

Vývoj a testování nových typů elektrod, senzorů a materiálů pro jejich zhotovování

Předložená dizertační práce v rozsahu 102 stran vlastního textu a 47 stran příloh popisuje ve třech kapitolách výsledky výzkumu dizertanta v oblasti vývoje nových elektrochemických senzorů, které byly získány během jeho doktorského studia na katedře analytické chemie Univerzity Pardubice pod vedením školitele prof. Ing. Ivana Švancary, Dr. V jednotlivých kapitolách je čtenář nejprve uveden do dané problematiky teoretickou částí a následuje komentář k hlavní práci publikované v recenzovaném odborném časopise. Každou kapitolu uzavírá rozsáhlý seznam odborné literatury, ze které autor vycházel při sepisování textu. V první části dizertační práce autor popisuje využití techniky elektrovlákňování („electrospinning“) pro přípravu tenkých vláken oxidů kovů, které by bylo možné využít např. v plynových senzorech. Jsou komentovány hlavně výsledky experimentů pro přípravu vláken SnO₂ o průměru stovek nanometrů. Druhá kapitola je věnována heterogenním uhlíkovým materiálům (uhlíková pasta a uhlíkové tištěné elektrody) pro jejich použití při konstrukci biosenzorů. Autor zkoumal použití těchto materiálů jako substrátu pro elektropolymerizaci polyanilinu s následnou imobilizací enzymu glukózaoxidáza pro přípravu jednoduchého glukózového biosenzoru. Poslední část práce pojednává o využití uhlíkových pastových elektrod s elektrolyticky vyloučenými filmy bismutu nebo antimonu pro elektrochemickou rozpouštěcí analýzu těžkých kovů. Podrobněji bylo studováno vytváření filmů kovů na elektrodách modifikovaných různými sloučeninami bismutu a antimonu a byly zjišťovány analytické parametry takto připravených senzorů.

Ačkoliv se autor věnuje zajímavé problematice, celkovou úroveň dizertační práce významně snižuje velké množství překlepů, pravopisných a stylistických chyb a řada nepřesností. Níže uvedené jsou jen ty do očí bijící, v práci samotné jich je mnohem více. Rovněž jsou uvedeny připomínky k obsahu dizertační práce:

- Úvod – glukózaoxidáza (ne glukóz oxidáza!). Autor píše o výzkumných tématech svého pracoviště („pardubická skupina“), ale ne o svoji vlastní dizertační práci – celek působí, jako kdyby text psal školitel dizertanta.
- **Tab. 1 (str. 13 – 15) a Tab. 2 (str. 20) – velké množství překlepů a špatné psaní mezer v názvech organických sloučenin (dimethyl formaid, toluem, dithylacetamid), rozdělené názvy (dimethyl formamid, isopropyl alkohol atd.), špatné překlady z angličtiny (kyselina kamphorsulfonová – správně kafersulfonová).**
- číslování obrázků a tabulek by mělo být v podobném stylu jako číslování kapitol, tj. Obr. 1.1, Tab. 3.1 atd.
- str. 15 – jednotky poise a dyn/cm se u nás nepoužívají.
- **str. 17, odst. 1.2.1.4 – většina polymerů není vodivá nebo má jen velmi malou vodivost.**
- pořadí citované literatury nejde po sobě, v Tab. 1 v úvodní kapitole [100] a více.
- kap. 1.3 o rozpouštědlech používaných při elektrovlákňování by mohla být zařazena jako podkapitola do kap. 1.2 o parametrech procesu elektrovlákňování.
- str. 21 – horní obrázek na Obr. 6 je stranově převrácený.
- **str. 24, 1. odst. – vlastnosti biosenzoru mají vliv na jeho analytické parametry (citlivost, selektivita, doba odezvy, reprodukovatelnost), ne naopak. Co podle autora znamená pojem hydrogen peroxidáza? Pod odkazy [86,87] jsou uvedeny senzory pro stanovení peroxidu vodíku.**

- str. 25, 2. odst. – doslovné citování tiskových materiálů fy Elmarco, výrobce zařízení pro přípravu nanovláken.

V druhé kapitole se kromě překlepů a pravopisných chyb hojně vyskytují také často nepochopitelné věty:

