

**Oponentský posudek disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného v oboru
Zemědělská chemie:**

Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP – MS

**Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zemědělská fakulta**

Disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného se věnuje teoreticky i experimentálně značně náročnému tématu, u kterého se prolíná základní a aplikovaný výzkum. Oblast bádání je velmi široká od složitých chemických a fyzikálních systémů v přírodě v oblasti vod, životního prostředí a fyzikálně náročných systémů v oblasti instrumentální analytické chemie, indukčně vázaného plazmatu, hmotnostní spektrometrie, vakuovaného systému, interakce iontů, vazeb a kinetiky molekul, až po analytické aplikace a hledání praktických parametrů měření v málo probádané oblasti nejmodernějších postupů v hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem. Práce čítá přes sto stran textu, tabulek a grafů s logickou návazností teoretických a experimentálních údajů, je bez duplicit a na vysoké grafické úrovni.

V teoretické a rešeršní části práce oceňuji zdařile pojednanou problematiku povrchových vod, forem výskytu látek ve vodách, koloidních látek, adsorpce, problematiku odběru, kontaminace a stabilizace vzorku. Uvedení do problematiky hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem jako zdrojem iontů je vyvážené a zaměřené na potřebné vstupní informace pro navazující experimentální část. Vhodně je charakterizováno plazma, generování plazmatu, operační podmínky, extrakce iontů z plazmatu, iontová optika, funkce kvadrupolového hmotnostního analyzátoru, kolizní cely a detekce iontů. Za velice přínosné považuji podrobné zpracování problematiky nespektrálních a spektrálních interferencí, možností potlačení efektu prostorového náboje a především problematiky využití kolizní cely.

Experimentální část byla efektivně zaměřena na nejfrekventovanější koncentrační rozsah hlavních složek vod, které budou pravděpodobně tvořit většinu analýz přírodních vod analyzovaných ICP-MS laboratoří. Nejvhodnější použití multiprvkového vnitřního standardu pro analýzu bylo nalezeno a je názorně graficky vyjádřeno. Stanovení vlivu hlavních kationů a anionů na analýzu stopových prvků a určení funkce průběhu jejich vlivu považuji za velice praktické pro další rozvoj laboratoře, jakož i výsledky zkoumání možností potlačení polyatomických interferencí metodou studeného plazmatu, metodou matematické korekce a především pomocí kolizně/reakční cely. Práce s kolizně/reakční celou považuji za průkopnické. Výsledky ukazují na značné možnosti reakční cely i překvapivá zjištění a otevírají perspektivu pro další bádání vzhledem množství proměnných při používání cely. Velice si vážím získané experimentální zkušenosti předkladatele a jeho pile, kterou musel věnovat množství experimentů a instrumentální metodě.

Mezi drobné připomínky a náměty uvádím:

- 1) Doporučuji namísto výrazu „abundance“ používat dle situace např. výskyt, intenzita signálu, zastoupení prvku apod. (str. 7, str. 44 a dále).
- 2) V úvodu je mírně přeceněna možnost ICP-MS pro stanovování stárí hornin. Spíše je možné uvádět, že mnohdy umožňuje určení zdrojů prvků dle jejich izotopového složení.
- 3) Na str. 35 v bodě (i) jsou pravděpodobně namísto jednotek pro energetický rozptyl v „eV“ uvedeny jen „V“.
- 4) Na str. 35 považuji vyjádření v poslední větě prvního odstavce 2.3.2.5 za dvojznačné „...“, potom dochází ke ztrátě kinetické energie iontů migrujících *směrem k podélné ose*.“ Nebo se jedná o migraci *podél osy*?

- 5) Na str. 57 v poslední větě druhého odstavce se pravděpodobně jedná o „nestabilitu“ namísto „stabilitu“ menší než 2%.
- 6) Doporučuji namísto výrazu „bias“ používat termín předpětí, nebo napětí dle situace (str. 57, str. 85).
- 7) U rovnic např. 4.2 na str. 62 navrhuji zjednodušovat zápis tak, že ze součtu záporného čísla v závorce vytvořím přímo odečet členu bez závorek.
- 8) V tab. 5.1 jsou v řádku 10. u vzorku SDWA 09-05 nezvykle vysoké hodnoty, které si nedovedu vysvětlit.

Tyto připomínky jsou formálního rázu a v nejmenším nesnižují vědeckou úroveň práce.

Velice si vážím experimentální náročnosti a preciznosti, kterou si práce vyžádaly, hloubky a šíře záběru v oblasti instrumentální analytické metody a její aplikace pro analýzy stopových prvků v přírodních vodách. Vědeckou práci považuji za vynikající a na vysoké odborné úrovni.

Souhlasím, aby práce byla přijata k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení přidělen Mgr. Vladislavu Chrastnému akademický titul „Doktor“.

