



OPONENTSKÝ POSUDEK

na disertační práci

Využití ICP-MS ve spojení s ETV v analýza vzorků životního prostředí

Autor: Ing. Jan PATOČKA

Školitelka práce: doc. Ing. Anna KREJČOVÁ, Ph.D.

Posuzovaná disertační práce Ing. Jana Patočky z Ústavu environmentálního a chemického inženýrství FCHT Univerzity Pardubice shrnuje výsledky základního výzkumu zaměřeného na možnosti spojení elektrotermického vypařování (ETV) s ICP-MS. Práce vychází ze dvou prvoautorských publikací v renomovaných impaktovaných časopisech v oboru analytická chemie (Analytical Methods s $IF_{18} = 2,378$ a Talanta s $IF_{18} = 4,916$) a shrnuje také výsledky zaslané k publikování do recenzovaného neimpaktovaného časopisu (Scientific Papers of the University of Pardubice). Publikační činnost autora zahrnuje ještě jeden odborný článek v impaktovaném časopise. Svě výsledky doktorand taktéž prezentoval na několika českých i zahraničních vědeckých sympóziích.

V teoretické části, která je svým rozsahem přibližně 50 % celé disertační práce nestandardně obsáhlá, podává autor zevrubný popis používané instrumentace, přičemž na odpovídající úrovni kriticky hodnotí a porovnává jednotlivé instrumentální upořádání ICP-MS spektrometrů a také způsobu zavádění kapalných i pevných vzorků do ICP-MS. Kladně hodnotím kvalitní zpracování kapitoly 2.3 věnované elektrotermickému vypařování. Problematika je popsána srozumitelně a důkladně, s odkazem na dostatečný počet literárních zdrojů. Z textu je vidět, že autor se literární rešerši o této méně rozšířené instrumentaci věnoval pečlivě. Formální nedostatky k této kapitole uvádím až v další části posudku, mám k ní následující dotaz:

- Na str. 44-45 uvádíte při spojení ETV s ICP-MS s kvadrupólovými analyzátory využití reakční/kolizní cely, přičemž všechny citované literární zdroje využívají celu pouze v reakčním módu (plyny NH_3 , O_2). Setkal jste se i s využitím kolizního módu?

Výsledky a jejich diskuze jsou obsaženy v kapitole 4 a přehledně dělené do 3 samostatných podkapitol v souladu s výtýčenými cíli v úvodu disertační práce.

První část je věnována detailní optimalizaci podmínek a porovnání analytických a metrologických charakteristik ETV-ICP-MS s přímým dávkováním vzorků do ICP-MS zmlžovačem a s AAS s přímou analýzou pevných vzorků. Jako aplikační oblast bylo zvoleno stanovení thallia ve smrkovém jehličí. Tuto podkapitolu hodnotím velmi kladně, protože z analytického hlediska jsou hodnoceny všechny významné vlivy, je provedena důkladná optimalizace podmínek měření a porovnávané měřicí postupy jsou podrobně validovány. Z hlediska validace by snad bylo ještě vhodné studii doplnit o údaje z mezilehlé preciznosti. V neposlední řadě je realisticky hodnocena také časová náročnost jednotlivých technik. Bylo by jistě vhodné pokusit se ještě o porovnání z ekonomické stránky analýzy vzorků s využitím studovaných metod. Zde bych chtěl položit následující dotazy:

- Z jakého důvodu byly u ETV analyzovány pouze suspenze, a ne pevný vzorek jehličí přímo? A stejně tak proč u AAS byl analyzován jen pevný vzorek, a ne i suspenze?
- Zkoušel jste porovnat rozdílné kalibrační strategie? Např. metodu přídavku standardů s externí kalibrací pomocí vodných roztoků?
- Proč nebyly všechny matricové CRM použity pro všechny porovnávané techniky – tabulka 3? (Jsem si vědom, že je to částečně vysvětleno v další části disertační práce.) Jednalo by se o nezávislé posouzení pravdivosti na několika koncentračních hladinách a také by se data dala použít pro odhad nejistoty měření.
- Hodnocení časové náročnosti jednotlivých technik provádíte pouze pro analýzu jednoho prvku ve vzorku. Jak by situace vypadala při analýze cca 10 prvků v jednom vzorku, což je podle mého názoru pro environmentální aplikace častější případ?

