



MASARYKOVA UNIVERZITA

Přírodovědecká fakulta

Ústav chemie

625 00 Brno, Kamenice 5

tel. +420-549497754

[libuse@chemi.muni.cz](mailto:libuse@chemi.muni.cz)

<https://fyzchem.sci.muni.cz/vedecke-skupiny/laboratore-biofyzikalni-chemie-a-elektrochemie-labifel>



## Oponentský posudek na disertační práci

**Autor:** *Mgr. Martin Baroch (školitel – RNDr. Hana Dejmková, PhD.)*

**Název:** **Development and Utilization of Novel Electrochemical Flow-through Detectors (Vývoj a použití nových elektrochemických průtokových detektorů)**

**Oponent:** *Prof. RNDr. Libuše Trnková, CSc.*

### **Aktuálnost tématu DiP**

Disertační práce (DiP) Mgr. Martina Barocha, jak už název napovídá, se zabývá vývojem a výzkumem elektrochemických průtokových systémů, které mohou využívat nejen běžné, ale i netradiční elektrodové materiály. Práce si kladla za cíl: a) testovat a hodnotit jednak porézní materiály, které by byly vhodné pro konstrukci průtokových pracovních elektrod a jednak materiály, které by v kompaktní průtokové cele garantovaly stabilitu referenční elektrody, b) zabývat se realizací optimálně fungujícího kompaktního elektrochemického článku a c) navrhnout aplikační postup pro poloautomatickou stop-flow injekční analýzu biologických elektrochemicky aktivních látek. Svým významem DiP míří do oblasti mikrostrukturovaných tenkovrstevných průtočných elektrod, kde může docházet k vysoké konverzi analytu s lepším poměrem S/N a do oblasti energetických zdrojů, jako jsou Li-iontové baterie (LIB), kde porézní elektrody mohou monitorovat reálný stav baterie nebo superkapacitory, kde vodivými porézními materiály lze zvyšovat jejich výkonnost. Porozumění fyzikálně chemických vlastností porézních materiálů vede ke zlepšení jejich použitelnosti v celé řadě vědních oborů, nejenom v elektroanalytických metodách, ale i v materiálových vědách.

### **Zpracování DiP**

Stošedesáti-stránková anglicky psaná DiP obsahuje 31 stran úvodu, který je věnován popisu současného stavu vědeckého poznání, doplněný obsáhlým seznamem referencí (219). Tento logicky sepsaný text se čte velice dobře a může být základem rešerše pro další výzkumnou práci. Grafická úprava DiP je na dobré úrovni (velký počet barevně provedených a dobře čitelných obrázků, u některých mohl být styl čar záznamů vyšší). Elektrody fs-pBDD byly připraveny na Fyzikálním ústavu AV ČR. Přesto, podle mého názoru jim mohla být v úvodní části DiP věnována větší pozornost (podrobnější popis přípravy elektrod, včetně detailnějších údajů o porézním SiO<sub>2</sub> templátu, použitém roztoku polymeru, přesnější popis procesu nukleace, jak se liší konečná plocha od ploch postupně narůstajícím procesem opakovaných nukleací, jak byly prováděny řezy pro FIA-ED).

### **Metody a metodické postupy používané pro řešení vytčených cílů**

Pro splnění cílů kladených na DiP byly používány běžné elektrochemické metody, jako je potenciometrie, voltametrie (CV a HDV), amperometrie, dále pak elektronová mikroskopie (SEM). Pro charakterizaci povrchu fs-pBDD elektrody byla využita Ramanova spektroskopie. Velká pozornost byla věnována elektrochemické charakterizaci uhlíkové plstěné elektrodě, která modelově nahrazovala fs-pBDDE. Pomocí ní byly vyzkoušeny vliv parametrů, které mohou průtokovou metodu s elektrochemickou detekcí ovlivňovat. Zde se dá diskutovat o použití vyhodnocovacích metod, které jsou založeny na předpokladu konstantní tloušťky difúzní vrstvy, nejlépe splněné v HDV. DiP je založena na velkém množství experimentů, které vyžadovaly nejen invenci, ale i zručnost a trpělivost.

### ***Dosažené výsledky a nové poznatky DiP (připomínky a dotazy)***

Část výsledků DiP je publikovaná (Electrochim. Acta), část práce, která se týká přípravy a komparativní studie nových typů referenčních elektrod, je odeslaná do časopisu J. Electroanal. Chem. a poslední prezentované výsledky, která se zabývá využitím FIA-ED pro DNA fragmenty, jsou připraveny k odeslání. K DiP mám několik dotazů či připomínek, na základě kterých mohou daná tvrzení upřesněna nebo doplněna:

- 1) Jestliže průtočné porézní elektrody jsou schopné na jedné straně zajistit vyšší konverzi sledovaného analytu, tak na druhé straně mohou v průtočných systémech rozšířit vzorkovací zóny a tím pádem zvýšit detekční limit. Jak je částečně naznačeno v DiP, porézní materiál by mohl sloužit jako základ předřazené elektrodě („filtru“), která by nežádoucí analyty zachytila nebo přeměnila (adsorpce, redukce, oxidace, vznik kovalentní vazby podle specificky volených koncových skupin porézního materiálu, atd.). Dala by se využít pulzní amperometrie k zajištění zpětné anebo částečné obnovy povrchu porézní elektrody?
- 2) Je známo, že povrch stanovený pomocí voltametrických metod podhodnocují a přesně nespecifikují elektroaktivní povrch, většinou z důvodů závislosti tloušťky difúzní vrstvy na čase (resp. na rychlosti polarizace). Stanovení velikosti povrchu pomocí BET izotermu dává sice informaci o celkovém povrchu materiálu, ale dává možnost stanovení velikosti a distribuci pórů. Neuvažovalo se i o této alternativě?
- 3) Postup stanovení aktivního povrchu plstěného grafitu vychází z práce Zhu a kol. pod citací [75] (peak charge method). Je uvažována difúzní vrstva  $\delta$ , která je v čase konstantní? CV kvůli různé rychlosti polarizace nedává tuto jistotu? Jakým postupem byla prováděna integrace proudu pro získání náboje?
- 4) Pro srovnávací test fs-pBDD (free-standing porous doped diamond) a RVC (reticulated vitreous carbon) elektrod byla zvolena redoxní sonda  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$  v nosném elektrolytu KCl. Koncentrační závislosti pro obě použité elektrody nevykazují linearitu v celém pozorovaném rozsahu (obr. 4.1.6) a zlom nastává v oblasti koncentrací kolem 100  $\mu\text{M}$  (i když LOD byl u fs-pBDD lepší než u RVC). Čím by se dal tento jev vysvětlit?
- 5) Cyklický voltamogram nosného elektrolytu (obr. 4.1.7) ukazuje potenciálové okno fs-pBDD. Z hlediska zkušeností s elektrodami BDD je toto okno poměrně malé. Jaká byla terminace povrchu fs-pBDD?
- 6) Volba redoxních sond pro charakteristiku elektrod je vždy diskutabilní z hlediska OSET (outer sphere electron transfer) a ISET (inner sphere electron transfer). Jaký je redoxní mechanismus použité sondy  $[\text{Ir}(\text{Cl})_6]^{3-/2-}$ ? Byl pozorován efekt  $\text{H}_2\text{O}$ ? Jaká je Vaše zkušenost při aplikaci obou typů sond, zejména na uhlíkových elektrodách?
- 7) V aplikaci stopped-flow na dODNs je diskutován vliv několika faktorů, které mohou ovlivnit adsorpci a desorpci ODN v nativní nebo chemicky modifikované formě (ODN-2Z, ODN-4Z a ODN-4P). Z hlediska redukovatelné nitro skupiny lze na jedné straně očekávat amplifikaci pro elektrochemickou detekci, ale na druhé straně tato skupina může ovlivnit jak redoxní signály ostatních nukleobází, tak změnit jejich strukturu a kompetitivní adsorpce/desorpce procesy. Jaký je Váš názor na tento problém?
- 8) K jakému procesu by měly odpovídat oxidační píky kolem 0.3V (obr.4.2.2, str. 73)? Navíc, červené čárkované křivky nejsou dobře čitelné.
- 9) Kterých výsledků si na svém výzkumu nejvíce ceníte a jaké byste si dával cíle, pokud byste ve výzkumu v této oblasti pokračoval?

### ***Přínos pro rozvoj vědy a dalšího výzkumu***

Předkládaný výzkum může významným způsobem zasahovat do rozvoje elektroanalytických hydrodynamických metod s diskrétním i kontinuálním průtokem. Výsledky práce jsou přínosné z hlediska:

- (i) přípravy nových stabilních a bezfritových referenčních elektrod, které se dají miniaturizovat. Navíc, jejich stabilní potenciály nemusí být, jako je tomu u argentochloridové elektrody, podmíněny vysokou koncentrací KCl, která v sobě nese riziko poškození flow zařízení. Velmi přínosná bude publikace odeslaná do J. Electroanal. Chem.,
- (ii) konstrukce kompaktních průtokových cel s pórovitými elektrodami (zejména grafitových plstěných elektrod a elektrod fs-pBDD s různou volbou distribuce a velikosti pórů)
- (iii) diagnostiky různých biologicky významných elektroaktivních látek, především nukleových kyselin a jejich fragmentů.

Závěrem lze konstatovat, že cíle DiP byly splněny. S celkovými výsledky výzkumu disertanta se může vědecká veřejnost seznámit v *Electrochim. Acta*, *Monatsch. Chem.* a po oponentuře také v *J. Electroanal. Chem.* Je třeba také poznamenat, že během doktorského studia Mgr. Martin Baroch:

- a) absolvoval stáž v Regensburgu (prof. Dr. Frank-Michael Matysik), kde svůj výzkum věnoval kapilární elektroforéze ve spojení s amperometrickou detekcí;
- b) získal dvě stipendia Program Stars PřF UK a Nadace ORLEN Unipetrol;
- c) podílel se na vědecko-popularizačním projektu „Zeptej se vědce“.

Na základě výše uvedených skutečností navrhuji, aby se předkládaná DiP stala podkladem pro řízení k udělení akademického titulu *philosophiae doctor* (Ph.D.) pro **Mgr. Martina Barocha** v oboru i programu *Analytická chemie*.



V Brně, 10. 03. 2024

Libuše Trnková