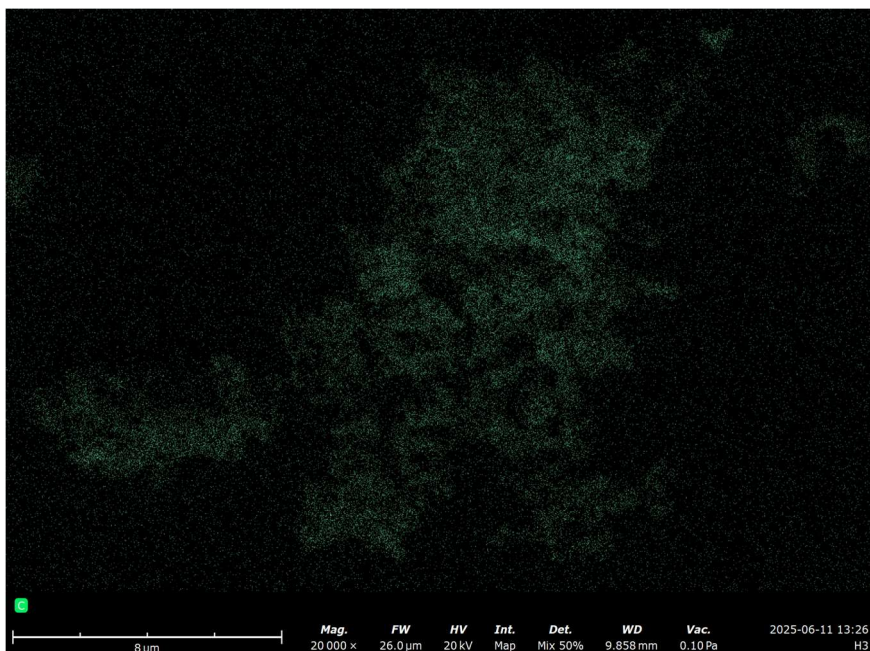
Εικόνα 19: Εικόνα SEM του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ (κλίμακα: 1 μm).

3.3.4 Αποτελέσματα EDS

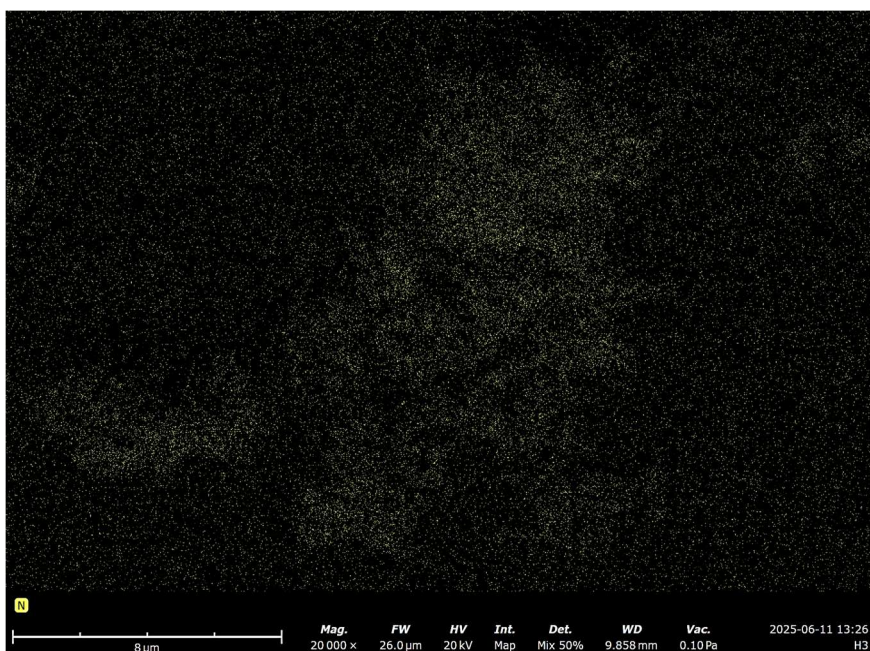
Για την στοιχειακή ανάλυση του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ χρησιμοποιήθηκε η τεχνική EDS. Στην **Εικόνα 20** φαίνεται το σημείο του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ που χρησιμοποιήθηκε για στοιχειακή ανάλυση με EDS. Οι **Εικόνες 21 – 24** που λήφθηκαν παρουσιάζουν τα άτομα από τα οποία αποτελείται το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$, δηλαδή τον άνθρακα, το άζωτο, το οξυγόνο και τον σίδηρο. Παρατηρώντας την **Εικόνα 21** που αφορά τα άτομα άνθρακα και την **Εικόνα 24** που αφορά τα άτομα σιδήρου, φαίνεται ότι περιλαμβάνονται σε μεγαλύτερη ποσότητα στο υλικό σε σχέση με τα άτομα αζώτου που φαίνονται στην **Εικόνα 22**. Ωστόσο, επικρατέστερο στη δομή του υλικού φαίνεται να είναι το οξυγόνο όπως παρατηρείται στην **Εικόνα 23**.



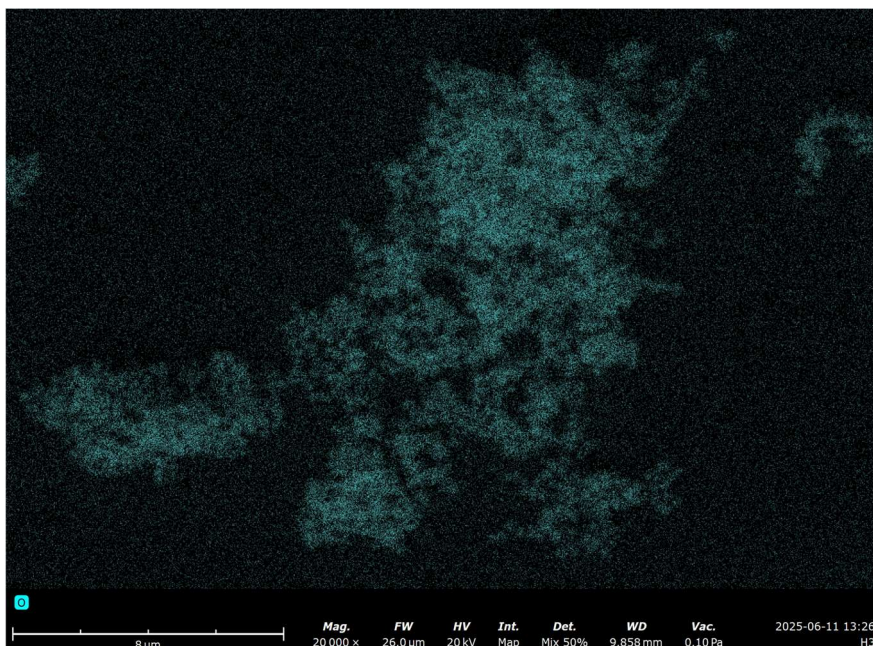
Εικόνα 20: Εικόνα SEM από το σημείο του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ που πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση με EDS.



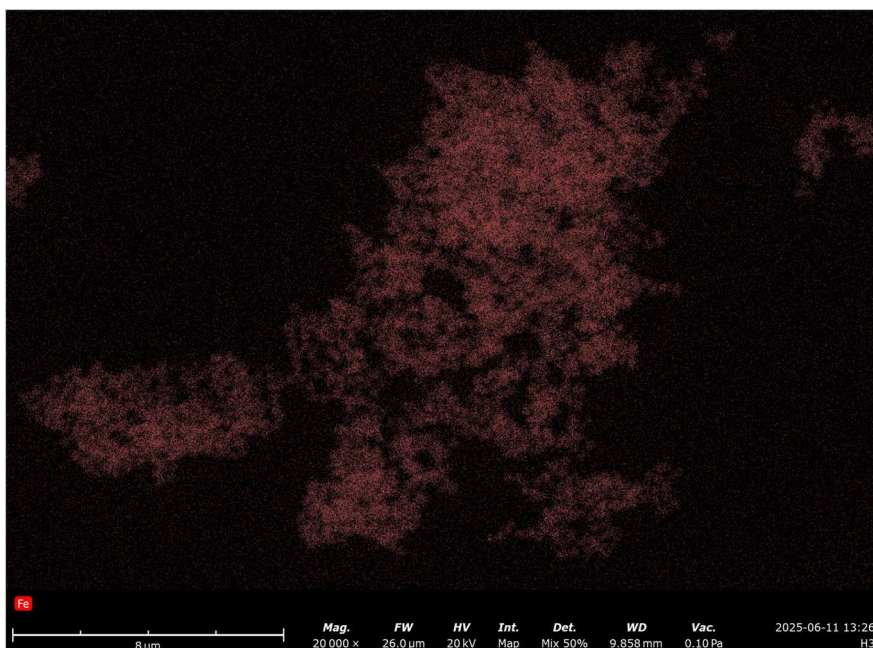
Εικόνα 21: Εικόνα με στοιχειακή ανάλυση EDS του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ για τα άτομα άνθρακα (πράσινο)



Εικόνα 22: Εικόνα με στοιχειακή ανάλυση EDS του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ για τα άτομα αζώτου (κίτρινο)



Εικόνα 23: Εικόνα με στοιχειακή ανάλυση EDS του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ για τα άτομα οξυγόνου (γαλάζιο)



Εικόνα 24: Εικόνα με στοιχειακή ανάλυση EDS του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ για τα άτομα σιδήρου (κόκκινο)

3.3.5 Αποτελέσματα DLS

Το ζ δυναμικό υποδεικνύει τη σταθερότητα των εναιωρημάτων. Στο πλαίσιο χαρακτηρισμού των υλικών, μετρήθηκε το ζ δυναμικό για τα υλικά Pyridine-COF και $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$, το οποίο βρέθηκε $-0,8 \text{ mV}$ και $+5 \text{ mV}$ αντίστοιχα. Οι τιμές που βρέθηκαν παραπέμπουν σε υλικά που δεν είναι ισχυρά φορτισμένα και τα εναιωρήματά τους δεν είναι επίσης σταθερά, καθώς είναι επιρρεπής στη δημιουργία συσσωματωμάτων. Οι εικόνες από την μέτρηση του ζ δυναμικού βρίσκονται στο Παράρτημα Ι (**Εικόνα ΠΙ-4, Εικόνα ΠΙ-5**)

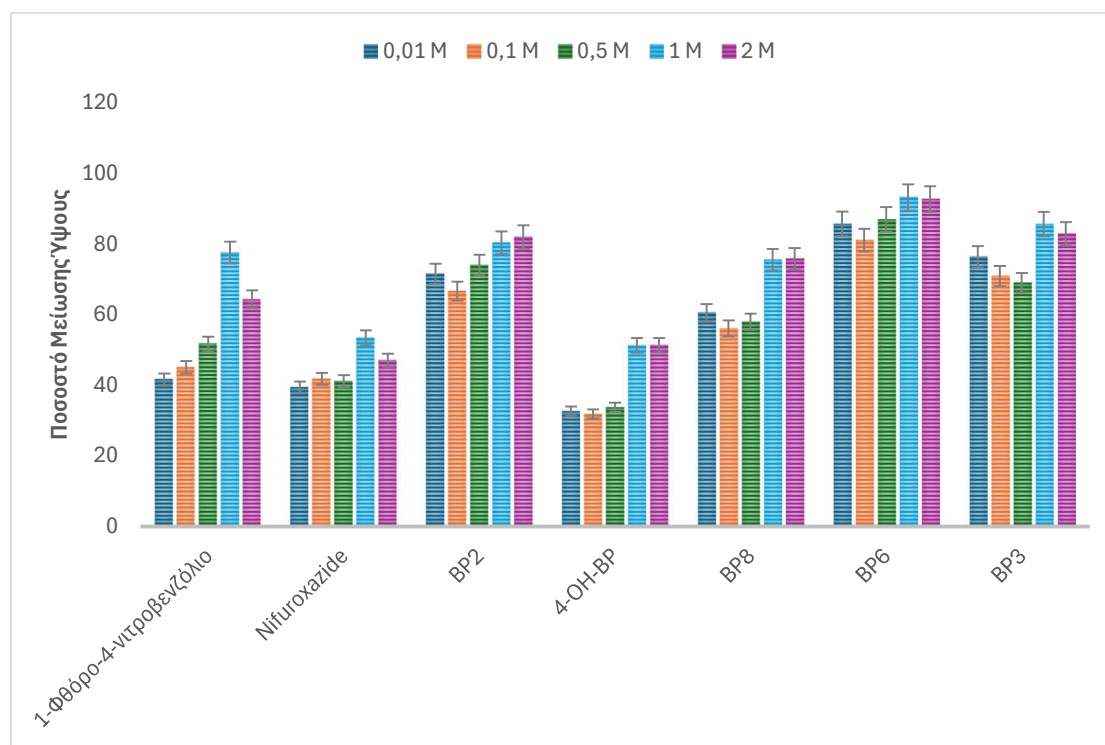
3.4 Βελτιστοποίηση πειραματικών παραμέτρων μικροεκχύλισης

Η διαδικασία της μικροεκχύλισης βελτιστοποιήθηκε για την μέγιστη δυνατή απόδοση για το σύνολο των αναλυτών. Παράμετροι όπως η ιοντική ισχύς, το pH και η θερμοκρασία μπορεί να επηρεάζουν σημαντικά το αποτέλεσμα της διαδικασίας μικροεκχύλισης. Οι παράμετροι αυτοί μελετήθηκαν με την κλασική προσέγγιση, κατά την οποία διατηρούνται όλοι οι παράμετροι σταθεροί, ενώ αλλάζουν κάθε φορά οι τιμές μίας παραμέτρου (one-factor-at-a-time).

