

Oponentský posudek disertační práce Ing. Magdaleny Zvolské

Název disertační práce „Analýza vzorků ve formě tenké vrstvy pomocí LIBS spektrofotometrie“

Rozbor předností a nedostatků práce:

Po stránce věcné:

Práce je zaměřena na ověření metody LIBS pro vybrané nestandardní aplikace, které jsou cíleně nesourodé a obtížně by se hledal jiný spojovací prvek než je metoda LIBS. Je snadno pochopitelné, že tímto pojetím měl být prezentován široký záběr a univerzálnost jak metodiky LIBS, tak i autorky této práce.

Všechny v práci řešené problémy jsou zajímavé a každý z nich by podle mne byl vhodným tématem disertační práce. Tohoto nadbytku možností autorka práce bohužel nevyužila plně ke svému prospěchu. Autorka občas zůstala jen na povrchu problému a na mnoha místech je poněkud skoupá v detailech, které by umožnily čtenáři lépe pochopit řešené problémy a pospojovat je v jednotlý logický celek.

Celkově však na mne práce působí solidním dojmem. Měření metodou LIBS a použité přístupy jsou věrohodné a logické. K experimentům bych měl řadu doporučení, ale jen minimum připomínek. Za jakýsi přenos myšlenek považuji analýzu kráterů vzniklých po dopadu laserového pulzu na kovový materiál. Tématika je to zajímavá a aktuální - i v našem týmu na TUL se zabýváme obdobným problémem na polymerních materiálech.

Publikační aktivitu autorky práce lze považovat za standardní.

Práce je zpracována na odpovídající odborné úrovni. Přesto je zde řada drobných nejasností a zřejmých chyb:

Str. 19: Považovat tepelnou difuzivitu za konstantní pro jeden materiál je značně zjednodušené (lze předpokládat například vliv teploty, koncentrace částic, stupně ionizace, rychlost proudění materiálu)

Str. 19, rovnice (4): Z textu vyplývá obecná platnost tohoto vztahu, což je jistě v rozporu se skutečností, protože úhel dopadu záření na povrch bude klíčovým faktorem. S tím souvisí i nejasné formulace vlivu dopadu paprsku na str. 31.

Str. 56: Zde je zmínka o používaných barvivech, což považuji za omyl (jde o pigmenty)

Str. 59: Rychlost průtoku inertního plynu má smysl uvádět pouze při znalosti geometrie ablační komory LIBS (což jsem v textu práce neobjevil)

Str. 71: Prezentovaná výtěžnost menší než 1% je nerealistická (jde o omyl a má být uvedeno 100%)

Str. 80: Použití optické mikroskopie na vytvoření obr. 21 a 22 je nevhodné, elektronová mikroskopie by byla určitě přínosnější.

Str. 96: Pro výpočet LOD byla použita sigma, z textu ale není jasné která. Princip výpočtu je nejasný.

Po stránce formální:

Práce je členěna na teoretickou a praktickou část obsahující experimenty a jejich výsledky. Vybrané publikace autorky jsou pro mne nestandardně přílohou práce. Práce je po grafické stránce na běžné úrovni.

Počet použitých literárních zdrojů (cca 100) je odpovídající.

U převzatých obrázků bývá zvykem citovat zdroj. Musím tedy předpokládat, že necitované obrázky jsou dílem autorky dizertační práce (např. obr. 6 a 7).

Z mého pohledu jsou velmi nešťastně pojaty rovnice. Ne jen jedna rovnice, ale prakticky všechny rovnice. Je na nich vidět, že jejich autorka snad chápe jejich princip, ale v žádném případě se nemíní zatěžovat detaily potřebnými pro jejich reálné použití. Jde mi zejména o jejich rozměrovou analýzu. U každé použitelné rovnice ve fyzice i chemii musí mít levá i pravá strana rovnice stejnou jednotku, být například v metrech. V této práci to neplatí. Zde je několik z mnoha příkladů:

Str. 19, Rovnice (2): Podělením hodnot v reciprokých centimetrech a v nanometrech lze asi získat reciproké centimetry

Str. 22, rovnice (7): nerealistický vztah

Jednotky veličin jsou skutečně na samém okraji zájmu autorky. Jak mohu ilustrovat i na těchto příkladech:

Str. 15: Hustota záření je uváděna v $J.m^{-3}$.

