

## *Oponentský posudek dizertační práce*

<b>Vysoká škola</b>	Univerzita Pardubice
<b>Fakulta</b>	Fakulta chemicko-technologická
<b>Katedra</b>	Ústav environmentálního a chemického inženýrství
<b>Studijní program</b>	
<b>Obor</b>	
<b>Student</b>	Ing. Alona Jiroutová (roz. Usenko)
<b>Dizertační práce</b> (název)	Vývoj metod voltametrického stanovení biologicky významných látek
	Development of methods for voltammetric determination of biologically important substances
<b>Školitel</b>	prof. Ing. Jaromíra Chýlková, CSc.
<b>Konzultant</b>	
<b>Oponent</b>	prof. Ing. Tomáš Navrátil, Ph.D.
<b>Pracoviště oponenta</b>	Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

Předkládaná dizertační práce je psána v jazyce českém. Sestává z 99 stran textu, 131 referencí na použitou literaturu (18 stran). Tištěná verze práce obsahuje následující kapitoly: Anotace, Seznam zkratk, Seznam schémat, Seznam obrázků, Seznam tabulek, Úvod, Experimentální část, Výsledky a diskuse, Závěr, Použitá literatura.

Z WOS lze zjistit, že se jménem autorky jsou (k 22. 6. 2024) spojeny 3 záznamy:

- *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022 (1. autorka ze 7, IF 4.1, Q1/Q2, 4 citace, 4 citace bez autocitací);
- *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023 (1. autorka ze 6, IF 4.1, Q1/Q2, 2 citace, 1 citace bez autocitací);
- *Microchemical Journal*, 2024 (1. autorka ze 7, IF 4.9, Q1, 0 citací).

Celkově byly uvedené publikace a příspěvky 6x citovány (5x bez autocitací). Autorka dosáhla H-index 2. Podíl autorky na jednotlivých publikacích není uveden.

Předkládaná dizertační práce, jejíž autorkou je Ing. A. Jiroutová, se zabývá vývojem metod voltametrického stanovení regulátorů růstu rostlin, zahrnující paklobutrazol, daminozid a jeho rozkladného produktu N,N-dimethylhydrazinu, a fungicidů, mezi něž patří mefentriplukonazol, fluxapyroxad a metconazol. Stanovení je založeno na anodické oxidaci realizované na borem dopované diamantové elektrodě metodou diferenční pulzní voltametrie. Během kvantitativních analýz studovaných analytů byly vypočteny jejich meze detekce a meze stanovitelnosti. V práci byl také zkoumán reakční mechanismus všech látek s výjimkou metconazolu. S využitím navržených metod bylo provedeno stanovení studovaných analytů ve vybraných směsích. Vypracované metody byly použity k analýze osmi komerčně dostupných přípravků a čtyř vzorků obohacených vod. Stanovené množství analyzovaných látek, s výjimkou fluxapyroxadu v Libraxu, se shodovalo s deklarovanými obsahy. Tyto výsledky byly rovněž potvrzeny nezávislou metodou s použitím vysokoučinné kapalinové chromatografie v kombinaci s detektorem diodového pole.

Téma zvolené práce je bezesporu neobyčejně aktuální. Získané výsledky představují přínos k řešené problematice. Zvolené přístupy jsou dle mého názoru správné a stejně tak i interpretace získaných výsledků. Velmi vhodná se jeví i kombinace použitých technik a metod.

### Otázky k diskusi:

- V čem spočívá přínos vypracovaných voltametričeských metod v porovnání se stávajícími používanými LC-MS metodami (např. detekční limity apod.)?
- Proč byla vybrána ke studiu uvedená pětice látek (paklobutrazol, daminozid, mefentriřlukonazol, fluxapyroxad a metconazol)? Typ přípravku na ochranu rostlin? Struktura? Chiralita?
- Které z měření a jiných součástí práce byly prováděny přímo autorkou a které byly získány v rámci spolupráce s jinými autory (voltametrie, navrhované rekční cesty, HPLC/DAD, DFT a jiné teoretické výpočty a další)?
- Interferenční studie (např. Str. 51, Tabulka 2; Str. 93, Tabulka 14): Je pravděpodobné, že se sledovaný analyt a testované interferenty vyskytnou v reálné environmentální či agrární praxi společně?
- Str. 40, ř. 29: „Měřicí cela obsahovala BDDE (6 mm) jako pracovní elektrodu...“ - skutečně se jednalo o BDDE? Kdo byl jejím výrobcem?

