

Oponentský posudek disertační práce

Ing. Michaela Štěpánková

STUDIUM ELEKTROCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ BOREM DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTROD A JEJICH APLIKACE PŘI ANALÝZE BIOAKTIVNÍCH LÁTEK

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Předkládaná disertační práce je příspěvkem k vysoce aktuální problematice využití nových elektrodových materiálů pro environmentální, klinickou a farmaceutickou analýzu. Zabývá se charakterizací a aplikačními možnostmi bórem dopovaných diamantových elektrod (BDD), které patří k novějším elektrodovým materiálům s 25ti letou historií. O jejich oblibě svědčí stále rostoucí počet publikací z renomovaných našich a zahraničních pracovišť dokumentujících vývoj a široké využití tohoto elektrodového materiálu. Práce je koncipována jako přehled výsledků Ing. Michaely Štěpánkové a spoluautorů z Ústavu analytické chemie Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, uvozený rozsáhlým literárním přehledem ke studované problematice. Je doplněn publikacemi v recenzovaných impaktovaných časopisech (celkem 5). Práce je doplněna autoreferátem shrnujícím základní teze.

V úvodu práce jsou nejprve výstižně charakterizovány v současnosti používané pracovní elektrody včetně BDD elektrod a studované analyty – herbicid linuron a léčiva mesalazin a leukovorin. Ve výsledkové části práce jsou navrženy metody jejich voltametrického stanovení a dále uvedena studie vlivu koncentrace bóru v BDD filmech na jejich spektrální a elektrochemické vlastnosti a elektrochemické chování studovaných analytů.

Poznámky, komentáře, otázky

ÚVOD:

- Úvod práce na 26ti stranách stručně shrnuje vlastnosti studovaných látek a historii vývoje a význam elektroanalytických metod. Značná část (15 stran) je pak věnována používaným elektrodovým materiálům, kdy bórem dopovanému diamantu je věnována pouze necelá polovina tohoto rozsahu, zbytek je věnován jiným tradičním (rtuť) i méně tradičním (amalgámy, bismut) materiálům včetně několika vyobrazení používaných elektrod. Vzhledem k tématice práce bych očekávala více informací o BDD a vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o práci, kde jsou vyvíjeny analytické metody, i stručný výčet dalších analytických metod používaných k detekci studovaných analytů. Dále z textu není zřejmé, které citace jsou přehledné referáty, často jsou zmiňovány pouze jednotlivé studie na danou tematiku (např. str. 30 cit. 102-111). Úvod by bylo možné rozšířit např. o představení dalších možností využití BDD elektrod kromě elektroanalýzy, shrnuté v kapitole 1.2.4 (str. 29-30). Mohla byste nám tyto možnosti představit?
- Str. 31/ř. -10. Specifikujte pro linuron pojem „nepatrná rozpustnost ve vodě“.

- Cit. 44 a 75 je totožná. Dále jsou v textu uvedeny chybně odkazy na práce v seznamu literatury, např. str. 25, citace [80], str. 29 citace [78].

EXPERIMENTÁLNÍ A VÝSLEDKOVÁ ČÁST:

1) Linuron:

- V práci není blíže zmíněn mechanismus oxidace linuronu, navržený v publikaci [123] (Figueiredo-Filho et al., Analytical Methods 2015). Jsou známy hodnoty pKa pro relevantní místa v molekule linuronu a co lze usuzovat o mechanismu oxidace z obr. 23 B, kde je zřejmý zlom v závislosti potenciálu anodického signálu linuronu na pH základního elektrolytu?
- Metoda stanovení linuronu na katodicky aktivované BDD elektrodě v předložené disertační práci, publikovaná v článku 1 (Šelešovská et al., Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly 2016) je obdobná s metodou publikovanou v cit [123] (Figueiredo-Filho et al., Analytical Methods 2015). Můžete obě metody porovnat a vyzdvihnout přínos Vašeho přístupu?