3.4.1 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Η ιοντική ισχύς είναι ένας σύνθετος παράγοντας που μπορεί να επηρεάσει θετικά ή αρνητικά την εκχύλιση. Τα ιόντα μπορούν να δημιουργούν μία στοιβάδα γύρω από την επιφάνεια των σωματιδίων, καταλαμβάνοντας με αυτό το τρόπο τις θέσεις της προσρόφησης ή μπορούν να ενισχύουν την προσρόφηση «γεφυρώνοντας» τις επιφάνειες των σωματιδίων με άλλα φορτισμένα μόρια (Qi et al., 2021). Οι δοκιμές για την βελτιστοποίηση της ιοντικής ισχύς πραγματοποιήθηκαν με την προσθήκη διαφορετικής συγκέντρωσης NaCl. Στην **Εικόνα 25** φαίνεται η απόδοση της μικροεκχύλισης με βάση τις συγκεντρώσεις NaCl στο διάλυμα μικροεκχύλισης (0,01 M, 0,1 M, 0,5 M, 1 M, 2 M), με μία σταδιακή

αύξηση της απόδοσης να παρατηρείται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση NaCl. Αυτή η αύξηση παρατηρείται μέχρι τη συγκέντρωση 1M. Η προσθήκη μεγαλύτερης συγκέντρωσης στο διάλυμα δεν φαίνεται να βελτιώνει την απόδοση της μικροεκχύλισης με αποτέλεσμα η συγκέντρωση 1 M να ξεχωρίζει ως βέλτιστη.

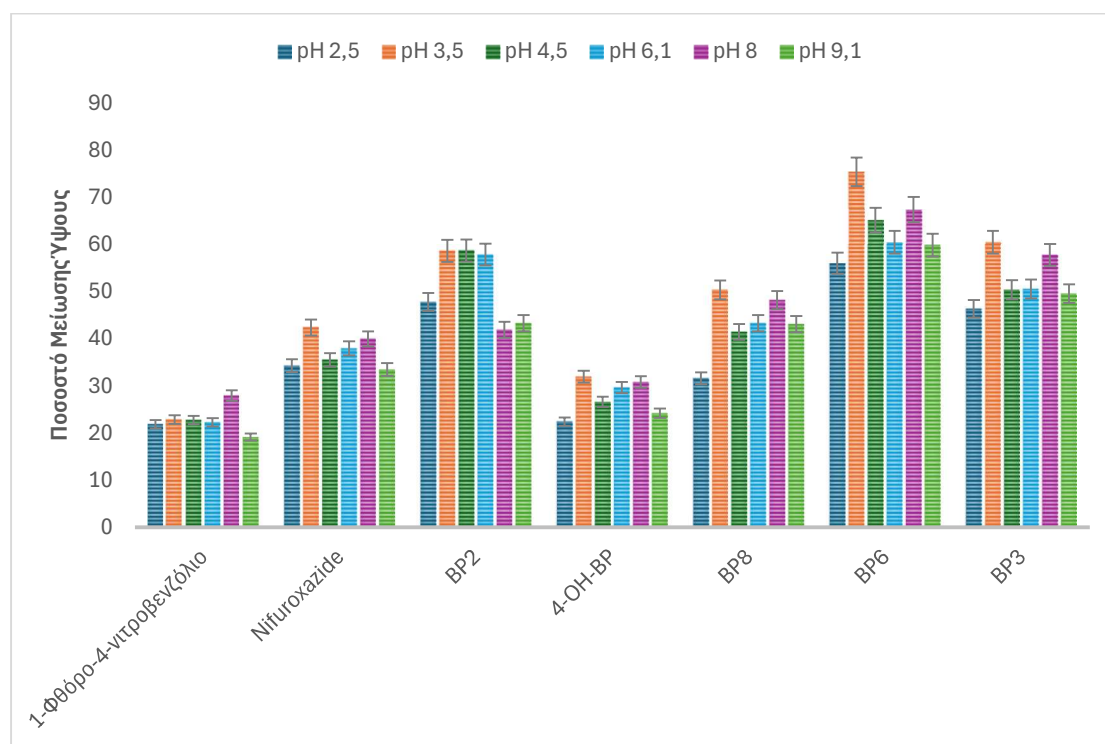


Εικόνα 25: Ποσοστό μείωσης του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών σε διάλυμα των αναλυτών πριν και μετά την μικροεκχύλιση σε σχέση με την ποσότητα NaCl που προστέθηκε.

3.4.2 Επίδραση του pH μικροεκχύλισης

Τα COF είναι σταθερά σε οξέα και βάσεις και δεν επηρεάζονται εύκολα από το pH. Ωστόσο, το pH μπορεί να παίζει σημαντικό ρόλο για τους αναλύτες ή την αλληλεπίδραση των αναλυτών με το προσροφητικό υλικό. Η ρύθμιση του pH στα πειράματα έγινε με υδατικά διαλύματα HCl 0,5 M και NaOH 0,5 M. Στην **Εικόνα 26** φαίνονται τα αποτελέσματα για τις τιμές pH που πραγματοποιήθηκαν, με την τιμή $\text{pH} \approx 3,5$ να εμφανίζεται ως η βέλτιστη. Οι τιμές pH πάνω και κάτω του $\text{pH} \approx 3,5$ στην εικόνα φαίνεται να δίνουν χαμηλότερη απόδοση μικροεκχύλισης, με

εξαίρεση τους αναλύτες 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο και BP2. Στο 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο η τιμή του pH ≈ 8 φαίνεται να δίνει την καλύτερη απόδοση μικροεκχύλισης, ενώ στη BP2 η τιμή pH $\approx 3,5$ δεν δίνει σημαντικά καλύτερη απόδοση από τις τιμές 4,5 και 6,1. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας της μικροεκχύλισης έγινε μέτρηση του pH στο υπερκείμενο υγρό, από την οποία παρατηρήθηκε μεταβολή της τιμής σε σχέση με την αρχική κατά $\pm 0,1$ (pH $\approx 3,5 \pm 0,1$).

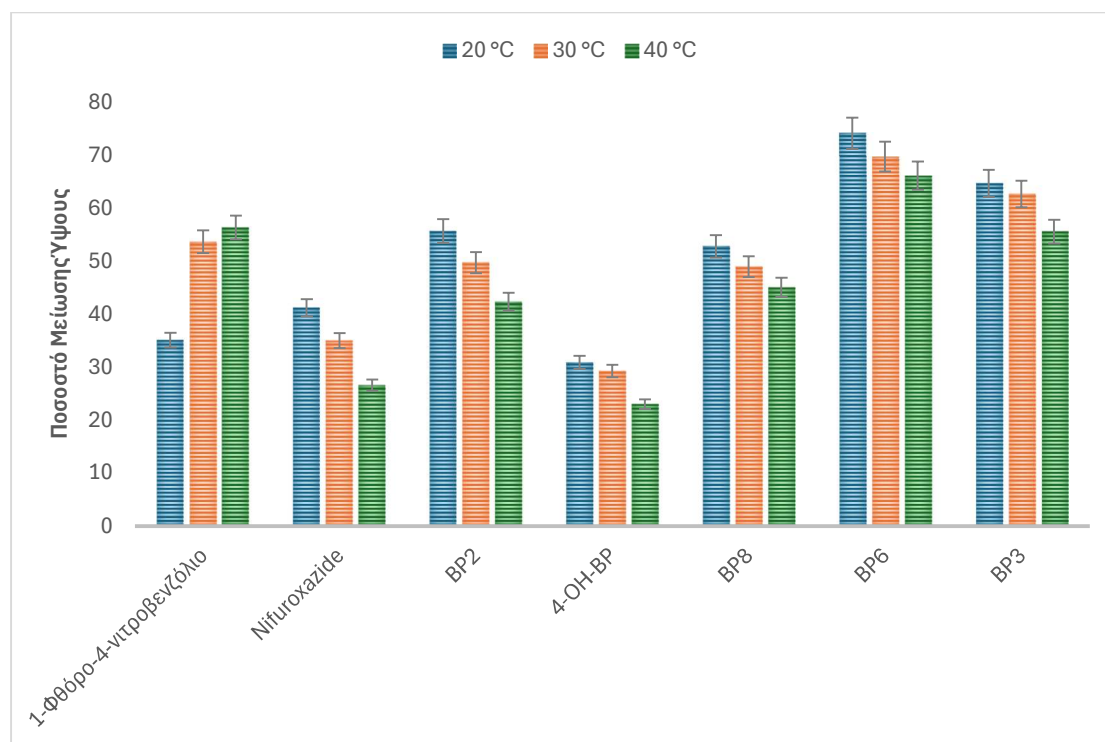


Εικόνα 26: Ποσοστό μείωσης του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών σε διάλυμα των αναλυτών πριν και μετά την μικροεκχύλιση σε σχέση με την τιμή pH του δείγματος.

3.4.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Μετρήσεις για την μέγιστη δυνατή απόδοση της μικροεκχύλισης πραγματοποιήθηκαν στους 20 °C, 30 °C και 40 °C. Στην **Εικόνα 27** απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τις διαφορετικές θερμοκρασίες. Η καλύτερη απόδοση της μικροεκχύλισης φάνηκε στους 20 °C. Στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες με εξαίρεση

το 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο, οι υπόλοιποι αναλύτες εμφάνισαν χαμηλότερη απόδοση μικροεκχύλισης. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι εξώθερμο, επομένως η απόδοση είναι συνήθως καλύτερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το 1-φθορο-4-νιτροβενζόλιο ξεχωρίζει στην **Εικόνα 27** σε σχέση με τους υπόλοιπους αναλύτες εμφανίζοντας την καλύτερη απόδοση για τους 40 °C.



Εικόνα 27: Ποσοστό μείωσης του ύψους των χρωματογραφικών κορυφών σε διάλυμα των αναλυτών πριν και μετά την μικροεκχύλιση σε σχέση με την θερμοκρασία του δείγματος.

3.4.4 Πολυπαραγοντικό πείραμα για τη βελτιστοποίηση των υπολοίπων πειραματικών παραμέτρων

Η βελτιστοποίηση της απόδοσης της μικροεκχύλισης που προηγήθηκε αφορούσε, το pH, την ιοντική ισχύ και τη θερμοκρασία χρησιμοποιώντας την κλασσική μέθοδο μεταβολής μίας παραμέτρου κάθε φορά. Ωστόσο, υπάρχουν επιπλέον παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της μικροεκχύλισης, για τις οποίες η κλασσική μέθοδος δεν λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις και

συνεπώς, δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα. Για την αξιολόγηση αυτών των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία επιφάνειας απόκρισης (response surface methodology, RSM) χρησιμοποιώντας έναν κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό (Central Composite Design, CCD) που οδήγησε σε μια μέθοδο με τις βέλτιστες πειραματικές συνθήκες. Αυτές οι παράμετροι είναι: η ταχύτητα ανάδευσης (stirring rate, rpm), ο όγκος του διαλύματος εκχύλισης (volume, mL), ο χρόνος ανάδευσης (stirring time, min) και η ποσότητα του προσροφητικού υλικού (quantity of sorbent, mg).

Η βελτιστοποίηση έγινε με βάση έναν κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό τριών επιπέδων. Ο σχεδιασμός αυτός περιείχε 27 πειράματα, που περιλάμβαναν 3 κεντρικά σημεία, 8 αξονικά και 16 παραγοντικά για τις τέσσερις παραμέτρους που αναφέρθηκαν προηγουμένως. Η εξίσωση του σχεδιασμού ήταν της μορφής $N = 2^k + 2k + C_0 = 2^4 + 2 \cdot 4 + 3 = 27$, με το 2^k να αναφέρεται στα παραγοντικά σημεία, το $2k$ στα αξονικά σημεία και το C_0 στα κεντρικά σημεία. Στον **Πίνακα 4** δίνονται οι παράμετροι με τους συμβολισμούς που έλαβαν στο σχεδιασμό, οι μονάδες μέτρησης και τα όρια των τιμών των παραμέτρων.

Πίνακας 4: Παράμετροι, μονάδες μέτρησης τους καθώς και όρια των τιμών τους που χρησιμοποιήθηκαν στον CCD.

Παράμετρος	Ελάχιστη τιμή	Μέγιστη τιμή
A: Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	400	1250
B: Όγκος διαλύματος (mL)	13	82
C: Χρόνος ανάδευσης (min)	5	35
D: Ποσότητα προσροφητικού (mg)	3	20

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τυχαίο τρόπο προς αποφυγή μεροληψίας στα αποτελέσματα. Στον **Πίνακα 5** δίνονται οι τιμές των παραμέτρων για όλους τους συνδυασμούς που προέκυψαν με βάση τον κεντρικό σύνθετο σχεδιασμό. Επίσης, περιλαμβάνονται οι αποκρίσεις για όλα τα πειράματα οι οποίες αφορούν κανονικοποιημένες τιμές των υψών των αναλυτών, όπως περιγράφεται παρακάτω (τέλος του **Πίνακα 5**). Για τον πειραματικό σχεδιασμό και την

αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Design Expert (δοκιμαστική έκδοση 10 Stat-Ease, Inc., Minneapolis, USA).

