

Oponentský posudek
na doktorskou disertační práci
Ing. Terezy Šídové

„Prvková analýza vzorků se složitou maticí metodou ICP-*oa*-TOF-MS“

Přestože je metoda hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu v současné době jednou z nejcitlivějších a nejužívanějších metod v anorganické ultrastopové analýze, má i některá významná omezení způsobená složením matrice vzorků. Složení matrice způsobuje řadu interferencí spektrálních i nespektrálních, které v určitých případech nelze zcela odstranit ani moderními technickými novinkami při výrobě spektrometrů, ani matematickými korekcemi. Je proto vhodné použít chemickou modifikaci matrice vzorku.

Doktorandka se ve své práci zaměřila na modifikace matrice vzorků za využití vybraných chemikálií s cílem vypracovat metody použitelné v rutinní praxi pro analýzu vzorků uhelných popílků, biologických materiálů, kojeneckého mléka a krmiv pro domácí zvířata. Metody byly vyvíjeny s ohledem na úsporu energií, času a použití co nejméně toxických činidel. Interference vytipované na základě interferenčních křivek byly detailně individuálně řešeny, pro všechny metody byly určeny analytické charakteristiky pro reálné vzorky a všechny postupy byly náležitě validovány s použitím certifikovaných referenčních materiálů.

V teoretické části práce za využití 272 citací přehledně a jasně seznamuje čtenáře se všemi známými interferencemi spektrálními a nespektrálními, s jejich identifikací a možnými eliminacemi, které jsou v současné době používány. Detailně popisuje analyzované matrice a dosud publikované postupy jejich analýzy. Z této kapitoly je zřejmá dobrá orientace doktorandky v oboru a její nadhled ve studované problematice.

V experimentální části jsou pečlivě popsány použité chemikálie, vzorky, zařízení a použité metodiky. Doktorandka během studia zvládla obtížnou práci v oblasti ultrastopové analýzy, včetně přípravy a rozkladů vzorků k analýze, obsluhu sofistikovaných přístrojových zařízení, ale i zpracování a vyhodnocení získaných výsledků za použití všech dostupných nástrojů statistické analýzy dat.

Kapitola Výsledky a diskuze shrnuje velké množství výsledků pečlivé experimentální práce. To, že lze vypracované metodiky aplikovat v praxi, považuji za vysoce významné.


Disertační práce je na dobré úrovni, jak odborné tak formou zpracování. Výsledky práce byly zveřejněny na řadě národních i mezinárodních konferencích. Doktorandka je spoluautorkou tří prací v impaktovaných časopisech, čtvrtá je v recenzním řízení a jedné práce v národním odborném časopise.

Na závěr konstatuji, že oponovaná disertační práce představuje z pohledu svého rozsahu i obsahu hodnotnou práci, která řeší aktuální problematiku na vysoké odborné i aplikační úrovni. Splňuje všechny vytyčené cíle. Prezentuje široký experimentální materiál a může být východiskem pro další vědeckou práci autorky a pro další rozvoj vědní disciplíny.

Předkládaná doktorská disertační práce, v níž Ing. Tereza Šídová dostatečně prokázala svoje tvůrčí schopnosti, splňuje požadavky kladené na závěrečnou práci v doktorském studiu, a proto ji doporučuji k obhajobě a dále doporučuji, aby jí byl po úspěšném průběhu obhajoby udělen akademický titul

PHILOSOPHIAE DOCTOR (PhD.)

Brno, 15. 9. 2017


prof. RNDr. Hana Dočekalová, CSc.



OPONENTSKÝ POSUDEK

na disertační práci

*Prvková analýza vzorků se složitou maticí metodou ICP-*oa*-TOF-MS*

Autor: Ing. Tereza ŠÍDOVÁ

Školitelka práce: doc. Ing. Jitka ŠRÁMKOVÁ, CSc.

Posuzovaná disertační práce Ing. Terezy Šídové z Katedry analytické chemie FCHT Univerzity Pardubice shrnuje výsledky získané prvkovou analýzou čtyř druhů vzorků (popílky, kojenecké sušené mléko, tkáň živočišného původu a krmiva pro domácí zvířata) s využitím tří metod atomové spektrometrie – ICP-MS, ICP-OES a AAS s plamenovou atomizací. V práci jsou zahrnuty optimalizační postupy s využitím faktoriálních experimentů. Experimentálně získané výsledky stanovení velké skupiny prvků autorka detailně zpracovává pomocí moderních statistických postupů jednorozměrné a vícerozměrné analýzy dat. Práce má 162 stran včetně citací použité literatury a příloh. Název práce vcelku vystihuje obsah a to zaměření na metodu ICP-MS, přestože jsou prezentovány výsledky i z dalších výše zmíněných metod atomové spektrometrie. Postrádám vytýčení cílů disertace a informace o tom, zda výsledky předkládané v práci byly publikovány či jsou připravovány k publikaci. Časopisecká publikační činnost autorky obsahuje seznam prací s výsledky prezentovanými v disertaci jen okrajově s výjimkou článku v *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* z roku 2015 a poslední práce v recenzním řízení v časopise *Journal of Analytical Chemistry*.

