

Záznam
z vědecké rozpravy při obhajobě disertační práce Mgr. Vladislava CHRASTNÉHO
dne 22. června 2006

V úvodu seznámil předseda komise prof. Kalač přítomné s jedinou došlou odezvou na rozeslané autoreferáty disertační práce: Dr. Michal Hoenig z Veterinárního a agrochemického výzkumného centra v Tervuren, Belgie ohodnotil práci příznivě.

Vlastní rozprava:

- Dr. Bendl: velikost axiální kinetické energie iontů procházejících kvadrupolem může mít vliv na filtrační schopnost kvadrupolu „vyčistit“ analytický signál. Byly v tomto směru prováděny nějaké experimenty?
Odpověď: Experimenty, ve kterých by byl tento jev podrobně studován, nebyly prováděny, ačkoli vliv axiální kinetické energie na vlastnosti analytického signálu byl pozorován.
- Ing. Švehla: Jakým způsobem byl prověřován vliv uhličitánů na stanovení stopových prvků, které se ve vodě běžně nacházejí?
Odpověď: Vzorčky povrchových vod jsou běžně okyselovány na celkovou koncentraci 2 % kyseliny dusičné. Při takovém pH dochází k posunu uhličitánové rovnováhy na stranu volného oxidu uhličitého, který je v ultrazvukové lázni vypuzen.
- doc. Klementová: Lze jednotlivé rušivé příspěvky hlavních kationtů a aniontů nějak kvantifikovat?
Odpověď: Ano, jednotlivé rušivé příspěvky jsou závislé na koncentraci interferujících kationtů a aniontů a jsou v určitém rozsahu lineární, proto je lze kvantifikovat.
- Dr. Bendl: Na ukázkovém grafu v průběhu prezentace jsme viděli, že závislosti stanovení železa na koncentraci vápenatých kationtů byl lineární i po aplikaci matematických korekcí sloužících k jejich potlačení. Varianta bez korekce byla navíc ve svém průběhu rovnoběžná vůči průběhu závislosti s korekcí. Je možné toho nějak využít?
Odpověď: Ano, bylo by možné v lineárním rozsahu závislosti korigovat stanovení železa pomocí vypočteného koeficientu určeného přímo ze znalosti směrnice této zmiňované závislosti, ale je otázkou, zda by stejný průběh byl zaznamenán i u jiných typů vzorků, než těchto modelových, na kterých byl experiment prováděn.
- Dr. Bendl: Z hlediska povrchových vod se domnívám, že závislost stanovení vanadu na koncentraci chloridových iontů by nemusela být významná.
Odpověď: Ano, v běžných typech povrchových vod jsou koncentrace chloridových iontů poměrně nízké a tato závislost nemusí být významná. Například ale v odpadních vodách, kde je nutné použít při mineralizaci kyselinu chlorovodíkovou je naopak stanovení vanadu bez možnosti eliminace polyatomických interferencí téměř nemožné.

- Dr. Bendl: Baryum má velmi dobré detekční limity, jak jsme viděli. Já jsem jej opakovaně stanovoval v Dobré vodě z Novohradských hor a pokaždé mi vyšla koncentrace barnatých kationtů $499 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Nevíte, jak to dělají, že nepřekročí těsně normu, která je pouhých $500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$?
Odpověď: To bohužel opravdu nevím, zřejmě je voda ředěná tak, aby koncentrace barnatých kationtů nepřekročila normu.
- doc. Hejzlar: Jaké jsou detekční limity stanovení železa na ICP-MS a je vliv vápenatých kationtů opravdu markantní z hlediska běžných typů povrchových vod?
Odpověď: Detekční limit při stanovení železa je bez kolizní cely okolo $10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, modu s kolizní celou je o řád nižší. Vápenaté kationty silně interferují už při koncentraci vyšší než $10 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, takže u povrchových vod představují vážný problém. ělezo je prvek velmi obtížně stanovitelný touto technikou.
- doc. Špička: Jaké jsou reálné časy změny z jednoho modu přístroje do druhého, například při stanovení několika problematických prvků, z nichž každý je stanoven jinou technikou?
Odpověď: Přístroj je možné nastavit tak, aby do jiných režimů přecházel automaticky, ale tato možnost není kvůli přílišné komplikovanosti a nespolehlivosti využívána, a přístroj přechází do jiného režimu manuálně, což u kolizní cely trvá několik desítek minut vzhledem k delšímu nutnému času pro ustavení rovnováhy uvnitř cely. V režimu matematických korekcí není nutné přístroj ladit zvlášť, proto je přechod do tohoto režimu okamžitý.

