

**TIŠTĚNÉ SENZORY S BOREM DOPOVANOU DIAMANTOVOU ELEKTRODOU
V ELEKTROANALÝZE BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK**

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická

Předkládaná disertační práce se zabývá aplikovatelností (tištěných) senzorů s elektrodou z borem dopovaného diamantu (BDDE) v (průtokové) analýze organických látek. K testování byly použity strukturně nepodobné látky s různým biogenním účinkem, v různě komplexních matricích. K hlavním přednostem předkládané práce patří (komparativní) využití moderních analytických postupů k odhadu elektrochemického chování zejména guaifenesinu (expektorans) a cyprodinilu a fludioxonilu (fungicidy) a následné testování navržených BDDE voltametričnými režimy. Byly prověřovány i možné interference s různými látkami potenciálně přítomnými v kapalně matrici, vč. vlivu kyselosti roztoku, a testovány a optimalizovány BDDE v průtokové voltametričké analýze s předřazenou separací. Ke slabinám práce patří, podle mého názoru, málo kritický přístup k BDDE v rámci jinak precizně zpracované literární rešerše. Kromě zmíněných alternativ, BDDE je jistě z mnoha pohledů výhodná elektroda, nicméně i ta má svá úskalí v podobě energeticky, materiálově a časově náročné přípravy, včetně zdravotních rizik použitých boranů a problematičnosti úniku prekursorů v průběhu CVD do ovzduší. K popisu elektrochemického chování systému mi trochu chybí impedanční měření (Nyquistův diagram) u neupravených elektrod s různě velkým aktivním povrchem. To bylo využito pouze u modifikace BDDE laserem, která je ovšem (i dle autorky) pouhým nástinem možného budoucího vývoje elektrod. Předpokládám, že hlavním cílem bylo vyvinout citlivý, selektivní, reprodukovatelný, dostatečně univerzální a levný senzor a stanovit jeho aplikační možnosti. Většina otázek na téma, zda se hledání podařilo, byla ve výsledkové části zodpovězena. Není mi však známo, jak je odezva ovlivněna samotnou přípravou (růstem krystalu) WE, dispergací, výškou sítotisku, zráním/stárnutím, podmínkami skladování BDDE (životnost), zda je možné senzor používat více opakovaně, atp. V diskusní části postrádám větší práci s literaturou a srovnání výsledků (LOD, výtěžek, nejistota) s konvenčními elektrodami, resp. metodami stanovení obecně. V závěru bych případně očekával konkrétní doporučení, SWOT analýzu.

K práci bych měl dále několik drobných poznámek a komentářů:

- Str. 9, ř. 3 (a str. 14, 2. ods.): Pro DCV se jako český ekvivalent termín „stacionární voltametrie“ nepoužívá, je možné použít „stejnoseměrná voltametrie“, ale častěji se volí označení „DC voltametrie“. Při stejné důslednosti se naopak SWV někdy překládá jako „voltametrie s vkládaným pravouhlým napětím“ (str. 12, ř. 1).

- Str. 9, ř. 16: Zkratku bych zcela vypustil. Je znovu uvedena jen na str. 58, kde je o něco lépe vysvětlena jako „přenos elektronů – chemická reakce – přenos elektronů nebo disproportionace“. Tam bych ovšem očekával lepší vysvětlení redox kompetice.
- Str. 23, ř. 2-3: Nechápu kondenzované sdělení „disponují rozmanitými povrchovými vlastnostmi, chemickou inertností a nízkým proudem pozadím“.
- Str. 23, ř. 5: Místo „otrava uhlíku organickými sloučeninami“ bych čekal spíše pasivaci aktivního povrchu uhlíku.
- Str. 25, ř. 16: Zde by bylo dobré pro představu uvést u obou metod přibližné doby syntézy.
- Str. 25, od ř. 16 dále: Principiálně se n-dopování (fosforem) od p-dopování liší v uplatnitelnosti, chybí mi podrobnější vysvětlení. V odstavci také není dostatečně vysvětleno, jak se negativně uplatní sp^2 hybridizace z hlediska vodivosti elektrody. Vzhledem k důležitosti předkládám otázky k zodpovězení, viz. níže.
- Str. 30, pod obr. ř. 8: Není míněna spíše proudová hustota?
- Str. 47: U použitých chemikálií není uvedena jejich čistota, je to důležité z hlediska možného opakování experimentů jinými výzkumníky.
- Str. 53, ř. 5: Kalibrace byla provedena na čistý GFE (v kap. 3.1)? Proč je nejnižší bod kalibrace blízko očekávané koncentraci vzorku, resp. proč byl vzorek tolikrát naředěn?
- Str. 53, ř. 7: Jedná se o výslednou koncentraci, proto je dobré to napsat.
- Str. 53, 2. odst., ř. 1: Nejedná se o kontaminaci, proto bych pro lepší pochopení doporučil použít výraz: „Stanovení přídatku GFE v kontrolním séru (Human I)...“.
- Str. 53, 2. odst., ř. 4: V 3.1 není specifikováno balení, proto bych zde uvedl, jaké množství bylo rozpuštěno v 5 mL.
- Str. 53, 2. odst., ř. 5: Výraz „vhodný objem“ je vágní. Není zřejmé, o kolik se celkový objem roztoku séra změnil, tedy naředil. Byla změřená koncentrace nějak korigována na změnu objemu?
- Str. 55, ř. 2: Co je míněno termínem „mřížková elektroda“?
- Str. 56, ř. 3 zdola: V české verzi bych raději u prvního výskytu vysvětlil, že termínem „proton“ se zde myslí vodíkový ion (tedy chemická, nikoli fyzikální terminologie).
- Str. 60: Vyjádření „Během oxidace napadá druhá hydroxylová skupina molekulu na uhlíku s kladnějším nábojem“ není příliš pochopitelné. Klonil bych se k vyjádření: „Další hydroxylová skupina se během oxidace váže v cyklu na uhlík s kladnějším nábojem“. Formálně vzato, následně nedochází již ke štěpení „benzenového kruhu“, jelikož už není benzenoidní, ale cykloalkadienový.