V teoretické části se autorka zaměřila zejména na problematiku interferencí u ICP-MS a na možnosti jejich eliminací. Problematika je popsána srozumitelně a důkladně s odkazem na dostatečný počet literárních zdrojů. Z textu je vidět, že autorka se této náročné a intenzivně se vyvíjející oblasti věnovala pečlivě. Poslední podkapitola teoretické části se přináší stručnou literární rešerši související se studovanými druhy vzorků. Přehled publikovaných prací souvisejících s analyzovanými druhy vzorků je vhodně uveden v tabulkách. K teoretické části mám jen několik formálních připomínek:

- Nejednotné užívání slova plazma ve střením a ženském rodě (např. kap. 2.2.2 nebo 2.4.2).
- Používání anglických slov tam, kde lze použít české výrazy, např. torč (str. 29) nebo space charge efekt (str. 36).
- Název kapitoly 2.5.3 *Analýza tkání biologického a živočišného původu* mi přijde nevhodný. Domnívám se, že živočišná tkáň je podskupinou biologické tkáně.

V experimentální části jsou výstižně popsány používané postupy a přístroje se všemi potřebnými detaily. Jsou také prezentovány analyzované vzorky. K této části mám následující dotazy:

- Tabulky 11-13 na stranách 49-51 uvádí teplotní programy pro mikrovlnný rozklad v používaném mineralizátoru Speedwave MWS-3. K čemu slouží v programech závěrečné kroky s teplotou 100 °C a výkonem 10 %? Proč jich je více a není jeden s delším časem?
- V tabulce 19 na str. 56 uvádíte používané proudy pro žhavení výbojek s dutou katodou u stanovení Na a K. Proč je uvádíte, když měření byla provedena v emisním módu?
- Na str. 56 u popisu spektrometru AMA 254, uvádíte, že citlivost je 0,1 ng rtuti. Jedná se o citlivost nebo mez detekce? Jaký je rozdíl mezi těmito dvěma pojmy?
- V celé práci používáte při analýzách pomocí ICP-MS jako interní standard rhodium a to o koncentraci 1 µg l⁻¹. Poskytuje tato koncentrace dostatečně velké a stabilní signály při analýze reálných vzorků s obsahem kyselin?

Úvodní část kapitoly Výsledky a diskuse je věnována studiu spektrálních interferencí, které by mohly ovlivnit výsledky stanovení některých kovů na spektrometru ICP-MS, protože nemá dostatečné rozlišení ani jiný způsob eliminace interferencí. V další části jsou v samostatných kapitolách popsány a diskutovány výsledky z provedených analýz čtyř druhů vzorků. Tyto podkapitoly mají podobnou, vhodně zvolenou strukturu: je provedena optimalizace podmínek, jsou uvedeny a porovnány metrologické charakteristiky metod (pravdivost, preciznost, LOD, LOQ a linearita), dále jsou uvedeny výsledky analýz reálných vzorků, které jsou následně diskutovány a porovnány s literárními údaji. Prezentované metrologické charakteristiky jsou v převážné většině vhodné pro daný účel a ukazují na kvalitně odvedenou experimentální práci a optimalizaci podmínek. K tomuto obecnému hodnocení výsledkové části disertační práce mám tyto připomínky a dotazy:

- Při popisu spolehlivosti výsledků autorka zvolila překlad v angličtině ustálených pojmů accuracy, precision, trueness podle českého překladu norem ISO 5725 z roku 1997. Tento překlad je nekvalitní a v rozporu s nově používaným názvoslovím podle Mezinárodního metrologického slovníku VIM 3 z roku 2007 a je také v rozporu se staršími používanými překlady v analytické chemii. Co autorku vedlo k používání názvosloví podle neaktuálních dokumentů?
- V práci jsou používány Paretovy diagramy k prezentaci výsledků faktoriálních experimentů bez podrobnějšího vysvětlení. Podle mě se jedná o méně známý statistický přístup, a proto bych chtěl autorku požádat, aby interpretaci Paretových diagramů podrobněji vysvětlila v průběhu obhajoby.
- Použila jste řadu certifikovaných referenčních materiálů. U některých z nich používáte nižší navážky, než jsou doporučeny výrobcem (např. pro NIST SRM 1633b je to 250 mg, vy jste použila 10 mg). Vystavujete se tím nějakému riziku?
- Údaj za „±“ u certifikovaných hodnot označujete jako 2SD (např. tabulka 22). U CRM se dnes používá častěji rozšířená nejistota. Jaký je mezi nimi rozdíl?
- V tabulkách, kde prezentujete pravdivost výsledků na základě analýzy CRM (např. tabulka 27), obvykle uvádíte deklarované (certifikované) koncentrace pro jednotlivé izotopy. Jsou takto uvedeny v certifikátech?
- V tabulkách, kde prezentujete výsledky jednorozměrné datové analýzy (tabulky 30, 47 a 55), data opakovaně vykazují výrazně kladný koeficient šikmosti. Ověřovala jste, ze kterého rozdělení data pocházejí? Lze z opakujících se kladných koeficientů šikmosti něco vyvodit?
- Proč jste k transformaci dat zvolila právě exponenciální transformaci?
- Na základě čeho jste pro jednotlivé druhy vzorku volila metody vícerozměrné analýzy dat?

V podkapitolách 4.2-4.5 jsou prezentovány výsledky z experimentální činnosti doktorandky. Tyto části jsou sepsány jasně a výstižně. Oceňuji volbu statistického přístupu k optimalizaci podmínek, analýzu řady nákladných referenčních materiálů pro ověření spolehlivosti i vhodně provedenou volbu několika instrumentálních metod v závislosti na očekávané koncentraci stanovovaných prvků. Velmi přínosná je i aplikace vícerozměrných statistických metod na získané datové soubory. To v některých případech umožnilo odkrýt zajímavé souvislosti. Statistické zpracování dat je na velmi dobré úrovni. K jednotlivým podkapitolám mám několik detailních praktičtější zaměřených dotazů:

- Na základě čeho jste volila stanovované prvky v uhelných popílčích?
- Stanovení Hg v kojeneckém sušeném mléku jste provedla pomocí spektrometru AMA 254. Byly analyzovány vzorky bez rozkladu nebo po něm a proč?
- Při zpracování dat z analýzy vydřích tkání jste u FA zvolila 2 faktory. Byl tento počet dostatečný? Jaká byla hodnota vlastního čísla pro 3. faktor?
- Pokusila jste se o významovou interpretaci faktorů na obr. 22 – graf faktorových vah? Je tento graf po rotaci nebo před ní?
- Čím si vysvětľujete statistický významný vliv navážky jater na stanovení Hg (kapitola 4.4.1.2 na str. 96)?
- Vysvětľete význam $\Delta KM/VK$ a $\Delta SP/VK$ v tabulce 52. Jak jste zjistila, že mezi směrnici není významný rozdíl?
- V tabulkách 46 a 54 prezentujete meze detekce pro metodu s využitím ICP-MS. Čím vysvětľujete řádové rozdíly v LOD pro některé prvky, zejména pro Cs a Se?

Oponovaná disertační práce je psána čtivě. Po formální stránce má velmi vysokou úroveň. Tabulky a grafy vhodně doplňují text práce samotné. Doktorandka předvedla odpovídající schopnosti při práci s odbornou literaturou. V citované literatuře je uveden nadstandardní počet 272 literárních zdrojů. Z formálních drobných nedostatků bych upozornil pouze na použití „analytické hantýrky“ v posledních dvou řádcích na straně 90. *Koncentrace vzorků ... byly oproti hodnotám deklarovaným na obale menší...* Autorka měla zřejmě na mysli prvky ve vzorcích.

Uvedené připomínky a dotazy nepovažuji za natolik zásadní, že by výrazně snižovaly velmi dobrou úroveň disertační práce. Předkládaná disertační práce, v níž studentka dostatečně prokázala tvůrčí schopnosti, dosahuje podle oponenta dobré kvality po obsahové i formální stránce a splňuje požadavky kladené na závěrečnou práci v doktorském studiu v oboru analytická chemie, a proto ji **doporučuji k obhajobě**.

V Olomouci dne 27. 9. 2017

doc. Ing. David MILDE, Ph.D.

OPONENTSKÝ POSUDEK

na dizertační práci Ing. Terezy Š Í D O V É

"Prvková analýza vzorků se složitou maticí metodou ICP-*oa*-TOF-MS."

Předložená dizertační práce je sestavena jako tematicky ucelený soubor výsledků výzkumné práce doktorandky, která čítá celkem 162 stran textu včetně použité literatury a příloh. Doprovodný text je členěn klasicky do jednotlivých kapitol a po úvodních kapitolách, které nás uvádějí do problematiky interferencí v ICP-MS a možnostech jejich eliminací pomocí různých konstrukčních uspořádání přístrojového vybavení a uplatnění technologie kolizně-reakčních cel, se další kapitoly teoretické části zabývají specifiky matic složitých vzorků na bázi uhelných popílků, potravinářských produktů typu kojenecké výživy a mléka, tkání biologického a živočišného původu a krmiv pro domácí zvířata vzhledem ke stanovení vybraných prvků, případně jejich izotopů.