2) Mesalazin

- Str. 59/Obr. 31: Voltamogramy mesalazinu na elektrodě po katodické a anodické předúpravě vykazují kromě rozdílu v poloze a výšce signálu studované látky i výrazný rozdíl potenciálu úprku základního elektrolytu. Byl tento rozdíl pozorován i v jiných elektrolytech (zde BRB pH 7) a jiných typech BDD elektrod? Jakou historii má za sebou povrch uvedený jako „bez předúpravy“, který vykazuje zdaleka nejširší potenciálové okno?

3) Leukovorin

- Str. 65/ř. 15-18, obr. 36 vs. str. 39, obr. 14: Na str. 65 je popsán anodický scan leukovorinu v oblasti kladných potenciálů (viz obr. 36) s komentářem: „...za daných podmínek LV poskytuje 2 významné oxidační signály okolo E_p +950 mV a +1450 mV. Jak již bylo výše popsáno tyto signály odpovídají pravděpodobně dvoustupňové oxidaci na pteridinovém jádře. Na katodické křivce byly pozorovány velice malé odpovídající redukční signály, které vypovídají o quazi-reverzibilním průběhu elektrodové reakce“. V předchozím textu v úvodu na str. 39 a obr. 14 jsou však pouze údaje týkající se katodického a anodického scanu v oblasti záporných potenciálů, kdy anodickým scanem jsou oxidovány produkty redukce leukovorinu, zřejmě zredukované pteridinové jádro (lze předpokládat vznik hydropteridinu, jak je zmíněno i v publikaci 5 (Šelešovská et al., Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly 2018). Anodické píky v oblasti kladných a záporných potenciálů nelze v žádném případě porovnávat. Dalším evidentním pochybením je nesoulad v popisku stejných obrázků ve výsledkové části disertace a v publikaci 5 (Šelešovská et al., Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly 2018) (obr. 36 a fig. 2; obr. 39 a fig. 5; obr. 40 a fig. 7, v disertační práci zřejmě uvedeno méně křivek). V disertační práci je uvedeno, že anodický scan byl zahájen v oblasti záporných potenciálů (-1000 mV (obr. 36) a také pH závislost potenciálu píku na obr. 37, nebo -700 mV (ostatní obr.); v publikaci 5 je shodně uveden počátek scanu 0 mV. Počáteční potenciál scanu má přitom zásadní vliv na průběh oxidace, jelikož dle jeho hodnoty je oxidován přímo leukovorin (při počátku 0 mV) či produkty jeho redukce (pokud je počáteční potenciál

zápornější než redukční signály leukovorinu, což může být případ vložených počátečních potenciálů -1000 mV a -700 mV). V publikaci 4 (Šelešovská et al., Journal of Electroanalytical Chemistry 2018), kde byl leukovorin studován na BDD elektrodách s různým obsahem bóru, je vždy uveden počáteční potenciál anodického scanu -700 mV či -1000 mV.

a) Co je tedy známo o oxidačním mechanismu leukovorinu v oblasti kladných potenciálů? Lze anodické signály leukovorinu přiřadit přímo jeho oxidaci nebo oxidaci redukčních produktů vzniklých v oblasti záporných potenciálů? Jak byla měření skutečně prováděna a jaký smysl má vložení počátečního vysoce záporného potenciálu, pokud je oxidován samotný leukovorin?

b) Z čeho usuzujete, že se jedná o quazi-reversibilní proces (str. 65/ř. 15-18), katodické signály mohou příslušet redukci produktů oxidace leukovorinu na jinou než výchozí látku, tj. samotný leukovorin.

4) Studium BDD filmů s různým obsahem bóru

- Jak dlouhá doba byla nastavena pro depozici studovaných BDD filmů (B/C poměr 1000 ppm – 20 000 ppm), byla tato doba shodná pro všechny filmy? Je výsledná tloušťka filmů shodná bez ohledu na koncentraci dopantu?

