

Oponentský posudek diplomové práce

Tomáš Kratochvil

Prvková analýza práškových vzorků ve formě tenké vrstvy pomocí LIBS spektrometrie

Obsah práce: Tématem diplomové práce je vývoj metodiky pro analýzu práškového materiálu, konkrétně katalyzátoru vanadem dopované mezoporézní siliky (V-HMS). Úkolem bylo navrhnout vhodnou techniku naprašování na lepicí pásku a optimalizovat parametry jak přípravy vzorku tak následně použité spektrometrie laserem buzeného plazmatu LIBS. Protože pro tento typ vzorků nejsou dostupné odpovídající referenční materiály, jako srovnávací metoda byla zvolena technika ED-XRF. Součástí diplomové práce je teoretická část věnující se problematice LIBS jak z pohledu fundamentálního, tak z pohledu instrumentálního. Závěr teoretické části je věnován přípravě práškových vzorků pro metodu LIBS, především z pohledu srovnání výhod a nevýhod dvou přístupů – přípravy tablet a nanášení tenké vrstvy na povrch nosiče (nejčastěji je používána lepicí páska).

Hodnocení a připomínky:

Teoretická část obsahuje 29 stran, je napsána srozumitelně, adekvátně k danému tématu a poskytuje přehledný úvod do problematiky i nezasvěcenému čtenáři. Některá tvrzení v kapitolách věnujícím se fundamentálním principům metody LIBS jsou nesrozumitelná či chybná:

(str. 10) je uvedena hustota zářivého výkonu 109 W/cm^2 místo 10^9 W/cm^2

(str. 11) čím kratší pulz se aplikuje na vzorek, tím je třeba menší energie pulzu a ne intenzity

(str. 12) termické vlivy se uplatňují více při delších vlnových délkách laseru a ne naopak

(str. 13) co si představit pod pojmem spirálovitý kráter?

(str. 14) Jak si vysvětlit následující větu: „Při kolizí buzené ionizaci jsou volné elektrony ve fokálním objemu vybuzeny elektrickým polem laseru a získávají energii kolizí s neutrálními elektrony.“ Co si představit při zmínce o elektrickém poli laseru či neutrálních elektronech?

(str. 15) „Po čase řádově tisíců nanosekund většinou zůstávají viditelné pouze ostré emisní čáry jednou ionizovaných atomů, které jsou využívány metodou LIBS“. U metody LIBS jsou ale používány vy velké míře i atomové čáry, a dokonce platí, že iontové čáry vyhasínají dříve než atomové.

(str. 15) je dobré pro přehlednost rozdělovat interference na spektrální a nespektrální (i když je to tu zmíněno, nevyplývá toto rozdělení jednoznačně)

Obr. 1-1 co znamenají následující popisky? (i) spouštěcí detektor signálu; (j) selektor vlnové délky; (k) detektor pole - (předpokládám, že selektor vlnové délky je spektrometr a detektor pole je CCD detektor)

Dále se zde vyskytuje ještě řada dalších nepřesností – str. 28 změna zešikmení kalibračních křivek jsou zřejmě míněny změny strmosti (případně změny citlivosti), Obr. 1-5 b) je zřejmě špatný popis k emisní čáře, str. 31 při větším tlaku vzniká mohutnější plazma a ne menší jak je uvedeno, Lazic a Lopez-Moreno jsou ženy.

Celkově je teoretická část napsána přehledně a jasně, výše uvedené výtky její kvalitu nesnižují nijak významně. Zvláště přínosná je část 1.2. věnující se problematice přípravy tablet a nanášení vzorku na pásku (zabývající se dokonce i vlivem tlaku se zajímavými důsledky v případě analýzy inkoustu, ženskenu, krve a mléce na pásce). Přes nedostatky zmíněné výše lze hodnotit teoretickou část jako velice kvalitní.

Experimentální část

U spektrometru LEA (str. 40) by bylo vhodné také uvést při rozlišení 1 nm na 1 mm velikost pixelu na detektoru. Není jasné, co znamená šířka spotu. Nejedná se spíše o průměr? Nikde není uvedeno, jaký byl tvar ozařované plochy. Postup měření na straně 44 a 45 působí poněkud nepřehledně. Lépe by bylo hodnoty měřených parametrů uvést do tabulky. Na dalších stranách u identifikace významných parametrů stanovení by bylo naopak vhodnější uvést jednotlivé trendy formou grafu než množství tabulek. Na straně 45 je uvedeno, že pro výpočet detekčního limitu byl vybrán vzorek s nízkým obsahem vanadu, není však uvedeno s jakým. U Tab. 3-11 není úplně zřejmé k čemu se vztahuje kalibrace 1 až 3 (předpokládám, že k podmínkám na straně 53).

Celkově je diplomová práce strukturována přehledně s dobrou grafickou úrovní a přináší značné množství nových poznatků, které jsou dobrým základem pro další vývoj této nové, zatím stále málo prozkoumané techniky. Závěr podrobně shrnuje dosažené výsledky a poznatky. Nezasvěcenému čtenáři umožňuje stručné a jasné seznámení se s předmětem diplomové práce a obsahuje všechny důležité výsledky a zjištění.

Využití matrix-efektu k získání informací způsobu přípravy zeolitického katalyzátoru je příkladem jak lze často nežádoucích efektů naopak využít ve vlastní prospěch. Tento přístup je často právě u metodiky LIBS opomíjen a v literatuře se objevuje spíše výjimečně.

Hodnocení: výborně

Otázky:

1. S jakou chybou bylo provedeno navažování 5 mg vzorku? Došlo skutečně k dokonalé homogenizaci s 250 mg HMS po jedné minutě ve vibračním kulovém mlýnku?
2. Máte nějakou představu o velikosti částic nanášených vzorků?
3. Znáte nějakou jinou další metodu vhodnou pro analýzu práškových vzorků?

V Brně 24. 5. 2010

Mgr. Karel Novotný PhD.

