

POSUDEK NA DOKTORSKOU DISERTAČNÍ PRÁCI

Název práce: Nanovláknenné sorbenty pro analytické extrakce

Autor: Ing. Vojtěch Antoš

Oponent: Doc. RNDr. Dalibor Šatínský, Ph.D.

Předložená disertační práce obsahuje celkem 122 stran textu a zahrnuje 91 citací. Práce se věnuje vývoji moderních nanostrukturovaných sorbentů pro jejich využití v technice mikroextrakce tuhou fází (SPME) ve spojení s plynovou chromatografií (GC). Z odborného pohledu není tato myšlenka zcela nová, avšak na poli mikroextrakčních technik polymerní nanovláknena stále nabízejí obrovský aplikační potenciál. Z tohoto pohledu je pozitivní, že technika aplikované „nano“ SPME je na pracovišti dále rozvíjena.

Teoretická část práce je poměrně rozsáhlá a objímá popis různých konfigurací SPME, včetně parametrů ovlivňujících extrakci, a dále možnosti produkce nanovláken pro využití v extrakčních technikách. Na teoretickou část plynule navazuje experimentální část spojená s popisem provedených experimentů obsahující materiálovou analýzu připravených nanosorbentů, a dále studie jednotlivých sorpčních parametrů a diskuse, a také komentáře k získaným výsledkům. Disertační práce působí velmi konzistentně, jednotlivé kapitoly na sebe logicky navazují a gramatické nesrovnalosti a překlepy jsou minimální. Celkově lze z výsledků disertační práce vyčíst aktivní přístup doktoranda k řešení problematice a bezesporu i splnění cílů disertační práce. Těmi bylo porovnání tří typů nanovláknenných polymerů (PEI, PES a PSU) v modifikaci SPME se dvěma komerčními SPME sorbenty. Získané výsledky potvrzují myšlenku dobré využitelnosti těchto nanovláken pro extrakci pro vybranou skupinu modelových polutantů (izomery HCH) i přestože nebylo dosaženo stejných sorpčních parametrů jako u komerčních sorbentů. Otázkou tedy je budoucí testování nano SME sorbentů na látkách s jinými fyzikálně chemickými vlastnostmi ($\log P$, pK_a , t_v) kde může být dle mého názoru dosaženo výsledků srovnatelných s komerčními sorbenty. Schopnost doktoranda k samostatné vědecké práci je doložena 5 publikačními výstupy v kvalitních IF časopisech, kde je doktorand v jednom případě hlavním autorem práce a ve dvou pracích druhým spoluautorem.

Celkově považuji předloženou disertační práci za velice zdařilou a lze konstatovat, že stanovené cíle byly bezesporu splněny.

K disertační práci mám několik drobných připomínek a dotazů k diskuzi:

1. Str. 35 – prosím o podrobnější vysvětlení pojmů „vynikající tuhost“, „houževnatost“, „pórovitost“. Dá se v případě nanovláken mluvit o porozitě, či velikosti pórů?
2. Str. 88 – čím si vysvětlujete tak nízkou sorpci izomeru β -hexachlorcyklohexanu? Z tohoto úhlu pohledu mohly být v práci uvedeny struktury všech testovaných látek i s jejich

fyz.chem. vlastnostmi, aby bylo možné některé vztahy a závislosti lépe odvodit či predikovat.

3. Na grafech 45-50 je v osách odezev MS detektoru rozdíl až dvou řádů. Opravdu byly takto rozdílné odezvy analytů na různých vláknech i za stejných experimentálních podmínek?
4. Tab. 17 – platná desetinná místa při takto vysokých hodnotách nedávají většího smyslu.
5. Str. 88 první odstavec – pravděpodobně je myšlena teplota desorpce.
6. Str. 89 – vzhledem k úvahám o vlivu různé teploty desorpce na odezvu v MS by bylo vhodné uvést i teploty varu jednotlivých izomerů HCH.
7. Grafy 85-89 – čím si vysvětlujete takto značně rozdílné směrnice kalibračních křivek pro jednotlivé izomery. Troufám si tvrdit, že z hlediska některých izomerů (např. β a δ) budou vzhledem k jejich směrnici značně horší limity detekce, pokud budou určovány jako poměr signálu k šumu, a ne jen jako opakovatelnost na určité hladině.
8. Str. 104 – zde mám větší výhradu k předposlednímu odstavci. Z hlediska validace analytických metod, a i ze své podstaty nemůže být hodnota meze stanovitelnosti LOQ určována na jakékoliv koncentrační hladině kalibrační křivky. Nejnižší hodnota kalibrační křivky z platnosti validace může začínat na hodnotě LOQ. Pod hodnotou LOQ by neměl tedy být měřen žádný bod kalibrační křivky. Na hladině LOD můžeme látku pouze detekovat, a ne statisticky spolehlivě kvantifikovat.
9. Z jaké validační normy vychází rovnice 11 a 12? Běžně je v analytických metodách brán pro výpočet LOD a LOQ trojnásobek či desetinásobek poměru signálu k šumu. Prosím o komentář.
10. Z tohoto úhlu pohledu mohl také být v disertační práci prezentován alespoň nějaký chromatogram látek po extrakci. Např. na již zmíněné hladině LOQ/LOD a taktéž i látek v environmentální matici (např. říční vody).