Str. 19, rovnice (3): Intenzita vyzařování nebude v reciprokých sekundách.

Str. 84, tab. 6: „Směrnice křivky“ je chybně prezentovaná jako bezrozměrná.

Str. 52: Nelze pochopit význam jednotky „a.u.“.

Str. 68, graf 16: Zde je zaveden „pixel“. Není mi jasný jeho vztah k v metodě LIBS.

Po stránce jazykové:

Práce je napsána bez většího počtu jazykových chyb. Práce je na většině míst čtivá a jednoznačně popisuje prováděné experimenty.

Dotazy a témata k diskuzi u obhajoby:

- 1) Na str. 19 je zmíněno, že „Čím vyšší je absorpční koeficient, tím pevněji je energie laseru v materiálu „vázána“ na jednotku délky a proto je využita k ohřevu na povrchu i pod ním.“ Mohu poprosit o přeložení v textu uvedené věty do běžně používaných odborných termínů?
- 2) Jak dochází k urychlení elektronu elektrickým polem laseru? Lze nějak fyzikálně kvantifikovat elektrické pole v laserovém svazku? (tímto reaguji na text práce na str. 20 a str. 21)
- 3) Na str. 56 je okrajově zmíněn popis velikosti částic pigmentu. Jak byl stanoven? Byl u všech vzorků stejný? Jak probíhalo mletí?
- 4) Na str. 74 je zmíněno zalepení nekovových částí šperků páskou před aplikací umělého potu. Jak bylo zjištěno, že páska neabsorbuje ionty Cd? Jak byla ověřena její těsnost a schopnost zabránit výměně iontů mezi materiálem a roztokem? Jak byla stanovena plocha vzorku?

Závěr: Předložená práce je z hlediska hlavního tématu a cílů práce na výborné úrovni, plně srovnatelná s výzkumy jiných autorů v celosvětovém měřítku. Předložená práce je významným přínosem jak po teoretické tak i po experimentální stránce k rozvoji metody LIBS. Z práce je patrná vytrvalost autorky a její schopnost pracovat s metodou LIBS a vyvíjet nové metodiky. Je však škoda, že autorka nevěnovala větší pozornost drobným chybám v textu, které celkovou vysokou úroveň práce ponížují.

Práci doporučuji přijmout k obhajobě.



Prof. Ing. Jakub Wiener, PhD.

Katedra materiálového inženýrství, Fakulta textilní,

Technická univerzita v Liberci

Oponentský posudek disertační práce

Student: Ing. Magdalena Zvolská

Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Název: Analýza vzorků ve formě tenké vrstvy pomocí LIBS spektrometrie

Práce je rozdělena do tří částí, které spojuje společné téma a to analýza tenkých vrstev pomocí LIBS spektrometrie. V první části se autorka zabývá problematikou analýzy tenké vrstvy práškového vzorku, a to konkrétně stanovením fluoru ve vzorcích organických pigmentů. V druhé části využívá LIBS spektrometrii k analýze kapalných vzorků v tenké vrstvě, a to stanovení kadmia ve výluzích ze šperků do roztoků modelujících lidský pot. Ve třetí části svého výzkumu se autorka zaměřila na kvantitativní analýzu prvků tvořících antikorozi vrstvu na ocelovém plechu.

