

Oponentský posudek diplomové práce Bc. Hany Hrabovské na téma

VOLTAMETRICKÉ CHOVÁNÍ METAMITRONU NA STŘÍBRNÉ PEVNÉ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODĚ

Předkládaná diplomová práce se zabývá aplikačními možnostmi rtuťovým meniskem modifikované stříbrné pevné amalgámové elektrody (m-AgSAE) ve voltametrické analýze herbicidu metamitronu. Získané výsledky byly porovnány s výsledky naměřenými pomocí visící rtuťové kapkové elektrody (HMDE) z experimentů realizovaných jak v této práci, tak i v již publikovaných pracích jiných autorů. Bylo zjištěno, že testovaná m-AgSAE vykazuje dostatečnou citlivost a může tedy konkurovat rtuťovým elektrodám, které jsou stále v oblasti voltametrických měření nejpoužívanější ale vzhledem ke vzniku nežádoucího rtuťového odpadu je snaha o jejich eliminaci. V důsledku toho jsou na vzestupu alternativní elektrodové materiály, mezi které stříbrný amalgám bezesporu patří. Proto shledávám téma této práce jako velmi aktuální. Navíc protože používání pesticidů patří do běžné zemědělské praxe, čímž dochází k pronikání těchto látek do životního prostředí, je hledání a vývoj nových analytických technik pro jejich stanovení velmi zajímavé. Oceňuji i to, že byla v práci uvedena aplikace navržené metody na reálný vzorek říční vody, což jen potvrzuje vhodnost navržené techniky.

Práce je velmi přehledně řazena a obsahuje řadu informací, které jsou dostačující pro pochopení problematiky i pro čtenáře, kteří se v dané problematice neorientují. Celý text je napsán velmi čtivě, ale bohužel tato práce obsahuje řadu nejen formálních pochybení, které snižují úroveň předkládaného dokumentu a jsou uvedeny v následujícím přehledu.

K formální stránce práce mám následující připomínky:

- Velikost písma jednotlivých nadpisů stejné úrovně se liší (např. kap. 2.1.1 a 2.1.2).
- Vyvarovala bych se používání zkratk v nadpisech resp. v „Obsahu“ a to především, když nejsou obecně známé nebo se, jako v tomto případě, vyskytují pouze v jednom nadpisu a v ostatním je celé slovo (konkrétně s. 53, kapitola „4.3 Stanovení MM v modelových roztocích“, v ostatních nadpisech je celé slovo „metamitron“).
- Nejsou dodržovány jednotné mezery mezi textem a obrázky nebo mezi jednotlivými kapitolami. V „Seznamu obrázků a tabulek“ je nesmyslná mezera.
- s. 52, obrázek 17: Vzhledem k ostatním obrázkům a dodržení jednotné úpravy by bylo vhodné, aby osa y protínala osu x v hodnotě cca $+10$ nA, tím by se eliminovala vzdálenost popisek od osy y , která je v tomto případě poměrně velká.
- V obrázcích zachycujících voltamogramy MM v závislosti na konkrétní veličině, chybí označení trendu (např. šipka ve směru růstu výšky píku s rychlostí polarizace (obr. 15 a 17)) tak, aby bylo na první pohled zřejmé, jak se sledovaná odezva měnila.

Práce bohužel obsahuje i řadu nepřesností nebo faktických chyb, proto mám následující připomínky a otázky:

- V „Seznamu zkratek“ je obsažena řada nesrovnalostí, některé z nich jsou např.:
 - je uvedeno, že $\Delta c/\Delta x$ je koncentrační gradient s jednotkou mol m^{-4} a ihned pod tím je označení $\Delta c(A)$ označeno také jako koncentrační gradient látky A v mol L^{-1} , nejedná se v druhém případě spíše o rozdíl koncentrací? Případně proč se u jedné veličiny liší jednotky?
 - Nejen v seznamu zkratek se objevují nepřesnosti v psaní veličin. Správně mají být veličiny psané kurzívou a jejich indexy, které neodkazují k další veličině, však kurzívou psané být nemají (např. I_{lim} , $E_{1/2}$ a další). Tento problém se opakovaně vyskytuje ve všech grafech, ve kterých nejsou symboly veličin psané kurzívou vůbec, a na některých místech v textu.
 - Označení potenciálu anodického resp. katodického píku je nesprávně napsáno bez použití dolního indexu, jak je tomu ve zbytku textu (správně má být $(E_p)_a$ resp. $(E_p)_k$).
 - Oceňuji uvádění anglických názvů, z kterých často vycházejí uváděné zkratky. Měl by ale být opět zachován jednotný styl (velká počáteční písmena pro každé slovo nebo jen pro první) a anglické ekvivalenty by měly být uvedeny pro všechny zkratky vycházející z anglického jazyka (chybí u MESA-PE, MeSA-CE, p-AgSAE, FID, DPAdSV, RSD).
 - U zkratek DPV a CSV má být správně voltametrie ne volumetrie!
 - Doporučuji zachovávat jednotné resp. množné číslo u českého významu a jeho překladu do anglického jazyka (např. borem dopované diamantové elektrody vs. boron doped diamond electrode).
 - Kompozitní elektrody jsou anglicky composite electrodes ne composity electrode (tato chyba je i na straně 27).
 - Pevná amalgámová elektroda modifikovaná rtuťovým meniskem (m-MeSAE) je správně mercury meniscus modified MeSAE ne meniscus MeSAE (to samé platí i pro MF-MeSAE).
 - V seznamu zkratek by měly být jednoduše vysvětleny uvedené zkratky, FTIR jako „experimentální spektroskopická analýza“ je příliš obecné a určitě existuje i český ekvivalent anglického „Fourier transform infrared (spectroscopy)“.
 - „Briton-robinsonův“ pufr by měl být správně s velkým „R“ ve slově „Robinsonův“.
 - E_{reg} a t_{reg} jsou dále v textu popisovány jako potenciál resp. doba regenerace ne regulace.
 - RSD_s by měla správně být vysvětlena jako relativní směrodatná odchylka opakovaného stanovení ne reprodukovatelnost opakovaného měření.

- s. 18, obrázek 2: pokud je na ose x potenciál v kladných hodnotách (jak je uvedeno na tomto obrázku), měl by, dle obecných zvyklostí, směrem nahoru směřovat anodický proud a dolů katodický proud. Zde je uvedeno obráceně.
- Několikrát se v textu objevuje obava z „toxicity kapalné rtuti“ (s. 23, 25, 27 a další), autorka by měla jasně oddělovat toxické a netoxické formy rtuti. Navzdory názorům prezentovaným ve sdělovacích prostředcích, kovová rtuť je netoxická a toxické jsou především její páry, organometalické a rozpustné anorganické sloučeniny.
- s. 25: Není jasně rozlišen rozdíl mezi kapkovými rtuťovými elektrodami a filmovou rtuťovou elektrodou, jejíž povrch se významně liší a rozhodně se nedá považovat za čistě kapalnou a dobře obnovitelnou jako je tomu u kapkových elektrod.
- s. 41: Vzhledem k pojmenování kapitoly 2.3.4 „Voltametrické chování vybraného pesticidu“ bych očekávala, že zde budou uvedeny především publikované voltametrické metody pro sledování MM. Samozřejmě je možné uvést i jiné např. normované metody pro stanovení MM. V této kapitole je však popsáno nejen stanovení MM dle české normy pomocí HPLC ale i ne zcela logicky odstavce o stanovení pesticidů obecně. K tomu citované práce [81 a 82] se nezabývají stanovením MM, jak uvádí autorka, ale popisují metody analýzy jiných pesticidů. Tato část textu by měla být přepracována.
- s. 41: Za zásadní chybu považuji to, že autorka v kapitole 2.3.4 nezohlednila i práce autorů, kteří se zabývali voltametrickou analýzou na pevných elektrodách, což mělo být hlavním cílem její rešerže. Do rešerže byly zahrnuty pouze práce zabývající se analýzou MM na rtuťových elektrodách. Navíc by bylo vhodné uvést srovnání získaných výsledků v rámci této DP s výsledky naměřenými na jiných pevných pracovních elektrodách jako jsou uhlíkové pastové elektrody (2 publikace: A. Arranz, S.F. de Betono, J.M. Moreda, A. Cid, J.F. Arranz: *Microchimica Acta* 127, 273-279 (1997) a A. Arranz, M.F. Villaba, S.F. de Betono, J.M. Moreda, J.F. Arranz: *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357, 768-772 (1997), elektroda ze skelného uhlíku (1 publikace: N. Farzinnejad, A.A.M. Beigi, L. Fotouhi, K. Torkestani, H.A. Ghadirian: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 580, 245-254 (2005)) nebo bismutová filmová elektroda (1 publikace: A.S. Arribas, E. Bermejo, M. Chicharro, A. Zapardiel: *Electroanalysis* 18, 2331-2336 (2006)).
- s. 42 a 46: Pokud jsou v textu uváděny hodnoty potenciálů konkrétních piků z již publikovaných prací, mělo by být uvedeno vůči jaké referentní elektrodě je tento potenciál vztažen.
- V kapitolách 3.1 a 3.2 je zmiňován „pesticidní přípravek Goltix Top“, který měl být pravděpodobně analyzován, ale ve výsledkové části není o analýze pesticidního přípravku žádná zmínka.
- V kapitole 3.2 je zmiňována 0.5M kyselina dusičná jako „další testovaný elektrolyt“. Ve výsledkové části opět nejsou uvedeny žádné výsledky z tohoto testování.
- Kapitola 3.3.3 obsahuje přípravu pouze jednoho reálného vzorku, volila bych proto název v jednotném čísle.
- U všech rovnic (6)-(17) chybí intervaly spolehlivosti směrnice a úseků.