### K práci bych měl několik drobných poznámek, komentářů či otázek:

- Anotace, Str. 96, ř. 22, apod.: uváděné meze detekce a meze stanovitelnosti: např.:  $0,277 \mu\text{mol L}^{-1}$  pro paklobutrazol;  $36,04 \text{ nmol L}^{-1}$  pro mefentriřlukonazol: *LOD* a *LOQ* se obvykle uvádí nejvýše na 2 platné cifry. Navrhoval bych sjednotit v celé práci i uváděný řád mezi  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  nebo  $\text{nmol.L}^{-1}$  (pro umožnění jednoduššího porovnání).
- Od zavedení zkratky (např. DPV, BDDE) už by se měla používat jen zkratka ne znovu vypisovat celé označení elektrody, techniky apod.
- Str. 23, ř. 24: „Podle US EPA je klasifikován jako „pravděpodobný karcinogen pro člověka“ a je zařazen do skupiny B2.“ - trochu rozporuplné vyjádření: „Skupina 2B“ je „podezřelý karcinogen pro člověka“, skupina 2A je „pravděpodobně karcinogenní pro člověka“.
- Str. 33, ř. 20: „U MCZ nebyla prokázána karcinogenita...“. Podle IARC existuje Skupina 4 – „látky, které pravděpodobně nejsou karcinogenní pro člověka“. Ta obsahuje jedinou látku, a to je kaprolaktam.
- Str. 36 ř. 11 a dále v textu: „reversibilní“, „ireversibilní“: I přes jistou toleranci, současnosti je doporučováno spíše použití „z“, tj. „reverzibilní“.
- Str. 40, ř. 24. Aktivní povrch použité BDDE byl zjiřřován experimentálně nebo se jedná o geometrický výpočet z průměru udávaného výrobcem?
- Str. 46, ř. 5: děj je řidič, pokud právě něco řídí (jako řidič za volantem jedoucího auta), ale pokud se jedná o označení děje nebo typu, jde o řidič děj, řidič jednotku atd. Obdobně děj je „čisticí“, pokud právě čistí, ale pokud jde o označení procesu, je to „čisticí“. Stejně je tomu ve dvojicích měřicí vs. měřicí, hasící vs. hasící, spořicí vs. spořicí).
- Str. 48, Tabulka 1,  $1,86 \pm 0,05$ ;  $0,72 \pm 0,03$ ; Str. 53, Tabulka 3,  $0,38 \pm 0,01$ ; Str. 97, Tabulka 15 a jinde v textu: Počet desetinných míst výsledků se zaokrouhluje na dvě platné cifry intervalu spolehlivosti a počet platných cifer průměrné hodnoty se nastaví podle toho: např.  $0.01600 \pm 0.00070$ ;  $0.310 \pm 0.011$  nebo  $0.21000 \pm 0.00050$ ;  $0.4100 \pm 0.0080$ ;  $16500 \pm 1200$  nebo  $1.7 \pm 1.6$  či  $2.975 \cdot 10^{-2} \pm 3.0 \cdot 10^{-4}$  (tj.  $0.02975 \pm 0.00030$ ) atd., naopak  $1.6 \pm 0.02$ ;  $1.6236 \pm 0.0253$ ;  $2.97 \cdot 10^{-2} \pm 3.01 \cdot 10^{-4}$  jsou nesprávné) (Miller, J. N.; Miller, J. C., Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. druhé vydání ed.; Pearson Education: Harlow, 2005.).
- Str. 53, ř. 6, str. 52, ř. 13 (i jinde v textu): „byly vzorky opakovaně analyzovány metodou standardního přířřavku“ Tento postup je ovšem v rozporu s kalibrační přířřmkou (str. 46, rovnice

2), kde nelze na zvolené hladině významnosti zanedbat úsek a nelze tedy aplikovat metodu standardního přídatku.

- Str. 55, ř. 9: + Obr. 9, „Studie pH probíhala s využitím metody DPV a BDDE, jako pracovní elektrody. Pro DMZ bylo pH testováno v rozmezí od 2,16 do 10,06. Příslušné hodnoty byly nastavovány pomocí BR pufru. Během této studie bylo zjištěno, že DMZ poskytuje dva anodické píky v celém testovaném rozsahu pH.“. Jak je uvedeno, jedná se patrně o dva píky. Pak by bylo vhodné vyhodnocovat závislost potenciálu píku a proudu píku jako dvě závislosti, a nikoliv jako jednu křivku.
- Str. 56, Obr. 9; Str. 75, Obr 24; Str. 76, Obr 25; Str. 77, Obr 26: Vložené obrázky (a jinde v práci): Pokud není znám matematicko-fyzikální model závislosti, spojují se jednotlivé body přímkou, nikoliv jinými nepřímkovými závislostmi.
- Str. 62, obr. 13: V případě DPV je závislost na rychlosti scanu poměrně komplikovaná a nemá dost dobře vypovídací hodnotu.
- Str. 62, poslední odstavec: Počítat *LOD*, resp. *LOQ* hodnotu pro vyšší rozsah, než nejnižší nemá smysl. Např. Pokud *LOQ* vyšlo u vyššího rozsahu 7,28  $\mu\text{mol/L}$ , nemohly by být hodnoty nižšího rozsahu mezi 1,69 a 7,28  $\mu\text{mol L}^{-1}$  vůbec kvantitativně vyhodnoceny. To samé platí pro UDMH (Str. 66, ř. 19)
- Str. 75, Obr 24, Vložené grafy: Již z obr. 23 a, c je patrné, že voltamogram obsahuje 2 píky, avšak zde je závislost  $I_p$  vs. pH a  $E_p$  vs. pH aproximováno jedinou závislostí.
- Str. 79, 80: Tabulky 8, 9 a 10 by bylo lépe zpracovat a prezentovat graficky.
- Str. 85, Obr 30: Obrázek je nečitelný (tedy čitelný jen za pomoci silné lupy). Kromě prvního záznamu se jedná spíše o seizmogramy než jednoznačné signály.