Charakterizace pomocí $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, str. 80 obr. 47 a obr. 48, tabulka 13:

- Pro film 10 000 ppm byla získána větší elektroaktivní plocha elektrody než geometrická. Jak si to vysvětlujete? Pro výpočet plochy elektrody by bylo vhodnější použít redoxní systém $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ vzhledem k menší citlivosti přenosu elektronu na stav povrchu elektrody.
- Studované filmy připravené při největší hodnotě B/C 10 000 ppm a 20 000 ppm vykazují inkonzistenci hodnot ΔE_p a proudu katodického a anodického píku. Film 10 000 ppm byl i nejvhodnější z analytického hlediska pro stanovení studovaných analytů. Shodují se Vaše výsledky s dalšími studii věnovanými vlivu koncentrace BDD na voltametričnou odezvu organických analytů?
- Tabulka 20, 22, 24 – statistické parametry pro linuron, mesalazin a leukovorin: Jak byla určena dolní a horní mez LDR?

5) Obecné dotazy

- Může uchazečka uvést širší závěry disertační práce v kontextu konkurenceschopnosti vyvinutých elektroanalytických metod v porovnání s ostatními používanými metodami detekce studovaných analytů?

FORMÁLNÍ A STYLISTICKÉ PŘIPOMÍNKY

Po formální stránce je práce zpracována velmi kvalitně s malým výskytem překlepů a stylistických nedostatků.

- U seznamu literatury bych doporučila uvádět všechny autory, ne pouze prvního, pro snadnější přiřazení publikací jednotlivým skupinám – korespondenční autor bývá spíše uváděn jako poslední.
- Zavádění zkratk pro studované analyty mi přijde nadbytečné, jejich triviální názvy jsou dostatečně krátké.
- Pro zvýšení srozumitelnosti doporučuji opatřit seznamem zkratk i autoreferát k disertační práci.
- Str. 32/ř. 18-20: „LIN poskytuje 2 anodické signály a 1 katodický pík.“
- Str. 32/ř. 20 „triciesyl fosfát“, správně trikresylfosfát.
- V práci opakovaně použito „standartní“ namísto „standardní“.
- Str. 29/ř. 16: „2-aminofenyl“ namísto 2-aminobifenyl.
- Číslování rovnic: Označení (1) použito pro různé rovnice na str. 25 a 28.
- Obr. 12: Chybějící specifikace obr. A-C, obr. B+C jsou zřejmě výřezy z A.

Shrnutí:

Podaná práce představuje podnětný příspěvek k problematice vývoje elektroanalytických metod s využitím BDD elektrod. Dosavadní počet citací uvedených publikací je 12, s potenciálem na značný nárůst zejména u anglicky psaných publikací věnovaných vlivu koncentrace bóru v BDD filmu (publikace 1 a 4). Výsledková část disertační práce věnovaná analytické problematice je zpracována velice poctivě a získané výsledky jsou správně interpretovány, o čemž svědčí jejich publikace v impaktovaných recenzovaných periodikách, s jednou publikací v Q1 v oboru „Analytical Chemistry“ (Journal of Electroanalytical Chemistry). Je třeba zdůraznit, že kromě přiložených 5ti publikací je uchazečka spoluautorkou dalších 4 publikací zaměřených na elektroanalytickou problematiku a publikovaných v impaktovaných časopisech.

Uchazečka svou doktorskou dizertační prací jednoznačně prokázala zvládnutí metodiky vědecké práce a schopnost samostatným způsobem a tvořivě vědecky pracovat. Práce splňuje požadavky kladené na disertační práce v oboru environmentální inženýrství, a proto ji doporučuji jako podklad k obhajobě. Po jejím úspěšném obhájení navrhuji udělit Ing. Michaele Štěpánkové vědecko-akademický titul Ph.D.



RNDr. Karolina Schwarzová, PhD.
Katedra analytické chemie, UK PřF

V Praze dne 16. 10. 2018