V Praze dne 9. června 2006



RNDr. Jiří Bendl, CSc.

Ministerstvo životního prostředí ČR

Posudek oponenta

disertační práce Vladislava Chrásného

“ Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP-MS ”

Předložená disertační práce řeší vysoce aktuální problematiku multielementární stanovení stopových prvků v povrchových vodách s využitím metody ICP-MS. Tato část disertační práce bezprostředně navazuje na sledování spektrálních vlastností výboje. Výběr tematiky byl proveden především z hlediska dostupnosti přístrojového vybavení, aktuálních potřeb, rychlosti a odpovídající přesnosti a správnosti použité metody pro rutinní potřeby analýzy vod. Z takto definovaných cílů práce vyplývá i skutečnost, že v práci byla velká pozornost věnována jak sledování spektrálních parametrů ICP-MS, tak i praktickému uplatnění výsledků.

Literární rešerše k řešené problematice zahrnuje rozbor metod odběru a zpracování vzorků, možností kontaminace vzorků a vzniku případných ztrát analytů během přípravy vzorků k měření, i srovnání nejpoužívanějších metod korekce interferencí iontů matrice. Další část obsahuje základní teoretické vztahy a popis vlastního řešení dílčích problémů a podrobný popis instrumentace ICP-MS s příslušnými literárními odkazy (c. 140 citací). Na základě podrobného rozboru spektrálních vlastností ICP-MS výboje byla v experimentální části práce navržena, optimalizována a v konečné fázi i realizována metoda ICP-MS pro stanovení stopových prvků v povrchových vodách. Byly studovány základní parametry ICP-MS metody, interference základních iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ resp. Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Br^- a F^-) a možnosti eliminace či potlačení interferencí polyatomickými částicemi v plazmatu.

Obě tyto části disertační práce jsou psány věcně, stručně a přehledně a neobsahují závažnější nedostatky. Obsah jednotlivých kapitol je úměrný jejich významu. Méně potěšitelný je občasný výskyt překlepů, gramatických chyb a používání nevhodných nebo nepřesných termínů (oxidové polyatomické interference, monoatomy analytů aj.). Dalším prohřeškem je nedostatečná charakterizace jednotlivých vzorků.

Při řešení úkolů disertační práce autor osvědčil dostatek experimentálních zkušeností a tvůrčích schopností a dokázal se vyrovnat s těžkostmi spojenými s aplikacemi ICP-MS na praktické problémy analýzy reálných vzorků. Erudovaný přístup autora k řešení úkolů dokládá skladba jednotlivých experimentálních částí práce. Uchazeči se podařilo dosáhnout výsledků zajímavých jak z teoretického, tak i z praktického hlediska, kdy stanovení stopových prvků ve vodách, a povrchových zvláště, je v současnosti velmi častou úlohou vodohospodářských laboratoří. Výsledky jsou v textu dobře dokumentovány a mohou výrazně rozšířit znalosti o obsahu těchto prvků ve vodách a jejich vlivu na lidské zdraví.

Některé výsledky doktorské disertace již byly publikovány v renomovaných časopisech nebo jsou přijaty do tisku a prošly tak příslušnou kritikou odborné chemické veřejnosti. Poněkud zarážející je výrazný nepoměr mezi počtem publikací v renomovaných časopisech (3 práce) a počtem prezentací v neimpaktovaných časopisech (2 práce) či v jiných periodikách a na konferencích (10 prezentací) i přesto, že se jedná o výsledky vysoce zajímavé. Přehlednosti seznamu citací by rovněž

prospělo důsledné oddělení publikací v impaktovaných a neimpaktovaných časopisech. Kvalitě a čtivosti disertační práce by rovněž prospělo zařazení kopií článků ve formě příloh na konci disertace.

Závěrem je nutno konstatovat, že stanovené cíle byly splněny a byly získány originální výsledky. Rozsah a zaměření práce svědčí o dostatečné zkušenosti adepta s vývojem analytických postupů v oblasti metod atomové spektrometrie a jeho invenci.

Práce svým obsahem i formou vyhovuje požadavkům na disertační práci. Doporučuji, aby předložená doktorská disertační práce byla přijata k obhajobě a na základě její úspěšné obhajoby byl Mgr. Vladislavu Chrástnému v souladu s paragrafem 47 zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách udělen akademický titul doktor (Ph. D.).

V Brně 16. května 2006



prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc.

Ústav chemie a biochemie

Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně

Dotazy:

- Jakým způsobem byl proveden „odhad“ resp. výpočet LODs?
- Práce obsahuje podrobný popis optimalizace parametrů ICP-MS metody pro stanovení prvků ve vodách. Byla prováděna analýza reálných vzorků vod?
- Porovnejte výhody a nevýhody klasické AAS, ICP-OES a ICP-MS pro stanovení prvků ve vodách.
- V poslední době je často diskutovaným problémem určení fyzikálně-chemických forem prvků ve vzorku. Jaký význam v této oblasti hraje metoda ICP-MS?
- Použití kolizně/reakční cely je jeden z méně častých způsobů eliminace interferencí. Popište výhody a nevýhody tohoto postupu v porovnání s ostatními metodami.
- Jaká platí pravidla pro výběr plynů při použití kolizně/reakční cely?