Zapsal: doc. Špička



Mgr. Vladislav Chrastný
Katedra aplikované chemie a učitelství chemie
Zemědělská fakulta JU v Českých Budějovicích
Studentská 13, 370 05 České Budějovice

**Odpověď na oponentské posudky disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného
„Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP-
MS“**

Odpověď na posudek doc. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc.

K jednotlivým připomínkám:

- na str. 10 lépe použít amoniak místo termínu „amoniakální dusík“,
- na str. 11 domnívám se, že rozdíl mezi RL (rozpuštěné látky) a RAS (rozpuštěné anorganické soli) ve vodách spočívá v kroku žíhání, čili že RAS jsou v podstatě RL 550, kdy dochází ke spálení zejména organického uhlíku (a ztrátě některých amonných solí),
- na str. je nesprávně použit termín „montmorilonit“. Správně je „montmorillonit“,
- na str. 15 je lepší formulace „...na fázovém rozhraní minerálů jsou stabilní OH skupiny“,
- význam věty str. 19 spočívá v tom, že změna pH vzorku má vliv na změnu chemických forem stanovované látky,
- citace Zhang et al., 2003 je překlep, správně je Zhang et al., 2001 a Kanický 1997; v seznamu citované literatury je u autora Kanický a Bendl nesprávně uveden ročník 2001. Správně je 1997,
- domnívám se, že se křemenné sklo průmyslově vyrábí hydrotermální metodou, neboť přírodní materiál není k dispozici v požadované čistotě. Termín „umělý křemen“ by bylo vhodnější nahradit např. termínem „křemen uměle připravený atd.,
- hodnoty uvedené v tab. 2.5 se vztahují k predestilovaným kyselinám, jakým způsobem byl stanoven Al v 54 % HF se mi nepodařilo v originálním pramenu dohledat,
- do systému oxidace arzenu z trojmocné formy na pětímocnou zasahují rovněž další důležité redoxní systémy,
- u vzorku SDWA byly takto vysoké hodnoty směrodatných odchylek skutečně naměřeny. Domnívám se, že v tomto případě byla příčinou nestabilita analytického signálu. V běžné rutinní praxi by takovéto výsledky byly vyloučeny, zde slouží jako ukázka toho, jakým způsobem mohou být výsledky analýzy ovlivněny, ačkoli ke korekci driftu analytického signálu byla použita technika vnitřní standardizace.

Vladislav Chrastný

Mgr. Vladislav Chrastný
Katedra aplikované chemie a učitelství chemie
Zemědělská fakulta JU v Českých Budějovicích
Studentská 13, 370 05 České Budějovice

**Odpověď na oponentské posudky disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného
„Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP-
MS“**

Odpověď na posudek RNDr. Jiřího Bendla, CSc.

K jednotlivým připomínkám:

1. Místo termínu abundance je lépe použít českého ekvivalentu jako např. výskyt, intenzita atd.
2. Domnívám se, že existuje např. rubidium-stronciová metoda nebo metoda uran-thorium-olovo, kterou lze určit stáří magmatických hornin.
3. Na str. 35 jde o překlep, místo „V“ mají být správně uvedeny „eV“
4. Poslední věta v prvním odstavci 2.3.2.5 by měla správně znít ...potom dochází ke ztrátě kinetické energie iontů migrujících podél osy.
5. Na str. 57 v poslední větě druhého odstavce by mělo být uvedeno ...a současně nestabilita tohoto signálu byla menší než 2%.
6. Pro výraz „bias“ existuje více českých ekvivalentů, kterým je třeba dát přednost. Podle potřeby se používá napětí nebo předpětí.
7. Komplikovaný zápis rovnic lze zjednodušit. Takto byly zapsány proto, že v software přístroje je za symbolem celkového signálu vždy implicitně minus, což zbytečně zápis komplikuje.
8. U vzorku SDWA byly takto vysoké hodnoty směrodatných odchylek skutečně naměřeny. Domnívám se, že v tomto případě byla příčinou nestabilita analytického signálu. V běžné rutinní praxi by takovéto výsledky byly vyloučeny, zde slouží jako ukázka toho, jakým způsobem mohou být výsledky analýzy ovlivněny, ačkoli ke korekci driftu analytického signálu byla použita technika vnitřní standardizace.