- str. 39, 1. odst. – prezentovat biosenzory jako „nadějně typy selektivních senzorů“ je zvláštní, tyto jsou už známy několik desítek let (za všechny např. enzymové biosenzory, senzory hybridizace řetězců DNA atd.).
- str. 39, 2. odst. – nesmyslná věta „Biosenzory jsou ... mnohem více selektivní díky jejich vnitřní struktuře a vysokému stupni selektivity.“
- str. 42, kap. 2.2.1.3 – nesmyslná věta „Když dojde ke kontaktu s neznámým vzorkem DNA (nebo RNA) nastane hybridizace s neznámou kyselou, je detekován vzorek.“
- str. 43, posl. odst. – nesmyslná věta „Tyto převodníky reakcí, při nichž se tvoří peroxid vodíku nebo se spotřebovává kyslík.“
- str. 44, 1. odst. – v příkladech mediátorů přenosu elektronů mohly být uvedeny některé látky, které se používají delší dobu a častěji než uvedené, např. organická barviva (Meldolova modř), tetrathiafulvalen, ferrocen a jeho deriváty a další.
- str. 45, kap. 2.3.2 – je uveden pouze jeden způsob kovalentní imobilizace enzymu, přitom je jich známo několik podle funkčních skupin, přes které se enzym váže.
- str. 48, 1. odst. – co autor myslel větami „... enzymů oxidáz (citlivých na kyslík)...“ a „Právě i z finančního hlediska bývá GOx používána jako exemplární příklad enzymu pro vývoj biosenzorů na bázi mnohem labilnějších biokatalyzátorů.“ (2. odst.)
- str. 48, posl. odst. – v chemii se píše ethanol, ne etanol.
- **str. 53 – vzhledem k zaměření 2. části experimentální práce disertanta bych kromě přehledu biosenzorů na bázi heterogenních uhlíkových elektrod očekával také uvedení do problematiky vodivých polymerů a jejich použití v senzorech nebo alespoň polyanilinu, který autor pro konstrukci nového typu glukózového biosenzoru využívá!**
- **str. 54, posl. odst. – autorem prezentované použití uhlíkové pastové elektrody s filmem polyanilinu pro imobilizaci glukózaoxidázy není novinkou – této problematice se už věnovala práce z roku 1999 (Hu S., Luo J., Cui D.: Analytical Sciences 15 (1999) 585-588)**
- str. 55 a dále – desetinné čárky místo teček!
- str. 55, 2. odst. – je uvedena koncentrace $0,75 \text{ mg ml}^{-1}$, není však patrné, pro kterou látku. Až konzultací s legendou obrázků na str. 56 se lze dopátrat, že údaj je pro enzym glukózaoxidáza.
- **str. 55, posl. Odst. – v textu není uvedeno, které elektrochemické reakci přísluší měření proudu při potenciálu -400 mV . Při tomto potenciálu může už na uhlíkových materiálech docházet k začínající redukci kyslíku přítomného v roztocích. Byl ověřován jeho vliv na amperometrickou odezvu biosenzoru?**
- str. 56 – opakování tvrzení: v jedné větě je napsáno „Největší aktivita CPE/PANI/GOx byla při hodnotě pH 7.5, což souvisí s aktivitou zabudované enzymatické složky glukóz oxidázy, která je při tomto pH neaktivnější.“ Hned v další větě je pak napsáno prakticky to samé jinými slovy – „Hodnota pH odpovídá pH lidské krve, tedy ideálního prostředí pro fungování glukóz oxidázy.“
- **str. 59 – chybí obsáhlejší diskuze výhod a nevýhod navrženého postupu přípravy biosenzoru oproti dosavadním technikám. Je škoda, že nebyla provedena žádná interferenční studie k posouzení vlastností biosenzoru pro případnou praktickou aplikaci.**

Třetí kapitola byla editována mnohem pečlivěji, připomínky jsou jen formální:

- str. 69 – přinejmenším zvláštní slovní obraty – „standardní periodikum“ (vědecký odborný časopis), „ikona oboru“.
- str. 70 – velmi podobné chování rtuťových a bismutových elektrod nemá svůj původ v elektrolytické akumulaci stanovovaných iontů. Ta je jen důsledek materiálových vlastností obou kovů.
- str. 73, obr. 4 – v elektrochemické rozpouštěcí analýze se před rozpouštěcím krokem vždy zařazuje tzv. doba klidu k ustálení proudových a hydrodynamických podmínek v roztoku, která není na obrázku znázorněna.
- str. 73, 1. odst. – správně „in statu nascendi“ (latinský výraz), ne „in state nascendi“.
- str. 74, obr. 5 – proč jsou oba voltamogramy vytištěny v negativu?
- **str. 81, posl. odst. – tvrzení, že „Glukóza slouží jako modelová sloučenina při přípravě a vývoji nových typů biosenzorů“ je značně zavádějící – zjištěné experimentální podmínky pro daný senzor lze jen omezeně využít v jiných biosenzorech, a to hlavně na bázi oxidáz. Pro ostatní enzymy nejsou použitelné (jiný substrát, základní elektrolyt, pracovní pH a potenciál detekce atd.).**
- **str. 89 – pro jaké koncentrace Cd a Pb byly vypočítány hodnoty reprodukovatelnosti?**
- str. 90, 1. odst. – nesmyslná věta „Fluorid bismutitý je ve srovnání s SbF₃ opravdu ve vodě a má zcela jinou strukturou (obr. 17).“
- str. 100, Seznam publikací – příspěvky v Sensing in Electroanalysis jsou kapitoly v knize a měly by být takto citovány.

