

Posudek disertační práce Ing. Jakuba Návesníka

Předložená disertační práce „oaTOF-ICP-MS analýza vzorků životního prostředí“ řeší problematiku využití průletového hmotnostního analyzátoru s ionizací v indukčně vázaném plazmatu pro multielementární analýzu reálných vzorků. V práci autor řeší 3 analytické problémy – analýza koňských žíní, analýza mrkví a analýza malých objemů vzorků. Oceňuji, že dva typy analýz jsou prováděny s využitím širokého spektra reálných vzorků (100 koňských žíní a 76 vzorků mrkví).

Práce je rozdělena do 2 velkých kapitol – Teoretická část a Aplikace oaTOF-ICP-MS. Autor popisuje v teoretické části nejprve anorganické hmotnostní spektrometry s různými způsoby ionizace, poté ICP-MS spektrometry s různými typy analyzátorů a nakonec i přehledu aplikací oaTOF-ICP-MS. Když už je v této části vyjmenováváno tolik typů anorganických hmotnostních spektrometrů, bylo by dobré udělat krátké shrnutí třeba formou tabulky, ve které by byly porovnány meze detekce (LOD), nutnost úprav vzorků před analýzou, časovou náročnost analýz, apod. Obdobně v případě porovnání různých typů analyzátorů v ICP-MS by se hodilo srovnání LOD, rozlišení, časové náročnosti analýz apod.

Nejvíce pozornosti je v teoretické části věnováno průletovým analyzátorům. Autor v této části čerpá téměř výhradně z review Guilhaus, Spectrochim. Acta B, 55, 2000, 1511. Některé věci a hodnocení jsou v této části příliš vágní: str. 34: „... Bardbury-Nielsen bránu, která byla popsána již velmi dávno.“ Již první odkaz při vyhledávání na internetu dá odpověď, že se jedná o rok 1936. Podobně na str. 32: „... prvotní použitelnou podobou oaTOF-ICP-MS představil...“ – opět by se slušelo uvést o jaký rok se jedná, aby čtenář získal představu o časové ose, kde se nachází. Celé to plyne z toho, že celá tato část čerpá z jednoho review a zatímco v review jsou uvedeny odkazy na původní práce, ze kterých lze tuto časovou osu snadno zjistit, tak autor správně odkazuje na toto review a tím se tato informace ztrácí. Proto měl autor, kromě velmi dobrého překladu, věnovat chvilku i těmto drobnostem, které by tuto část ještě vylepšily. Dále je s podivem, že nejmladší citace uvedená v této práci je z roku 2013, jako by s na poli oaTOF-ICP-MS za posledních 5 let neudálo nic nového a tato technika byla už téměř mrtvá, přestože naopak v současné době nabývá na významu.

Přestože je teoretická práce napsána přehledně a dobře se v ní orientuje, nevyvaroval se autor některých překlepů, anglicismů i nepřesných formulací. Některé z nich jsou dále uvedeny: Kilo jako předpona SI jednotek je psána s malým „k“ (např. str. 15 KeV vs. keV).

„Negativních“ vs. negativních – str. 16.

Plazma jako skupenský stav hmoty je rodu středního – str. 15 – „vznikajícího v plazmě“, str. 20 – „zážeh plazmy“. Nutno poznamenat, že se jedná o jediné špatné výskyty tohoto slova.

„... dochází k formování charakteristického toroidální tvaru.“ vs. „... toroidního...“

Z popisu na straně 22 vyplývá, že QMS umožňuje měření jen jednoho izotopu „Quadrupólové hmotnostní analyzátor fungují jako hmotnostní filtry a dovolí pouze určité efektivní hmotě m/z projít skrz quadrupólový analyzátor. Zbylé ionty jsou odpuzeny.“, obzvlášť když k SFMS je dodán dovětek „... a postupně tak můžeme získat celé hmotnostní spektrum.“

Použití anglicismů: str. 23 – instrumenty vs. přístroje; transientní signál vs. přechodový signál; str. 61 – pěti replik vs. pěti opakování (použito i jinde); str. 65 – „Vzorky mrkví byly kolektovány...“ vs. „Vzorky mrkví byly sesbírány...“; popisek k obrázku 37 – adjustace vs. přizpůsobení; atd.

Za poznámku stojí, že některé z převzatých obrázků nemají vysokou kvalitu.

Experimentální část je rozdělena na 3 dílčí úkoly: analýza koňských žíní, analýza mrkví a vyvinutí metody pro analýzu malých objemů. Výsledky těchto úkolů byly publikovány ve formě dvou recenzovaných publikací (Chemical Papers a Food Chemistry). U třetího dílčího úkolu není zřejmé, jestli výsledky už byly publikovány, byly odeslány k publikování nebo teprve budou odeslány. Vzhledem k tomu, že první dva dílčí úkoly byly již publikovány a proběhly tudíž recenzním řízením a v disertační práci jsou předloženy víceméně ve formě překladu do češtiny, mám k těmto dvěma pouze pár připomínek:

Pokud je LOD počítána dle 3σ , je hodnota RSD přibližně 33 %. Z tohoto důvodu stačí uvádět LOD na jednu platnou číslici a ne až na tři, jak se vyskytuje ve všech 3 dílčích úkolech.