Vladislav Chrastný

Mgr. Vladislav Chrastný
Katedra aplikované chemie a učitelství chemie
Zemědělská fakulta JU v Českých Budějovicích
Studentská 13, 370 05 České Budějovice

Odpověď na oponentské posudky disertační práce Mgr. Vladislava Chrastného „Analytické možnosti stanovení stopových prvků v povrchových vodách metodou ICP-MS“

Odpověď na posudek Prof. RNDr. Vlastimila Kubáně, DrSc.

a) K obecné části posudku:

- za překlepy, které i po několikerém přečtení disertační práce unikly, se omlouvám.
- Souhlasím, že termíny jako „monoatomy analytů“ nebo „oxidové polyatomické interference“ jsou nepřesné. Použity byly zejména z důvodů nenalezení vhodnějších českých ekvivalentů jejich anglických originálů. V případě prvního z nich šlo též o zdůraznění vlivu struktury iontů na jejich chování v tlakované kolizní cele (od str. 48 dále). Při dostatečném počtu efektivních srážek dochází k většímu poklesu axiální kinetické energie polyatomických interferujících iontů oproti iontům stanovované látky, jejichž struktura je monoatomická.
- Použité vzorky v experimentech byly standardní referenční materiály s certifikovaným složením, obsah stopových součástí je uveden na str. 56 v tabulce 4.1 a použity byly též modelové vzorky, jejichž příprava a složení je popsána v kapitole 4.3.
- Nepoměr mezi počtem publikací v renomovaných časopisech a počtem prezentací v neimpaktovaných časopisech a konferencích byl aktuálně vyvážen přijetím dalších dvou publikací ve významném impaktovaném analytickém časopise, jejichž rukopisy byly v době dokončování disertační práce v recenzním řízení, proto nemohly být zařazeny v seznamu publikací autora. Jedna z těchto publikací obsahuje větší část výsledků disertační práce.
- Kopie článků v recenzovaných časopisech nebyly do příloh zařazeny, neboť v době dopisování disertační práce byly tyto články dostupné pouze ve stádiu před závěrečnými korekturami, bez nichž jejich autoři považují zveřejnění za méně vhodné.

b) K jednotlivým dotazům:

- Postup výpočtu detekčních limitů v uvedených experimentech je popsán v kapitole 4.2.3, str. 59 a vlastní výpočet byl proveden dle definiční rovnice 4.1 jako 3,29 násobek směrodatné odchylky z deseti opakování slepého kalibračního pokusu.
- Optimalizace parametrů ICP-MS metody byla prováděna za použití standardních referenčních vzorků povrchových vod. Pro zhodnocení správnosti postupu bylo použito referenčních vzorků nezbytné. Výsledky dosažené v disertační práci byly

uplatněny při rutinních analýzách reálných vzorků vod, ale také výluhů a rozkladů půd a rostlinných vzorků.

- Při porovnání metod AAS, ICP-OES a ICP-MS je třeba nejprve srovnat obě techniky využívající indukčně vázané plazma s klasickým plamenovým zdrojem buzení pro spektrální analýzu. Oproti plamenovému zdroji dosahuje indukčně vázané plazma vyšší teploty plynu (okolo 4500-8000 K) a elektronová teplota se nachází v rozsahu 8000 – 10 000 K. Elektronová hustota je u plazmatu zhruba o tři řády vyšší než u plamene. Tyto podmínky zajišťují kompletní vaporizaci a atomizaci aerosolu vzorku, takže dochází k redukci možných fyzikálních a chemických interferencí a také podstatně zvyšují robustnost vůči interferencím na bázi ionizace. Vzhledem k těmto podmínkám patří mezi přednosti ICP technik použitelnost až pro 68 prvků periodické soustavy, vysokou selektivitu a dobré meze detekce. Za hlavní nevýhodu ICP technik považují vyšší pořizovací a provozní náklady. Význačné výhody ICP-MS techniky oproti ICP-OES spočívají v nižších dosažených detekčních limitech, v širokém lineárním rozsahu kalibrací a zejména v možnosti izotopové analýzy. Hlavní nevýhodou jsou některé komplikované polyatomické a izobarické překryvy.
- K určení fyzikálně-chemických forem prvků ve vzorku se v současnosti s výhodou používá kombinace separační a spektrální metody buď odděleně nebo přímo napojené. Metoda ICP-MS slouží elementární analýze příslušné frakce získané v předřazené separační technice.
- Existuje několik přístupů, jak eliminovat polyatomické interference. Jedním z cílů disertační práce bylo jejich porovnání. Samotné použití kolizně/reakční cely je ovšem komplikovanější a lze k němu přistupovat několika způsoby. V předkládané práci byly porovnáno využití kolizí ve smyslu rozlišení iontů stanovovaných látek a interferujících iontů na bázi axiální kinetické energie s přístupy využívajícími reakce, při kterých dochází k přenosu náboje. Další přístupy popsané v části Literární přehled nebyly vzhledem k možnostem použitého přístroje posouzeny. Jak se z výsledků disertační práce ukázalo, jsou klasické možnosti eliminace polyatomických interferencí použitelné jen omezeně. Metodou studeného plazmatu lze eliminovat prakticky jen interference na bázi argonu. U interferencí tvořených snadno ionizovatelnými prvky je účinnost této metody nedostatečná. Matematickými korekcemi lze úspěšně eliminovat pouze ty interference, jež jsou tvořeny prvkem majícím alespoň dva izotopy o přibližně stejném výskytu. Takovým příkladem je chlor, mající izotopy ^{35}Cl a ^{37}Cl . Pomocí druhého z nich lze přepočíst míru interferujícího signálu. V opačném případě, např. u izotopů vápníku ^{40}Ca a ^{43}Ca dochází v oblasti nízké koncentrace interferujícího prvku k „překorigování“, jak je z výsledků disertační práci dokázáno. Využití kolizně/reakční cely v kombinaci s diskriminací kinetické energie iontů nebo s efektem počáteční kinetické energie iontů vede k nejúčinnějšímu potlačení všech nalezených polyatomických interferencí.
- Výběr kolizně/reakčního plynu se děje s ohledem na zejména typ kolizně/reakční cely ICP-MS instrumentu a konkrétní analytický problém. V klasickém uspořádání kolizně/reakční cely pracující v součinnosti s analyzátozem se používají spíše inertní plyny, nebo směsi inertního plynu s méně reaktivní složkou, např. vodíkem. V instrumentech umožňujících nastavení tzv. pásmové propusti lze využít více