V teoretické části autorka poměrně podrobně popisuje princip metody LIBS a faktory které ovlivňují pozorovaný LIBS signál (teoretická část tvoří 40 stran disertační práce). Autorka dále spíše stručně popisuje vliv vlastností analyzovaného materiálu na LIBS signál, detailně však rozebírá tento problém v případě analýzy tenkých vrstev. V této části práce vyzdvihují to, že autorka v jejím závěru shrnula dosavadní znalosti této problematiky, toto shrnutí by však mělo být méně obecné a zaměřené na konkrétnější detaily.

Výsledky jsou podány přehlednou formou, závěry uváděné v práci jsou podloženy solidní experimentální prací.

Práce je po jazykové stránce zpracována vcelku bez chyb, našel jsem v ní několik formálních nedostatků, konkrétně:

Obsah, poslední řádek: záložka není definována

Str. 19 a další: Způsob označování veličin je nesystematický, někde je uváděn kurzívou (od str. 25), někde normálním písmem (doporučoval bych všude kurzívu, pro odlišení od normálního textu).

Str. 20: Termín "inverzní Bremmstrahlungova absorpce" - zřejmě tím autorka míní to, co je v angličtině označováno jako "*inverse bremsstrahlung absorption*" pojem *bremsstrahlung* pochází z němčiny a do češtiny se překládá jako brzdné záření

Strana 30: V kapitole 1.2.1. autorka pracuje s pojmy RSD (relativní směrodatná odchylka) a LOD (limita detekce) – jejich definici však uvádí až na str. 52

Str. 31: "paprsek dopadá pod úhlem 0 stupňů" – jedná se tedy o uspořádání ortogonální? Toto není v této části textu definováno

Str. 35, kapitola 1.2.3.: Limity detekce jsou uváděny někdy v mikrogramech na gram, někdy v mikrogramech na kilogram, což může být nepřehledné

Str. 37: Formulace „jev zvaný demetalizace, což je důsledek vlivu koroze v binárních slitinách, kdy dochází k obohacení jednoho ze dvou hlavních prvků slitiny druhým prvkem.“ je trochu matoucí, správnější by snad mělo být "... obohacení slitiny jedním z prvků"

Str. 56: V textu autorka píše: "Vhodně zvolenými hmotnostními poměry reagujících výchozích diazoniových solí byl řízen obsah F v kalibračních standardech ... v rozsahu koncentrací 0 - 14 hm.

%..." - z tohoto je nejasné jaké bylo vlastně složení výsledných kalibračních standardů. Může tuto záležitost autorka objasnit?

Str. 69 a další: Autorka používá statistické parametry regrese a to kromě koeficientu determinace R^2 také parametry označené AIC a MEP. Vzhledem k tomu, že se jedná o méně běžné parametry, mělo by být v práci vysvětleno, v čem tyto parametry spočívají, nebo by měl být aspoň uveden odkaz na práce tyto parametry vysvětlující

Str. 72: Název kapitoly "Analýza kapalin ve formě tenké vrstvy na pevném nosiči" je poněkud zavádějící, protože, jak jsem z textu vyrozuměl, analyzovaný vzorek byl před analýzou usušen a tedy analyzován jako pevná látka

Str. 74: Co to je $C_6H_9O_2N_3 \cdot HCl \cdot H_2O$? Můžete uvést název sloučeniny?

Str. 91: 50 hm% HCl - vzhledem k tomu, že koncentrovaná kyselina chlorovodíková může mít maximálně 38%, jedná se zřejmě o překlep

K práci, konkrétně k části 1, mám následující dotaz: Proč je nejsilnější odezva intenzity signálu na koncentraci fluoru právě, pokud se použije heliová atmosféra? (Grafy 16-18, str. 68 a další). Existuje pro toto nějaké vysvětlení?

Závěr

Práce je důležitým příspěvkem ke studiu analýzy látek pomocí LIBS spektrometrie a znalosti získané při vypracovávání této disertace mohou být využity pro praktické aplikace této metody.

Jak z předložené disertační práce vyplývá, autorka prokázala velmi dobré znalosti ve svém oboru a je schopna samostatné vědecké práce, jak potvrzuje i uvedený seznam publikací v odborných časopisech - předkladatelka disertace je autorkou a spoluautorkou celkem 6 článků v odborných časopisech.

