

Oponentský posudek na diplomovou práci  
Bc. Jakub Ederer

## **Možnosti elektrochemické analýzy s využitím soustavy více elektrod s nespecifickou odezvou**

Předložená diplomová práce se zabývá kombinací dvou disciplin: elektrochemické analýzy a chemometrie. Představuje příspěvek k vývoji nového analytického přístupu – k tzv. senzorovému poli. V tomto případě jde o využití multielektrodového systému tvořeného elektrodami s nespecifickou odezvou pro analýzu směsného vzorku. Principem je, že kombinací většího počtu nespecifických senzorů získáme jakousi multidimenzionální odezvu, která po zpracování jednotlivých dat poskytne informaci o analytu, která je velmi specifická a tedy spolehlivá.

V této práci se využívá modelového "pole" tvořeného čtyřmi různými typy pevných elektrod, na nichž probíhá voltametrické měření oxidovatelnosti tří organických hydroxykyselin: kávové, askorbové a gallové. Kombinací a zpracováním experimentálních dat cyklické voltametrie a diferenční pulzní voltametrie z těchto čtyř senzorů lze získat pro každou kyselinu charakteristickou - v tomto případě čtveřici – parametrů, které umožní nejen prokázání přítomnosti té kyseliny ve vzorku, ale i analýzu jejich směsí.

Práce má dvě zhruba stejně velké části: experimentální – elektrochemickou, kde byla naměřena kompletní serie dat pro všechny modelové látky, typy elektrod i experimentální techniky, a pak výpočetní část, kde jsou jednotlivá data vyhodnocena, zpracována a analyzována. Autorovi je zřejmě bližší ta analytická – chemometrická část spojená s matematickým zpracováním dat a jejich komplexní analýzou. Po stránce elektrochemické jsou typy elektrod, modelové látky i použité techniky vybrány vhodně, je zde ale vidět menší zkušenost s elektrochemickou praxí a s interpretací výsledků.

Práce je napsaná velmi pečlivě a přehledně, má logickou stavbu a principy jsou dobře vysvětleny. Experimenty byly dělány zřejmě jednotlivě, odděleně, v různých elektrochemických celách a v různou dobu. V této souvislosti mi v práci poněkud chybí popis konkrétnější vize budoucího, cílového stavu, tedy použitelného senzoru – "elektronického jazyku". Pod pojmem "senzorové pole" si totiž v praxi představuji nějaké kompaktní zařízení s více elektrodami, které bude předem naprogramovaným, vícekanálovým způsobem sbírat současně všechna data a hned je počítačově zpracovávat.

Jakožto elektrochemik jsem se soustředil zejména na tu elektrochemickou část diplomové práce (až do strany 55). K části matematického zpracování se nemohu zodpovědně vyjádřit, neboť to není můj obor. K předložené práci mám následující dotazy a připomínky, které mohou být náměty pro diskusi i pro další práci na tomto tématu:

a) obecné:

Jaká je reprodukovatelnost přípravy GCox elektrody a jaká je pak reprodukovatelnost jejich odezvy? (např. kdyby se připravilo jednotlivě co možná stejným postupem 5 elektrod a porovnály se jejich odezvy)

Je zde pamatováno i na (dostí pravděpodobnou) představu, že jednotlivé komponenty analytu se budou ve směsi vzájemně ovlivňovat při elektrochemické oxidaci (konkurenční adsorpce, interakce radikálových meziproductů různých látek apod.)? Chování jednotlivých komponent nemusí totiž být aditivní a tedy směsný voltamogram nemusí vždy odpovídat součtu odezev jednotlivých komponent.

b) konkrétní:

str. 12: výpočet počtu přenesených elektronů během elektrodového děje – rovnice 2.4: Platí to vždy?

str. 12-13: DP voltamogram není závislost ( $I_{DPV}/\Delta E$ ) vs.  $E$ , ale pouze  $I_{DPV}$  vs.  $E$  a nelze ji považovat za obdobu derivace  $I/E$  křivky cyklického voltamogramu, nýbrž za obdobu derivace "sigmoidní"  $I/E$  křivky (např. z dc-polarografie nebo z voltametrie na rotující diskové elektrodě)

str. 25, oddíl 3.3 Elektrody:

Jaký byl tvar zlaté elektrody? Pokud to byl disk, byla použita jako stacionární nebo rotující? Pokud pouze jako stacionární, proč nebyla použita též jako rotující?

Elektroda z HOPG: Jakou měla v experimentu plochu? Bylo tam zajištěno rovnoměrné rozložení potenciálu? Jaká byla plocha pomocné elektrody?

str. 26: Příprava elektrod: Stačí elektrodu po brusné pastě pouze opláchnout vodou?

str. 31: Zbytkové proudy ... Co to je? Nabíjecí proudy? Faradaické proudy redox dějů nějakých dalších (povrchových) molekul?

str. 31: Nanomorfologie, (nano)drsnoti: co je charakteristické pro nanoobjekty?

str. 33, Tab. 4.1: Udivuje mne, že je možné zjistit, že skutečná plocha elektrody je pouze o 1.43 % větší než její plocha geometrická (a to s přesností na setiny procenta).

str. 35, 37: Myslím si, že všechny uvedené elektrochemické oxidace projevující se jedním píkem jsou dvouelektronové – zřejmě ECE mechanismus. V těchto případech by měl být použit výraz vratná reakce, nikoli reverzibilní. Formulace "reverzibilní" by měla být spojována pouze s jednoelektronovým dějem řídicím se Nernstovou rovnicí. Ani výraz quasi-reverzibilní zde není namístě, protože je rezervován pro pomalý elektrodový děj (ale opět jednoelektronový).

str. 36, obr. 4.4 (a pak i dále obr. 4.10, 4.15): Chceme-li posuzovat vratnost, případně reverzibilitu nějakého děje pomocí CV, musíme zvolit potenciál obratu cca 200 mV za prvním píkem, aby při zpětném chodu se mohly projevit pouze produkty toho děje a nikoli ještě dějů při vyšších potenciálech (viz např. část 1).

c) Překlepy (jsou nevýznamné, zde jen pro úplnost):

str. 12, dole: analytu ...

str. 19 nahoře: Gallová kyselina (3,4,5-trihydroxybenzoová kyselina)

str. 19 nahoře: polyfenolických

str. 22: scanning ...

str. 24-30, záhlaví nahoře: 3 Experimentální část

str. 24: ethylalkohol ...

str. 34: XPS ukazuje

str. 60: tvorbu

Na předložené diplomové práci oceňuji odvahu pustit se do takového složitého a svým způsobem průkopnického tématu, které vyžaduje maximálně systematický přístup jak k experimentům, tak i k matematickému zpracování. Autor se tohoto úkolu zhostil skutečně se ctí, proto práci ze svého pohledu hodnotím výborně a plně ji doporučuji k obhajobě.

V Praze 29.5.2014

prof. RNDr. Jiří Ludvík, CSc.