reaktivní plyny (CH_4 , CH_3F , NH_3 atd.). Jak se ukázalo, doporučená směs $\text{He}+\text{H}_2$ nebyla při potlačení interference chloridových iontů při stanovení vanadu účinná, neboť reakce vodíku s chloridovým iontem vykazuje vysokou aktivační energii, která není překonána kolizní energií. Proto byly hledány možnosti využití směsi obsahující více reaktivní složku. Směs $\text{He}+\text{NH}_3$, jež dosud nebyla v tomto typu přístroje publikována, se ukázala být účinná i u dalších nalezených interferencí. Důležitými kritérii výběru jsou tedy termodynamické a kinetické aspekty případných reakcí vedoucích k eliminaci interferentu.

Vladislav Šbratný



Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Zemědělská fakulta

PROTOKOL O OBHAJOBĚ DISERTAČNÍ PRÁCE DSP

Jméno studenta:

Mgr. Vladislav Chrastný

Narozen(a):

20.3.1978 v Chlumci nad Cidlinou

Studijní program:

Chemie

Studijní obor:

Zemědělská chemie

Forma studia:

kombinovaná

Název disertační práce:

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

Výsledek obhajoby:

Vyhověl (a)

~~Nevyhověl(a)~~

Komise:

	JMÉNO	PODPIS
Předseda:	prof. Ing. Pavel Kalač, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	
Členové:	RNDr. Jiří Bendl, CSc., MŽP ČR (oponent)	
	doc. Ing. Josef Hejzlar, CSc., HBÚ AV ČR	
	doc. RNDr. Šárka Klementová, CSc., BF JU v Č. Budějovicích	
	prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc., MZLU Brno (oponent)	
	doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ PřF UK (oponent)	
	doc. Ing. Jiří Špička, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	
Školitel:	doc. Ing. Martin Křížek, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	

V Českých Budějovicích dne 22.6.2006



Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích Zemědělská fakulta

PROTOKOL O OBHAJOBĚ DISERTAČNÍ PRÁCE DSP

Jméno studenta: **Mgr. Vladislav Chrastný**
Narozen(a): 20.3.1978 v Chlumci nad Cidlinou

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Zemědělská chemie
Forma studia: kombinovaná

Výsledek hlasování:

Počet členů komise: 7

počet platných hlasů: 7

počet neplatných hlasů: 0

počet přítomných členů komise: 7

kladných: 7

záporných: 0

Komise:

	JMÉNO	PODPIS
Předseda:	prof. Ing. Pavel Kalač, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	
Členové:	RNDr. Jiří Bendl, CSc., MŽP ČR (oponent)	
	doc. Ing. Josef Hejzlar, CSc., HBÚ AV ČR	
	doc. RNDr. Šárka Klementová, CSc., BF JU v Č. Budějovicích	
	prof. RNDr. Vlastimil Kubáň, DrSc., MZLU Brno (oponent)	
	doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ PřF UK (oponent)	
	doc. Ing. Jiří Špička, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	
Školitel:	doc. Ing. Martin Křížek, CSc., ZF JU v Českých Budějovicích	

V Českých Budějovicích dne 22.6.2006