Disertační práce Ing. **Magdaleny Zvolské** splňuje všechny podmínky stanovené pro disertační práce v daném studijním programu.

Práci proto **doporučuji** k obhajobě.

V Pardubicích dne 8. ledna 2018



Doc. Ing. Vítězslav Zima, CSc., DSc.

Posudek dizertační práce Ing. Magdaleny Zvolské

Předložená dizertační práce Ing. Magdaleny Zvolské s názvem „Analýza vzorků ve formě tenké vrstvy pomocí LIBS spektrometrie“ řeší problematiku kvantitativní analýzy vzorků pomocí metody LIBS. Jejím cílem bylo vytvoření metodik, které umožní zavedení této metody do praxe. V práci jsou řešeny 3 různé analytické problémy – analýza práškového materiálu, analýza kapalin a analýza ultratenké vrstvy. Velmi oceňuji, že všechny tři typy analýz jsou řešeny na reálných vzorcích a vznikly na základě požadavků průmyslových firem.

Celá práce je členěna do 2 velkých kapitol – Teoretická část a Praktická část. V Teoretické práci autorka popisuje metodu LIBS od základních principů buzení laserem indukovaného plazmatu (LIP), přes vlivy parametrů na LIP signál po aplikaci metody LIBS v hloubkové profilování a mapování povrchu. Teoretická část je velmi rozsáhlá a podle mého mínění by měla být stručnější. Týká se to zejména těch oblastí, které nejsou v samotné praktické práci řešeny, jako jsou kapitoly o mapování povrchu vzorku nebo „bezkalibrační“ LIBS. Teoretická část je zpracována na 41 stranách a autorka se v ní odkazuje na 120 zdrojů literatury. Celá tato část je zpracována pečlivě a po jazykové stránce je na úrovni. Autorka se v práci nevyvarovala používání anglicismů a to i v případě, že pro ně existují české ekvivalenty (například používání termínu fokusace místo zaostření, spot místo bod, fluence místo hustota zářivé energie). Nesprávné použití vztažného zájmena „jenž“, které se vztahuje k mužskému rodu, ale autorka ho používá i pro rod ženský a střední (str. 19: „Odrazivost, jenž...“; str. 26: „... expanze indukovaného plazmatu, jenž...“). Slovo *bremmsstrahlung* pochází z německého *bremsen* (brzdit) a *Strahlung* (záření) a znamená tedy brzděné záření, nejedná se tedy o pana *Bremmsstrahlunga* a píše se tedy s malým b (str. 20). V další části už autorka ale správně píše o brzděném záření. Na straně 27 vypadlo autorce z věty „Zvyšuje intenzita analytického...“ zájmeno „se“. V rámci práce používá autorka pro jednu a tu samou věc různá označení a v některých případech to může být i trochu zmatečné. Pro termín „velikost ablačního bodu“ jsou použity termíny „velikost analytického bodu“, „průměr spotu“, velikost analytického spotu“ a „průměr fotony exponované oblasti“ (str. 29). Použití termínu „analytický bod“ pro místo interakce laserového záření s povrchem vzorku (ablační bod) je trochu nepřesné a čtenáře směřuje spíše do oblasti analytické geometrie. Tato výtka není směřována k autorce samotné, ale je to poznámka k problematice chybějících českých ekvivalentů v zejména vědeckých oborech. S tímto souvisí i použití termínu rozpad plazmatu (str. 14) z anglického *plasma decay*. V tomto případě se hodí více termín vyhasínání plazmatu, protože lépe popisuje daný jev. V některých případech autorka používá nepřesné formulace: (str. 17: „K ablacii dochází v případě, že je absorbováno prahové množství energie...“). Správná formulace by měla být „K ablacii dochází v případě, že je dosaženo alespoň prahové hodnoty energie...“; str. 31: „Paprasek dopadá na vzorek pod úhlem 0°“. V tom případě je paprasek rovnoběžný s povrchem vzorku a nemůže se jednat o dopad paprsku na vzorek; str. 33: „stabilita laserového paprsku“; str. 33: „světelného paprsku – ne všechny lasery pracují jen ve VIS oblasti; str. 34: „... deformace okolí kráteru je způsobena rozptylem světla při nedokonalostech povrchu materiálu...“ Světlo určitě nezpůsobí deformaci okolí kráteru. To způsobuje laserové záření; str. 31: „... na úkor laterálního rozlišení a detekční citlivosti...“ laterální rozlišení se zhoršuje se zvětšováním průměru ablačního bodu, ale s jeho zvětšením se detekční citlivost přece nezhoršuje...). Některé použité formulace jsou nesprávné (str. 35: „LA-ICP-MS je vhodná metoda pro analýzu prvků s $Z > 3$ “). Předpokládám, že místo Z mělo být m/z , protože v ICP není náboj $3+$ dosažitelný. Pouze v případě snadno ionizovatelných prvků (alkalické kovy, kovy alkalických zemin a REE) může dojít k ionizaci do druhého stupně; str. 35: „Nevýhodou této techniky (LA-ICP-MS) je prvkově-selektivní nereprodukovatelná ablace...“ – není mi jasné, co touto formulací má autorka na mysli, ale laserová ablace určitě není prvkově selektivní proces. Naopak, podmínkou využití LA pro analytické účely je skutečnost, že musí