Πίνακας 5: Πειραματικές συνθήκες (πειράματα 1-27) με τις αντίστοιχες συνολικές αποκρίσεις με βάση τον πειραματικό σχεδιασμό CCD.

Πείραμα	Ταχύτητα Ανάδευσης (rpm)	Όγκος (mL)	Χρόνος Ανάδευσης (min)	Ποσότητα Προσροφητικού (mg)	Σύνολο των κανονικοποιημένων υψών των κορυφών των αναλυτών
1	550	25	10	6	6.57
2	825	48	20	20	4.50
3	1100	25	30	17	8.80
4	1100	25	10	6	5.55
5	825	82	20	12	5.63
6	550	70	10	6	3.73
7	1100	70	30	17	4.75
8	1100	25	10	17	6.26
9*	825	48	20	12	5.22
10	825	48	5	12	2.83
11	550	25	30	17	5.32
12*	825	48	20	12	5.22
13	550	25	10	17	4.46
14	825	48	20	3	2.99
15	1100	25	30	6	4.17
16	825	13	20	12	4.53
17	550	70	10	17	0.21
18	400	48	20	12	0.05
19	550	25	30	6	4.05
20	825	48	35	12	4.59
21	1100	70	10	17	2.39
22*	825	48	20	12	3.11
23	1100	70	30	6	2.99
24	1250	48	20	12	4.55
25	1100	70	10	6	2.43
26	550	70	30	17	3.04
27	550	70	30	6	1.44

*Οι τρεις επαναλήψεις για το κεντρικό σημείο

Για την κανονικοποίηση των υψών των κορυφών χρησιμοποιήθηκε ο τύπος:

(ύψος κορυφής του αναλύτη στο εκάστοτε πείραμα – ελάχιστο ύψος κορυφής του αναλύτη στο σύνολο των 27 πειραμάτων) / (μέγιστο ύψος κορυφής του αναλύτη στο σύνολο των 27 πειραμάτων – ελάχιστο ύψος κορυφής του αναλύτη στο σύνολο των 27 πειραμάτων)

Για το σύνολο των κανονικοποιημένων τιμών ύψους όλων των αναλυτών προστέθηκαν οι τιμές που προέκυψαν από τις επιμέρους κανονικοποιήσεις για το εκάστοτε πείραμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο, όλοι οι αναλύτες συμμετείχαν με την ίδια βαρύτητα στην τελική κανονικοποιημένη τιμή.

Προκειμένου να αξιολογηθεί η επάρκεια του μοντέλου, πραγματοποιήθηκε ανάλυση διακύμανσης (ANOVA) για τα δεδομένα του **Πίνακα 5**. Τα αποτελέσματα του μοντέλου που λήφθηκαν δίνονται στον **Πίνακα 6**, σύμφωνα με τα οποία η τιμή $F = 2,59$ και η τιμή $p = 0,05$ έδειξαν ότι το συγκεκριμένο μοντέλο είναι σημαντικό και ότι υπάρχει 2,59% πιθανότητα τα αποτελέσματα να οφείλονται σε διακυμάνσεις του ίδιου πειράματος. Επιπλέον, στον **Πίνακα 6** φαίνεται πως η μικροεκχύλιση στο υλικό εξαρτάται σημαντικά από τις παραμέτρους A, B και την αλληλεπίδραση CD (οι τιμές p των παραμέτρων αυτών είναι μικρότερες από 0,05). Από την άλλη πλευρά, δεν διαπιστώθηκαν στατιστικά σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υπόλοιπων παραμέτρων (οι τιμές p για αυτές είναι μεγαλύτερες του 0,05). Ωστόσο, οι μη σημαντικοί όροι δεν αφαιρέθηκαν από το μοντέλο, αφού ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνολική επίδραση των παραμέτρων για την απόκριση.

Πίνακας 6: Αποτελέσματα ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA).

Πηγή	Άθροισμα τετραγώνων	Βαθμοί ελευθερίας	Τετράγωνο των μέσων	Τιμή F	Τιμή p (Πιθανότητα $>F$)
Μοντέλο	70,07	14	5,01	2,59	0,05
A: Ταχύτητα ανάδευσης	11,54	1	11,54	5,98	0,03
B: Όγκος	24,36	1	24,36	12,62	0,00(4)
C: Χρόνος ανάδευσης	1,56	1	1,56	0,81	0,39
D: Ποσότητα προσροφητικού	2,13	1	2,13	1,10	0,31
AB	3,440E-003	1	3,440E-003	1,782E-003	0,97
AC	1,68	1	1,68	0,87	0,37
AD	6,01	1	6,01	3,12	0,10
BC	0,99	1	0,99	0,51	0,49
BD	1,37	1	1,37	0,71	0,42
CD	12,67	1	12,67	6,56	0,02
A²	4,32	1	4,32	2,24	0,16
B²	3,43	1	3,43	1,78	0,21
C²	7,526E-003	1	7,526E-003	3,899E-003	0,95
D²	1,564E-003	1	1,564E-003	8,101E-004	0,98
Υπολειμματικός όρος	23,17	12	1,93	-	-
Έλλειψη προσαρμογής	20,20	10	2,02	1,36	0,50
Καθαρό σφάλμα	2,97	2	1,48	-	-

Μετά τον εντοπισμό των σημαντικών παραμέτρων, χρησιμοποιήθηκε η RSM ώστε να βρεθούν οι βέλτιστες συνθήκες μικροεκχύλισης. Η υψηλή ταχύτητα ανάδευσης και ο χαμηλός όγκος του διαλύματος φάνηκε να βοηθούν την διαδικασία, διευκολύνοντας την διάχυση των αναλυτών στις θέσεις προσρόφησης του υλικού και αυξάνοντας με αυτό το τρόπο την απόδοση της μικροεκχύλισης.

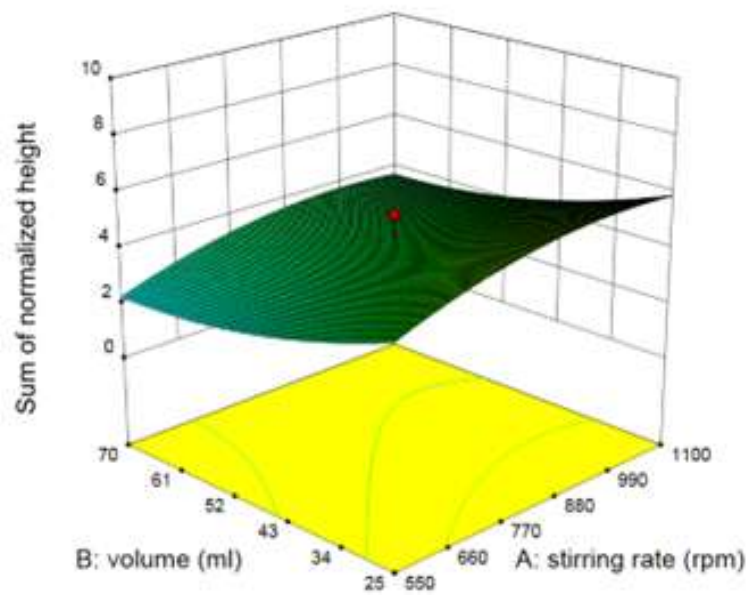
Στην **Εικόνα 28** παρατηρείται η αλληλεπίδραση αυτών των παραμέτρων, αυξάνοντας σημαντικά την τάση για μεγαλύτερη απόκριση σε χαμηλό όγκο και υψηλή ταχύτητα ανάδευσης. Η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια ανάδευσης και η αυξημένη ποσότητα προσροφητικού υλικού αν και δεν αποτελούν σημαντικές παραμέτρους στο μοντέλο της μεθόδου, αυξάνουν τις πιθανότητες να δεσμευτούν οι αναλύτες στις προσροφητικές θέσεις του υλικού. Στην **Εικόνα 29** παρατηρείται πως η μεγάλη ή μικρή διάρκεια ανάδευσης δεν επιδρά στην τάση της απόκρισης. Ωστόσο, για μεγαλύτερη τιμή της ταχύτητας ανάδευσης, ο αυξημένος χρόνος ανάδευσης ενισχύει την τάση για μεγαλύτερη απόκριση. Το ίδιο παρατηρείται και στην **Εικόνα 30** για τον χρόνο ανάδευσης, όπου για μικρότερο όγκο εκχύλισης φαίνεται να βελτιώνεται ελάχιστα η απόκριση της μεθόδου όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια της ανάδευσης. Στην **Εικόνα 31** η ποσότητα του προσροφητικού δεν φαίνεται να επιδρά σημαντικά στην απόκριση. Η τάση της απόκρισης ωστόσο, βελτιώνεται με την αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης για περισσότερη ποσότητα προσροφητικού υλικού. Αυτό φαίνεται στο τρισδιάστατο διάγραμμα της **Εικόνας 31** όπου για σταθερή ποσότητα προσροφητικού στα 17 mg φαίνεται αυξημένη απόκριση σε σχέση με τα 6 mg. Στην **Εικόνα 32** παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά της απόκρισης όσο αφορά την ποσότητα του προσροφητικού, αλλά με μικρότερες τιμές όγκου εμφανίζεται αύξηση στην τάση για καλύτερη απόκριση. Στην **Εικόνα 33** παρατηρείται αλληλεπίδραση του χρόνου ανάδευσης και της ποσότητας του προσροφητικού υλικού, εμφανίζοντας μία τάση για υψηλότερες τιμές απόκρισης σε μεγαλύτερες τιμές χρόνου ανάδευσης και μεγαλύτερη ποσότητα προσροφητικού υλικού. Όσο η ποσότητα του προσροφητικού υλικού είναι χαμηλή ακόμα και τα 30 min δεν εμφανίζουν καλή απόκριση, το ίδιο συμβαίνει και στην αντίστροφη περίπτωση με μικρό χρόνο ανάδευσης και μεγάλη ποσότητα προσροφητικού υλικού. Οι βέλτιστες παράμετροι που έδωσε το μοντέλο του προγράμματος για την διαδικασία της μικροεκχύλισης είναι:

A: Ταχύτητα ανάδευσης, 1100 rpm

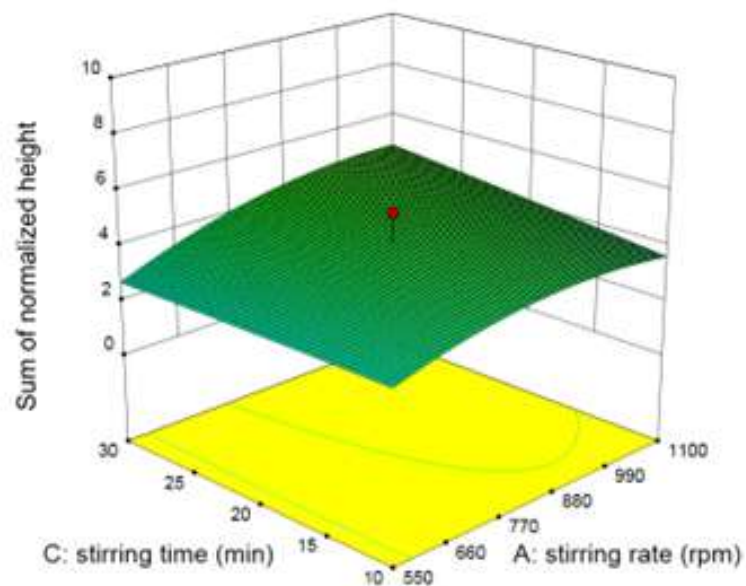
B: Όγκος διαλύματος, 25 mL

C: Χρόνος ανάδευσης, 30 min

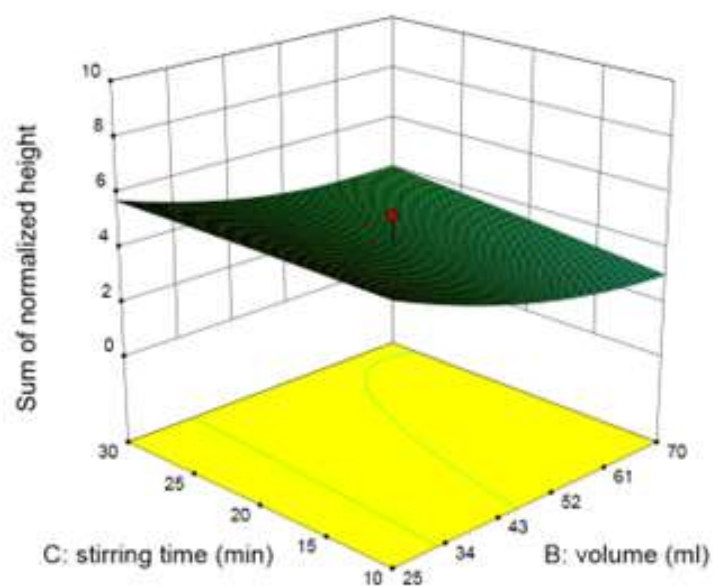
D: Ποσότητα προσροφητικού υλικού, 17 mg



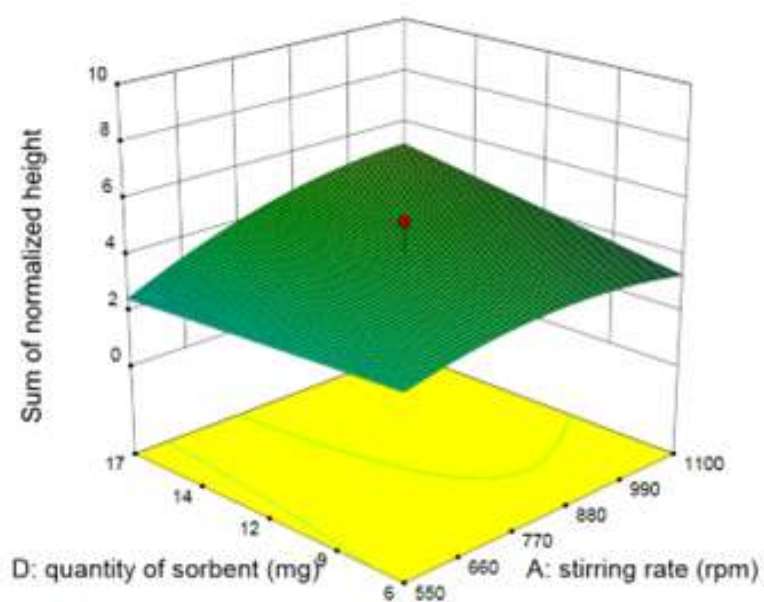
Εικόνα 28: Αλληλεπίδραση μεταξύ του όγκου του διαλύματος και της ταχύτητας ανάδευσης.



