

Oponentský posudek disertační práce Mgr. Karla Čížka

## **PŘÍSPĚVEK KE STANOVENÍ NITRO- A AMINODERIVÁTŮ FLUORANTHENU POMOCÍ ELEKTROCHEMICKÝCH METOD**

3-nitrofluoranthen a produkt jeho redukce 3-aminofluoranthen jsou potenciální karcinogeny, proto jejich stanovení v různých složkách životního prostředí je třeba věnovat pozornost. V předložené disertační práci jsou vypracovány a ověřeny různé elektrochemické analytické metody pro stanovení obou těchto látek.

První výsledková část je věnována reduktivnímu stanovení 3-nitrofluoranthenu, a to jednak za využití klasické rtuťové elektrody (DC-tast polarografie, DP polarografie na kapající elektrodě, DP voltametrie a adsorptivní rozpouštěcí voltametrie na visící rtuťové kapce), jednak - vzhledem k jistě "merkurofobii" v některých zemích Evropy - za využití "alternativních" materiálů, jako stříbrná pevná amalgámová elektroda, bórem dopovaná diamantová elektroda a elektroda ze skelného uhlíku (opět DP-voltametrie a adsorptivní rozpouštěcí voltametrie).

Druhá výsledková část je pak zaměřena na oxidativní stanovení 3-aminofluoranthenu na různých typech uhlíkových elektrod (bórem dopovaná diamantová elektroda, elektroda ze skelného uhlíku a uhlíková pastová elektroda), opět za využití technik jako DP-voltametrie, adsorptivní rozpouštěcí voltametrie a cyklická voltametrie). Pro srovnání pak bylo optimalizováno i stanovení 3-aminofluoranthenu pomocí HPLC s elektrochemickou a UV detekcí.

V práci je použito, zpracováno a interpretováno velké množství experimentálních dat, jejichž výsledkem jsou kvalitně doložené a ověřené analytické postupy. Chvályhodné je, že kandidát se ve všech typech stanovení zajímal i o mechanismus analytického procesu. K tomu využíval na všech elektrodových materiálech cyklickou voltametrii. V disertaci je též použitelnost a reprodukovatelnost analýz ověřena na autentických vzorcích vody, a to po dvou typech extrakce.

Po formální stránce jsem ocenil skutečnost, že disertace je psána v angličtině, dále přehledný seznam symbolů a zkratk a celkově pečlivé zpracování. Možná, že obecná Experimentální část (chemikálie, přístroje a standardní postupy) mohla být uvedena pouze jednou na začátku disertace a nemusela se opakovat v každé kapitole, kde by tak zůstaly jenom údaje týkající se dané kapitoly.

Při čtení práce jsem narazil na několik problémů, které by si zasloužily jistou diskusi:

1) V celé disertaci se hovoří o "druhé vlně", resp. o druhém píku  $p^{c2}$  redukce hydroxylaminu na amin, která se objevuje jednak v kyselém prostředí jako pH-závislá, jednak v bazickém prostředí daleko negativněji jako pH-nezávislá. (viz např. Tab. 3.1; 3.3 a další). Máte pro tento kvalitativní rozdíl nějaké detailnější mechanistické vysvětlení? Mám za to, že příslušný proces v kyselém, resp. v bazickém prostředí zřejmě není tentýž. Lze totiž předpokládat, že ta pH-nezávislá vlna u -1630 mV by mohla hypoteticky existovat i v kyselém prostředí, tam je ale překryta rozkladem elektrolytu. Myslím si proto, že by tyto dva děje (vlny, píky) měly být rozlišeny jako druhá a třetí vlna (pík, ...) s příslušným komentářem.

2) v disertaci jsou mnohokrát uváděny kalibrační přímky. Je jasné, že pro nepřímé analýzy, kde samotnému stanovení předchází extrakce nebo jiné zpracování vzorku, se často získá kalibrační přímka, která neprochází počátkem a kde úsek na ose y má svůj význam a fyzikální smysl. Pro přímé analýzy (DC-tast, DPP, ...) by však bod 0;0 - tedy počátek - měl být podle mého pohledu prvním bodem závislosti. Proto se ptám, zda by na obrázcích 3.6; 5.8; 5.9; 5.18; 6.7 a

dalších neměla kalibrační přímka vždy procházet počátkem a tedy zda by v tabulkách 3.4; 4.2; 5.2; 5.5; 6.2 a dalších neměl být "intercept" roven nule a korelační koeficient tedy jiný.

Obdobný problém vidím i v případě cyklické voltametrie, kdy závislost proudu katodického píku na odmocnině z rychlosti nárůstu potenciálu by též měla z principu procházet počátkem, jakožto vlastně jediným "pevným" bodem (obr. 3.15; 4.11; 5.13; 6.10; 6.21; 6.34 a tab. 3.8; 4.4; 5.3; 6.3; 6.7; 6.11).

Navíc, v případě závislosti na obr. 5.21, prokládání přímkou zřejmě není vůbec namístě a příslušný "intercept" a korelační koeficient v tab. 5.6 tedy nemají pro interpretaci dat význam.

3) Z obr. 3.16 a 3.17 je zřejmé, že elektrolýzy nebyly prováděny až do vysoké konverze, ale pouze do částečné (cca 40-60 %). V této souvislosti údaj o prošlých coulombech nemá až takovou výpovědní hodnotu bez údaje o stupni konverze. Oba obrázky ilustrují případ 6ti elektronové redukce. Jak vypadala křivka po čtyřelektronové redukci? Jak se lišila od obr. 3.16? Podařilo se nějak zachytit a analyticky prokázat ten hydroxylamin po 4 elektronové elektrolýze? (v textu je .... a four electron reduction corresponding to the formation of 3-hydroxylaminofluoranthene was proved.... . Jak?)

Drobnější dotazy a poznámky:

str. 28: V textu je uvedeno: " ... Kalibrační závislost (DPP) pro koncentrace  $2-5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  nebyla lineární ..." (podobně i na str. 30 dole). S jakou tendencí? Existuje nějaké vysvětlení? S tím souvisí i další dotaz: na str. 56 je v textu uvedeno, že při vynášení kalibrační závislosti byl navíc ještě pozorován posun  $E_p^1$  k negativnějším potenciálům s rostoucí koncentrací. Existuje pro to nějaké vysvětlení?

str. 45: nejsem si jist, zda výraz: ... the ohmic polarization was compensated ... je správný. Navrhoval bych výraz ... ohmic drop ...

str. 71: Je elektroda (BDDE) na obr. 5.2 rotující nebo stacionární? (na obr. 5.1 je nepřesně znázorněn díl 3, na obr. 5.2 jsou v popisu zbytečně uvedeny díly 2 a 8).

str. 75: Jak se BDDE čistí od produktů předchozích experimentů? Mechanicky? Chemicky? Elektrochemicky? Existuje nějaká standardní elektrochemická aktivace (cyklování) před experimentem?

Zmíněné připomínky nejsou zásadního rázu a nikterak nesnižují vysokou úroveň předložené disertační práce.

Závěr: Text ukazuje, že autor má značné experimentální i teoretické zkušenosti s elektrochemickými analytickými metodami. Jde o kvalitní práci, která přináší nové výsledky, které mají velký význam zejména pro praktické využití ve stopové analýze karcinogenů. Z těchto důvodů ji plně doporučuji k obhajobě jako základ k získání titulu PhD.

Jiří Ludvík

Praha 5.1.2007