

O p o n e n t s k ý p o s u d e k
disertační práce doktorského studijního programu
v oboru analytická chemie

**Charakterizace a predikce vlastností stacionárních fází používaných při mikroextrakci
na tuhou fázi (SPME) pro vzorkování těkavých organických látek v ovzduší**

a

**Vývoj nového typu jehlového koncentrátoru (INCAT) pro vzorkování BTEX z vodných
roztoků**

kterou na Katedře analytické chemie Univerzity Karlovy v Praze a na Chemickém ústavu
Přírodovědecké fakulty Univerzity Komenského v Bratislavě vypracoval

Mgr. Petr Příkryl

Jak již vyplývá z názvu předložené disertační práce jedná se o dvě nezávislé studie, které se zabývají zakoncentrováním volatilních organických látek na pevných sorbentech.

1) Mikroextrakce na tuhou fázi (SPME) je experimentálně nenáročná, relativně levná, bezropouštědlová sorpčně/desorpční technika zakoncentrování analytů. Ve spojení s plynovou nebo kapalinovou chromatografií je v současné době tato technika používána pro celou řadu organických sloučenin a na trhu je k dispozici několik druhů vláken, na kterých jsou analyty zakoncentrovány na principu absorpce nebo adsorpce.

Předkládaná práce řeší vhodnost použití jednotlivých vláken pro celou řadu analytů s rozdílnými fyzikálně chemickými vlastnostmi. Pro posuzení vlastností sorbentů byl použit solvatační model dle Abrahama, který využívá k popisu retence příspěvku molekulárních interakcí v separačním systému.

Pro charakterizaci komerčně dostupných mikrovláken byly použity experimentálně stanovené logaritmy rovnovážných konstant K_{fg} a deskriptory e (schopnost reagovat s π a n elektrony), s (interakce dipól-dipól a dipól-indukovaný dipól) parametry a, b (acidita, bazicita fáze), l (změny energie spojené s tvorbou kavít).

Obdobné tabelované deskriptory byly použity pro charakterizaci solutů a bylo vybráno 22 těkavých látek tak, aby bylo pokryto široké spektrum molekulárních interakcí a aby byly jejich LSER deskriptory navzájem nezávislé.

Multilineární regresní analýza logaritmů naměřených rovnovážných konstant proti deskriptorům jednotlivých solutů je vyjádřena rovnicemi na str. 62. Získané regresní koeficienty jsou shrnuty v tab. 4.4 na str. 63

Pro lepší porovnatelnost byly jednotlivé regresní koeficienty standardizovány a jsou shrnuty v tab. 4.5 na str. 64.

Na základě získaných vztahů lze poměrně dobře popsat interakce pro jednotlivé typy vláken u nichž je převládajícím procesem absorpce.

U vláken adsorpčního typu obsahujících Carboxen zůstává významný podíl interakcí tímto modelem nevyjasněn.

V další fázi práce byla prověřována možnost predikce hodnot $\log K_{fg}$ pomocí Abrahamova solvatačního modelu. Byly vytvořeny nové redukované modely pro zúžený počet analytů (14) a pro zbylých osm analytů byly rovnovážné konstanty vypočteny. Hodnoty $\log K_{fg}$ získané

z původních a redukováných modelů byly v dobré shodě s experimentálně získanými hodnotami.

Selektivita SPME vláken byla testována na dvojicích těkavých látek 1-hexen/TFE, 1-propanol/TFE a 1-hexen/1-propanol. Experimentální a predikované selektivity jsou shrnuty v kapitole 4.6, str. 80, kde jsou též diskutovány jednotlivé deskriptory přispívající k selektivitě jednotlivých analytů. I když nejsou vypočítané hodnoty v úplné shodě s experimenty lze je použít pro odhad selektivní sorpce vybraných analytů.

V další části práce je pro vlákna s PDMS a PA ověřován vliv vzdušné vlhkosti na sorpci analytů. - pro obě vlákna bylo prokázáno snížení schopnosti sorpce s rostoucí relativní vlhkostí.

Tento jev je vysvětlen sorpci tenké vrstvy vody na povrchu fáze, blokací volných polárních míst a tím i menší hodnotou $\log K_{fg}$. Porovnání schopnosti sorpce v závislosti na relativní vlhkosti je vidět na obr. 4.22 a 4.23, str. 87.

Vliv vlhkosti na selektivitu byl testován na dvojicích těkavých látek 1-hexen/TFE, 1-propanol/TFE a 1-hexen/1-propanol. Při použití PDMS vlákna změna vlhkosti významně ovlivní selektivitu sorpce a zvyšuje schopnost sorpce polárních alkoholů. Obr. 4.23 str. 88.

Polyakrylátové vlákno se chová obdobným způsobem u dvojice 1-hexen/TFE, ale u dvojice 1-hexen/1-propanol dochází k prudkému poklesu selektivity, obr. 4.23, str 89.

2) Jehlový koncentrátor INCAT

Tato část práce se zabývá extrakcí těkavých aromatických uhlovodíků z parního prostoru nad vzorkem vody technikou mikroextrace v jehle.