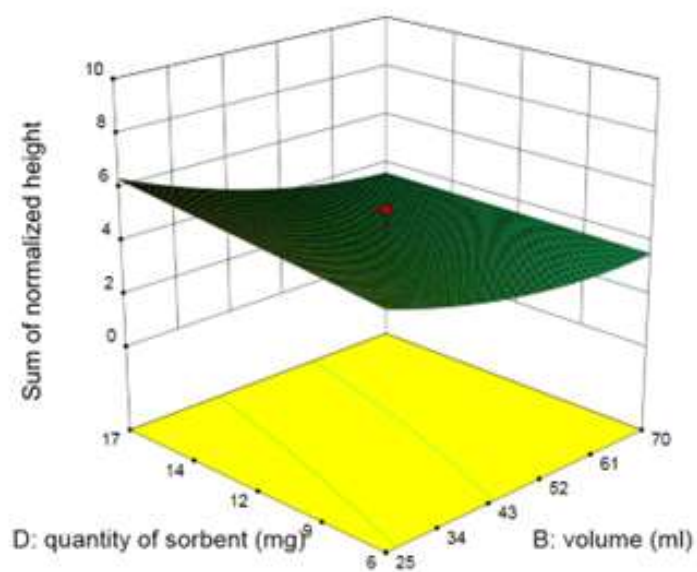
Εικόνα 29: Αλληλεπίδραση μεταξύ της ταχύτητας ανάδευσης και του χρόνου ανάδευσης.



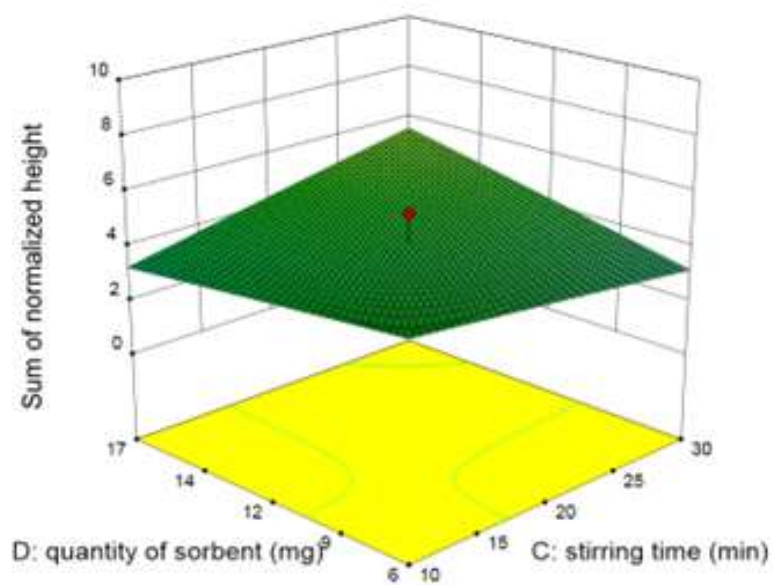
Εικόνα 30: Αλληλεπίδραση μεταξύ του όγκου του διαλύματος και του χρόνου ανάδευσης.



Εικόνα 31: Αλληλεπίδραση μεταξύ της ταχύτητας ανάδευσης και της ποσότητας του προσροφητικού.



Εικόνα 32: Αλληλεπίδραση μεταξύ του όγκου του διαλύματος και της ποσότητας του προσροφητικού.



Εικόνα 33: Αλληλεπίδραση μεταξύ του χρόνου ανάδευσης και της ποσότητας του προσροφητικού.

3.4.5 Μηχανισμός μικροεκχύλισης

Πέρα από τους αναλύτες που εκχυλίστηκαν και προσδιορίστηκαν στα πειράματα δοκιμάστηκαν και άλλοι αναλύτες όπως το nitrofurantoin, η εστρόνη, η εστραδιόλη, το isoproturon, το furaltadone, το 4-chlorophenoxyacetic acid, το sulfomerazine και το sulfadiazine. Ωστόσο, οι αναλύτες αυτοί δεν χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα, καθώς δεν εκχυλίζονταν σχεδόν καθόλου.

Ο μηχανισμός της μικροεκχύλισης προκύπτει από τις π-π αλληλεπιδράσεις, τις διπολικές αλληλεπιδράσεις με τις πολικές ομάδες των αναλυτών ($C=O$, NO_2) και το άζωτο της πυριδίνης του υλικού $Fe_3O_4@Pyridine-COF$, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου. Αρχικά, τόσο οι αναλύτες όσο και το υλικό διαθέτουν αρωματικότητα, συνεπώς δικαιολογούνται οι π-π αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Επίσης, τα νιτροφουράνια και τα φθορονιτροβενζόλια έχουν έντονο χαρακτήρα δέκτη ηλεκτρονίων λόγω της νιτρο-ομάδας και του φθορίου αντίστοιχα, ο οποίος οδηγεί σε ισχυρή αλληλεπίδραση με το πλούσιο σε ηλεκτρόνια COF. Τα οξυγόνα της νιτρο-ομάδας μπορούν να συμμετάσχουν σε διπολικές αλληλεπιδράσεις με τα άζωτα της ιμίνης/πυριδίνης. Ακόμη, οι βενζοφαινόνες και το nifuroxazide έχουν στην δομή τους ομάδες υδροξυλίου, με τις οποίες θα μπορούσαν να αλληλοεπιδράσουν τα άζωτα του υλικού $Fe_3O_4@Pyridine-COF$ ως δέκτες δεσμών υδρογόνου. Τέλος, από τα αποτελέσματα βελτιστοποίησης βρέθηκε ότι η απόδοση της μικροεκχύλισης ήταν καλύτερη για την τιμή $pH \approx 3,5$. Δεδομένου ότι οι αναλύτες είχαν τιμή $pK_a \geq 7$ εμφάνιζαν μία σχετική υδροφοβικότητα σε συνδυασμό και με τις τιμές $\log P$. Στο υλικό, επίσης παρατηρήθηκε μία σχετική υδροφοβικότητα που μπορεί να δικαιολογεί τέτοιου είδους αλληλοεπιδράσεις.

Πέρα από τη διαδικασία σύνθεσης που έχει χαρακτηριστικά πράσινης χημείας, η διαδικασία μικροεκχύλισης ακολουθούσε επίσης αρχές της πράσινης αναλυτικής χημείας, όπως η απουσία αποβλήτων και η «οικονομία του ατόμου» καθώς το υλικό $Fe_3O_4@Pyridine-COF$ χρησιμοποιήθηκε για όλη την πορεία της μικροεκχύλισης. Δεν χρησιμοποιήθηκαν τοξικοί παράγοντες και ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε κατά κόρον το νερό. Η μέθοδος δεν απαιτήσε πηγή ενέργειας,

όπως θέρμανση και κατά τη διάρκεια της μικροεκχύλισης λαμβάνονταν όλα τα μέτρα ασφαλείας.

3.5 Πρότυπες καμπύλες

Οι καμπύλες βαθμονόμησης κατασκευάστηκαν με πρότυπα διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης από τους αναλύτες. Τα διαλύματα αυτά υπέστησαν μικροεκχύλιση με το μαγνητικό υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@Pyridine-COF}$ και αναλύθηκαν με έγχυση στην HPLC. Οι καμπύλες κατασκευάστηκαν με βάση το ύψος των χρωματογραφημάτων συνάρτηση της συγκέντρωσης. Οι εξισώσεις και οι συντελεστές προσδιορισμού για τις πρότυπες καμπύλες φαίνονται στον **Πίνακα 7**.

Πίνακας 7: Εξισώσεις και συντελεστές προσδιορισμού από τις πρότυπες καμπύλες των αναλυτών.

Αναλύτης	Εξίσωση, Συντελεστής Προσδιορισμού
1-Φθορο-4-νιτροβενζόλιο	$y = 111x + 126$ $R^2 = 0,998$
Nifuroxazide	$y = 123x + 310$ $R^2 = 1$
BP2	$y = 154x + 530$ $R^2 = 0,9994$
4-OH-BP	$y = 315x + 28353$ $R^2 = 0,9902$
BP8	$y = 575x + 2055$ $R^2 = 0,996$
BP6	$y = 830x - 1318$ $R^2 = 0,9929$

BP3	$y = 1042x - 1914$ $R^2 = 0,9914$

3.5.1 Ανάλυση πραγματικών δειγμάτων

Δείγματα νερού λίμνης και χυμού εκχυλίστηκαν υπό τις βέλτιστες συνθήκες και αναλύθηκαν στην HPLC. Στα δείγματα αυτά οι συγκεντρώσεις των αναλυτών ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης. Στους **Πίνακες 8** και **9** αναγράφονται οι τιμές LOD και LOQ για τη μήτρα του νερού λίμνης και του χυμού, οι οποίες υπολογίστηκαν ως τρεις και δέκα φορές ο λόγος του σήματος των αναλυτών προς το σήμα του θορύβου αντίστοιχα, όπως αναφέρθηκε και στην ενότητα 2.5.4.

Πίνακας 8: Τιμές LOD και LOQ για τους αναλύτες στο νερό λίμνης.

Νερό Λίμνης	1-Φθόρο-4-νιτροβενζόλιο	Nifuroxazide	BP8	BP6	BP3
LOD (ng/mL)	4,8	6,2	5,8	5,8	7,7
LOQ (ng/mL)	15	20	19	19	25

Πίνακας 9: Τιμές LOD και LOQ για τη μέθοδο προσδιορισμού βενζοφαινονών στο χυμό.

Χυμός	BP2	BP8	BP6	BP3
LOD (ng/mL)	4,4	5,0	3,6	4,5
LOQ (ng/mL)	14	16	12	15

Για την πιστότητα της μεθόδου υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα (intra-day) και αναπαραγωγιμότητα (inter-day), οι οποίες ορίστηκαν με βάση τη σχετική τυπική απόκλιση (Relative Standard Deviation, RSD%) των μετρήσεων που

πραγματοποιήθηκαν στα εμβολιασμένα δείγματα, αντίστοιχα, κατά τη διάρκεια μιας ημέρας και σε δύο διαδοχικές ημέρες. Οι τιμές επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας για τη μέθοδο προσδιορισμού αναφέρονται στον **Πίνακα 10**.

Δοκιμές για την επαναχρησιμοποίηση του υλικού δεν πραγματοποιήθηκαν λόγω της απλής πορείας σύνθεσης του και του χαμηλού κόστους σύνθεσης του υλικού.

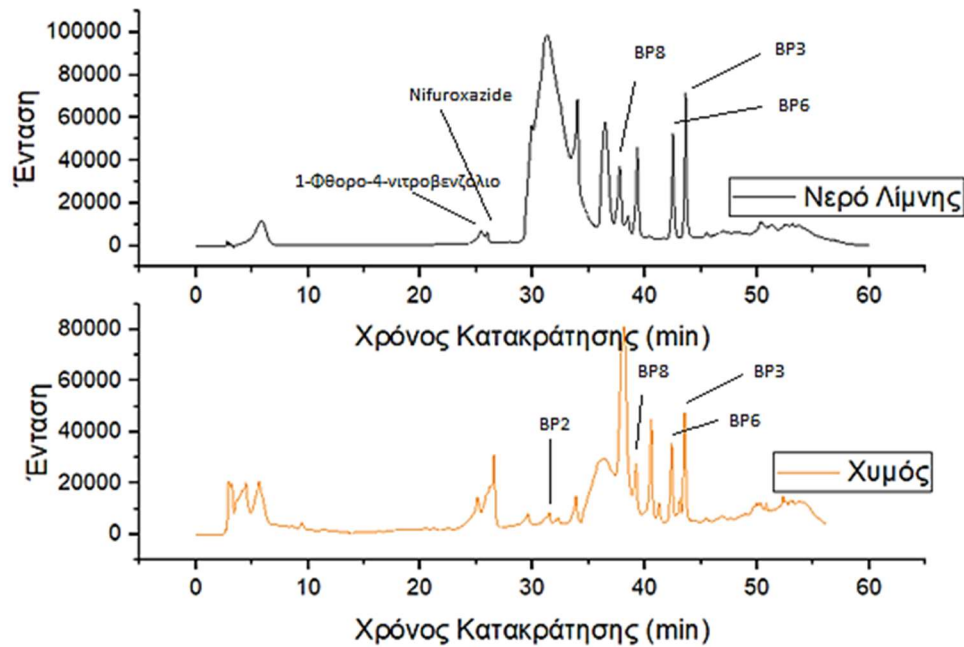
Πίνακας 10: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα της μεθόδου.

