

## Využití nových typů uhlíkových elektrod pro voltametrické stanovení organických látek

Je zřejmé, že výzkum elektrochemického stanovení organických polutantů v životním prostředí je velmi žádoucí, a to jak z hlediska samotné analýzy (citlivost, přesnost, reprodukovatelnost, selektivita), tak i z hlediska praktického a ekonomického. Právě možnost provádět velmi přesné analýzy přímo v přírodě je zde velmi výhodná i levná, neboť u elektroanalytických metod se jedná o zařízení, které se vejde do tašky a které vyžaduje pouze baterii (či akumulátor auta). Z těchto důvodů hledání nových elektrod a jejich modifikací a testování jejich použitelnosti je jeden z vhodných námětů pro disertační práci, kde výsledky základního laboratorního výzkumu mohou být ihned využity při aplikaci přímo v terénu.

Samotnou náplní práce je především vývoj a studium vlastností nových typů elektrod. Napřed, v rámci zahraniční stáže v Regensburgu, to byla stříbrná a leštěná amalgamová elektroda, které byly využity pro stanovení 8-nitrochinolinu a které pak sloužily jako nosiče pro různé modifikace uhlíkovými materiály. Další etapou byla příprava uhlíkových filmových elektrod (nanesení uhlíkového „inkoustu“ na zmíněné o elektrodové nosiče) a jejich testování na molekule 2-nitrofenolu, a to jak při katodickém, tak i při anodickém stanovení tohoto polutantu v pitné vodě. Zde mne zaujalo, že při anodickém režimu byla dosažena nižší (=lepší) mez stanovitelnosti než při standardní katodické redukci.

Za nejvýznamnější část disertace považuji modifikaci stříbrné elektrody uhlíkovými nanotrubičkami (z různých typů se nakonec osvědčily jen ty jednoduché, navíc karboxylované) a početné testovací experimenty vedoucí k optimalizaci jak modifikujícího materiálu, tak i rozpouštědel a celého postupu. Pro výslednou elektrodu pak byla vyvinuta metoda stanovení 8-nitrochinolinu v různých vzorcích vody. Tuto část disertace považuji za zvláště přínosnou a důležitou.

Práce je napsaná spíše minimalisticky a některé části textu jsou nešikovně formulované či neúplné. Na druhou stranu, tři (vlastně čtyři) publikace, na kterých je disertace postavena, jsou kvalitní a jsou publikovány v impaktovaných a renomovaných časopisech, takže musely projít pečlivým recenzním řízením. Podíl disertantky je ve všech případech jednoznačně dominantní (vždy jako první autor).

Pro doplnění a upřesnění textu disertace mám několik otázek či námětů k diskusi. Nejdříve dotazy týkající se mechanismů:

- 1) Na str. 15 a 16 uvádíte mechanismus redukce nitrolátek a chinolinu, ale neuvádíte, pro které oblasti pH je platný, přičemž právě při optimalizovaném stanovení je pH velmi důležité. Jak se mění tyto mechanismy v různých oblastech pH? A tedy, který děj způsobuje katodické píky při optimálním pH 5 (u 2-NP) a pH 7 (u 8-NQ)?
- 2) Jaký je elektrochemický mechanismus anodické oxidace 2-NP při různých hodnotách pH a jaký je princip anodického stanovení 2-NP při optimálním pH 6?
- 3) Proč je optimální pH pro stanovení 2-NP u filmové elektrody 6 a u Ag elektrody 3? Je na Ag jiný mechanismus? Jaký?
- 4) Je známo, čím se pasivuje Ag elektroda při redukci?

a několik technických otázek:

- 5) V textu není popsána metoda DCV. Jaký je rozdíl mezi DCV a cyklickou voltametrií, případně kam zařadit polarografii a metodu s anglickou zkratkou LSV (Linear Sweep Voltammetry)?

6) Ohledně elektrochemické regenerace elektrody je na str. 22 v textu věta: *...Na elektrodu byly vkládány různé kombinace počátečních a koncových potenciálů ve 150 cyklech (10 za sekundu). Nejlepší výsledky ... cyklování mezi  $E_{in} = 0 \text{ mV}$  a  $E_{out} = 0 \text{ mV}$ , což prakticky odpovídalo udržování konst. potenciálu  $E = 0 \text{ mV}$  na pracovní elektrodě. ...*

Tomuto cyklování nerozumím. Jaký byl maximální kladný a maximální záporný potenciál, mezi kterými se cykluje? Počáteční a koncový potenciál může být totiž zcela irelevantní.

Existuje nějaká představa, co se při té regeneraci odstraňuje z povrchu elektrody? A z toho plynoucí zásady, jaký potenciál asi zvolit?

A co kdyby těch cyklů bylo méně, třeba 5? 20?

7) Str. 20, p-AgSAE: Jak jste změřili průměr elektrody s přesností na 1 mikron?

Je plocha inkoustové uhlíkové elektrody stejná jako té p-AgSAE?

Jak se zajistí u takto malé elektrody konstantní plocha toho uhlíkového inkoustu po zaschnutí? Může být ten inkoust částečně přischlý i na tom skle (nosiči, ...), čímž je nejistá plocha elektrody?

8) Jak si vysvětľujete větší citlivost modifikované elektrody s COOH-SWCNTs oproti předchozím typům uhlíkových nanotrubiček? Jakou roli tam může hrát ten karboxyl?

9) Je rozdíl mezi plochou (atomární) Ag-nosiče a té nanotrubičkami modifikované elektrody (mám na mysli „hrubost“ – „roughness“)?

Jaká je opakovatelnost plochy takto připravených elektrod?

10) Co to je chitosan a jak se dělá jeho roztok? Jakým principem zlepšuje rozpustnost – pokrytí elektrody?

I když mám k samotnému textu disertační práce kritické připomínky za strohou prezentaci výsledků, tato výtku má spíše formální charakter, který nesnižuje úroveň dosažených výsledků. Z práce (a zejména z příložených publikací) je zřejmé, že získaným výsledkům předcházelo velké množství dobře cílených experimentů, kandidátka detailně zná a využívá možnosti jednotlivých elektroanalytických technik, má široké zkušenosti s přípravou a modifikací elektrod a umí výsledky vyhodnotit a interpretovat, což jsou zásadní podmínky pro úspěšnou obhajobu.

Závěr:

Předložená disertační práce ukazuje, že kandidátka splňuje předpoklady pro získání titulu PhD a proto práci doporučuji k obhajobě. Hodnotím ji známkou "velmi dobře".

Jiří Ludvík

V Praze 27.5.2020