Dotazy a náměty do diskuse:

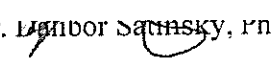
1. Vzhledem k nadějně vypadajícím výsledkům s PES nanovlákný zmiňovaným na str. 108 se nabízí dotaz, zda by nebylo možné pro nanášení vláken použít nerezový nosič se širším průměrem, a tedy pak i získat větší množství nanosené vrstvy?
2. Byly v rámci materiálových analýz provedeny SEM analýzy používaných SPME nanovláken před započítáním extrakce a po 200 desorpcích tak jak je znázorněno např. na str. 71? Pokud jsou snímky k dispozici rád uvítám jejich prezentaci u obhajoby.

Závěr a doporučení:

Předložená disertační práce je kvalitní, a moje drobné připomínky její kvalitu nikterak nesnižují. Vyvinuté metody a publikované výsledky mají výbornou vědeckou úroveň a tím zřejmý přínos i do různých oblastí extrakcí vzorků v analytických metodách.

Celkově tak mohu konstatovat, že předložená práce splňuje požadavky kladené na disertační práce dle § 47 odst. 4 zákona, a proto ji doporučuji k obhajobě a udělení titulu Ph.D.

Hradec Králové 24. 6. 2020

Doc. RNDr.  Jan Borštník, Ph.D.

Katedra analytické chemie
Farmaceutická fakulta v Hradci Králové
Univerzita Karlova

Oponentský posudek na disertační práci Ing. Vojtěcha Antoše:

“Nanovláknenné sorbenty pro analytické extrakce”

Studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství

Autor si zvolil nelehkou cestu – přispět k instrumentaci přípravy vzorku k analýze, tj. nabídnout řešení – záchyt, zakoncentrování těkavých a semitěkavých organických analytů běžně sledovaných např. ve vzorcích životního prostředí se zařízením vlastní konstrukce, které umožňuje, za ekonomicky přijatelných podmínek analýzu buď bez, nebo s jen malým množstvím rozpouštědla. Požadavky na technickou způsobilost přitom značně přesahují nároky obvyklé pro (analytickou) chemii; např. řešení často protichůdných technických požadavků jednotlivých částí zařízení na optimální podmínky analýzy, apod.

Na druhé straně je vcelku logické, že doktorand plně využil produkty a zkušenosti pracoviště k sofistikované a cílené přípravě moderní analytické instrumentace s využitím nanovláknenných materiálů a postupů jejich aplikace. V průběhu řešení bylo odvedeno velké množství práce (technické a přístrojové vybavení bylo na mimořádné úrovni), které spolu s nezbytnou trpělivostí vedlo k nalezení optimálních podmínek přípravy a při následném testování (zevrubním, důkladným a komplexním) ukázalo možnosti rozhodně zajímavého výstupu. Práce, čítá 122 stran (94 obrázků, 24 tabulek a 91 odkazů na původní literaturu). Nedílnou součástí jsou recenzované publikace v impaktovaných časopisech (5), které vesměs souvisí s předmětem práce, ta má předem daný rámec, strukturu a členění. Co bylo naplánováno, bylo následně precizně provedeno. Text je přehledný, spojující a vysvětlující. Cíle jsou jasně a srozumitelně deklarovány a následně systematicky naplňovány, experimenty a strategie jsou dostatečně popsány.