být prvkově nezávislá a laserem generovaný aerosol musí mít stejné složení jako povrch, ze kterého jsou částice uvolněny. U obrázků 5,6 a 8-12 by v popisku mělo být uvedeno, ze které publikace autorka vycházela při jejich úpravě. V kapitole „Nejběžnější metody využívané pro hloubkové profilování vzorků“ by bylo vhodné provést srovnání, např. ve formě tabulky, uvedených metod a zhodnocení, která z metod je v čem lepší.

Praktická část je složena ze tří kapitol, z nichž každá se věnuje jednomu analytickému problému – analýza práškového vzorku ve formě tenké vrstvy; analýza kapalin ve formě tenké vrstvy a analýza povrchové ultratenké vrstvy. Výsledky z těchto experimentů byly publikovány ve 2 recenzovaných časopisech (Journal of Applied Laser Spectroscopy a Scientific Papers of the University of Pardubice) a 2 mezinárodních recenzovaných časopisech (Chemical Papers a International Journal of Environmental Research and Public Health). K jednotlivým kapitolám mám následující připomínky:

Kapitola - Analýza práškového vzorku ve formě tenké vrstvy: V případě zjišťování vlivu průměru analytického bodu by měla být dodána i informace o hodnotě hustoty zářivé energie, protože ta se s velikostí analytického bodu mění a výrazně ovlivňuje tvorbu LIP. Pišete, že z důvodu nízkého vlivu na analýzu nebyl pro He a Ar atmosféru optimalizován mj. průměr AP. Přitom z grafu 2 vyplývá, že podíl mezi maximální a minimální hodnotou SBR je přibližně 3, což je nejvíc ze všech sledovaných parametrů. Na straně 53 pišete, že v případě LOD se hodnota RSD pohybuje kolem 33 %, z čehož mimo jiné vyplývá, že hodnotu LOD stačí uvést na 1 platnou číslici a ne na 4, jak máte uvedeno v tabulce 4.

