

Posudek na disertační práci Mgr. Věry Mansfeldové

Výsledky v předkládané disertační práci přispívají k dalšímu poznání vlastností rozhraní nemísitelných roztoků elektrolytů (ITIES). Byly získány na pracovišti, které lze považovat za jedno z klíčových v uvedeném oboru. Výsledkovou část práce tvoří tři tematické okruhy, studium stability a vlastností používaných redoxních mediátorů, konstrukce detekční cely a potenciometrické studium chování rozhraní za různých experimentálních podmínek; posledně jmenované téma lze považovat za jádro celé práce. Výsledky studia všech tří tematických okruhů byly zveřejněny v odborném tisku ve třech publikacích, v nichž je doktorandka vždy prvním autorem s vysokým osobním podílem na jejich vzniku. Lze oprávněně předpokládat, že výsledky předkládané k publikaci byly konfrontovány s názory řady recenzentů – specialistů a uznány za přínosné oboru a tím i vhodné k publikování. Mé hodnocení odborného přínosu práce se z tohoto důvodu jeví jako zcela redundantní, a proto se omezím na některé detaily, které bych si rád v průběhu obhajoby diskusí s doktorandkou objasnil.

Začnu postupně od začátku disertace.

Str. 16, 17: Co ve schématu měřicího uspořádání (1-8) představuje rozhraní o'|o; jaký je rozdíl oproti tzv. zjednodušenému schématu v|o|v?

Str. 48: K obecně komplexním vlastnostem ITIES mohou přispívat i vlnění (vibrace) rozhraní, které zde mohou být způsobované prouděním vodné fáze při různé průtokové rychlosti. Nemůže být právě toto příčinou zvlnění potenciálové odezvy uvedené na obr. 3.20? Obdobně tomu může být i při sledování šumových vlastností rozhraní (v publikaci II v příloze) – nebyl sledován šum při zastaveném toku vodné fáze?

Str. 57, 58: Rozdílné potenciálové odezvy vyvolané přítomností jednoduchých anorganických iontů jsou vysvětlovány rozdílnou iontovou velikostí. Ve vodném roztoku je však nutno brát v úvahu rozměr solvatovaných iontů. Např. v případě K^+ a Na^+ iontů má větší poloměr solvatovaný Na^+ ion, takže by měl dle vysvětlení v práci poskytovat větší odezvu; na obr. 3.29 je tomu však naopak. Jak je to se solvatačním obalem při přechodu iontu z vodné do nevodné fáze?

Str. 60: Podstatně nižší potenciálová odezva cely s organickou fází imobilizovanou v membráně oproti odezvě cely s velkým objemem této fáze je vysvětlována řadou efektů – vodní film, bublinky vzduchu atp. Vzhledem k tomu, že měřený signál je dán rozdílem potenciálů rozhraní na straně analytu a na referenční straně, zdá se, že primární příčinou je krátká difúzní cesta analytu od rozhraní analytu k rozhraní referenčnímu, což vede k vyrovnávání koncentrace analytu u obou rozhraní a tudíž k snížení měřeného potenciálního rozdílu. Návrh eliminace tohoto jevu v příložené publikaci II, tj. výměna vodné fáze i na referenční straně, by asi nebyla úspěšná. Nebylo by proto nutné měnit i fázi organickou, jíž analyt difunduje?

Str. 61: Jak bylo zjištěno, že tmavá místa na mikrofotografii membrány, obr. 3.33, jsou bublinky vzduchu a to v takovém množství že jsou schopny vytvořit „film“ po celém povrchu membrány (obr. 3.32)?

Při čtení optimistického závěru, předpovídajícího časovým závislostem potenciálu rozhraní dvou nemísitelných roztoků značné analytické využití, mě napadla provokativní otázka. Měřená časová závislost potenciálu rozhraní při nadávkování diskrétního množství analytu

přiváděného k rozhraní proudem vodné fáze znázorňuje dynamiku rozdělovacího procesu, z níž především vyplývá, že přechod vodná fáze-organická fáze je mnohem rychlejší než přechod opačný. Domnívá se doktorandka, že více či méně subtilní změny charakteru této časové závislosti potenciálu při poměrně vysokých koncentracích dávkovaných analytů a značně zašuměný signál mají skutečně zmiňovaný vysoký analytický potenciál?

V práci, jako ostatně v každé, lze nalézt i chyby formální, některé frapantní jsem si během čtení poznamenal a proto se o nich zmiňuji, jiné jsem buď přehlédl, nebo je nepovažuji za významné.

Str. 25: Termín „půlvlnový elektrochemický potenciál“ je chimérou – kombinací dvou nesourodých termínů.

Str. 26: Informační hodnota tabulky 2.1 není příliš velká. Na téže straně by měl být přečíslován obrázek na obr. 2.1 neboť je v kapitole 2.

Str. 33, obr. 3.6C: lineární závislost výšky píku na odmocnině z rychlosti polarizace elektrody indikuje děj řízený difúzí a nikoli adsorpcí (povrchovým dějem).

Str. 45, obr. 3.16: marně jsem hledal, co je cela typu XY.

Str. 48: z této stránky se zcela vytratil obr. 3.21.

Str. 56: bylo by žádoucí z chemometrických termínů reprodukovatelnost a opakovatelnost použitých na této stránce vybrat a použít jen ten správný.

Závěrem konstatuji, že doktorandka přiměřeně zvládla teoreticky i experimentálně dosti náročnou tematiku, prokázala nejen manuální zručnost při práci v laboratoři, ale i schopnost své výsledky prezentovat písemnou i orální formou – viz obsáhlý seznam přednášek a plakátových sdělení. Práci proto doporučuji k dalšímu řízení.

V Praze 14. 7. 2016

Prof. RNDr. František Opekar, CSc.