

Oponent: Ing. Anna Krejčová, Ph.D.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice

Posudek diplomové práce Bc. Marie Bednařikové
„Problematika multiprvkové analýzy biologických materiálů metodou hmotnostní
spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu a průletovým analyzátořem
s ortogonální akcelerací iontů“

Diplomová práce je zaměřena na multielementární analýzu biologických materiálů pomocí ortogonální „time of flight“ hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, zejména na projevy a odstranění spektrálních a nespektrálních interferencí pocházejících z matrice analyzovaného vzorku.

Teoretická část práce je věnována jednak popisu teoretického základu ICP-MS, jednak problematice interferencí v ICP-MS, zejména spektrálních, a možnostem jejich odstranění. Na modelových vzorcích byla provedena studie vlivu spektrálních interferencí pocházejících z matrice vzorku projevujících se v ICP-MS, byl podán návrh možných korigujících matematických postupů a korekcí na základě chemických reakcí. Postupy byly prakticky ověřeny analýzou referenčních materiálů.

Práce obsahuje ač kvalitně zpracovanou, ne příliš rozsáhlou a dané problematice neadekvátní, literární rešerši přehledně shrnutou ve formě tabulek. Výsledková část je logicky členěna a doplněna názornou grafickou přílohou. Z velkého množství experimentálních dat je vybráno to podstatné, komentáře výsledků a závěry jsou jasné.

K práci mám tyto připomínky:

1. V práci se vyskytují drobné chyby v interpunkci. Upřednostnila bych jednotný vzhled tabulek i jejich organizaci, které by přispěly i jednoznačnému pochopení obsahu (tab. 3). Výsledky nejsou uváděny v jednotném formátu (rozdílné počty platných cifer). Přehlednost práce na některých místech snižuje text nezarovnaný do bloku.
2. Na str. 11, konec 2. odstavce, je uveden příklad monoizotopických spektrálních interferencí $^{40}\text{Ar}^+$ na izotopech $^{40}\text{K}^+$ a $^{40}\text{Ca}^+$. Pro stanovení těchto prvků, které se obvykle v biologických materiálech vyskytují ve vysokých koncentracích, se v drtivé většině praktických aplikací používají jiné techniky než ICP-MS.

3. Na str. 11 v tabulce 1 nejsou uvedeny jednotky u zastoupení izotopů. Jedná se patrně o procenta? V pokračování téže tabulky na str. 12 a 13 chybí interference pro $^{40}\text{K}^+$ a $^{40}\text{Ca}^+$.
4. Domnívám se, že neshoda nalezené a certifikované hodnoty při analýze CRM může, ale také nemusí signalizovat přítomnost spektrálních interferencí (začátek kapitoly 2.2, str. 18). Vysvětlení může být celá řada - nespektrální interference, kontaminace či ztráty při přípravě materiálu k analýze a další příčiny ryze experimentálního charakteru.
5. V kapitola 2.3.1.1 Matematické korekce autorka uvádí, že „při ionizaci prvku vzniká ve většině případů větší počet izotopů“. Skutečnost je taková, že většina prvků se v přírodě vyskytuje ve více izotopech, a nesouvisí s ionizací prvku.
6. Citace „diplomová práce v loňském roce“ při popisu optimalizace rozkladného programu je neuspokojivá (str. 29, kapitola 3.4). U popisu mineralizátoru (str. 30) chybí citace.
7. Mezi zmiňovanými interferenty je uhlík, který významnou součástí biologické matrice. Byl sledován a brán v potaz obsah zbytkového uhlíku po mikrovlnné mineralizaci?
8. V grafech, kde jsou prezentovány vlivy matrice, by podle mého názoru bylo vhodnější uvádět relativní hodnoty, tzn. vztáhnout nalezenou koncentraci analytu k „teoretické“ koncentraci v modelovém vzorku. Lépe pak lze vzhledem k „relativní“ y-ové ose porovnat návratnosti i vložit více grafů. Z popisu experimentu není jasné, jaká je koncentrace sledovaných izotopů, jasně je specifikována koncentrace pouze u interferentů.
9. Bylo by vhodné začlenit porovnání účinnosti matematické korekce spektrálních interferencí a „chemické“ korekce reakcí s „modifikátorem“. Přídavek jakéhokoliv činidla z jakéhokoliv důvodu může být zdrojem kontaminace vzorku, je zvyšována i salinita vzorku. Navíc je to časově a zejména při stopové analýze i finančně náročné, neboť je nutné použít velmi čisté, drahé chemikálie. Obtížně odhadnutelný je i vhodný přídavek těchto modifikátorů při rutinní analýze praktických vzorků. Přídavek organických kyselin jako „modifikátoru“ může být zdrojem přítomnosti dalších polyatomických částic v ionizovaném vzorku, a v důsledku toho i spektrálních interferencí. Matematické korekce se z tohoto úhlu pohledu zdají být vhodnějším řešením.
10. Uváděné experimentální izotopické poměry (tab. 12, 14) by bylo vhodné porovnat i s teoretickou hodnotou.
11. Z práce jednoznačně neplyne, zda byly využity testované postupy pro korekci spektrálních interferencí a které analyty ve kterých CRM jsou ve shodě s certifikovanými hodnotami. Pro posouzení shody nalezené a certifikované hodnoty (tudíž i návaznosti výsledku na základní jednotku SI) lze použít např. E_n skóre, či Studentova t-testu.

Vzhledem k obsahu práce mohu konstatovat, že Bc. Marie Bednaříková splnila úkoly vyplývající ze zadání diplomové práce. Doporučuji k obhajobě a hodnotím známkou

V e l m i d o b ř e

Pardubicích, 28. května 2010

Ing. Anna Krejčová, Ph.D

Anna Krejčová