- s. 50: „.....ze závislosti I_p na v (obrázek 16 A)....“ – závislost I_p na v je znázorněna na vloženém grafu v obrázku 15.
- s. 51, rovnice (8): správně by měly být údaje včetně jednotek za logaritmem v závorce: $\log(I_p [\text{nA}])$ resp. $\log(v [\text{mV s}^{-1}])$.
- s. 55, obrázek 20 a s. 60, obrázek 24: Autorka na těchto obrázcích uvádí závislost výšky píku na počátečním potenciálu, ale v popisku je uvedeno, že měření probíhala při konstantním počátečním potenciálu. Správně by měl být uveden rozsah testovaných potenciálů (100-(-300) mV resp. 100-(-200) mV). U obrázku 20 je navíc špatně uveden konečný potenciál, protože při hodnotě $E_{\text{fin}} = -250$ mV by nemohla být sledována odezva MM poskytovaná při potenciálu -400 mV.
- s. 59, obrázek 23: V popisku je uvedeno, že voltamogramy byly zaznamenány od potenciálu -250 mV, ale z obrázku je zřejmé, že jako počáteční potenciál byla použita hodnota pozitivnější (0 mV?).
- s. 62, obrázek 25 B: V předcházejícím textu i v popisku k obrázku je uváděn rozsah zobrazených koncentrací od 5×10^{-7} do $3 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$. Proč je ve vloženém grafu příslušného obrázku uvedena úplně jiná závislost a to od 1×10^{-6} do $6 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$?
- Bohužel tato práce osahuje řadu nejasností ohledně citovaných zdrojů:
 - Práce obsahuje několik obrázku či vztahů, jejichž zdroje nejsou uvedeny správně, což považují za vážné pochybení. Např. obrázky 2, 4, 6 nebo 8 nejsou obsaženy ve skriptech Barek a kol.: Elektroanalytická chemie, jak uvádí autorka a rovnici (4) jsem nenalezla ve zmíněné knize [64].
 - Některé citované práce neodpovídají uvedeným informacím, např. autorka cituje práci [26], která by měla obsahovat informace o analýze peptidů na m-AgSAE. Ve skutečnosti se tato práce věnuje úplně jinému typu amalgámových elektrod (pastové amalgámové elektrody), než je uvedeno. Dále citace [53], neboli “Zpráva o činnosti systému rychlého varování pro potraviny a krmiva v ČR za rok 2012“, obsahuje pouze jeden krátký obecný odstavec o pesticidech, ale je citována např. v případě rozdělení herbicidů nebo dělení pesticidů podle účinku na cílový organismus. Bohužel tyto informace jsem v dané zprávě neobjevila. Oba zmíněné případy, jak stanovení peptidů na pevných amalgámových elektrodách tak rozdělení pesticidů, jsou hojně diskutovány v dobře dostupné literatuře, proto považují za vhodné uvádět pouze relevantní zdroje.
 - To platí i pro některé odstavce nebo části textu, které jsou bez vyznačeného zdroje použité literatury (např. kap. 2.1.2.1, s. 37: Dělení herbicidů podle rozsahu působení a další).
 - Použitá literatura není řazena chronologicky (např. citace [29] je poprvé v textu uvedena až po citaci [30], citace [58] až po [59] a [60] a další).
 - Dvě práce, konkrétně [9] a [57], uvedené v „Seznamu použité literatury“ nejsou v textu vůbec zmíněny.
 - Citace [10] se opakuje znovu pod číslem [28].

