

## Oponentský posudek disertační práce

**Název:** Voltammetric and Amperometric Determination of Nitrophenols Using Boron-Doped Diamond

**Autor:** Ing. Jana Karaová

**Školitel:** Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.

**Konzultant:** RNDr. Karolína Schwarzová, Ph.D.

Předložená disertační práce Ing. Karaové je zaměřena na vývoj voltametrických a amperometrických metod pro stanovení vybraných nitrofenolů s využitím borem dopované diamantové elektrody. Je tvořena komentovaným souborem 5 publikací (4 publikovaných v odborných časopisech s IF), z nichž 2 představují přehledové práce a 3 jsou původními výzkumnými články autorky.

Úvodní kapitoly jsou zaměřeny na problematiku borem dopovaných diamantových elektrod, zabývají se jejich přípravou, vlastnostmi a možnostmi využití zejména v oblasti analýzy organických látek. Na tomto místě bych ráda vyzdvihla velké množství zpracované odborné literatury (práce zahrnuje 211 odkazů), hlavně pak rozsáhlou rešerši aplikačních možností BDDE zaměřenou na roky 2009-2017 shrnutou v Tabulce 2.1, která navazuje na výše zmíněné 2 přehledové články mapující publikace v období 1997-2008 v dané oblasti. Část teoretického úvodu je věnována rovněž problematice propojení separačních technik s elektrochemickou, resp. amperometrickou detekcí.

Kapitola „Výsledky a diskuse“ představuje v podstatě stručné souhrny přiložených článků autorky.

Vzhledem k zaměření práce na vývoj voltametrických metod stanovení vybraných analytů bych ocenila více pozornosti věnovat jejich voltametrickému chování. Je obvyklé např. uvádět cyklické voltamogramy analyzovaných látek. Toto se možná autorce zdálo nadbytečné, protože mechanismus redukce nitroskupin i oxidace hydroxylových skupin je známý a popsán v literatuře. Pro čtenáře, který se této problematice nevěnuje, by ale takové záznamy mohly být zajímavé. Současně jsem v práci nezaznamenala žádné informace týkající se optimalizace podmínek používané diferenčně pulzní voltametrie. V přiložených publikacích je pouze informace, že autorka použila optimalizované parametry, přičemž jediné, co optimalizovala je pH základního elektrolytu.

Na druhou stranu oceňuji dotažení práce až k aplikaci elektrochemické detekce ve spojení s HPLC separací. Řada prací v současné době končí tím, že problémem voltametrických metod je selektivita stanovení konkrétních látek, a náznakem, že řešením by mohlo být propojení se separačními technikami. Autorka této práce se aplikací HPLC s amperometrickou detekcí s využitím BDDE skutečně věnovala a vyvinula a optimalizovala metodu vhodnou pro stanovení vybraných NPs v modelových roztocích i přírodních vodách.

## Formální připomínky:

- Přejde mi poněkud chaotické kombinování českého a anglického jazyka na úvodních stranách.
- V českém Abstraktu píšete o „*United States Environmental Protection Agency (US EPA)*“. Neexistuje český překlad názvu této agentury?
- V seznamu zkratk chybí LDR.
- Rovněž v seznamu zkratk je pro CE „*capillary electrophoretic*“ místo „*capillary electrophoresis*“
- Zkratka pro Brittonův-Robinsonův pufr je používána nejednotně – BR pufr nebo BRB.
- Str. 10 – odskočený řádek uprostřed druhého odstavce.
- Str. 34 – „*It can be seen from the table that the methods rely on both electrochemical oxidation and reduction, including the studies developed for 2NP, 4NP, and 2,4DVP by the author of this Thesis*<sup>4-5</sup>.“ Ve zmíněné Tab. 3.1 je uveden pouze odkaz na práci 4. Ref. 5 v Tabulce zmíněna není.
- V kapitolách 4.2 a 4.3 píšete o hodnotách LOQ, ale v tabulkách jsou se stejnými číselnými údaji uváděny hodnoty LOD. Z poznámek pod tabulkou se nakonec lze dobrat k závěru, že LOD znamená v některých případech opravdu LOD a v některých LOQ. Tento způsob je poněkud zmatečný. Navíc pro porovnání dosažených hodnot by bylo lepší uvádět pro všechny metody stejný parametr, tedy buď LOD nebo LOQ.
- Příloha III – U příloženého článku (3) chybí první strana (Titulní strana s názvem, afiliacemi, abstraktem a částí úvodu).
- U parametrů kalibračních závislostí (úseků a směrníc) chybí konfidenční intervaly.
- Příloha IV, článek (4) – Obr. 1. – jedná se o obrázky již publikované v předchozím článku (3, Příloha III). Proto by měl být připojen odkaz na původní zdroj. Také v Tab. 1 jsou prezentovány některé výsledky (pro destilovanou vodu), které byly již součástí publikace (3) a měla by být připojena citace.

