

## Recenzní posudek diplomové práce

**Diplomantka:** Bc. Pavlína Krejsová  
**Název diplomové práce:** Efektivní využití mazacích olejů v důsledku elektrochemické kontroly obsahu vybraného syntetického antioxidantu

Diplomantka se ve své diplomové práci zaměřila na aktuální problematiku vývoje metod analýzy antioxidantů přidávaných do motorových olejů pro dopravní prostředky. Věnovala se voltametrickému stanovení dialkyldithiofosfátu zinku (ZDDP).

Diplomová práce má celkem 70 stran, obsahuje všechny náležitosti požadované směrnicí UPA č. 9/2012. V souladu se zadáním je logicky členěna do čtyř hlavních kapitol. Seznam použitých informačních zdrojů zahrnuje 47 položek, z toho 36 cizojazyčných. Součástí práce je rovněž fotografická dokumentace a voltamogramy.

První třetina práce je věnována přehledu současného stavu poznatků: podrobně jsou popsány syntetické antioxidanty (zejména dialkyldithiofosfáty zinku) a jejich působení na průběh oxidačních reakcí uhlovodíků. Autorka rovněž shrnula principy elektrochemických analytických metod se zaměřením na voltametrii, kterou se zabývala v experimentální části. Zpracovala rešerši zaměřenou na metody stanovení antioxidantů v olejích a na metody voltametrického stanovení zinku.

Těžiště práce je v její experimentální části. Diplomantka nejprve navrhla postup voltametrického stanovení zinku v průmyslově vyráběném syntetickém ZDDP po mineralizaci a optimalizovala podmínky analýzy. Vypracovanou metodu diferenčně pulzní voltametrie poté aplikovala na modelové vzorky motorových olejů, které obsahovaly tento antioxidant, přičemž se zabývala i výběrem nejvhodnějších podmínek jejich mineralizace.

Obsah zinku stanovovala ve čtyřech modelových vzorcích olejů s různým obsahem ZDDP. Na základě statistického vyhodnocení výsledků konstatovala, že navržená metoda je vhodná pro stanovení ZDDP v motorových olejích. Analýzou reálného vzorku pak prokázala, že navrženou metodu lze použít nejen pro nové oleje, ale i pro stanovení ZDDP v opotřebovaném motorovém oleji.

Z výsledků práce a z provedeného statistického hodnocení vyplývá, že voltametrické stanovení zinku v motorových olejích postupem navrženým a ověřeným v této diplomové práci je vhodné pro praxi. Jeho výhodou jsou především relativně nízké finanční nároky na nákup přístrojového vybavení ve srovnání s jinými instrumentálními metodami.

K diplomové práci mám řadu připomínek, upozornění resp. dotazů:

a) připomínky věcného charakteru:

- str. 16: „...proces stárnutí, který nastává, jakmile je olej v systému použit, a to lokálním tepelným přetížením nebo vniknutím vlhkosti do olejové náplně“  
– výčet příčin stárnutí je neúplný; tento proces nastává i z mnoha dalších (závažnějších) důvodů. Jsou to především oxidační reakce mezi kyslíkem ze vzduchu a molekulami uhlovodíků tvořících olej, dále nitrační reakce, tvorba studených kalů a pryskyřičnatých úsad, úbytek aditiv aj.
- Str. 20: „Mnoho motorových olejů obsahuje esterový základový olej, který má velmi intenzivní signál ve stejné oblasti jako oxidační produkty.“  
Problém je spíše v tom, že motorové oleje jsou v naprosté většině aditivovány modifikátory viskozity, které obsahují karbonylovou skupinu (převážně se tedy nejedná o esterový základový olej).
- str. 32: „Standardní roztok síranu zinečnatého o koncentraci  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  byl připraven navážením daného množství pevného heptahydrátu síranu zinečnatého... Tento roztok byl ... dále ředěn v rozmezí koncentrací  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$  až  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$  ...“  
Roztok roztok o koncentraci  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  byl ředěn na  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ ?