Jako sorbent byl použit Porapak Q (a oxid hlinitý), k desorpci zachycených analytů docházelo v injektoru plynového chromatografu a jako propelent byla vodní pára vznikající z malého množství vody zachycené na oxidu hlinitém. Po separaci na kapilární koloně byl pro detekci analytů použit FID.

Celý systém je uzavřený nevyžaduje přídavné zařízení na vytěsnění analytů z jehly.

Zařízení je detailně vidět na obr. 4.1. a 4.2. str. 113 a 115.

Pracovní postup byl optimalizován vzhledem k objemům nezbytným k extrakci analytů. Naměřená data byla statisticky zpracována a porovnána s mikroextrakcí na PDMS-DVB vlákno. Obě techniky dosahují srovnatelných hodnot detekce BTEX z vody.

K předložené práci nemám zásadních připomínek, snad jenom v rámci rozpravy by bylo zajímavé otevřít diskuzi na téma -

- *Které deskriptory mohou ovlivnit sorpci v macro-, meso- a micro- porech u vláken s Carboxenem a zda je již popsán v literatuře mechanismus sorpce na tento typ sorbentů.*
- *Technologie přípravy incat jehel-(zda jste si zařízení připravovali sami) a jestli se předpokládá výroba těchto zařízení*
- *Jakým způsobem bylo prováděno vzorkování analytů na sorbent v incat jehlách - jak byla dodržena vzorkovací rychlost?*

Za předností a přínosy dizertační práce pokládám především:

- Práce prokázala schopnost použití Abrahamova solvatčního modelu pro charakterizaci sorbentů použitých pro SPME vlákna.
- Na jejím základě je možné predikovat schopnost sorpce širokého spektra analytů s různými fyzikálně chemickými vlastnostmi.
- Výpočtem i prakticky byla prokázána selektivní sorpce jednotlivých vláken k analytům s rozdílnou polaritou.

- Byl zjištěn vliv vlhkosti na sorpci jednotlivých analytů jako velice důležitý příspěvek pro praktické využití mikrovláken při zakoncentrování kontaminantů z ovzduší. Bylo vyvinuto nové funkční zařízení pro zakoncentrování a následné stanovení BTEX ve vodách
- Dizertační práce čerpá z celé řady nových publikací, které se zabývají obdobnou problematikou, je zpracována velmi pečlivě a to jak po stránce obsahové, tak formální.
- Velmi podrobný popis pracovních postupů umožňuje zopakovat provedené experimenty.
- Výsledky byly publikovány v časopisech s vysokým IF.

Předkládaná disertační práce má vysokou úroveň a smyslem následujících poznámek je upozornit na drobné nepřesnosti:

- s. 90 .. 9. řádek ... *tyto dvě vlákna*
- s. 102 *mezdná* hodnota - Vyhláška MZ ČR č. 376/2000 Sb. ze dne 9. 9. 2000 byla nahrazena vyhláškou MZ ČR č. 252/2004 Sb. ze dne 22. 4. 2004 a ta byla posléze novelizována vyhláškou MZ ČR č. 293/2006 Sb. ze dne 16. 6. 2006. Ukazatele, limity i typy limitů byly tímto procesem poněkud pozměněny. Mezná hodnota (MH), zde asi omylem mezdná hodnota, se mění na mezní hodnotu a nejvyšší mezná hodnota (NMH) na nejvyšší mezní hodnotu. Jejich definice je značně změněna. Mezná hodnota referenčního rizika (MNRR) je zcela odstraněna. NMH má z uvedených ukazatelů pouze benzen 1 µg/l. O toluenu, etylbenzenu, a xylynu se vyhláška zmiňuje pouze v poznámce č. 9, která zní: *Při stanovení benzenu je nutné sledovat, není-li indikována přítomnost dalších aromatických uhlovodíků (toluenu, xylynu, etylbenzenu). O nálezů těchto látek nad mez stanovení informuje laboratoř objednatel rozboru. V případě kvantitativního stanovení se uvedou nálezy stanovených látek do protokolu o zkoušce.*
- Str 109 a 114 – jsou uvedeny rozdílné objemy vzorku – 8 ml (20 minut průtokem 0,4 ml/min) na str. 109 a 80 ml vzorku na str. 114.
- s. 125, 9. řádek ... *nejmenší koncentrace byla stanovena u benzenu, pravděpodobně z důvodu jeho nejvyšší těkavosti....* této větě zcela nerozumím - těkavost benzenu z vody je dána Henryho konstantou (K_H 557 Pa m³ mol⁻¹), která je srovnatelná s ostatními aromatickými uhlovodíky- toluen (680), ethylbenzen (680), xylyny (565-887 . (D. Mackay: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals I., Lewis Publishers, INC, USA, 1992).

Závěr

Výše uvedené poznámky nikterak nesnižují úroveň předložené práce a nezbyvá než konstatovat, že pan Mgr. Petr Příkryl předložil kvalitní disertační práci, která obohatí stopovou analýzu organických sloučenin o nové teoretické i praktické poznatky v oblasti zakoncentrování analytů spojené s mikroextrakcí na tuhou fázi.

Disertační práci doporučuji přijmout k obhajobě.