



Oponentský posudek na disertační práci

Mgr. Karla Marschnera

DEVELOPMENT OF INSTRUMENTATION AND METHODOLOGY FOR ELEMENTAL AND SPECIATION ANALYSIS OF ARSENIC BASED ON HYDRIDE GENERATION AND ON ATOMIC FLUORESCENCE SPECTROMETRIC DETECTION

Aktuálnost zvoleného tématu

Téma disertační práce je aktuální z důvodu vlivu arsenu a jeho specií na lidské zdraví. Z hlediska společenského významu, jehož úloha je v současné době ve výzkumu silně akcentována, se jedná o výzkum s výrazným dopadem do analytické praxe v laboratořích resortů potravinářství, zemědělství, medicíny a v oblasti sledování stavu životního prostředí. Kromě praktického zaměření spočívajícího v optimalizaci generování těkavých arsanů a spojení se separačními metodami obsahuje práce zásadní badatelské téma studia vlivu reakce tetrahydridoboritanu v kyselém prostředí na přerušení vazby As-C u methylovaných sloučenin arsenu.

Řešené téma je vysoce aktuální a odpovídá požadavkům na disertační práci v doktorském studijním programu Analytická chemie.

Zvolené metody zpracování

Experimenty jsou navrženy promyšleně a realizovány tak, aby byly splněny čtyři vytčené cíle: *i)* vývoj generátoru hydridů s kvantitativní účinností konverze čtyř specií arsenu (anorganických a methylovaných); *ii)* realizace spojení vyvinutého generátoru hydridů s HPLC a speciální analýza v reálných vzorcích; *iii)* studium mechanismů štěpení vazby As-C v průběhu generování hydridů z methylovaných specií reakcí s tetrahydridoboritanem v kyselém prostředí; *iv)* studium možností generování arsanů z arsenocukrů.

Optimalizace průtokového generátoru zahrnovala kromě studia vlivu koncentrací reagentů také různá uspořádání generátoru (přívody reagentů a plynů, délka separátoru fází apod.). Průtokový generátor byl použit pro speciaci s HPLC. Jako separační metoda byla použita iontově výměnná a iontově párová chromatografie. Dávkový generátor v kolečném módu ve spojení s kryogenním záchytem posloužil k ověření speciace pomocí HPLC s postkolonovým generováním. Pro generování analytického signálu byl použit atomový fluorescenční detektor zkonstruovaný na pracovišti v rámci předchozího výzkumu.

Při výzkumu generování arsanů z arsenocukrů byl použit průtokový i dávkový generátor. Vyšší účinnosti bylo dosaženo s dávkovým generátorem. Pro speciaci s HPLC byl použit zdokonalený průtokový generátor se zvýšenou účinností proti původní verzi. Jako detektor byl použit hmotnostní spektrometr se zdrojem ICP a atomový fluorescenční spektrometr. Pro identifikaci specií byl použit hmotnostní spektrometr s elektrosprejem.

Disertační práce se skládá ze stručné úvodní části obsahující cíle práce, z teoretické a řešeršní části zabývající se speciemi arsenu a jejich vlastnostmi, technikami generování těkavých specií, atomizací v plameni pro detekci atomovou fluorescenční spektrometrií a speciální analýzou ve spojení s technikou generování hydridů. V experimentální části je popsána instrumentace, generátory hydridů a atomizátor. Výsledková část je věnována optimalizaci generování hydridů arsenu v uspořádání průtokové injekční analýzy, postkolonovému generování hydridů pro speciální analýzu arsenu, generování neodpovídajících těkavých arsanů, tedy arsanů s nižším počtem methylových skupin než mají výchozí (do generování vstupující) specie arsenu, a dále





generování arsanu z arsenocukrů. Struktura výsledkové části vychází ze dvou publikovaných prací a jedné práce předložené k uveřejnění. Všechny tři práce tvoří přílohy disertace. Posledními částmi před přílohami jsou závěr a přehled citované literatury. Disertace je napsána pečlivě dobrou angličtinou a s kvalitní grafickou úpravou.

Zvolené metody zpracování jsou adekvátní studované problematice a odpovídají požadavkům na disertační práci v doktorském studijním programu Analytická chemie.

Dosažené výsledky, nové poznatky a přínos k dalšímu rozvoji vědy

Disertační práce Mgr. Karla Marschnera obsahuje nové poznatky v oblasti generování arsanů a analytickou aplikaci vyvinutých metod. Konstrukce nového generátoru hydridů v režimu průtokové injekční analýzy umožnila dosáhnout stoprocentní účinnosti tvorby hydridů z obou anorganických forem a z mono- a dimethylsubstituovaných kyselin arsenu. Stejná citlivost měření pro všechny specie zjednodušila kalibraci speciace s HPLC a postkolonovým generováním, neboť bylo možno použít jako standard jedinou specii. Zkrácení kalibrace šetří čas analýzy, což je v případě speciálních technik významná přednost. Funkčnost metody byla ověřena analýzou standardního referenčního materiálu a srovnávací analýzou reálných vzorků. Meze detekce jednotlivých specií jsou nižší než doposud publikované hodnoty.

Z následující studie vyplynulo, že nežádoucí demethylace při generování arsanů z mono-, di- a trimethylderivátů sloučenin arsenu závisí na kyselině použité k nastavení pH a její koncentraci, přičemž bylo zjištěno, že nejvyšší výtěžnosti tvorby arsanu se stejným počtem methylových skupin jako má analyt a současně potlačení tvorby demethylovaných arsanů lze dosáhnout při použití kyseliny octové. Byl navržen mechanismus demethylace, který předpokládá účast některých hydrolytických produktů rozkladu tetrahydridboritanu. Minimalizace podílu demethylace a produktů s nižším počtem methylových skupin ve srovnání s analyty je důležitým předpokladem pro dosažení požadované přesnosti (správnosti) stanovení.

Byly optimalizovány podmínky generování arsanů z arsenocukrů v dávkovém i průtokovém režimu, přičemž bylo dosaženo vyšší účinnosti než uváděné v doposud publikovaných pracích. Složení produktů bylo ověřeno hmotnostní spektrometrií.

Disertační práce přináší nové výsledky s významným přínosem pro analytickou chemii. Svědčí o tom i skutečnost, že 2 publikace byly uveřejněny v časopise Analytical Chemistry, který má impaktní faktor vyšší než 5. Třetí práce byla zaslána k publikování do časopisu Journal of Analytical Atomic Spectrometry s impaktním faktorem vyšším než 3.

Na základě dosažených výsledků považuji obsah disertační práce za velmi podstatný přínos k dalšímu rozvoji vědního oboru Analytická chemie.

Otázky

1. Můžete srovnat přednosti a omezení ICP-MS a AFS pro detekci při speciaci arsenu?
2. Můžete srovnat časový průběh chromatogramu HPLC a uvolňování specií při CT pro specie arsenu?

Závěr

Předložená disertační práce Mgr. Karla Marschnera splňuje požadavky kladené na tento typ závěrečné práce, a proto doporučuji, aby po úspěšné obhajobě byl Mgr. Marschnerovi udělen titul Philosophiae Doctor (Ph.D.) ve studijním programu Analytická chemie.

V Brně 31. 8. 2017

Prof. RNDr. Viktor Kanický, DrSc.