	1-Φθόρο-4-νιτροβενζόλιο	Nifuroxazide	BP2	BP8	BP6	BP3
RSD% (intra day)	3,2	4,0	4,3	2,2	0,68	0,58
RSD% (inter day)	7,5	7,1	7,5	8,2	6,66	5,3

Ακολούθησε ο εμβολιασμός των δειγμάτων με τους αναλύτες για συγκεντρώσεις 20 ng/mL, 40 ng/mL και 70 ng/mL και η διαδικασία μικροεκχύλισης και προσδιορισμού, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.5. Από τα χρωματογραφήματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 34** υπολογίστηκαν οι τιμές ανάκτησης. Το ποσοστό ανάκτησης βρέθηκε από τον λόγο της διαφοράς μεταξύ της μετρούμενης συγκέντρωσης του αναλύτη στα εμβολιασμένα και τα μη εμβολιασμένα δείγματα προς την πραγματική συγκέντρωση εμβολιασμού. Οι τιμές του ποσοστού ανάκτησης αναφέρονται στον **Πίνακα 11**. Στο χρωματογράφημα για τη μήτρα του νερού φαίνεται μία επιπλέον συστάδα κορυφών στους χρόνους 30 – 40 min. Οι κορυφές αυτές προκύπταν από τη μήτρα του νερού σε συνδυασμό με το υλικό $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ και εμποδίζουν την παρατήρηση των αναλυτών που εκλούονταν στο χρόνο αυτό.

Κατά την κατεργασία του δείγματος γίνεται προσυγκέντρωση των αναλυτών πριν την έγχυση τους στην HPLC. Ο παράγοντας προσυγκέντρωσης (enrichment factor, EF) υπολογίζεται από τη διαφορά της αρχικής συγκέντρωσης των αναλυτών στο δείγμα σε σχέση με την συγκέντρωση που εν τέλει προσδιορίζεται. Οι παράγοντες προσυγκέντρωσης υπολογίστηκαν από την παρακάτω σχέση και αναγράφονται στον **Πίνακα 12**:

$$EF = \frac{C_{\text{τελικό}}}{C_{\text{αρχικό}}} * \frac{\text{Recovery}\%}{100} = \frac{V_{\text{αρχικό}}}{V_{\text{τελικό}}} * \frac{\text{Recovery}\%}{100}$$



Εικόνα 34: Χρωματογραφήματα για τις μήτρες του νερού λίμνης και του χυμού.

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις εμβολιασμού των δειγμάτων και ποσοστά ανάκτησης του κάθε αναλύτη.

Συνθήκες		Ποσοστό ανάκτησης αναλυτών, %					
Μήτρα	Συγκέντρωση εμβολιασμού (ng/mL)	1-Φθόρο-4-νιτροβενζόλιο	Nifuroxazide	BP2	BP8	BP6	BP3
Νερό Λίμνης	20	87,5	95,9	-	81,3	77,2	82,2
Νερό Λίμνης	40	87,4	78,4	-	85,5	87,5	92,4
Νερό Λίμνης	70	86,6	71,5	-	98,7	88,4	96,7
Χυμός	20	-	-	72,9	82,2	72,0	73,3
Χυμός	70	-	-	73,9	74,5	71,8	75,5

Πίνακας 12: Παράγοντες προσυγκέντρωσης των αναλυτών για τα εμβολιασμένα δείγματα.

Συνθήκες		Παράγοντες προσυγκέντρωσης					
Μήτρα	Συγκέντρωση εμβολιασμού (ng/mL)	1-Φθόρο-4-νιτροβενζόλιο	Nifuroxazide	BP2	BP8	BP6	BP3
Νερό Λίμνης	20	109	120	-	102	97	103
Νερό Λίμνης	40	109	98	-	107	109	116
Νερό Λίμνης	70	108	89	-	123	111	121
Χυμός	20	-	-	91	103	90	92
Χυμός	70	-	-	92	93	90	94

4 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύσσεται μία εύκολη, απλή και με χαρακτηριστικά πράσινης χημείας μέθοδος για την μικροεκχύλιση και τον προσδιορισμό των νιτροφουρανίων, των βενζοφαινόων και των φθορονιτροβενζολίων, χρησιμοποιώντας ένα μαγνητικό ομοιοπολικό οργανικό πλέγμα με βάση την πυριδίνη ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$). Με την παραπάνω μελέτη φανερώνονται ορισμένα από τα χαρακτηριστικά που καθιστούν το $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ κατάλληλο για την μικροεκχύλιση αναλυτών. Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης βρίσκονται χαμηλά, στην κλίμακα ng/mL και για τις δύο μήτρες, ενώ παράλληλα παρουσιάζεται ικανοποιητική επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα. Οι ανακτήσεις των αναλυτών κυμαίνονται περίπου από 80% έως 100% για την μήτρα του νερού λίμνης. Στον χυμό παρατηρούνται χαμηλότερες ανακτήσεις των αναλυτών πιθανά λόγω παρεμπόδισης από τη μήτρα, οι οποίες κυμαίνονται περίπου από 70% έως 80%. Περαιτέρω μελέτη ίσως

αναδείξει την χρήση του υλικού και σε άλλες μήτρες ή με διαφορετικούς αναλύτες, ως έναν πράσινο τρόπο για την μικροεγχύλιση ρύπων και την ανίχνευση τους σε τρόφιμα.

5 Βιβλιογραφία

Abdollahi, M., & Abdolghaffari, A. H. (2014). Nitrofurantoin, 2-. In *Encyclopedia of Toxicology* (pp. 548–549). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.01137-4>

Abuzeid, H. R., EL-Mahdy, A. F. M., & Kuo, S.-W. (2021). Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications. *Giant*, 6, 100054. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2021.100054>

Accolla, M., Pellegrino, G., Baratta, G. A., Condorelli, G. G., Fedoseev, G., Scirè, C., Palumbo, M. E., & Strazzulla, G. (2018). Combined IR and XPS characterization of organic refractory residues obtained by ion irradiation of simple icy mixtures. *Astronomy & Astrophysics*, 620, A123. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/201834057>

Akinnawo, S. O. (2023). Covalent organic frameworks: Design, synthesis, characterization, and applications. *ChemPhysMater*. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2023.08.003>

Al-dolaimy, F., Saraswat, S. K., Hussein, B. A., Hussein, U. A.-R., Saeed, S. M., Kareem, A. T., Abdulwahid, A. S., Mizal, T. L., Muzammil, K., Alawadi, A. H., Alsalamy, A., Hussin, F., & Kzarb, M. H. (2024). A review of recent advancement in covalent organic framework (COFs) synthesis and characterization with a focus on their applications in antibacterial activity. *Micron*, 179, 103595. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2024.103595>

- Ali, A. M., Ahmad, A., Muhammad, F., Afsar, A., Chen, C., Yu, W., Singh, N., Shen, L., Lin, H., & Raza, S. (2025). Recent advances in covalent organic frameworks for biomedical applications: Preparation, mechanisms, and perspectives. *Sustainable Materials and Technologies*, 46, e01739.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2025.e01739>
- Altaf, A., Baig, N., Sohail, M., Sher, M., Ul-Hamid, A., & Altaf, M. (2021). Covalent organic frameworks: Advances in synthesis and applications. *Materials Today Communications*, 28, 102612.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102612>
- Althagafy, H. S., El-Aziz, M. K. A., Ibrahim, I. M., Abd-alhameed, E. K., & Hassanein, E. H. M. (2023). Pharmacological updates of nifuroxazide: Promising preclinical effects and the underlying molecular mechanisms. *European Journal of Pharmacology*, 951, 175776.
<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2023.175776>
- Amirali, E., Chronopoulos, I., Yannopoulos, S. N., & Sygellou, L. (2024). X-ray photoelectron spectroscopy analysis of electrospun polyacrylonitrile fibers: Pre- and post-thermal stabilization investigations. *Surface Science Spectra*, 31(2). <https://doi.org/10.1116/6.0003797>
- Ampong, D. N., Effah, E., Tsiwah, E. A., Kumar, A., Agyekum, E., Doku, E. N. A., Issaka, O., Agyemang, F. O., Mensah-Darkwa, K., & Gupta, R. K. (2024). Advances and challenges in covalent organic frameworks as an emerging class of materials for energy and environmental concerns. *Coordination Chemistry Reviews*, 519, 216121.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216121>
- Anjana, P. N., & Pulikkal, A. K. (2025). Synthesis, derivation, and applications of imine-linked covalent organic frameworks: A comprehensive review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 387, 113516.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2025.113516>

- Bandini, E., Kajtazi, A., Szucs, R., & Lynen, F. (2025). The role and choice of molecular descriptors for predicting retention times in HPLC: A comprehensive review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 187, 118207. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118207>
- Broniowska, Ż., Bystrowska, B., Starek-Świechowicz, B., Pomierzyński, B., Krzyżanowska, W., Walczak, M., & Budziszewska, B. (2019). Benzophenone-2 Concentration and Its Effect on Oxidative Stress and Apoptosis Markers in Rat Brain. *Neurotoxicity Research*, 36(1), 39–48. <https://doi.org/10.1007/s12640-019-0011-y>
- Cadena-Aizaga, M. I., Montesdeoca-Esponda, S., Sosa-Ferrera, Z., & Santana-Rodríguez, J. J. (2022). Occurrence and environmental hazard of organic UV filters in seawater and wastewater from Gran Canaria Island (Canary Islands, Spain). *Environmental Pollution*, 300, 118843. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.118843>
- Castell, A., Arroyo-Manzanares, N., Viñas, P., López-García, I., & Campillo, N. (2024). Advanced materials for magnetic solid-phase extraction of mycotoxins: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 178, 117826. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2024.117826>
- Chafiq, M., Chaouiki, A., & Ko, Y. G. (2023). Advances in COFs for energy storage devices: Harnessing the potential of covalent organic framework materials. *Energy Storage Materials*, 63, 103014. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2023.103014>
- Chatzimitakos, T. G., Karali, K. K., & Stalikas, C. D. (2019). Magnetic graphene oxide as a convenient nanosorbent to streamline matrix solid-phase dispersion towards the extraction of pesticides from vegetables and their determination by GC–MS. *Microchemical Journal*, 151, 104247. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104247>
- Chen, L., Wu, Q., Gao, J., Li, H., Dong, S., Shi, X., & Zhao, L. (2019). Applications of covalent organic frameworks in analytical chemistry.

TrAC Trends in Analytical Chemistry, 113, 182–193.

<https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.01.016>

Chen, Y., Gao, F., Li, Y., Zeng, D., Liu, B., Liu, L., Guan, J., Gao, C., & Peng, S. (2025). Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 1030, 180923. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.180923>

Chow, J. C. L. (2021). Synthesis and applications of functionalized nanoparticles in biomedicine and radiotherapy. In *Additive Manufacturing with Functionalized Nanomaterials* (pp. 193–218). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823152-4.00001-6>

Chung, W.-H., Tzing, S.-H., & Ding, W.-H. (2015). Optimization of dispersive micro solid-phase extraction for the rapid determination of benzophenone-type ultraviolet absorbers in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1411, 17–22. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.106>

Deb, P. K., Odetallah, H. M. A., Al-Jaidi, B., Akkinapalli, R. R., Al-Aboudi, A., & Tekade, R. K. (2019). Biomaterials and Nanoparticles for Hyperthermia Therapy. In *Biomaterials and Bionanotechnology* (pp. 375–413). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814427-5.00011-1>

Deng, L., Kang, X., Zhang, K., Gao, M., Fu, Q., Xia, Z., & Gao, D. (2021). Fabrication of covalent organic frameworks and its selective extraction of fluoronitrobenzenes from environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1635, 461704. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461704>

Du, L., Li, X., Lu, X., & Guo, Y. (2024). The synthesis strategies of covalent organic frameworks and advances in their application for adsorption of heavy metal and radionuclide. *Science of The Total Environment*, 939, 173478. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.173478>