Téma disertační práce je vysoce aktuální. Vývoj nových metodik je nezbytný a nikdy nekončící proces. V teoretické části je jednoduše a didakticky názorně popsána výchozí situace, dobře popsána teorie a kvalitní řešerše. Praktická část – postup prací je srozumitelně popsán a dokumentován. Výsledky jsou doloženy a smysluplně diskutovány (vzhledem k velkému množství vzájemně propojených a ovlivňujících se dat je popis všech kombinací poměrně náročný).

Počet kvalitních publikací převyšuje běžný standard, práce prošly recenzní řízením.

K disertační práci nemám připomínky.

Drobné poznámky, názory a náměty do diskuse:

- * str. 9, 60: – BET uváděno jako metoda dusíkové adsorpce, až na straně 64 je správně (lépe) uvedeno stanovení měrného povrchu
- * str. 15: – principem metody je rovnovážné... str. 21 Principem... je dosažení rovnovážného stavu
- * co má vliv na zvýšení rychlosti extrakce, jak to případně souvisí s kapacitou sorbentu
- * str. 21: „Principem metody SPME je dosažení rovnovážného stavu mezi koncentrací látky ve vzorku a extrakční fází...“, to je otázka, které rovnováhy, při jakém vzorkování atp.
- * str. 28: „existuje již několik zavedených dodavatelů těchto komerčních SPME“, a co výrobce?
- * str. 31: co je to malá selektivita – viz text dále
- * str. 32: malé množství sorbentu (SBSE) nemusí nutně znamenat „daleko vyšší citlivost analýzy, je třeba

hodnotit (porovnat) celý proces (včetně desorpce kapalinou)

- * str. 36: je naprosto logické využít materiály a zkušenosti TUL k cílené přípravě nové perspektivní instrumentace
- * str. 90: 6.3.3 Testy kinetiky sorpce v čase (obr. 66 až 77), např. obrázek 68, jak si vysvětlujete průběh α HCH, je to reprodukovatelné?
- * str. 103, 106: Pro stanovení meze detekce byla provedena 10x analýza modelového vzorku (fortifikovaného blanku) na koncentrační hladině 100 ng/l, limity detekce a stanovitelnosti jsou tedy vypočtené, je nejnižší bod kalibrace 50 ng/l ? Kalibrace 50 až 5000 ng/l (50 je nedostatečné vzhledem k normám). Jaké jsou normy testovaných analytů (HCH) pro (pitnou) vodu?
- * str. 108: adsorpce je vyšší s teplotou?

Bylo by zajímavé nechat vybrané vzorky (standarty) pro porovnání analyzovat akreditovanou zkušební laboratoří.

Zkoušel jste při přímém vzorkování nějakou reálnou matici?

Zvažoval jste využití sofistikovaných programů pro predikci a výpočty?

Přídavek aditiv – zvýšení iontové síly, snížení rozpustnosti a posunutí rovnováhy ve prospěch plynné fáze.

Str. 107: Připravené SPME s nanovlákný jsou srovnatelné s komerčními (čekal jsem lepší).

Str. 109: které látky by mohly mít větší afinitu? „...výzkum, který bude zkoumat použití nanovláken v kombinaci s přímou metodou Di-SPME. V tomto spojení se skrývá velký potenciál pro dosažení lepších detekčních limitů oproti komerčním produktům“ – zdůvodněte, vysvětlete.

Str. 110: Přínosy pro odbornou technickou praxi – aplikace výsledků např. v Modulu 1, metodiky, stejně tak pro případnou výrobu (zvažovali jste, vzhledem k předpokládané komercializaci, třeba užitečný vzor?)

Předložená práce dokladuje schopnost autora úspěšně řešit složité vědecké problémy a využívat moderní analytické a interpretační postupy a tvůrčím způsobem je rozvíjet. Výsledky byly přiměřeným způsobem prezentovány. Autor podává komplexní informaci o řešené problematice, všechny vytčené cíle práce byly splněny.

Co se termínů týká, mám problém s označením „agitate“.

Prohlašuji, že jsem doktorskou disertační práci Ing. Vojtěcha Antoše prostudoval, považuji ji za zdařilou a proto dle čl. 22 (Obhajoba disertační práce), Studijního a zkušebního řádu Technické univerzity v Liberci

(z 13. 8. 2018) doporučuji přijmout práci k obhajobě.

V Pardubicích 22. 6. 2020

prof. Ing. Karel Ventura, CSc.