Jazykové, pravopisné, formální a jiné drobné připomínky

- Ačkoli jsou obě varianty přípustné, nejsou uváděné jednotky „mL“ a „ml“ v práci ujednoceny.
- Seznam symbolů a zkratk: Je sporné, zda je přípustné vytvářet české překlady zahraničních organizací (EPA, FDA, IUPAC), pokud není schválena jazyková mutace, proto bych dal vysvětlení raději za originální (anglický) název, oproti snahám o unifikaci kapitoly.
- Str. 8: Překlep ve slově „Robinsonův“, dále str. 30: „vniklý“ a str. 59 „adsorpční“. Další drobné překlepy neuvádím, jsou minoritního významu i četnosti.
- Str. 18, 2. souvětí pod obr.: Zde je nevhodná formulace odporovacího poměru vět; výraz „...se problém ... může zdát přeceňovaný, ale je třeba si uvědomit...“ svádí k opačným závěrům, než autorka zamýšlí. Smyslem je zde, myslím, dát elektrochemikovi za pravdu.
- Str. 20, pod obr.: Pokud se jedná o obecnou informaci o míře využívání AgSAE, pak slova „nejpoužívanější“ a „nejrozšířenější“ jsou synonyma, sdělení se tedy opakuje, stejně jako se opakuje informace o jejich srovnatelnosti s Hg-eldami.
- Str. 22, ř. 8: Vyvaroval bych se používání zjednodušujících výrazů jako „rozpouštěcí analýza“. Jedná se o analýzu pomocí rozpouštěcí voltametrie.
- Str. 25, dole: Není důvod psát některé názvy velkými písmeny (u SEM, AFM a XRD), ani psát zkratku zde i v Seznamu zkratk, pokud se jinde neuplatňuje.
- Str. 27, Obr. 9 – legenda: Chybí citace; není uvedeno, že se jedná o úpravu originálu z [106], tedy <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142435>.
- Str. 30, ř. 1: V souvislosti s papírovým (plastovým) substrátem není úplně šťastné mluvit o „vypálení“ elektrody, ale jen o odpaření rozpouštědla.
- Str. 32, ř. 2: Nedůsledný překlad do češtiny.
- Str. 50, 2. odst.: U FTIR chybí uvést „Thermo Scientific“.
- Str. 51, ř. 6-7: Výraz „gumová pryž“ je z principu nesmyslný.
- Str. 53, odspoda ř. 2: Zkratka SPE se shoduje pro extraktor a elektrodu (senzor). Kromě toho není uvedeno modelové označení sorbentu ani jeho výrobce.
- Str. 54, nadpis: V nadpisu by neměla být zkratka, pokud není obecně známa a používána.
- Str. 87, ř. 3: Přesnější je „metoda kalibrační křivky/přímky“, nikoli „...závislosti“.
- Seznam použité literatury: Literatura je nejednotně formátována dle různých citačních stylů, především se jedná o styl psaní názvu časopisu, ale i v některých případech uvádění jmen autorů, psaní velkých a malých písmen, atp., citace [163] téměř chybí. Nevím, zda není na UP závazný styl závěrečných prací ISO690, nicméně uvedení plných citací (či přidání DOI) by bylo jistě lepší než zkrácených citací.

Otázky k obhajobě:

- Z jakého důvodu se z hlediska uplatnění v elektrochemii nedoporučuje vyšší míra dopování diamantu bórem a vyšší zastoupení defektů v podobě sp^2 uhlíku?
- Jak se liší uplatnitelnost bórem a fosforem dopovaných diamantů v elektrochemické analýze?
- Jaká je obecně perspektiva širšího využití stávajících dopovaných a dále modifikovaných diamantů v analytice a jaké lze v kontextu očekávat nové úpravy takových elektrodoých materiálů?

Shrnutí:

Práce je dobře, srozumitelně a přehledně sepsána. Dané téma je rozpracováno podrobně, metodicky správně a umožňuje pochopit a využít uvedené poznatky. Použité přístupy řešení problémů jsou odpovídající a nelze principiálně nic namítat ani proti interpretaci výsledků. Vysoce oceňuji i objem vykonané práce, mimo jiné je potřeba vyzdvihnout množství zpracované literatury, většina z 352 citací představují články ve vysoce hodnocených časopisech publikované za posledních 20 let. Taktéž přiložené články publikované v Q1-časopisech jsou důkazem vysoké úrovně. Zde prezentované poznatky mohou být velmi dobře využity k dalšímu navrhování a zdokonalování pokročilých materiálů pro elektrochemickou analýzu dalších organických látek přítomných (nejenom) v léčivech či v životním prostředí. Veškerá použitá literatura byla řádně citována.

Autorka tímto prokázala, že je schopna samostatné práce.

Domnívám se, že cíl práce byl splněn a metodický přístup k řešení považuji za odpovídající.

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 disertační práce.

Podle mého názoru, založeném na předložené disertační práci Ing. Pavlíně Kelíškové, jmenovaná splnila všechny předpoklady pro úspěšné přijetí disertační práce. Proto práci k obhajobě, po jejímž úspěšném absolvování jí bude udělen akademický titul „Doktor“ (Ph.D.),

doporučuji.

.....
doc. Ing. Michal Jakl, Ph.D.

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

V Praze, 29. 11. 2024