



## Posudek oponenta diplomové práce

Název práce: Využití ETV-o-TOF-ICP-MS v analýze vzorků životního prostředí

Autor: Bc. Jan Patočka

Studijní obor: Ochrana životního prostředí

Diplomová práce byla zaměřena na problematiku stanovení Tl ve vzorcích jehličí metodou hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu s průletovým analyzátozem s ortogonální akcelerací iontů a elektrotermickým vypařováním (ETV-o-TOF-ICP-MS). Pozornost byla soustředěna zejména na vývoj metody přímého dávkování suspenzí jako alternativní, ekologicky šetrné a časově úsporné metody ke standardním postupům založeným na mineralizaci na mokré cestě.

Teoretická část práce byla věnována problematice vnášení kapalných i pevných vzorků do ICP plazmatu za využití elektrotermického vypařování. Diskutovány byly principy a teoretické základy systému ETV-ICP-MS a možnosti využití v oblasti stopové environmentální analýzy. V experimentální části byl zpracován přehled použité instrumentace, uveden seznam použitých chemikálií, analyzovaných vzorků a postup přípravy vzorků. V kapitole výsledky a diskuze jsou zachyceny optimalizace vyvíjených postupů, určeny analytické charakteristiky stanovení Tl a provedena validace vypracované metody. Přesnost a preciznost byly ověřeny na základě analýzy dvou certifikovaných referenčních materiálů z environmentální oblasti, pomocí analytických návratností a na základě srovnání výsledků analýzy reálných vzorků dávkovaných ve formě suspenzí a vzorků po mikrovlnné mineralizaci a to jak pro systém s ETV, tak pro konvenční způsob vnášení vzorků pomocí peristaltické pumpy a pneumatického zmlžování.

K práci mám zejména následující připomínky:

- [1] Práce obsahuje přehlednou, zdánlivě kvalitně zpracovanou a obsáhlou teoretickou část. Nicméně, tato je do značné míry překladem práce Aramendia M., Resano M., Vanhaecke F., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: A versatile tool for tackling challenging samples. A critical review. Anal. Chim. Acta 648 (2009) 23., což je škoda. Autor jistě mohl zmiňované práce využít jako nosného pilíře pro stavbu literární rešerše, nicméně, bylo by vhodné věnovat přípravě teoretické části větší pozornost. Uvedená problematika nabízí v dostupných pramenech více zdrojů než je celkových 30 prací citovaných v seznamu použité literatury. Praktické příklady využití ETV-ICP-MS by bylo pro lepší přehlednost rovněž vhodné uspořádat do tabulky.
- [2] Str. 16, kap. 2.4: Použití externí kalibrace s vodnými standardy s přidavkem vnitřního standardu jistě nezajistí potlačení spektrálních interferencí. Tento přístup je využíván pro eliminaci nespektrálních vlivů!
- [3] Str. 16, kap. 2.4: „Dynamická reakční cela je umístěna mezi ICP a kvadrupol ...“ Přesněji by mělo být uvedeno, že dynamická reakční cela, podobně jako i ostatní multipoly, je umístěna mezi iontovou optikou a kvadrupól.