- str. 40: „Příprava modelových vzorků olejů probíhala následovně: do motorového oleje, který neobsahoval antioxidant, bylo naváženo a rozpuštěno vhodné množství ZDDP. Takto byly připraveny jak vzorky nových motorových olejů (Paramo a.s.), tak vzorky opotřebovaných motorových olejů (běžný uživatel).“  
O jaké oleje se jednalo (typ, specifikace)? Opravdu motorové oleje od „běžného uživatele“ neobsahovaly antioxidant? Co znamená pojem „běžný uživatel“?
- str. 38: „6 roztoků acetátového pufru v rozmezí hodnot pH od 3 do 6,5“  
– je pH 6,5 uvedeno správně? Octanový pufr má pH přibližně mezi 3,8–5,8, v legendě k obr. 20 je uvedeno pH 6.
- str. 38: „Měření probíhalo při koncentraci  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  97,512  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ .“  
Proč diplomantka místo koncentrace navažovaného hydrátu neuvádí koncentraci zinku? Stejná připomínka se týká i řady dalších míst textu.
- str. 39: „Na obrázku 21 jsou znázorněny cyklický voltamogram katodické redukce...“  
– na obrázku není jen voltamogram katodické redukce, ale i anodické oxidace.
- str. 50, obr. 32: Jaký je průběh závislosti prezentované v grafu při vyšších koncentracích zinku než 13  $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ?
- str. 52: Jak si diplomantka ověřila úplnost mineralizace? Jsou doporučované podmínky (zejména zahřívání při 200 °C) dostačující i pro motorový olej? Např. teplota na prvním pístitním kroužku lokálně dosahuje až 230 °C – olej musí zabezpečit dostatečné mazání i v tak extrémních podmínkách. Byl vzat v úvahu vysoký obsah aditiv v motorovém oleji? V kap. 2.2.1 (str. 34) diplomantka uvádí postup termického rozkladu při mineralizaci vzorků oleje: 170 °C / 15 min, 200 °C / 15 min, 20 °C / 10 min. V kap. 3.2 (str. 52) je však uvedeno „Vzorky byly nejprve rozkládány 20 minut při teplotě 200 °C, a poté 15 minut a 10 minut.“ Prosím o vysvětlení jednak rozdílných údajů ve zmíněných kapitolách, jednak o upřesnění nastavení teplot v krocích „poté 15 minut a 10 minut“.
- Str. 55, tab. 3: Co znamená text v záhlaví druhého sloupce „Stanovená  $c_{\text{Zn}}$  [ $\mu\text{mol.l}^{-1}$ ] v 1 g ZDDP“ a věta „Po přepočtení stanovených koncentrací byla určena průměrná hodnota obsahu zinku 144,41  $\mu\text{mol.l}^{-1}$  vztažená na jeden gram antioxidantu.“ O jakou koncentraci se zde jedná?

## b) připomínky formálního charakteru

- závažné:
  - Název práce „Efektivní využití mazacích olejů v důsledku elektrochemické kontroly obsahu vybraného syntetického antioxidantu“ považuji za příliš obšrný – nevystihuje plně obsah práce. Efektivním využitím mazacích olejů se práce ani nezabývá (je to mnohem rozsáhlejší a složitější problematika než stanovení obsahu ZDDP). Výstižnější by byl název např. „Aplikace voltametrického stanovení zinku při určování obsahu vybraných antioxidantů v motorovém oleji“ apod.
  - U budoucí absolventky FCHT nemohu nekomentovat chybný překlad anglického názvu (původně patrně „phosphoric acid“) nesmyslnými variantami „kyselina fosforická“ nebo „fosforidická“ (str. 14: „...se skládá z fosforidické kyseliny“, str. 18: „za vzniku dialkyldithiofosforické kyseliny“, „více dialkyldithiofosforické kyseliny“, „reagují s hydroperoxydy za vzinku dialkyldithiofosforické kyseliny“). Opakovaný výskyt těchto výrazů svědčí (bohužel) o tom, že se nejedná o ojedinělý překlep, ale o zásadní neznalost.
- drobné, spíše formální chyby, kterých je však v DP příliš mnoho:
  - Anotaci v angličtině by roditel mluví rozuměl jen obtížně. V oznamovacích větách u tohoto stylu textu následuje přísudek až po podmětě ("In this thesis has been developed voltammetric method"). K překladu odborných termínů není vhodné používat běžné translatory (nikoli „sample of worn lubricating oil“, ale „sample of used engine oil“). Ošemetný je i počítačový překlad odborných textů z angličtiny do češtiny (zejména v problematice, v níž se autor příliš neorientuje), což se projevilo i v této práci.
  - V „Prohlášení“ není uvedeno datum.
  - V textu se v nemalém počtu vyskytují chyby a neopravené překlepy, např.
    - str. 24, 35, 36 (text pod obr. 18), 38, 3× na str. 39, 56 – v DP je chybně používáno adjektivum „měřící“ místo „měřicí“.
    - str. 43: „Koncentrace  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  byla zjištěn ...“ „Z obrázku 25, kde jdou uvedeny ... křivky...“.
    - str. 45: „po přidavcích srandardního roztoku“
    - str. 55: „Z tabulky je vidět...“, str. 60: „Z tabulky je patrné...“ – chybí číslo tabulky.