Str. 58 – má být $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ a ne $\mu\cdot\text{L}^{-1}$

Tabulka 7: Na straně 58 píšete, že Smartgate pro „vyřezání“ iontů byla nastavena na rozmezí 10-44,5, ale v tabulce máte uvedeno, že byl měřen B na $m/z=11$.

Str. 59 – Standard addition je do češtiny správně přeložen jako přídavek standardu a ne standardní přídavek.

Str. 63 – „provinční studie“, autor měl spíš na mysli studium provenience (provenance studies)

Prezentace výsledků z tabulky 14 by byla asi přehlednější ve formě grafu než této rozsáhlé tabulky.

V případě třetího dílčího úkolu autor podrobně popisuje využití lineární pumpy pro dávkování malých objemů. Je testováno jak kontinuální dávkování, tak i dávkování formou jednorázového vnášení malých objemů do plazmatu. Druhý způsob byl vyhodnocen jako lepší a proto je u tohoto způsobu provedena validace metody jak pro jednoduchou matici (voda) tak i složitější (vlasy a řasy). K této části bych měl pár připomínek:

Na straně 90 autor píše: „Mohou být termostatovány až na teplotu 10 °C,...“ (míněny jsou mlžné komory). Ty ale mohou být u jiných přístrojů temperovány i na 4°C.

Str. 109 – Píšete, že při nižších průtocích je nižší účinnost transportu do plazmatu. Co všechno má vliv na transportní procesy a proč zrovna u nízkého průtoku se ta účinnost snižuje?

U grafu 10 – závislost intenzity izotopů na čase by bylo vhodné přidat i vedlejší osu y, aby byly patrné změny v intenzitách i pro nižší intenzity.

Prokládání 3 resp. 4 bodů polynomem (Graf 12 a 13) je značně odvážné a v tomto případě, kdy z proložení není dál nic usuzováno, je to i zbytečné. Trend těchto závislostí je patrný i bez proložení.

Tabulka 19 – vyjádření LOD na 3 platné číslice je moc (viz komentář výše).

V předložené disertační práci ukazuje autor možnosti metody oaTOF-ICP-MS pro multielementární analýzy. Schopnosti této metody ukazuje na reálných vzorcích, což velmi oceňuji, protože to ukazuje na použitelnost metody v praxi. Obrovský potenciál této metody leží ve schopnosti měření kompletního hmotnostního spektra prvků v jeden krátký okamžik, což vede ke generování obrovského množství dat. To má pak za následek nutnost použití pokročilých statistických metod, jak bylo ukázáno v autorově publikaci v časopise Food Chemistry. Škoda, že tyto metody nebyly použity i pro v analýze koňských žíní, protože 100 vzorků je již dostatečně velký počet, aby byla ukázána symbióza pokročilých statistických metod a TOF-ICP-MS. Ing. Návesník je autorem nejen těchto dvou publikací prezentovaných v disertační práci, ale je i spoluautorem dalších 3 v impaktovaných časopisech věnovaných laserovým ablacím a přípravě vzorků. Své výsledky prezentoval formou přednášek i plakátových sdělení řadě mezinárodních i českých konferencí.

Práce splňuje požadavky na doktorskou disertační práci a doporučuji udělení akademického titulu Ph.D.

Dotazy:

Publikaci uvedenou mezi výsledky autorovy doktorandské práce „Anna Krejčová, Tomáš Černošský, Jakub Návesník, Miloslav Pouzar; *The efficiency of the ICP-OES introduction systems*; Spectrochimica Acta Part B, 2013.“ se mi nepodařilo nikde najít, ani na web of science ani na stránkách časopisu Spectrochimica Acta B. Jak je to možné?

Str. 109 – Píšete, že při nižších průtocích je nižší účinnost transportu do plazmatu. Co všechno má vliv na transportní procesy a proč zrovna u nízkého průtoku se ta účinnost sníží?

U analýzy koňských žíní nebyly měřeny prvky jako Na, Mg, Al, P, K, Ca. Z jakého důvodu?

U analýzy mrkví byl nikl měřen na $m/z = 62$, přestože jeho zastoupení je výrazně nižší než u izotopu 60 (3,63 vs. 26,22 %). Proč byl zvolen ten méně zastoupený izotop?

Na straně 24 píšete, že použitím SF-MS lze při $R > 10000$ potlačit velmi problémové interference. Uveďte příklady některých těchto problémových interferencí.

V Brně dne 3.9.2018



Tomáš Vaculovič