- [4] Str. 28–35, kap. 3: V experimentální části by měly být uvedeny výsledné optimalizované parametry metody. Jedná se konkrétně o teplotní program ETV jednotky, parametry nastavení ICP-MS spektrometru, teplotní program mikrovlnné mineralizace, atd.
- [5] Str. 30, kap. 3.3.1: Skutečně jsou všechny tři kónusy interface vyrobeny z niklu?
- [6] Str. 32, kap. 3.4.2: Postup přípravy kyseliny dusičné používané pro čištění nádobí je neobvyklý. Skutečně bylo pro přípravu roztoku kyseliny dusičné o koncentraci  $2 \text{ mol L}^{-1}$  ke 138.7 mL 65%  $\text{HNO}_3$  přidáno 861.3 mL vody, anebo byl podíl  $\text{HNO}_3$  v odměrné bance doplněn na celkový objem 1 L?
- [7] Str. 33, kap. 3.4.3 a str. 34, kap. 3.4.4: Postup přípravy reálných vzorků a vzorků CRM je identický a není jej tedy nutné opakovaně uvádět ve dvou samostatných kapitolách.
- [8] Str. 33, kap. 3.4.3: Pro program mikrovlnné mineralizace by bylo vhodné doplnit i údaje týkající se doby nárůstu jednotlivých kroků a počet nádob, pro který byl postup optimalizován.
- [9] Str. 37–38, kap. 4.1.2 a dále v textu: Pokud byla hlavním cílem práce optimalizace ETV-ICP-MS pro stanovení Tl v jehličí za využití přímého dávkování suspenzí, není použití CRM pitné vody (EnviroMAT™ Drinking Water-High, SCP Science) pro validaci navržené metody vhodné navzdory zmíněné skutečnosti týkající se omezené dostupnosti vhodných matricových referenčních materiálů s certifikovaným obsahem Tl. V tomto ohledu se jeví lepší přístup, který byl rovněž při validaci použit, a to srovnání výsledků přímé analýzy suspenzí s výsledky vzorků po mikrovlnné mineralizaci. Ačkoli by jistě bylo lepší takové srovnání provést pomocí principiálně odlišné instrumentální metody. Pro tento účel se nabízí např. metoda ETAAS.
- [10] Pro použití nezávislé metody stanovení Tl svědčí i skutečnost, že ve všech případech byly výsledky stanovení Tl v CRM GBW 1005 nižší oproti certifikované hodnotě. Tento problém byl spojen nejen s využitím přímého dávkování suspenzí, ale i mineralizovaných vzorků za využití TOF-ICP-MS instrumentace s ETV vypařováním, a také s konvenčním systémem vnášení vzorků (viz str. 38, tab. 5, str. 46 tab. 11). Proč nebyly prezentovány rovněž výsledky stanovení Tl vyhodnocené za využití izotopického iontu  $^{203}\text{Tl}^+$ ?
- [11] Str. 43, kap. 4.2.2.1: Z jakého důvodu byla jako optimální teplota pyrolýzy zvolena teplota 900 °C? Z grafu 1 je zřejmé, že Tl je stabilizováno v ETA do vyšších teplot, při kterých lze předpokládat účinnější odstranění matričních složek. Bylo by též vhodné k jednotlivým experimentálním bodům doplnit nejistoty měření.
- [12] Str. 44, kap. 4.2.2.3: Kromě vlivu objemu přidávaného modifikátoru na plochu píku by bylo zajímavé demonstrovat vliv na hodnotu slepého pokusu. Dávkované optimální množství modifikátoru (8  $\mu\text{L}$ ) odpovídá přibližně 4000  $\mu\text{g}$  kyseliny citronové do ETA, pro které již existuje významné riziko možné kontaminace. Ovlivnilo vnášení kyseliny citronové významně charakter ICP-MS spektra z hlediska tvorby polyatomických iontů s uhlíkem? Byl např. pozorován nárůst signálu na hmotě 52 v důsledku tvorby  $\text{ArC}^+$  iontů, apod.? Kromě výhod použitého modifikátoru by měly být zmíněny i možné nevýhody, pokud byly ve spojení s navrženým modifikátorem pozorovány. Např. vznik spektrální interference na hmotě 52 může představovat problém z hlediska kvantifikace chromu, apod.

- [13] Jednou z hlavních výhod TOF-ICP-MS instrumentace je možnost simultánní multi-prvkové analýzy. Proč byla pozornost soustředěna pouze na problematiku stanovení Tl? Lze očekávat možnost využití navržené metody i pro stanovení dalších prvků?

Předložená diplomová práce, je psána srozumitelně a po obsahové stránce je zajímavá. Je třeba zdůraznit, že práce byla realizována na zařízení, které je komerčně dostupné teprve krátce, dosud nebyly publikovány výsledky praktického využití, tudíž z hlediska problematiky reálných aplikací nejsou v literatuře dostupné praktické zkušenosti. V tomto ohledu výsledky získané v rámci řešení diplomové práce představují dobrý základ pro navazující studie, pro něž lze očekávat významný publikační potenciál.

Jelikož Bc. Jan Patočka splnil všechny body zadání své diplomové práce, doporučuji práci k obhajobě a hodnotím ji známkou:

**Velmi dobře.**

V Pardubicích 25. 5. 2015

Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