Praktická experimentální část je rozdělena do částí, z nichž první se zabývá použitými materiály a postupy přípravy pracovních a kalibračních roztoků. Druhá část se zabývá přípravou vzorků k analýze a poslední část se zabývá instrumentací použitou k analýzám a přístrojovou technikou pro pomocné operace.

Závěrečné kapitoly zahrnují postupně výsledky a diskuzi k jednotlivým praktickým analýzám prvků a jejich izotopů v různých maticích a jejich specifickým problémům týkajících se spektrálních interferencí a chemometrických charakteristik včetně časové náročnosti analýz, které jsou porovnány s publikovanými údaji podobných analýz. Konečné závěrečné shrnutí uvádí celkový přínos použitých postupů a metod a jejich možnosti pro praktické analýzy reálných vzorků se složitou maticí.

Práci uzavírá literární přehled čítající 272 literárních zdrojů a přílohy obsahující přehled autorčiných publikovaných prací souvisejících se studovanou tematikou.

Výsledky, které jsou shrnuty v předložené dizertační práci, přinášejí původní postupy a poznatky, které byly publikovány v renomovaných vědeckých periodikách s vysokým IF. Získané výsledky jsou v dizertační práci adekvátně hodnoceny, odpovídají současným poznatkům v oboru a tvoří hodnotný základ pro rozvoj vědeckého bádání v této oblasti do budoucna.

Práce je sepsána srozumitelně a po věcné, formální a jazykové stránce je zpracována poměrně pečlivě. Přesto mám k práci několik formálních připomínek a dotazů:

Formální připomínka se týká používání výrazu „hmota“, která se objevuje v různých variantách v celé práci. Jedná se o nepřesný a nevhodně převzatý výraz z angličtiny v kontrastu se správně použitou variantou – hmotnost, hmotnostní, hmotnostní spektrometrie. Další formální připomínky zahrnují méně vhodné formulace a nepřesnosti - např. dvouvltnové délky str. 112, torč – str. 29, použití přít. času – str. 32, odkaz na kapitolu 3.4.5 – str. 97. Dále bych doporučoval pro definice preciznosti (přesnosti) a přesnosti (správnosti) používat důsledně výrazy podle nové nomenklatury a ne je směšovat (str. 75, 99, 138 a 139). S tím souvisí i výraz „návrtnost“ - recovery (%), které by měl reprezentovat návratnost přídatku standardu (spike). V uváděných případech se jedná o shodu nalezených výsledků s certifikovanými. Podobně i detekční limity (LOD), případně limity stanovitelnosti (LOQ) by měly odpovídat limitům pro měření a stanovení (zde techniky a metody - str. 78, 139). Poslední připomínka se týká Přílohy 4 a hodnot stanovení Cd, kdy v kapitole 4.3.5 na str. 90 je uváděna nejvyšší hodnota 9,6 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro vzorek 2, ale v příloze 4 vzorky 19 a 20 psahovaly 10,4 a 10,0 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Chtěl bych se také na autorku obrátit s několika dotazy:

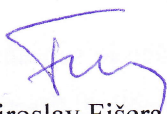
- Zůstával nějaký nerozpustný zbytek po aplikaci MAE (mikrovltné extrakcí s NH_4F) str. 67? Pokud ano, z čeho byl pravděpodobně složen?
- Proč byly hodnoty LOD počítány z hodnot 3σ (IUPAC, str. 72) a výsledky vyjadřovány s hodnotami $\pm 2\sigma$ (Příloha 4, str. 157-159)?
- Na jaký standard bylo kalibrováno měření zbytkového C a jak byl eliminován CO_2 z ovzduší?

Na základě předložené dizertační práce a přehledu vědeckých aktivit doložených články v renomovaných časopisech s vysokým IF lze konstatovat, že uchazečka splňuje požadavky dané Zákonem č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a její práce vyhovuje požadavkům kladeným na dizertační práci v oboru Analytická chemie na FCHT Univerzity Pardubice, kde prokázala své tvůrčí schopnosti. Proto na základě předložené disertační práce a po její úspěšné obhajobě navrhuji komisi

u d ě l i t

Ing. Tereze Šídové vědecko-akademický titul „philosophiae doctor“ (PhD.).

Ve Zlíně 20. 9. 2017


Doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.

Ústav analýzy a chemie potravin

FT UTB ve Zlíně