Posudek doktorské disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného "Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP-MS".

Disertační práce byla vypracována na Katedře chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích. Práce má standardní strukturu tj. obsahuje všechny relevantní kapitoly: Úvod, Cíle, Materiál a metody, Výsledky a diskusi, Závěr, Seznam literatury a Přílohy.

Disertační práce řeší problematiku stanovení nízkých koncentrací látek v přírodních roztocích pomocí kvadrupólového ICP MS a jejich omezení vlivem spektrálních a nespektrálních interferencí. Spektrální a nespektrální interference lze eliminovat řadou postupů, přídavných zařízení, ale vždy je třeba danou úlohu otestovat na daném přístroji a v daných experimentálních podmínkách.

Ve vlastní práci autor řešil tři samostatné úlohy:

- stabilitu analytického signálu ICP MS a procesy které jej ovlivňují,
- vliv základních kationtů a aniontů na stanovení stopových koncentrací v roztocích,
- eliminace polyatomických interferencí metodou studené plazmy, matematickými korekcemi a pomocí kolizně indukční cely.

Na první úloze oceňuji, jak se autor seznámil s funkcí vybraných látek plnicích úlohu vnitřního standardu. V případě řešení druhého úkolu autor provedl řadu experimentů se stanovením stopových koncentrací v gradientu vybraných hlavních komponent přírodních roztoků a prokázal vliv Ca, K, Cl na stanovení Fe, Ni, Mn a V. Za velmi přínosnou považuji třetí část práce, která se zabývá eliminací polyatomických interferencí pomocí studené plazmy a optimalizací parametrů kolizní cely. Jejím výsledkem je definice optimálních parametrů pro stanovení V, As, Fe, a Se v roztocích, kde s těmito prvky interferují ClO, ClAr, ArAr, ArO molekuly.

K práci mám několik drobných formálních připomínek:

str. 10 amoniakální dusík - lépe amoniak

str. 11 RAS - lépe RL, TDS

str. 13 správně montmorillonit

str. 15 v krystalové mřížce hlinitokřemičitanů jsou obsaženy koncové hydroxidové skupiny - lépe na fázovém rozhraní minerálů jsou stabilní OH skupiny

jílové minerály mají koloidní charakter - lépe jílové minerály mohou tvořit koloidní soustavy

str. 19 nechápu větu "Při změně pH vzorku může navíc dojít ke změně jeho integrity a k uvolnění prvků vázaných na složky matrice"

některé citované práce nejsou uvedeny v seznamu literatury - např. Zhang et al. 2003, Kanický 1992, Bendl 1997.

str. 20 Křemenné sklo zvláště umělý křemen - opravdu se jedná o umělý křemen zpracovaný do chemického nádobí?

tab. 2.5 je matoucí, nevím zdali se týká predestilovaných kyselin nebo destilačního zbytku, není mi jasné jak byly změřeny např. koncentrace Al v 54 % HF

str. 22 As a Fe se skutečně mohou redoxně ovlivňovat ale do systému zasahují i další redoxní systémy které ovlivňují vznik Fe(III) tj. zejména pár O_2 , O^{2-}

Tab. 5.1 nevím zdali hodnoty uvedené jako replika č. 10 (voda SDWA 09-05) neměly být z souboru odstraněny, prokazatelně došlo ke "krátkodobého driftu přístroje" které celý soubor značně rozptýlí.

A zároveň si dovoluji předem navrhnout téma do diskuse:

V jakém poměru mají vliv na změny ve stabilitě signálu (nebo změny signálu) rovnováhy v plazmě a elektrochemické procesy v prostoru za vnějším kuželem např. na běžném mineralizátu (výluhu) půdy a horniny a jednoduchém analytu jako je Cu a jakým experimentem bychom mohli, jestliže by to šlo, tyto příspěvky posoudit?

Shrnutí:

Disertační práce je pěknou ukázkou experimentální práce v problematice anorganické hmotnostní spektrometrie. Doktorand zvládl problém s erudicí, dokonalou znalostí problematiky, technickou zručností a zápalem. Doktorand provedl řadu experimentů, jak čistě laboratorních, tak aplikovaných. Výsledky publikoval ve velmi dobrých časopisech. Rád doporučuji disertační práci k přijetí a kladnému hodnocení.

doc. Martin Mihaljevič, Ústav geochemie PřF UK Praha

V Praze, 8.6. 2006

