

Posudek oponenta diplomové práce

Název práce: Prvková analýza koňských žíní

Autor: Bc. Kateřina Niemczyková

Studijní obor: Ochrana životního prostředí

Diplomová práce byla zaměřena na problematiku multiprvkové analýzy lidských vlasů a zvířecích srstí metodami hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu na spektrometru s průletovým analyzátozem s ortogonální akcelerací iontů (oTOF-ICP-MS) a optické emisní spektrometrii s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP-OES). Navržen byl postup povrchového čištění a mikrovlnné mineralizace uvedených typů vzorků. Byla provedena optimalizace základních parametrů mikrovlnného rozkladu s cílem dosažení maximální účinnosti mineralizace z hlediska omezení následné tvorby polyatomických asociátů interferujících při analýze s ICP-MS. Optimalizovány byly parametry nastavení ICP-OES a oTOF-ICP-MS spektrometru s cílem dosáhnout maximální detekční schopnosti a citlivosti navržené metody. Pozornost byla rovněž věnována optimalizaci kalibračních rozsahů a eliminaci spektrálních a nespektrálních interferencí uplatňujících se při analýze uvedených typů vzorků.

Literární část práce byla věnována problematice analýzy lidských vlasů, koňských žíní a zvířecích srstí, v experimentální části byl zpracován přehled použité instrumentace, uveden seznam použitých chemikálií, analyzovaných vzorků, postup přípravy vzorků a uvedeny optimalizované parametry měření. V kapitole výsledky a diskuze jsou zachyceny optimalizace vyvíjených postupů. Navrženy byly vhodné podmínky mikrovlnné mineralizace. Optimalizovány byly podmínky analýzy na ICP-OES a oTOF-ICP-MS spektrometru. Studován byl vliv matrice na stanovení vybraných elementů. Pozornost byla věnována možnosti kompenzace nespektrální interference pomocí porovnávacích prvků. Provedena byla optimalizace povrchového čištění srstí pro správné stanovení exogenních a endogenních prvků. Určeny byly analytické charakteristiky metody. Správnost a přesnost stanovení byla ověřena na základě analýzy certifikovaného referenčního materiálu. Navržená metoda byla použita pro stanovení 14 prvků (Al, P, Na, Mg, S, Fe, Mn, Si, Ba, Zn, Ca, Sr, Cu, Ti) metodou ICP-OES a 15 prvků (Ag, As, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sr) pomocí ICP-MS ve vzorcích koňských žíní. V závěru práce jsou shrnuty dosažené výsledky a uvedeny výhody a nevýhody použité metody z hlediska možnosti jejího využití pro potřeby rutinní analýzy.

K práci mám zejména následující připomínky:

- [1] Str. 33–34: Uvedené principy analytických metod používaných pro prvkovou analýzu jsou podle mého názoru obecně známé a jejich uvádění zde je nadbytečné.
- [2] Str. 49, kap. 3.1.1: Tlakové pojistky pro mikrovlnné systémy Speedwave MWS-3⁺ a MWS-2⁺ nejsou hliníkové, ale titanové!
- [3] Str. 54–55, kap. 3.5.2: Z jakého důvodu vyžadoval rozklad pro oba typy mikrovlnného zařízení odlišné množství rozkladného činidla?