- V „Seznamu použité literatury“ se objevuje celá řada chyb, které znesnadňují dohledání daného zdroje (Např. u [27] chybí tři autoři a navíc je špatně uveden nejen ročník, ve kterém byl časopis vydán, ale i čísla stránek, u [4] je uvedena technická redakce pod vedením E. Julákové, která ovšem do údajů k této referenci vůbec nepatří (náleží k cit. [20]), u [8] je špatně uveden odborný časopis, u reference [10] je nesprávně uvedená strana článku atd.). Autorka nepoužívala žádný jednotný styl pro uvádění citací, proto jsou tyto údaje nejednotné s různým obsahem informací (některé citace obsahují pouze ročník, stránku a rok vydání a naopak jiné obsahují navíc i název článku, případně číslo časopisu v daném ročníku. U řady publikací jsou informace neúplné: [6]-chybí vydavatelství, [8]-chybí název časopisu (nelze pouze uvést obecný zdroj Science Direct) apod.). Citování použitých zdrojů by se mělo řídit dle normy ČSN ISO 690 (01 0197) platné od 1. dubna 2011, která je volně dostupná na internetu.

Práce dále obsahuje spoustu drobných nepřesností jako např.:

- s. 33: Přípravky proti mšicím se obecně nazývají „aficidy“ ne „abicidy“.
- s. 41: zmiňovaný herbicid se jmenuje „glyfosát“ ne „glykophosfát“.
- s. 43: Dle „Pravidel českého pravopisu“ (<http://www.pravidla.cz/>) se „Česká republika“ píše s malým „r“.
- Práce obsahuje také několik nadbytečných čárek (s. 26 „(oxidací, resp. redukci).“ atd.), překlepů (s. 30: „U p-AgSAE se vylučuje...“ – správně by mělo být „U p-MeSAE se vylučuje...“, s. 44: „...přestvácce...“, s. 45: „...polarogarfické...“ atd.) nebo přebytečných či chybějících mezer (s. 16: „...elektroda/ roztok..“, s. 16 „...tento proud [2,6]..“, s. 23 „...[2,4-5]...“, s. 44: „...potenciálobratu...“ atd.).

Otázky do diskuze:

- Jaké jsou aktivní plochy použitých pracovních elektrod (m-AgSAE a HMDE)? Je možné získané signály mezi sebou porovnávat?
- Jak je to se selektivitou navržené metody? V reálných vzorcích kromě přírodních vod je pravděpodobné, že budou přítomné i jiné látky, je tato metoda opravdu dostatečně selektivní? Stálo by za to věnovat pozornost interferenčnímu studiu a analýze většího množství reálných vzorků.
- Jak je to s citlivostí ve srovnání s jinými analytickými technikami? Je citlivost navržené metody dostatečná?

Shrnutí:

Práce sestává ze 72 stránek a obsahuje 87 zdrojů použité literatury.

Práce je sepsána srozumitelně a především část týkající se voltametrie i velmi podrobně. Bohužel, dle mého názoru, hlavní část rešerše, ve které měla autorka prokázat schopnost orientace v odborném textu, obsahuje řadu nepřesností, nesprávně citované literární zdroje a dokonce i její podstatná část úplně chybí (voltametrická analýza MM na pevných elektrodách). V experimentální části je popsána řada zajímavých experimentů a získaných výsledků, ale bohužel tato část obsahuje i podstatné množství chyb a nepřesností. I přes moje uvedené výhrady studentka splnila zadání a proto doporučuji předkládanou práci k obhajobě a navrhuji klasifikovat diplomovou práci Bc. Hany Hrabovszké známkou „dobře“.



Ing. Lenka Bandžuchová, Ph.D.

V Pardubicích dne 15. 5. 2014