

## Posudek oponenta disertační práce

<b>Univerzita Karlova</b>	
<b>Fakulta</b>	Přírodovědecká fakulta
<b>Studijní program</b>	Analytická chemie
<b>Student</b>	Mgr. Jaroslava Zavázalová
<b>Disertační práce (název)</b>	Borem dopovaný diamant a jeho využití v elektroanalýze derivátů aromatických sloučenin
	Boron doped diamond and its utilization in electroanalysis of derivatives of aromatic compounds
<b>Oponent</b>	Doc. Ing. Tomáš Navrátil, PhD.
<b>Školitel</b>	RNDr. Karolina Schwarzová, Ph.D.
<b>Konzultant</b>	Prof. RNDr. Jiří Barek, CSc.
<b>Pracoviště oponenta</b>	Katedra Analytické chemie

Předkládaná disertační práce je psána v jazyce anglickém, sestává ze souhrnu (77 stran včetně abstraktu a referencí (celkem 200)); 7 příložených prací (Sensing in Electroanalysis (kapitola v monografii), autorka 1. místo, ~30 %; Electrochimica Acta 2007, IF 5.116, autorka 7. místo, ~50 %; Chemické listy, IF 0,272, autorka 2. místo, ~30 %; Electroanalysis, IF 2,502, autorka 1. místo, ~75 %; Electroanalysis, IF 2,471, autorka 1. místo, ~75 %; Analytical Letters, IF 1,088, autorka 1. místo, ~60 %; Monatshefte für Chemie, IF 1,282, autorka 2. místo, ~20 % - Všechny příložené publikace byly již publikovány) a seznamu výstupů autorky.

Z WOS lze zjistit, že se jménem autorky je spojeno 13 záznamů, H-index 6, 102 citací, 91 citací bez autocitací (nejcitovanější práce 25, 23 a 19 citací).

Předkládaná disertační práce je věnována studiu borem dopovaného diamantu (BDD) jakožto elektrodovému materiálu, jeho vlastnostem a použití v elektroanalytických metodách – ve voltametii a následně ampérometrii v kombinaci s průtokovou metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie. Série BDD filmů byla testována s ohledem na vliv koncentrace bóru, na jejich morfologii, kvalitu, elektrochemické a spektrální vlastnosti pomocí skenovací elektronové mikroskopie, mikroskopie atomových sil, Ramanovy spektroskopie, cyklické voltametrie a diferenciální pulzní voltametrie. Dále byl, mj., zkoumán vliv koncentrace boru na stanovení vybraných látek, a to jak na jejich oxidaci (2-aminobifenyl, benzofenon-3), tak na jejich redukci (5-nitrochinolin). Práce popisuje vývoj voltametrické a ampérometrické metody pro stanovení směsi aminobifenylů a aminonaftalenů BDDE.

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

- Bylo by vhodné (jak je všeobecně zvyklostí), kdyby práce byla uvedena hypotézou, resp. hypotézami, které by byly následně v závěru potvrzeny, vyvráceny, diskutovány.

- Abstrakt česky, 4. odst.: Děj je „čisticí“, pokud právě čistí, ale pokud jde o označení procesu, je to „čisticí“ (obdobně děj lze označit jako „řídící“, pokud tento děj právě v tomto okamžiku něco řídí (jako řidič za volantem jedoucího auta), ale pokud se jedná o označení děje, jde o řídící děj. Stejně je tomu ve dvojicích měřící vs. měřící, hasící vs. hasící, spořící vs. spořící).
- Abstrakt česky: Podle typografických pravidel se nepíše v češtině jednopísmenné předložky a spojky na konci řádku.
- Str. 12, odst. 2 zdola: „Electroanalytical methods are widely used ... in monitoring of industrial materials, pharmaceutical compounds, biological samples. The most widespread methods are voltammetry using various electrode materials...“. Budu nesmírně šťasten, kdybych mohl doplnit své mezery v informovanosti, pokud doktorandka uvede alespoň některé příklady z praxe mimo akademickou půdu.
- Str. 14, ř. 1: Rozměry BDDE pro analytické účely jsou většinou v řádu mm. Pro čištění vody nebo elektrooxidaci polutantů by bylo potřeba asi podstatně větších rozměrů. Není výroba velkoplošných BDDE příliš komplikovaná?
- Str. 14, předposlední odstavec: Pro úplnost by bylo dobré doplnit, že uhlík se vyskytuje i v sp hybridizaci (graphyne).
- Pro přehlednost a zjednodušení čtení bych spíše doporučil vyjadřovat koncentrace nikoliv v exponenciálním tvaru, ale (např.  $3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), ale za pomoci předpon (např.  $300 \mu\text{mol L}^{-1}$ ).
- Str. 20, posl. ř.: „Only few of these studies deal with the influence of the boron content on electroanalytical characteristics of the BDD films, including the width of the potential window [99-102] or voltammetric response for selected organic analytes such as 2-aminobiphenyl (2-AB) [2], benzophenone-3 (BP-3) [6], dopamine [97], 4-chloro-3-methylphenol [103], and 5-nitroquinoline [7].“. Myslím, že by bylo vhodné doplnit o práce realizované na Univerzitě Pardubice (Šelešovská a kol.).
- Str. 21, kapitola 2.5 „Surface termination, pretreatment and activation“: Po přešetření elektrody by bylo možné hovořit o C-terminaci.
- Str. 22, Odst. 1: „Once the O-terminated surface is obtained, its re-hydrogenation is achievable either by hydrogen-flame annealing or hydrogen-plasma treatment, which requires adequate equipment, or more simply by cathodization of the surface.“ – Toto je možné, ale prakticky jen v kyselém prostředí (Kasahara, Anal. Chem., 2017).
- Str. 46, Obr. 8 (B): Nejsou uvedeny parametry SPE.
- Str. 46, Obr. 8 (B): U spektrofotometrické detekce je zakreslen blank, ale u ampérometrické chybí.
- Str. 47: „Due to the large system peak that interfered with the evaluation after direct injection of dye, solid phase extraction was used to eliminate the influence of the dye matrix and to preconcentrate the tested compounds.“ – není zde jasné. Pokud by se přes solid phase extraction „zpracovalo“ barvivo (resp. roztok barviva), neovlivnilo by systémový pík. Neobratná formulace.
- Str. 51: „The shift of peak potential toward less positive values independent of the concentration of organic solvent in solution was observed.“ pH činilo 12. Pokud tedy poloha píku nezávisela na koncentraci rozpouštědla, vlivem čeho se posouval vrchol píku? Mělo by být „was independent“ (jako v původním článku, kde je použit výraz „was independent“).