- [4] Str. 59, tabulka 9: Název tabulky není korektní a nevystihuje její obsah. Přehlednější by bylo v tabulce uvést též míru těsnosti souhlasu mezi nalezenými a deklarovanými hodnotami, např. pomocí návratností (R, %). V tabulce by měl být rovněž uveden počet měření, kterým přísluší střední hodnota a uvedená nejistota.
- [5] Str. 60, tabulka 11: Co značí zápis hodnota „I“ pro monochromátor?
- [6] Str. 62–65, obr. 5–6: Lépe by bylo pro uvedené obrázky zvolit popis: Závislost relativní intenzity signálu vybraných prvků na koncentraci kyseliny dusičné. Další označení obrázků písmeny je nadbytečné.
- [7] Str. 66, kap. 4.2.3: Detekční limit není definován jako trojnásobek směrodatné odchylky signálu, který je získán měřením slepého vzorku (vzorku o nulové koncentraci analytu), ale jako koncentraci nebo množství analytu odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky určené na základě opakovaného měření signálu slepého vzorku (norma IUPAC).
- [8] Str. 67, kap. 4.3: Intenzita signálu 22000 impulzů pro izotop $^{238}\text{U}^+$ pravděpodobně neodpovídá hodnotě pro dobu integrace 1 s, ale hodnotě vyšší. Optimalizované parametry nastavení ICP-MS spektrometru by bylo lepší uvést v experimentální části práce.
- [9] Str. 68, kap. 4.3.1: Při volbě pracovních izotopů není vhodné spoléhat se pouze na interpretaci úseček přiřazených v hmotnostním spektru pro jednotlivé izotopy atomu na základě hodnot odpovídajících poměru z hlediska přirozeného zastoupení. V software přístroje je toto označení ve spektru závislé na pořadí volby daného izotopu. Nezbytné je spoléhat se na experimentální hodnoty, tj. skutečné hodnoty izotopických poměrů získaných při reálné analýze. Identifikaci spektrální interference dané vznikem příslušného polyatomického iontu je možné též provést na základě série měření modelových roztoků příslušných matričních prvků.
- [10] Str. 69, tabulka 14: Bylo by též vhodné zmínit případný vliv monoizotopických interferencí, např. při stanovení rtuti na hmotě 198 (interference ^{198}Pt 7.2 %), niklu na hmotě 58 (interference $^{58}\text{Fe}^+$ 0.28 %), kadmia na hmotě 114 (interference ^{114}Sn 0.65 %) apod.
- [11] Str. 70, kap. 4.3.3, tabulka 15: Jak si vysvětlujete nízké hodnoty analytických návratností dosažených pro některé prvky v přítomnosti Rh, tj. prvku se střední hodnotou ionizačního potenciálu a hmoty?
- [12] Str. 72–73, tabulka 17 a 18: Na rozdíl od uvedeného textu je zřejmé, že hodnota stanovení Al v certifikovaném referenčním materiálu (CRM), určená pomocí navržené metody, byla v souladu s hodnotou deklarovanou. Nalezená hodnota spadá do intervalu spolehlivosti daného výrobcem CRM. V případě stanovení Ti je výrobcem udána pouze hodnota indikovaná, tj. bez intervalu spolehlivosti. Nalezená hodnota je pak blízká hodnotě indikované. Pro analyty jejichž obsah není certifikován, by bylo vhodné ověřit správnost stanovení též jiným způsobem, např. pomocí analytických návratností či jiné analytické metody. Naopak stanovení Sr pomocí metody ICP-OES v souladu s deklarovanou hodnotou není. Nicméně hodnota nalezená pomocí metody ICP-MS dobře koresponduje s hodnotou danou výrobcem CRM. Jak si vysvětlujete rozdíl mezi deklarovanou a nalezenou koncentrací při stanovení Hg? Jak pro tabulku 17 i 18 by

bylo vhodné uvést hodnoty návratností, vyjadřujících míru souhlasu mezi nalezenou a deklarovanou koncentrací.

- [13] Str. 74–80, tabulka 20 a 22: Pro určení významnosti mezi jednotlivými postupy by bylo možné použít některé ze statistických metod, např. analýzy rozptylu. V tabulkách nejsou uvedeny směrodatné odchylky jednotlivých odhadů. V uvedených tabulkách rovněž není nutné uvádět hodnoty analytických čar zvolených pro stanovení.
- [14] Str. 81, kapitola 4.6: Pokud jsou nalezené hodnoty koncentrací vybraných elementů diskutovány vzhledem k údajům literárním, bylo by vhodné uvedené intervaly uvést.

Závěrem je možné konstatovat, že předložená diplomová práce je po obsahové stránce zajímavá a uvedené připomínky nijak zásadně nesnižují její kvalitu. Jelikož Bc. Kateřina Niemczyková splnila všechny body zadání své diplomové práce, doporučuji práci k obhajobě a hodnotím ji známkou:

Velmi dobře.

V Pardubicích 26.5. 2011

Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