- str. 65: „olej obsahuje určité množství zinku“
- V textu práce je mnoho stylistických chyb a neobratností, např.
  - str. 19: „Typ ZDDP velmi ovlivňuje stabilitu dialkyldithiofosforyl radikálů a jejich následující reaktivitu s alkylovanými hydroperoxidovými radikály vedoucí k produkci katalytické kyseliny [11].“ Co znamená výraz „katalytická kyselina“?
  - Str. 20: „Při rozeznání spekter se vychází ze znalosti vlnových délek odpovídajících konkrétním sloučeninám nebo charakteristickým strukturálním skupinám.“
    - a) Pojem „rozeznání“ je zde použit nesmyslně. Lze jej nahradit slovem „rozpoznávání“ nebo „identifikace“. V originálu [17] je použit výraz „analýza“.
    - b) Nejen na tomto místě, ale v 35 případech ze 47 zdrojů v části „5 Použitá literatura“ autorka nesprávně cituje použité zdroje. Zřejmě pro rešerši použila zdroje dostupné na www-stránkách (soudím tak z použitého schématu [online] + [cit. rok-měsíc-den]). Neuvádí však cestu ke zdroji (URL), nýbrž odkaz na tištěnou verzi. Konkrétně zdroj [17] má adresu <http://ct.upce.cz/ph/sejkorova.doc>. Z odkazu v práci nelze bez použití vyhledávače příspěvek nalézt, protože autorka neuvádí úplnou přímou cestu k němu. V jednotlivých položkách seznamu informačních zdrojů tedy měly být uvedeny v souladu s ČSN ISO 690 adresy všech použitých online zdrojů, přičemž se v citaci vybrané stránky před adresou URL píše „Dostupné z:“, případně „Dostupné také z:“.
- Niže uvedené formulace nejsou příliš srozumitelné:
  - Str. 24 „Lineární rozsah uranu (VI) a zinku (II) byl pozorován v rozsahu koncentrací od ... do ...“
  - Str. 38: „Protože tento antioxidant obsahuje zinek, jednou z variant, jak zjistit jeho obsah, je určení množství zinku v samotném antioxidantu, čímž se definuje přesný standardní roztok.“
- Str. 20: „Voltametrické křivky zobrazovaly píky ... v rozmezích 718 V až 894 V.“ Skutečně? Nejsou zde zaměněny jednotky (mV za V)?
- Str. 22: Obr. 8 je velmi nekvalitní; není uveden zdroj.
- Str. 24: „Vzorky automobilových lubrikačních olejů se odebraly na benzinových pumpách“ – termín „lubrikační olej“ je pravděpodobně nevhodný překlad (lépe „mazací olej“ – v zadání DP je ale uváděn olej motorový). Odběr vzorků motorových olejů na „benzinových pumpách“ (terminologicky správně na „čerpacích stanicích pohonných hmot“) je neobvyklý, postup měl být podrobněji specifikován.
- str. 25: „NaBF<sub>4</sub> (0,1 mol.l<sup>-1</sup> na g).“ – jaká je to koncentrace?(Viz též poznámku ke str. 55 v části a) tohoto posudku.)
- Na mnoha místech textu je používán nesprávný termín „opotřebovaný olej“ místo vžitého, v odborných textech běžně používaného „opotřeбенý olej“ („used oil“).
- Mnohokrát nejsou dodržena typografická pravidla správného zápisu jednotek číselných hodnot např. na str. 23, 2. ř. shora „20g“, str. 24 „5mV/s“, str. 32 a 33 „65%“, str. 34 „80%“, „40%“ aj. (za číslovkou má být mezera), dále na str. 52, 63 („95%-ním“ správně „95%“ bez mezery). Tyto formální chybičky působí při častém výskytu rušivě.
- Neopravené překlepy : např. str. 18 – „za vzinku“, str. 69 (zdroj 1) „POSIPÍŠIL“ aj.
- Str. 10: „...biopaliv, keré se z těchto surovin vyrábí.“ – „...kerá...“
- Odkaz na zdroj se umísťuje do věty, nikoli za ni – str. 10: „vitamin E. [2, 3].“, str. 17: „disulfid. [11].“, str. 26 „roztoku. [43] aj.“
- V textu je mimořádně velké množství chyb v interpunkci (str. 10, 11, 12, 16, 21, 22, 26, 41 aj.). V důsledku těchto chyb se některé části práce stávají obtížně srozumitelnými, např.
  - (str. 15: „Komerčně dostupný dialkyldithiofosfát zinku (Phosphorodithiotic acid O,O-di-C<sub>1</sub>-14-alkyl esters zinc salts) ...“ – čárka mezi „...esters, zinc ...“ čtenáři citelně chybí (v angličtině je název kyseliny od názvu uhlovodíkového zbytku oddělen čárkou)
  - str. 21: „Voltametrické křivky dávají píky Zn při 0,9 V.“
- Str. 13 i jinde: merkaptan, butylmerkaptan, olefiny – zastaralá nomenklatura, která se nemá používat již několik desítek let.
- Str. 15: „ZDDP ... izoluje kationty Cu, Pb a Fe v roztoku.“ Může autorka proces „izolace kationtů“ popsat?
- Str. 15: Obr. 7 není obrázek, ale tabulka; stejně jako u ostatních převzatých obrázků (5, 8, 9–14) zde v popisu chybí odkaz na zdroj (nestačí jen uvést odkaz v textu předchozího odstavce)
- Str. 24: skutečně měl acetátový pufr pH 6,5 až 7? Zpravidla má pH přibližně mezi 3,8–5,8.
- Str. 37: druhý řádek je klasickou ukázkou nedodržování základních typografických pravidel (mezera před čárkou se projeví umístěním čárky na začátek dalšího řádku).
- Str. 65: „Na základě stanovení samotného opotřebovaného oleje...“ – nebyl „stanoven olej“, ale zinek v oleji