- Fu, Q., Zhang, T., Sun, X., Zhang, S., I. N. Waterhouse, G., Sun, C., Li, H., & Ai, S. (2023). Pyridine-based covalent organic framework for efficient and selective removal of Hg(II) from water: Adsorption behavior and adsorption mechanism investigations. *Chemical Engineering Journal*, 454, 140154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140154>
- Gamov, G. A., Kiselev, A. N., Murekhina, A. E., Zavalishin, M. N., Aleksandriiskii, V. V., & Kosterin, D. Yu. (2021). Synthesis, protolytic equilibria, and antimicrobial action of nifuroxazide analogs. *Journal of Molecular Liquids*, 341, 116911. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116911>
- Giri, T. K. (2019). Solid lipid nanoparticles for the delivery of drug molecules. In *Materials for Biomedical Engineering* (pp. 551–576). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818433-2.00016-9>
- Haase, F., & Lotsch, B. V. (2020). Solving the COF trilemma: towards crystalline, stable and functional covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 49(23), 8469–8500. <https://doi.org/10.1039/D0CS01027H>
- Heo, S., Hwang, H. S., Jeong, Y., & Na, K. (2018). Skin protection efficacy from UV irradiation and skin penetration property of polysaccharide-benzophenone conjugates as a sunscreen agent. *Carbohydrate Polymers*, 195, 534–541. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.010>
- Hosseiniidoust, Z., Van de Ven, T. G. M., & Tufenkji, N. (2011). Bacterial Capture Efficiency and Antimicrobial Activity of Phage-Functionalized Model Surfaces. *Langmuir*, 27(9), 5472–5480. <https://doi.org/10.1021/la200102z>
- Jiang, Y., Zhao, H., Xia, W., Li, Y., Liu, H., Hao, K., Chen, J., Sun, X., Liu, W., Li, J., Peng, Y., Hu, C., Li, C., Zhang, B., Lu, S., Cai, Z., & Xu, S. (2019). Prenatal exposure to benzophenones, parabens and triclosan and

neurocognitive development at 2 years. *Environment International*, 126, 413–421. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.01.023>

Khiem, T. C., Huy, N. N., Trang, T. D., Wen, J.-C., Kwon, E., Chang, H.-C., Hu, C., Duan, X., & Lin, K.-Y. A. (2023). Boosting elimination of sunscreen, Tetrahydroxybenzophenone (BP-2), from water using monopersulfate activated by thorny NanoBox of Co@C prepared via the engineered etching strategy: A comparative and mechanistic investigation. *Chemosphere*, 327, 138469. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138469>

Kim, Y., Ryu, J. C., Choi, H.-S., & Lee, K. (2011). Effect of 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzophenone (BP2) on steroidogenesis in testicular Leydig cells. *Toxicology*, 288(1–3), 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.tox.2011.06.013>

Kotia, N., Sinha, R., Aliko, V., & Faggio, C. (2025). Benzophenone-3: A systematic review on aquatic toxicity, pollution status, environmental risk assessment, and treatment approaches. *Science of The Total Environment*, 985, 179740. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179740>

Krishnaiah, D., Khiari, M., Klibet, F., & Kechrid, Z. (2021). Oxidative stress toxicity effect of potential metal nanoparticles on human cells. In *Toxicology* (pp. 107–117). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819092-0.00012-1>

Kumar, R., & McEwan, I. J. (2024). Endocrine disruptors: the enemy without. In *Steroid Hormone Receptors in Health and Disease* (pp. 107–123). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91141-2.00002-7>

Kumbhar, P., Kole, K., Yadav, T., Bhavar, A., Waghmare, P., Bhokare, R., Manjappa, A., Jha, N. K., Chellappan, D. K., Shinde, S., Singh, S. K., Dua, K., Salawi, A., Disouza, J., & Patravale, V. (2022). Drug repurposing: An emerging strategy in alleviating skin cancer. *European Journal of*

Pharmacology, 926, 175031.

<https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2022.175031>

Lara-Ibeas, I., Rodríguez Cuevas, A., & Le Calvé, S. (2021). Recent developments and trends in miniaturized gas preconcentrators for portable gas chromatography systems: A review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346, 130449.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130449>

Lee, S.-H., Xiong, J.-Q., Ru, S., Patil, S. M., Kurade, M. B., Govindwar, S. P., Oh, S.-E., & Jeon, B.-H. (2020). Toxicity of benzophenone-3 and its biodegradation in a freshwater microalga *Scenedesmus obliquus*. *Journal of Hazardous Materials*, 389, 122149.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122149>

Lee, Y.-M., Lee, G., Kim, T., & Zoh, K.-D. (2024). Degradation of benzophenone-8 in UV/oxidation processes: Comparison of UV/H₂O₂, UV/persulfate, UV/chlorine processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(1), 111623.

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111623>

Li, D.-X., Gan, L., Bronja, A., & Schmitz, O. J. (2015). Gas chromatography coupled to atmospheric pressure ionization mass spectrometry (GC-API-MS): Review. *Analytica Chimica Acta*, 891, 43–61.

<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.002>

Li, F., Qi, X., Ma, Q., & Feng, X. (2025). Advances in sustainable pretreatment techniques for mass spectrometry analysis of environmental pollutants. *Green Analytical Chemistry*, 15, 100309.

<https://doi.org/10.1016/j.greeac.2025.100309>

Li, H., Liu, J., Wang, Y., Guo, C., Pi, Y., Fang, Q., & Liu, J. (2025). Hollow covalent organic framework (COF) nanoreactors for sustainable photo/electrochemical catalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 523, 216240. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.216240>

- Li, Q., Zhu, Y., Pan, T., Zhang, G., & Pang, H. (2025). Covalent organic framework nanomaterials: Syntheses, architectures, and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 339, 103427. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2025.103427>
- Lin, Y., He, M., Zeng, X., Sheng, X., Wang, S., & Cui, F. (2022). 4-hydroxybenzophenone exposure inhibits mouse hippocampal neural stem cell proliferation in vitro by upregulating Cxcl1. *Toxicology in Vitro*, 82, 105367. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2022.105367>
- Lin, Y.-J., Li, H.-M., Gao, Y.-R., Wu, P.-F., Cheng, B., Yu, C.-L., Sheng, Y.-X., & Xu, H.-M. (2024). Environmentally relevant concentrations of benzophenones exposure disrupt intestinal homeostasis, impair the intestinal barrier, and induce inflammation in mice. *Environmental Pollution*, 350, 123948. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.123948>
- Liška, I. (2000). Fifty years of solid-phase extraction in water analysis – historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 885(1–2), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(99\)01144-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(99)01144-9)
- Liu, X., Lim, G. J. H., Wang, Y., Zhang, L., Mullangi, D., Wu, Y., Zhao, D., Ding, J., Cheetham, A. K., & Wang, J. (2021). Binder-free 3D printing of covalent organic framework (COF) monoliths for CO₂ adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 403, 126333. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126333>
- Lu, S., Long, F., Lu, P., Lei, B., Jiang, Z., Liu, G., Zhang, J., Ma, S., & Yu, Y. (2018). Benzophenone-UV filters in personal care products and urine of schoolchildren from Shenzhen, China: Exposure assessment and possible source. *Science of The Total Environment*, 640–641, 1214–1220. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.015>
- Ma, J., Li, L., Zhang, Y., Qian, J., & Wang, X. (2024). Covalent organic frameworks: Synthesis, structures, characterizations and progress of

- photocatalytic reduction of CO₂. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 43(12), 100466. <https://doi.org/10.1016/j.cjsc.2024.100466>
- Manzoor, S., Younis, M. A., Yao, Y., Tariq, Q., Zhang, B., Tian, B., Yan, L., & Qiu, C. (2025). Schiff base COFs for photocatalysis: From fundamentals to applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 541, 216840. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216840>
- Martín-Illán, J. Á., Rodríguez-San-Miguel, D., & Zamora, F. (2023). Evolution of covalent organic frameworks: From design to real-world applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 495, 215342. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215342>
- Martos, P., & Shurmer, B. (2012). Sample Preparation Techniques for the Determination of Veterinary Drugs in Food Matrices. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (pp. 405–414). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00141-1>
- Meher, A. K., & Zarouri, A. (2025). Green Analytical Chemistry—Recent Innovations. *Analytica*, 6(1), 10. <https://doi.org/10.3390/analytica6010010>
- Melekhin, A. O., Tolmacheva, V. V., Shubina, E. G., Dmitrienko, S. G., Apyari, V. V., & Grudev, A. I. (2021). Determination of nitrofurans metabolites in honey using a new derivatization reagent, magnetic solid-phase extraction and LC–MS/MS. *Talanta*, 230, 122310. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122310>
- Militello, M., Hu, S., Laughter, M., & Dunnick, C. A. (2020). American Contact Dermatitis Society Allergens of the Year 2000 to 2020. *Dermatologic Clinics*, 38(3), 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.det.2020.02.011>
- Mittal, N., Kundu, A., & Pathania, A. R. (2023). A review of the chemical synthesis of magnetic nano-particles and biomedical applications. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.08.332>

- Mohan, B., Gupta, R. K., Garazade, I. M., Singh, G., Pombeiro, A. J. L., Najafov, B., & Sun, W. (2025). Understanding the working of magnetic COFs in the extraction and determination of target contaminants for food safety. *Food Chemistry*, 492, 145366.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2025.145366>
- Mustieles, V., Balogh, R. K., Axelstad, M., Montazeri, P., Márquez, S., Vrijheid, M., Draskau, M. K., Taxvig, C., Peinado, F. M., Berman, T., Frederiksen, H., Fernández, M. F., Marie Vinggaard, A., & Andersson, A.-M. (2023). Benzophenone-3: Comprehensive review of the toxicological and human evidence with meta-analysis of human biomonitoring studies. *Environment International*, 173, 107739.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107739>
- Nakatani, R., Irie, T., Das, S., Fang, Q., & Negishi, Y. (2025). Converging the Complementary Traits of Metal–Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 17(17), 24701–24729. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c21991>
- Nouri, N., Khorram, P., Duman, O., Sibel, T., & Hassan, S. (2020). Overview of nanosorbents used in solid phase extraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 25, e00081.
<https://doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00081>
- Okeke, I. S., Echeweozo, E. O., Ogu, A. C., Aondona, P. Y., & Ezema, F. I. (2024). Iron oxide Nanoparticles; A Review on the role of Transition Metal doping on its magnetic properties and particle size for imaging and therapeutic applications. *Hybrid Advances*, 7, 100322.
<https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100322>
- Patankar, K. K., Jadhav, P., & Gayakvad, K. (2022). Introduction and applications of magnetic nanoparticles. In *Fundamentals and Industrial Applications of Magnetic Nanoparticles* (pp. 3–39). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822819-7.00017-X>

- Puebla-Domínguez, B., Rascón, A. J., Ávalos-Monroy, L., Palacios-Colón, L., & Ballesteros, E. (2025). Determination of octocrylene, benzophenone-3 and its derivatives in Spanish surface waters by solid-phase extraction/gas chromatography–mass spectrometry. *Chemosphere*, 380, 144455. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144455>
- Qi, X., Tong, X., Pan, W., Zeng, Q., You, S., & Shen, J. (2021). Recent advances in polysaccharide-based adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, 315, 128221. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128221>
- Raghav, S., Raghav, J., Muhammad, M. A., Singh, M. B., Jain, P., & Kumar, D. (2025). Recent advancements in synthesis and applications of covalent organic frameworks. *Applied Materials Today*, 44, 102694. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2025.102694>
- Salvador, A., Chisvert, A., Camarasa, A., Pascual-Martí, M. C., & March, J. G. (2001). Sequential injection spectrophotometric determination of oxybenzone in lipsticks. *The Analyst*, 126(8), 1462–1465. <https://doi.org/10.1039/b103497a>
- Santos, A. J. M., & Esteves da Silva, J. C. G. (2019). Environmental fate and behaviour of benzophenone-8 in aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 48–61. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.010>
- Shariq, M., Alshehri, E. M., Al-abdali, F. H., Alsaidi, W. S., Koty, A., Raji Alotaibi, S. M. A., Toraba, M. A., Riyas, Z. M., & Shanmugasundaram, E. (2025). Covalent organic frameworks (COFs) for high-performance supercapacitor: Structural insights toward advanced energy storage. *Journal of Energy Storage*, 140, 119045. <https://doi.org/10.1016/j.est.2025.119045>
- Shimizu, M., Yasui, Y., & Matsumoto, N. (1983). Structural specificity of aromatic compounds with special reference to mutagenic activity in

Salmonella typhimurium — a series of chloro- or fluoro-nitrobenzene derivatives. *Mutation Research/Genetic Toxicology*, 116(3–4), 217–238. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(83\)90060-5](https://doi.org/10.1016/0165-1218(83)90060-5)

Shin, J. C., Lee, E., An, S., Jin, S. H., Ha, J., Choi, W. J., & Noh, M. (2020). Benzophenone-3 and benzophenone-8 exhibit obesogenic activity via peroxisome proliferator-activated receptor γ pathway. *Toxicology in Vitro*, 67, 104886. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2020.104886>

Smolinska, A., Pellacani, S., Skawinski, M., & Durante, C. (2025). On the road to automation: a comparative review on chemometric strategies for GC-MS data analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 190, 118286. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2025.118286>

Synaridou, M.-E. S., Sakkas, V. A., Stalikas, C. D., & Albanis, T. A. (2014). Evaluation of magnetic nanoparticles to serve as solid-phase extraction sorbents for the determination of endocrine disruptors in milk samples by gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1348, 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.04.092>

Tamang, S. K., Gurung, G., Parajuli, R. K., Yupeng, B., Neupane, K., Kipper, M. J., Belfiore, L. A., & Tang, J. (2024). Smart sensing property of Eu³⁺-induced polyelectrolyte nanoaggregates on nitrofurantoin antibiotics in aqueous environments. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 12(6), 114145. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114145>

Teffu, D. M., Makgopa, K., Somo, T. R., Ratsoma, M. S., Honey, S., Makhado, E., & Modibane, K. D. (2025). Metal and covalent organic frameworks (MOFs and COFs): A comprehensive overview of their synthesis, characterization and enhanced supercapacitor performance. *Coordination Chemistry Reviews*, 540, 216798. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216798>

Vandana, T. U., Tripathy, B. K., Mishra, R. K., Sharma, A., & Mohanty, K. (2025). A review on waste biomass-derived biochar: Production,

characterisation, and advanced analytical techniques for pollutants assessment in water and wastewater. *Process Safety and Environmental Protection*, 201, 107505.