- Str. 53, Tabulka 4: Počet platných cifer směrnice a úseku se uvádí na 2 platné cifry intervalu spolehlivosti (vypočtený na zvolené hladině významnosti). ([Miller, J. N.; Miller, J. C., *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed.; Pearson Education: Harlow, 2005.] nebo [Meloun, M.; Militky, J.; Forina, M., *Chemometrics for Analytical Chemistry, Volume 1: PC-Aided Statistical Data Analysis, Volume 2: PC-Aided Regression and Related Methods*. Ellis Horwood: Chichester, 1992; p 175.]).
- Str. 53, Tabulka 4: Není možné (na zvolené hladině významnosti) zanedbat úseky?
- Str. 149, Appendix VIII, Nedošlo k překlepu u cit. 2: Doktorandka je na posledním místě a uvádí 50%ní podíl?
- Je třeba vysoce ocenit schopnost autorky sepsat práci v jazyce anglickém, ovšem bylo by vhodné alespoň u některých kapitol provést korekturu nejlépe rodilým mluvčím (časy, množná čísla aj.).

### Otázky k obhajobě:

- Str. 24, Fig. 3: Podle textu na str. 24: „Cathodic activation has led to significant shift of peak potential to less negative values (indicating easier reduction of the analytes) and faster electron transfer recognizable by narrowing of voltammetric peaks recorded in the differential pulse mode.“ Ovšem Obr. 3 je s tímto tvrzením v rozporu. Pík (A) „anodic“ je situován pozitivněji a je užší než „cathodic“.
- Str. 27, Tabulka 2: V tabulce je uvedeno 11 různých variant vypočtu LOD. Není možné tyto mezi sebou vzájemně přepočíst? V čem se od sebe odlišují?
- Str. 27, Tabulka 2: Pro stanovení DA a B6 byla použita porézní BDDE. V práci není zmíněna a ani v tabulce 1 není uvedena, že by byla komerčně dostupná. Vzhledem k autorkou zmiňované relativně malé adsorpci analytů na povrchu BDDEs a z hlediska zvýšení povrchu by byla určitě přínosem. Proč není běžněji taková elektroda používána a vyráběna?
- Pro charakterizaci pevných elektrod (stejně tak v případě BDDE) a probíhajících dějů bývá používána elektrochemická impedanční spektroskopie (např. Šelešovská et al.: *Surface and electrochemical characterization of boron-doped diamond electrodes prepared under different conditions. Monatshefte für Chemie* 147(8) (2016) 1353–1364). V práci jsem však nenalezl žádnou zmínku. Skutečně nebyla použita?
- Str. 41, Obr. 5: Jaký pretreatment byl použit? Jaká je představa o terminaci povrchu před zahájením záznamu křivek. Byly by průběhy voltamogramů odlišné od Obr. 5., za předpokladu, že by byl O(anodizace)/H(katodizace)/C(vyleštěný) terminován?
- Str. 46, Obr. 8 (B): Jak je možné, že systémový pík mění s koncentrací analytů?

### Shrnutí:

Posouzení předkládané práce usnadňuje skutečnost, že obsah popisovaného výzkumu byl již publikován v časopisech s IF, takže každý ze článků byl recenzován 2-3 nezávislými (ve většině případů se dá předpokládat 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 příložené publikace.

Vysoce oceňuji objem vykonané práce. Práce shrnuje výsledky poměrně značného experimentálního úsilí, je srozumitelně a přehledně sepsána. Její členění je odpovídající

(souhrn a 7 příložených publikací). Použité přístupy řešení problémů jsou odpovídající a nelze principiálně nic namítat ani proti interpretaci výsledků.

Důkladná literární rešerše poskytla autorce dobré východisko pro následné experimenty. Mimo jiné je potřeba vyzdvihnout množství zpracované literatury (celkem 200 citací a k tomu je třeba připočíst ty, které jsou uvedeny v příložených publikacích). Dle mého názoru, veškerá použitá literatura byla řádně citována.

Autorka prokázala, že je schopna samostatné práce. Téma předkládané práce patří k vysoce aktuálním a lze předpokládat, že by mohlo najít uplatnění v analytické praxi.

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 doktorské práce.

Podle mého názoru, založeném na předložené disertační práci Mgr. Jaroslavy Zavázalové, 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 disertační práce v daném oboru. Tím podle mého splnila všechny předpoklady pro úspěšné přijetí disertační práce, a proto práci k obhajobě, po jejímž úspěšném absolvování, jí bude udělen akademický titul „Doktor“ (Ph.D.),

***doporučuji.***



.....  
Doc. Dr. Ing. Tomáš Navrátil  
Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i.

V Praze, 20. 8. 2019