## Dotazy a podněty k diskusi:

1. První 2 příložené články (oba vyšlé v roce 2009) představují přehledové články na téma využití borem dopovaných diamantových elektrod pro stanovení organických látek, přičemž oba mapují v podstatě stejné období mezi lety 1997-2007, resp. 1997-2008. Mohla byste vysvětlit, čím se tyto dva články liší? Jaký je přínos každého z nich oproti druhému?
2. Z jakého důvodu jste zvolila pro svoji práci právě 2NP, 4NP a 2,4DNP. Jsou něčím výjimečné mezi ostatními nitrofenoly? Tento dotaz souvisí i s faktem, že ve Vaší souhrnné Tab. 3.1. uvádíte řadu dalších publikací, které se věnovaly voltametričkému stanovení stejných analytů s využitím stejné pracovní elektrody. Např. stanovení 4NP s využitím BDDE bylo podle Vás popsáno v dalších 6 publikacích. Můžete vysvětlit přínos těch Vašich?

3. Tab. 3.2. – Čím si vysvětlujete mnohem nižší detekční limity dosažené pro stanovení NPs s využitím GCE oproti Vámi dosaženým výsledkům pro BDDE (např. pro 2NP je LOD 0,009  $\mu\text{mol/l}$  (GCE) a 1,0  $\mu\text{mol/l}$  (BDDE))?
4. Předpokládám, že v případě stanovení NPs v pitné a říční vodě se jednalo o vzorky obohacené přídavkem analytů, tedy že se v nich detekovatelné množství analytů nenacházelo. Můžete uvést, jaké lze očekávat koncentrace těchto látek v přírodních vodách a také zda existují nějaké legislativně dané nejvyšší přípustné koncentrace? Diskutujte Vámi dosažené hodnoty LOQ v tomto kontextu. Jsou dostatečné pro analýzu přírodních vod?
5. Při zakoncentrování vzorků pomocí SPE jste dosáhla pro destilovanou, pitnou i říční vodu stejné výsledky co se týká výtěžnosti. Ve všech typech vzorků byla výtěžnost pro 2NP 99 % a pro 4NP i 2,4DNP významně poklesla cca na 80%. Máte pro to nějaké vysvětlení?
6. V článku 3 uvádíte parametry DPV pro stanovení analytů. Mimo jiné píšete, že jste používala šířku pulzu 80 ms. V článku 4 pro stejné stanovení uvádíte šířku pulzu 100 ms. Opravdu jste používala různé hodnoty? Vzhledem k tomu, že byl používán Eco-Tribo Polarograf se softwarem Polar, zajímá mne, jestli uvedená šířka pulzu odpovídá parametru nastavovanému v metodě v podokně „parametry“ nebo reálné šířce pulzu včetně doby vzorkování proudu. Byly parametry DPV optimalizovány nebo jste je převzala z jiných prací? Nikde v disertaci ani v příložených člancích jsem se s optimalizačními experimenty nesešla. Byla testována i možnost využití SWV?
7. Jak byl určován lineární dynamický rozsah metod (LDR) v publikacích 3 a 4? Parametry kalibračních závislostí v příslušných tabulkách odpovídají závislostem změřeným v celém rozsahu LDR nebo patří k závislostem na obrázcích v těchto publikacích? Z jakého důvodu autorka zahrnovala do kalibrace bod 0\_0? Byl reálně změřen nebo jen dosazen do kalibrace. Jeho zahrnutí může vést k významnému ovlivnění parametrů kalibračních závislostí, zejména hodnoty úseku (evidentní např. v publikaci 4, Obr. 7A).

Závěrem konstatuji, že i přes výše zmíněné připomínky a komentáře Ing. Jana Karaová stanovené cíle své disertační práce splnila a výsledky opublikovala v odborných časopisech. Předložená disertační práce po odborné i formální stránce splňuje požadavky kladené na tento typ závěrečných prací v daném oboru. Proto disertační práci Ing. Karaové **doporučuji** k obhajobě.

V Pardubicích 19. 11. 2018



.....  
Doc. Ing. Renáta Šelešovská, Ph.D.