<https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107505>

Wang, L., Du, H., Wang, X., Hao, D., Li, Q., Zhu, H., Li, C., & Wang, Q. (2025). A critical review of COFs-based photocatalysis for environmental remediation. *Environmental Research*, 272, 121166.

<https://doi.org/10.1016/j.envres.2025.121166>

Yang, J., Han, S., Chen, H., Yu, M., & Yao, Z. (2023). Density, viscosity, saturated vapor pressure, and isobaric vapor–liquid equilibrium for 4-fluoronitrobenzene and 2-fluoronitrobenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 179, 107003.

<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.107003>

Yang, Y., Zhou, G.-J., Li, Z., Sun, J., Wong, A. S. T., Ko, V. C. C., Wu, R. S. S., & Lai, K. P. (2024). Effects of benzophenone-3 and its metabolites on the marine diatom *Chaetoceros neogracilis*: Underlying mechanisms and environmental implications. *Science of The Total Environment*, 923, 171371. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.171371>

Yao, Y.-N., Wang, Y., Zhang, H., Gao, Y., Zhang, T., & Kannan, K. (2024). A review of sources, pathways, and toxic effects of human exposure to benzophenone ultraviolet light filters. *Eco-Environment & Health*, 3(1), 30–44. <https://doi.org/10.1016/j.eehl.2023.10.001>

Zhan, T., Zhang, L., Cui, S., Liu, W., Zhou, R., & Zhuang, S. (2021). Dioxybenzone triggers enhanced estrogenic effect via metabolic activation: in silico, in vitro and in vivo investigation. *Environmental Pollution*, 268, 115766. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115766>

Zhang, M., Chen, Y., & Zhang, Z. (2026). Single-crystalline covalent organic frameworks: Synthesis, characterizations, and functions. *Coordination*

Chemistry Reviews, 546, 217075.

<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217075>

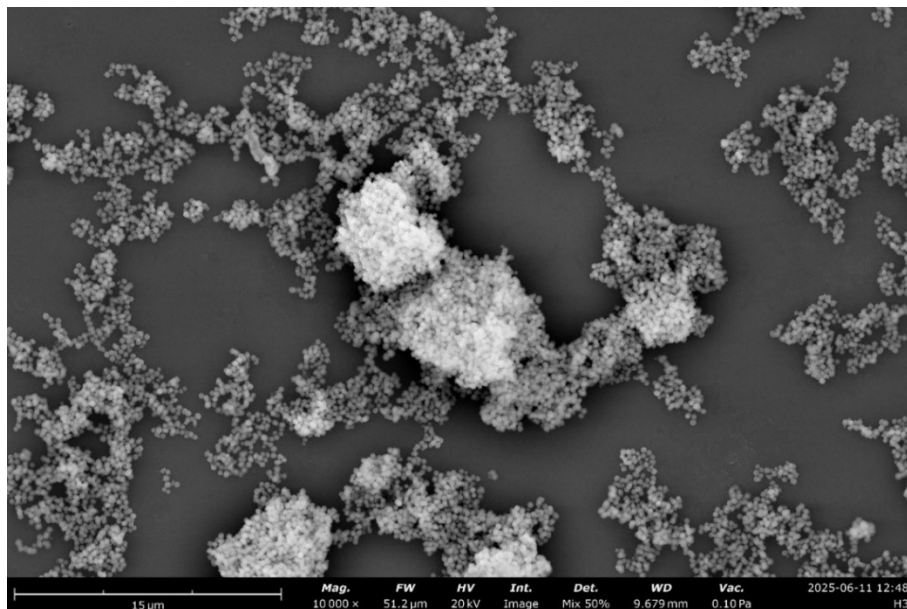
Zheng, W. T., Xing, K. Z., Hellgren, N., Lögdlund, M., Johansson, Å., Gelivs, U., Salaneck, W. R., & Sundgren, J.-E. (1997). Nitrogen 1s electron binding energy assignment in carbon nitride thin films with different structures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 87(1), 45–49. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(97\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00083-2)

Zheng, X., Xie, Y., Chen, Z., Cao, M., Lei, X., & Le, T. (2024). A comprehensive review on the pretreatment and detection methods of nitrofurans and their metabolites in animal-derived food and environmental samples. *Food Chemistry: X*, 24, 101928.

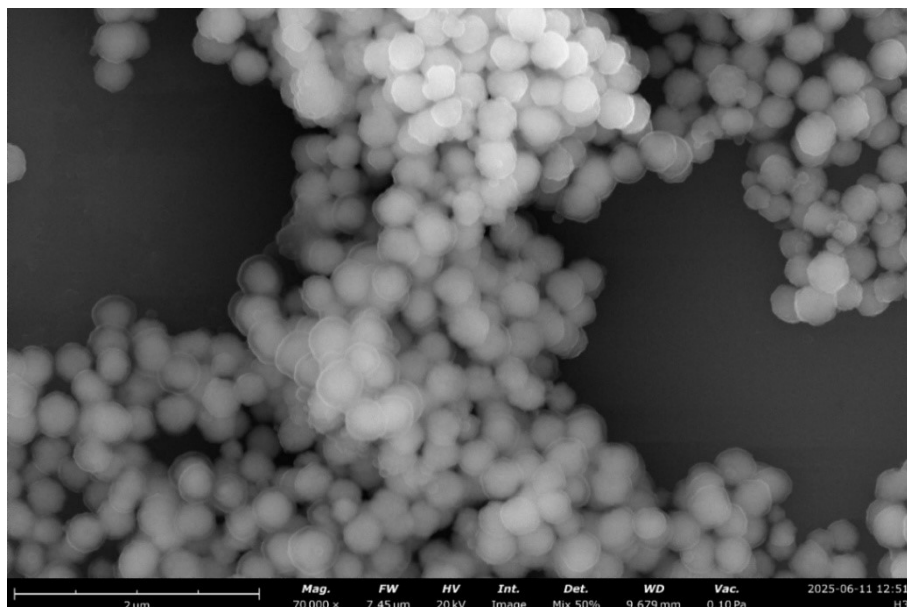
<https://doi.org/10.1016/j.fochx.2024.101928>

Zuloaga, O., Etxebarria, N., González-Gaya, B., Olivares, M., Prieto, A., & Usobiaga, A. (2020). Stir-bar sorptive extraction. In *Solid-Phase Extraction* (pp. 493–530). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816906-3.00018-2>

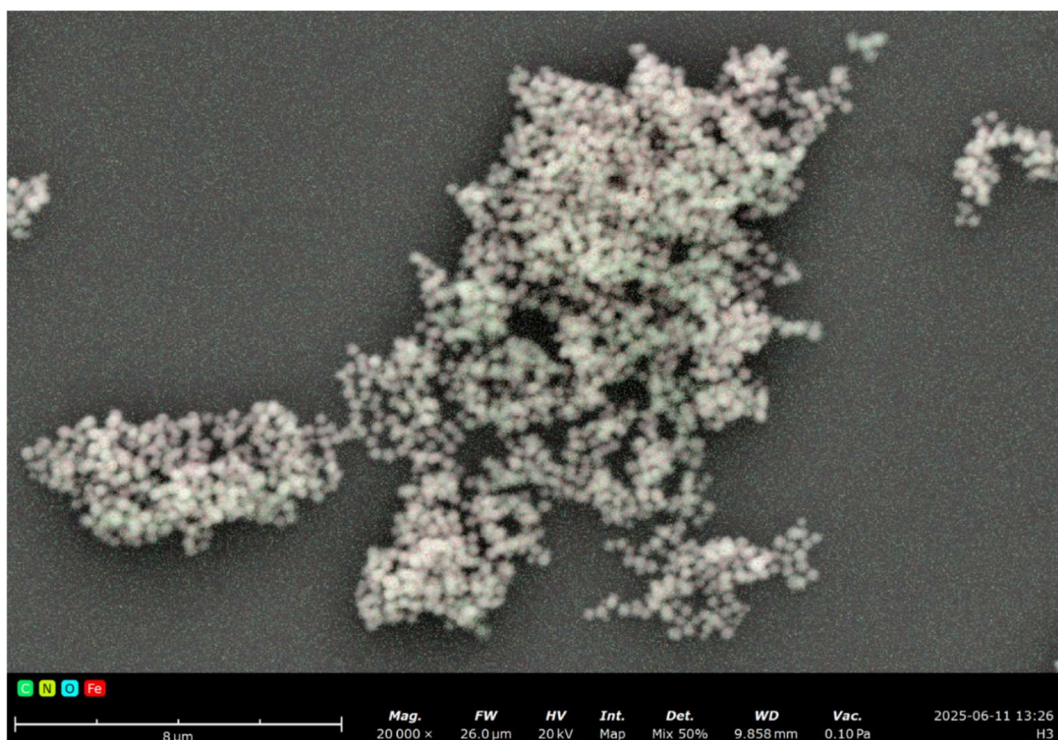
6 Παράρτημα I



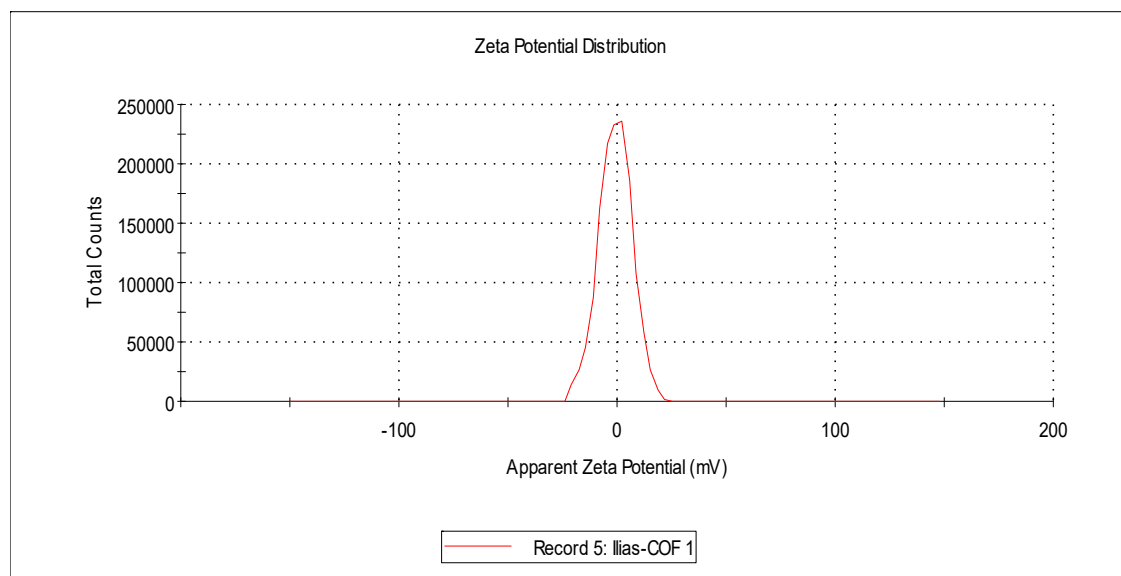
Εικόνα ΠΙ-1: Εικόνα SEM του υλικού Fe₃O₄@Pyridine-COF (σε κλίμακα 15μm)



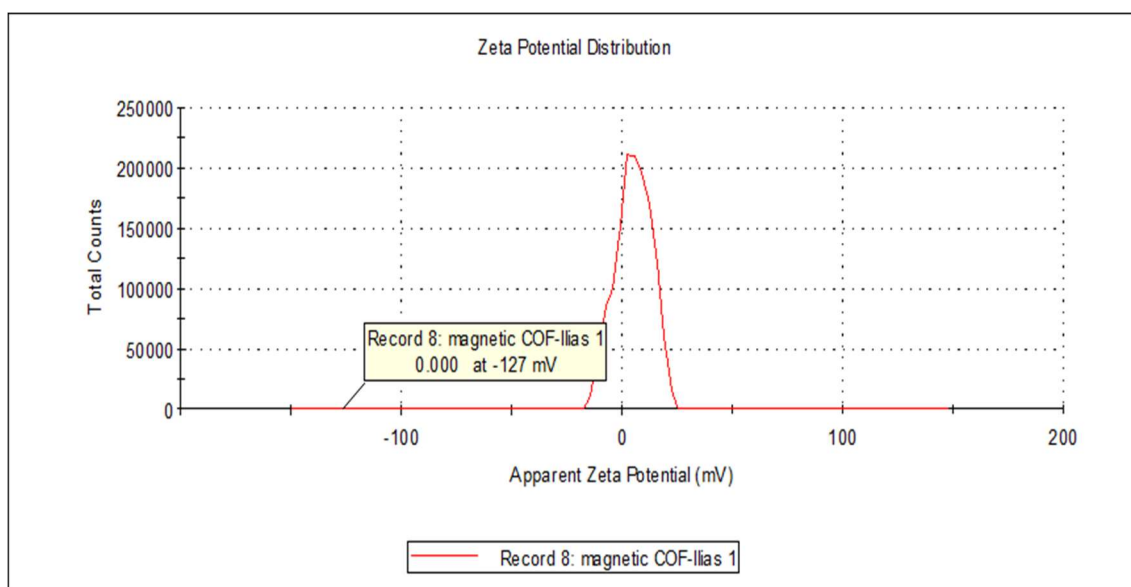
Εικόνα ΠΙ-2: Εικόνα SEM του υλικού Fe₃O₄@Pyridine-COF (σε κλίμακα 2μm)



Εικόνα ΠΙ-3: Εικόνα SEM του υλικού $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$ και των στοιχείων που περιλαμβάνει, άνθρακα (πράσινο), άζωτο (ανοιχτό πράσινο), οξυγόνο (γαλάζιο), σίδηρος (κόκκινο).