Další drobné formální připomínky byly předány vedoucí diplomové práce.

Prosím, aby diplomantka v diskuzi odpověděla na tyto otázky:

- ke str. 8: „Včasné zjištění snížení obsahu antioxidantu v motorovém oleji může ... prodloužit životnost motorového oleje.“ Vysvětlete, jak může „včasné zjištění snížení obsahu antioxidantu..“ prodloužit životnost motorového oleje“.
- Proč jste při ověřování experimentálních podmínek zaměřila pouze na jediný pufr – acetátový?

Výše uvedené nedostatky bohužel snižují celkovou úroveň práce. Kladně však hodnotím skutečnost, že diplomantka rozpracovala metodiku voltametrického stanovení zinku v olejové matrici a aplikovala ji při určování obsahu antioxidantu ZDDP v motorovém oleji. Práce Bc. Krejsové je příspěvkem k dalšímu rozvoji této moderní oblasti elektroanalytické chemie.

Bc. Pavlína Krejsová použila vhodné metody řešení a prokázala jak odpovídající teoretické znalosti, tak schopnost a připravenost k experimentálním pracím. Splnila požadavky zadání a dosáhla výsledků, které mohou být aplikovány v praxi.

Předloženou diplomovou práci doporučuji **přijmout k obhajobě**. Hodnotím ji známkou

**velmi dobře minus.**

V České Třebové 30. 5. 2016

doc. RNDr. Jaroslava Machalíková, CSc.