Druhá část výsledků je věnována studiu účinnosti transportu částic odpařených z ETV do ICP-MS s využitím různých modifikátorů matrice. Jako modelové analyty byly zvoleny Au a Tl a kromě optimalizace složení a představení nového typu modifikátoru je opět detailně popsána optimalizace pracovních podmínek pro ETV. I pro tento vyvinutý postup měření byla provedena validace. Doktoranda bych se v souvislosti s touto podkapitolou chtěl zeptat na následující:

- Uvádíte pozitivní přínos modifikátoru ve formě mikročástic uhlíku a v další části práce (kap. 4.3) zmiňujete problémy se zanášením spojovací hadice mezi ETV a ICP-MS uhlíkem. Můžete tento rozpor vysvětlit?
- Optimalizace postupu byla provedena s využitím vodných roztoků Au a Tl. Bylo ověřeno, že při použití suspenze výsledky neovlivní přítomnost matrice?
- Matricové CRM jste zřejmě pro přípravu suspenzí používal s menší než doporučenou minimální návážkou. Z kolika měření je vypočtena RSD v tabulce 6? Byla případně pozorována nějaká nehomogenita u Vámi analyzovaných CRM?

Poslední dílčí cíl shrnuje autorovi uživatelské zkušenosti s komerčně dostupným spojením ETV s ICP-MS. Jsou kriticky hodnoceny softwarové i hardwarové nedostatky a také dlouhodobá použitelnost tohoto spojení v laboratoři. K této části mám následující dotaz:

- Byl sledován také vliv délky spojovací hadice mezi ETV a ICP-MS na stabilitu a intenzitu signálu?

Předložená disertační práce je psána čtivě. Po formální a grafické stránce má velmi dobrou úroveň s minimem překlepů a jazykových nedostatků. Doktorand předvedl odpovídající schopnosti při práci s odbornou literaturou. Z formálních nedostatků v celé práci bych upozornil na následující:

- Použitá metrologická terminologie neodpovídá současným doporučením. Pojmy přesnost a správnost výsledků se již 10 let nedoporučují používat, nahrazují je pojmy preciznost a pravdivost.
- V práci používaný překlad anglického *plasma torch* jako plazmový hořák nepovažuji za výstižné, protože plazma nehoří.
- Popis obrázku 1 na str. 19 zmiňuje zelený a modrý extrakční region, a přitom je práce vytištěna černobíle.
- Na str. 47 (kap. 2.3.6) anglické *tartaric acid* lze jistě přeložit jako kyselina vinná a ne tartarová.
- Str. 51: modifikátor matrice PdNO₃ má zřejmě být Pd(NO₃)₂
- Na str. 75 ve dvou po sobě následujících větách jsou použity zkratky ET-AAS a ETA-AAS, které by podle mého názoru měly být stejné.
- V tabulce 5 je anglické označení prvků – *thallium, gold*, zatímco zbytek tabulky je v češtině.

Uvedené připomínky a dotazy nejsou natolik zásadní, aby podstatně snižovaly dobrou odbornou úroveň disertační práce. Předkládaná disertační práce, v níž student dostatečně prokázal tvůrčí schopnosti, dosahuje velmi dobré kvality po obsahové i formální stránce a splňuje požadavky kladené na závěrečnou práci v doktorském studiu, a proto ji **doporučuji k obhajobě.**

V Olomouci dne 9. srpna 2019



doc. Ing. David MILDE, Ph.D.