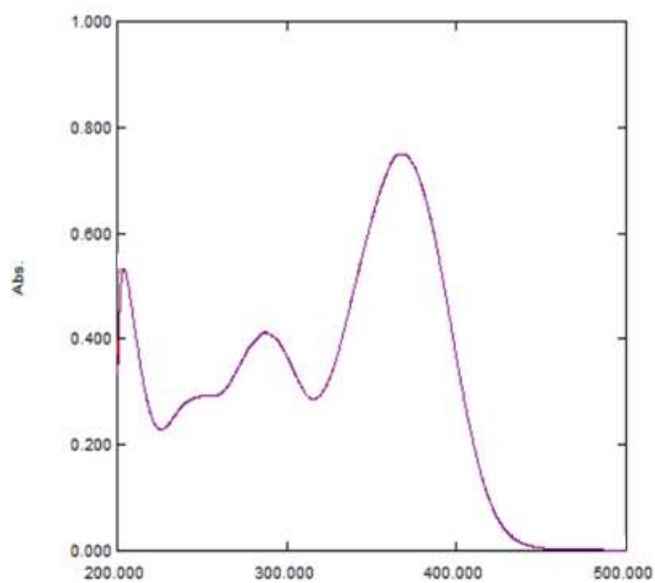


Εικόνα ΠΙ-4: ζ δυναμικό του *Pyridine-COF*.

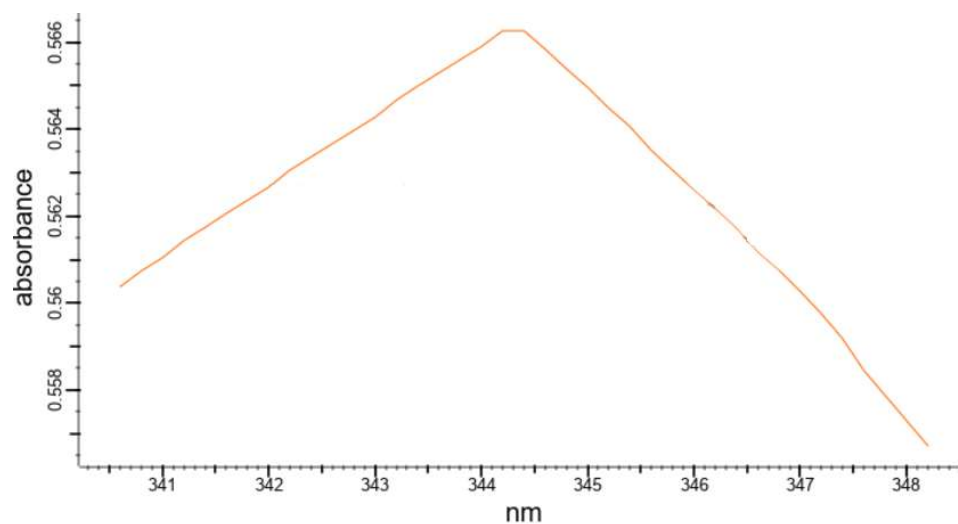


Εικόνα ΠΙ-5: ζ δυναμικό του $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Pyridine-COF}$.

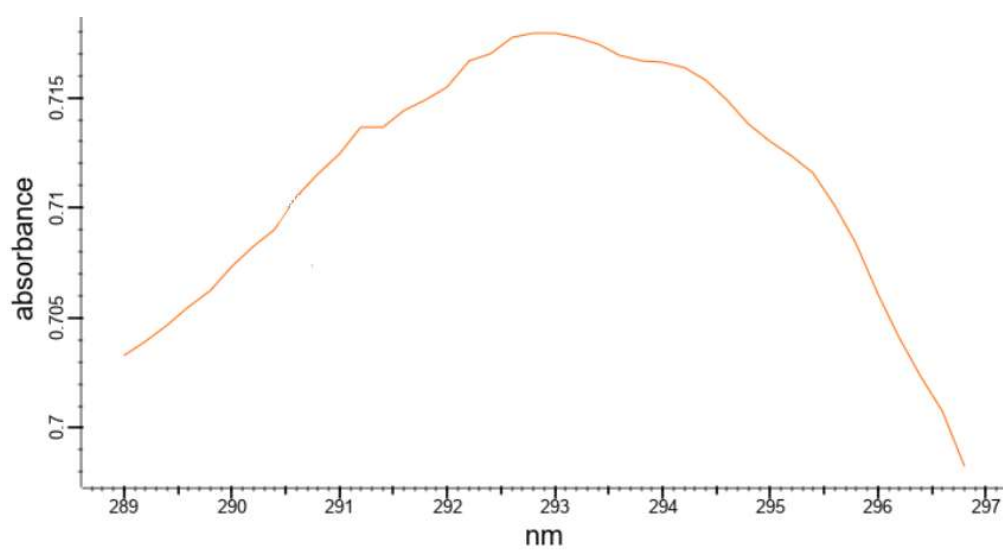
7 Παράρτημα II



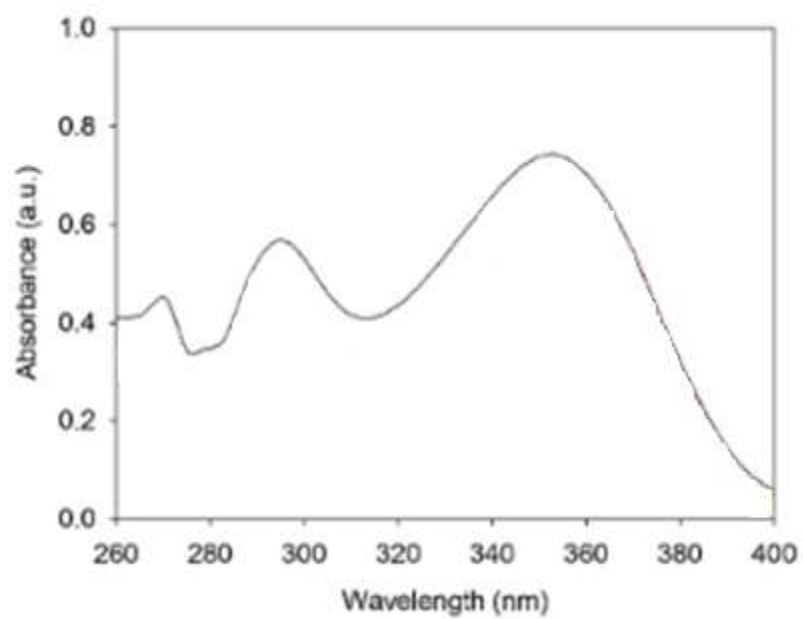
Εικόνα ΠΙΙ-1: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για Nifuroxazide.



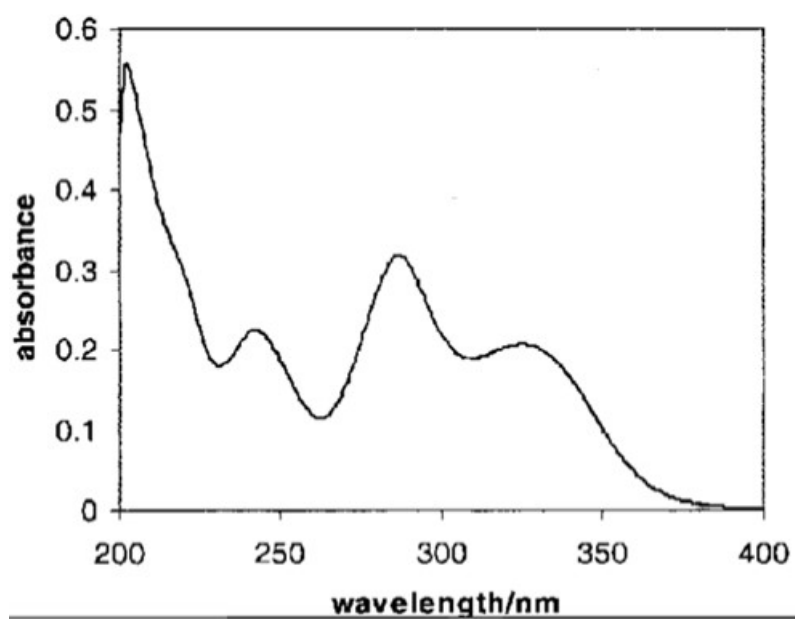
Εικόνα ΠΙΙ-2: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για BP2
[\(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>\)](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).



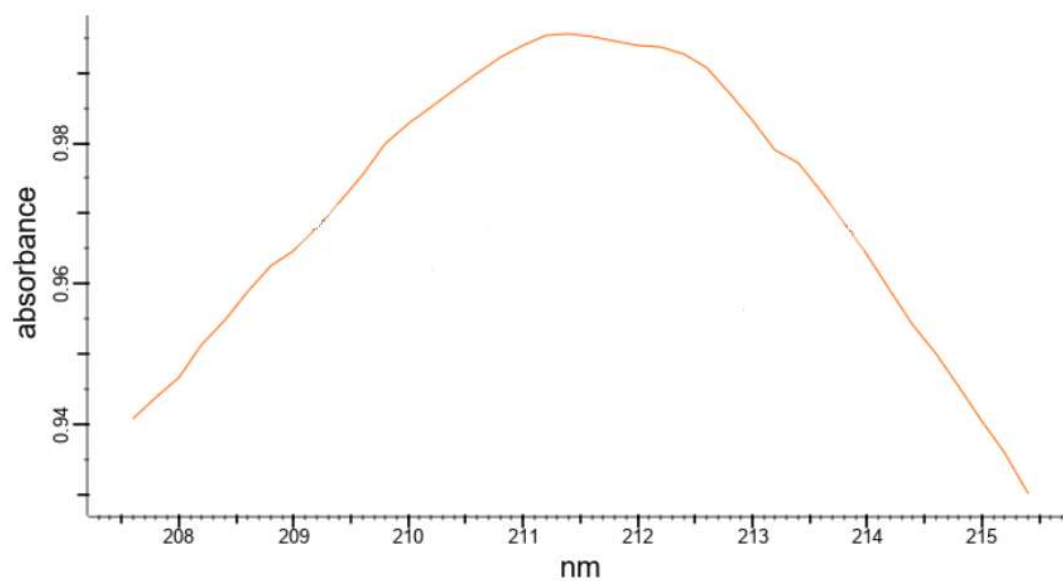
Εικόνα ΠΙΙ-3: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για 4-OH-BP
[\(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>\)](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov).



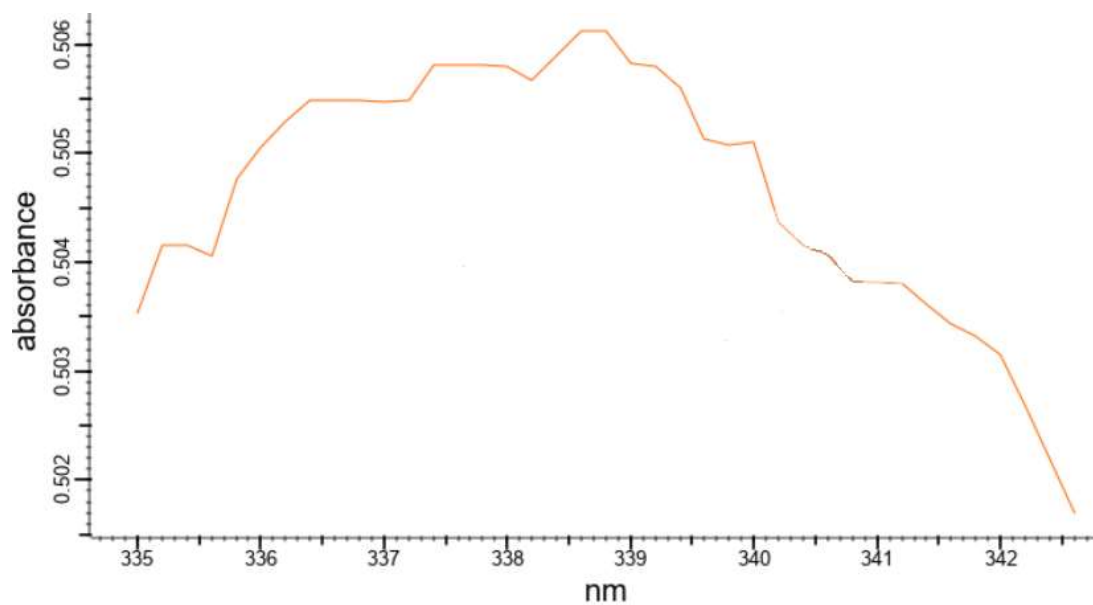
Εικόνα ΠΙΙ-4: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για BP8 (Heo et al., 2018).



Εικόνα ΠΙΙ-5: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για BP3 (Salvador et al., 2001).



Εικόνα ΠII-6: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για 4-fluoronitrobenzene (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).



Εικόνα ΠII-7: Φάσμα μοριακής απορρόφησης για BP6 (<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).