### Jazykové, pravopisné, formální a jiné drobné připomínky

- V práci se vyskytuje celá řada překlepů (např. str. 22, „fluruimmunoassay“), stylistických a gramatických chyb, nedokonalé překlady z angličtiny (např. str. 22, „fluorescenční spectrofotometrii“), avšak jedná se o zcela marginální problém, který nemá vliv na kvalitu práce. Naopak, vzhledem k tomu, že se nejedná o mateřský jazyk autorky, je třeba ocenit úroveň textu.
- Anotace, ř. 6, „v ... čistém Britton-Robinsonově pufru“, česky by mělo být „Brittonově-Robinsonově pufru“.
- Str. 37, ř. 12: „vodní + organické prostředí“ – spíše „vodné“.
- V češtině by bylo vhodnější místo slova „limit“ ve spojení s detekcí a či stanovením používat slovo „mez“.
- Str. 42, ř. 30 a následující: *LOD* a *LOQ* se píše kurzívou.
- Celý text: Typografická pravidla: Jednopísmenné předložky a spojky (např. Str. 15, ř. 1) nesmí být samostatně na konci řádků (<https://prirucka.ujc.cas.cz/?id=880>). Obdobně platí pro číselné hodnoty a jednotky rozdělené na dvou řádcích a v zorce.
- V anglickém textu (Anotaci): V angličtině se používají desetinné tečky, nikoliv čárky.
- Seznam zkratk je neúplný a bylo by dobré jej upořádat např. podle abecedy.

### Shrnutí

Posouzení předkládané práce usnadňuje skutečnost, že obsah alespoň části výzkumu byly již publikovány v časopisech s IF, takže každý z článků byl recenzován 1-3 nezávislými (pravděpodobně zahraničními) posuzovateli. Tím byla většina možných připomínek vyjasněna ještě před jejich

publikováním, i když část v tomto posudku uvedených připomínek by bylo možno aplikovat nejen na text práce, ale i na zmíněné publikace.

Oceňuji množství vykonané práce. Předkládaná dizertační práce, v níž jsou shrnuty výsledky experimentálního a teoretického úsilí autorky, je srozumitelně a přehledně sepsána. Její rozsah a členění je odpovídající. Použité přístupy řešení problémů jsou adekvátní a nelze principiálně nic namítat ani proti interpretaci výsledků. Domnívám se, že vytčené cíle práce byly splněny. Autorka prokázala, že je schopna samostatné práce. Realizovaná literární rešerše poskytla autorce dobré východisko pro následné experimenty. Dle mého názoru, veškerá použitá literatura byla řádně citována.

Všechny uváděné poznámky a komentáře je možno považovat spíše za formální, doplňující a mají sloužit autorce k podpoře dalších vědeckých postupů. Nenalezl jsem žádnou závažnou chybu, která by bránila úspěšnému přijetí této dizertační práce.

Podle mého názoru, založeném na předložené dizertační práci Ing. Alony Jiroutové (roz. Usenko), jmenovaná prokázala, že je schopna samostatné práce, prokázala dostatečné tvůrčí schopnosti v dané oblasti výzkumu a jsem přesvědčen, že její práce splňuje požadavky kladené na dizertační práci v daném oboru. Tím podle mého jmenovaná splnila všechny předpoklady pro úspěšné přijetí dizertační práce, a proto tuto práci k obhajobě, po jejímž úspěšném absolvování jí bude udělen akademický titul „Doktor“ (Ph.D.),

*d o p o r u č u j i.*



.....  
Prof. Ing. Tomáš Navrátil, Ph.D.

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

V Praze, 18. 8. 2024