Výsledky výzkumu dizertanta byly publikovány v 3 publikacích v impaktovaných zahraničních časopisech, 2 článcích v recenzovaném odborném časopise, 4 kapitolách v odborné knize a 11 příspěvcích na domácích a zahraničních konferencích. Je škoda, že se dizertant ve své práci nevěnoval také tématu charakterizace pastových elektrod z uhlíkových nanotrubiček, jehož výsledky byly přijaty k tisku v nově vydávaném odborném časopise v renomovaném vydavatelství RSC Publishing. Je to rozhodně velmi zajímavá oblast současné elektroanalýzy, která by vhodně doplnila dizertační práci. Přes větší množství chyb a nepřesností v textu předložené práce byly splněny formální podmínky na ni kladené, dizertant prezentoval výsledky získané samostatnou vědeckou činností a dizertační práci proto

d o p o r u č u j i k o b h a j o b ě

V Pardubicích, 13. března 2012


Ing. Radovan Metelka, Ph.D.

Oponentský posudek

Disertační práce: Vývoj a testování nových typů elektrod, senzorů a materiálů
pro jejich zhotovování

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická,
katedra analytické chemie, 2012

Autor: Ing. Matěj Stočes

Oponent: Doc. Ing. Zuzana Navrátilová, CSc.

Předložená disertační práce se zabývá vývojem nových materiálů pro zhotovení a testování nových typů elektrod a senzorů. Práce má 140 stran (90 stran vlastního textu a 46 stran příloh 4 článků) a 404 odkazů.

Práce je rozdělena do tří kapitol, v každé z nich na teoretický úvod navazují vlastní experimenty či úvahy autora doložené jeho publikacemi. První kapitola je věnována vývoji a přípravě nových materiálů, autor se zaměřuje na tzv. elektrozvlákňování pro přípravu nanovláken. Celkem 130 odkazů svědčí o důkladnosti, s jakou se autor problematice věnoval. Na závěr kapitoly je uvedeno stručné zhodnocení vlastní práce autora týkající se zhotovení nanovláken SnO₂. Získané poznatky využil autor při přípravě nového typu biosenzoru pro stanovení glukózy. Teoretická část druhé kapitoly je věnována biosenzorům, v první části autor nepřináší celkem žádné nové skutečnosti, podrobněji se věnuje biosenzorům na bázi heterogenních uhlíkových materiálů. Vlastní práci, přípravu polynilinového filmu pro ukotvení glukózoxydázy na uhlíkové pastové elektrodě a využití tohoto senzoru pro stanovení glukózy autor dostatečně dokladuje publikovanými pracemi. Třetí část dizertační práce úzce navazuje na současný výzkum elektrochemické skupiny katedry analytické chemie Univerzity Pardubice. Domnívám se, že se autor mohl vyhnout již celkem dosti „obebranému“ toxickému působení rtuti, což je jeden z důvodů, pro který se právě Bi elektrody začaly vyvíjet a je to dosti známý fakt. Vlastní příspěvek k této problematice je uveden v závěru této kapitoly.

Všechny výzkumy autora byly uveřejněny celkem v 20 publikacích, 9 z nich jsou časopisy, z nichž tři jsou impaktované. Publikované výsledky dostatečně dokazují, že uvedená disertační práce postihuje současné trendy elektroanalytické chemie v oblasti vývoje přípravy nových typů elektrod.

Po formální stránce je práce vypracována pečlivě, mám však připomínku k některým tabulkám – např. tab. 1 na str. 13, tab. 3 na str. 22 a případně dále. Tabulky se jeví jako zkopírované, pokud je tomu skutečně tak, není uveden jejich zdroj. Pokud ne, rozhodně bych vytkla jejich špatnou „čitelnost“ (tmavé pozadí některých řádků apod.).

K předložené práci mám následující dotazy a připomínky k diskusi:

1. Kapitola 2.6:

Byl použitý biosenzor pro stanovení glukózy testován, příp. použit pro reálné vzorky?

2. Kapitola 3. 7. str. 85 dole:


Může autor vysvětlit své tvrzení o vlivu případné nečistoty Sb na vyšší proudové pozadí a na vývoj vodíku?

3. Kapitola 3.7:

Postrádám závěr, ve kterém by byly stručně uvedeny výhody (příp. nevýhody) studovaných Bi a Sb elektrod pro stanovení kovů ve srovnání s jinými elektrodami a rovněž jejich vzájemné srovnání.

Závěrem lze konstatovat, že cíle disertační práce byly splněny v plné míře. Autor prokázal své odborné schopnosti publikovanými pracemi. Přes uvedené připomínky doporučuji práci přijmout k obhajobě a doporučuji udělit Ing. M. Stočesovi akademický titul PhD.

V Ostravě dne 24. 2. 2012


Doc. Ing. Zuzana Navrátilová, CSc.