Kapitola - Analýza kapalin ve formě tenké vrstvy: U chybových úseček by měla být i informace z kolika opakování jsou počítány. Určitě by bylo vhodné uvést ukázkou emisního spektra pro reálný vzorek a ne jen simulovaného potu s přidavkem standardu Cd. Dle mého názoru měly být zdůvodněny výrazné rozdíly ve směrnících kalibračních závislostí pro kyselý a zásaditý pot (Graf 23 a 24). Ve výsledcích chybí také srovnání analýzy roztoků s jinou standardně používanou metodou jako je např. AAS nebo ICP-OES/MS pro zjištění, jestli ve výsledcích je nebo není přítomna systematická chyba. Dále by bylo vhodné uvést i ukázkou emisního spektra pro reálný vzorek a ne jen simulovaného potu s přidavkem standardu Cd. Zmíněno by mělo být i řešení případných spektrálních interferencí, které jsou značnou slabinou metody LIBS kvůli vysokému počtu emisních čar ve spektrech. Příkladem těchto interferencí mohou být například: Cd (II) 226,57 nm, kde mohou rušit emisní čáry Cu (II) 226,61 a 226,45 nm; Cd (II) 228,87 nm, kde mohou rušit Cu (II) 229,01 a 228,74 nm; Cd (II) 214,51 nm, kde mohou rušit Cu (II) 214,54 a 214,62 nm, přičemž měď je ve všech zkoumaných vzorcích přítomna ve značném množství (až 85 %). Byl sledován i obsah ostatních prvků, které jsou v špercích?

Kapitola - Analýza povrchové ultratenké vrstvy: Uvedené velikosti 200 a 400 um v popisku grafu 32 určitě nejsou ohniskové vzdálenosti ale průměry ablačních bodů. Použití slova „homogenizovanější“ ve větě „... je povrchová vrstva homogenizovanější...“ vyvolává pocit, že vrstva byla nějakým procesem před analýzou zhomogenizována. Vhodnější je použití slova „homogennější“ (str. 99). „... ředění vznikající plazmy...“. Plazma jako skupenský stav hmoty je rodu středního. Sluší se ovšem napsat, že to je jediný špatný výskyt „plazmy“ v předložené práci.

V předložené dizertační práci autorka ukázala možnosti využití metody LIBS pro analýzu tenkých vrstev. Zejména oceňuji, že všechny výsledky jsou aplikovány na reálné vzorky pocházející z průmyslu a metodu LIBS tak představuje jako použitelnou alternativu k běžně používaným metodám jako jsou XRF, ICP-OES/MS nebo AAS. Autorka své výsledky prezentovala formou přednášek i plakátových sdělení na různých mezinárodních i českých konferencích je spoluautorkou 4 publikací v mezinárodních impaktovaných časopisech a 2 publikací v recenzovaných časopisech. Na základě těchto skutečností doporučuji tuto práci přijmout k obhajobě.

Dotazy:

1. Na straně 30 píšete, že převedení vzorku do formy tenké vrstvy může zlepšit LOD, přesnost i správnost měření. Jak?
2. Práce je zaměřena na analýzu tenkých vrstev. Proto by se hodilo srovnání, např. ve formě tabulky, různých metod, které jsou pro analýzu tenkých vrstev používány (GD, SIMS, LA-ICP-MS, ...) s metodou LIBS a zhodnocení, která z metod je v čem lepší. Kterou z metod byste si pro analýzu tenkých vrstev zvolila?
3. Na straně 63 popisujete vliv průměru analytického bodu. Kolikrát bylo toto opakováno? Vzhledem k trendu závislosti SBR pro 300, 350, 450 a 500 um u tenké vrstvy, není hodnota SBR pro 400 um ovlivněna nějakou chybou? Přitom v případě tablet je rozdíl mezi max a min SBR přibližně 0,6 (u tenké vrstvy to je asi 4). Čím vysvětlujete tak výraznou odchylku od ostatních hodnot SBR?
4. Čím si vysvětlujete výrazně rozdílné citlivosti kalibračních závislostí pro kyselý a zásaditý pot (Graf 23 a 24)?
5. Jakým způsobem se provádí slepý pokus u metody LIBS? Když intenzita pozadí LIBS spektra se může lišit materiál od materiálu?

V Brně dne 8.1.2018

Tomáš Vaculovič

