# Oponentský posudek na diplomovou práci

Název práce: Porovnání metod stanovení aniontů v minerálních vodách
Autor práce: Bc. Eliška Masaříková
Vedoucí diplomové práce: doc. Ing. David Milde, Ph.D.
Oponent: RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.

Předložená diplomová práce se zabývá vývojem, validací/verifikací a porovnáním analytických metod pro stanovení halogenidů ($F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$) v přírodních a balených minerálních vodách. Halogenidy byly stanoveny pomocí kombinace iontově selektivních elektrod, argentometrické titrace, průtokové coulometrie, UV-VIS spektrometrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Předložená práce je sepsána v rozsahu 79 číslovaných stran s obvyklým členěním na úvod, teoretickou část, experimentální část, výsledky a diskuse, závěr a použitou literaturu. Práce je doplněna o dvojici příloh, které přehledně shrnují dosažené výsledky z validace/verifikace použitých analytických metod. Teoretická část v šesti podkapitolách přináší detailní přehled studované problematiky od definicí minerálních a balených vod, popisu výskytu a vlastností studovaných analytů, lázní a minerálních pramenů, ze kterých byly odebírány reálné vzorky, strategie validace analytických metod, odhadu nejistoty měření a v neposlední řadě aktuální přehled analytických metod pro analýzu halogenidů ve vodách.

Experimentální část obsahuje tři vytyčené cíle: i) vývoj a validace analytických metod (ISE pro stanovení $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, UV-VIS pro stanovení $F^-$, ICP-MS pro stanovení $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, argentometrická titrace pro stanovení $Cl^-$ a průtokové coulometrie pro stanovení $Cl^-$); ii) odhad nejistoty měření (přístup „top-down“); iii) analýza reálných vzorků přírodních a balených minerálních vod a porovnání použitých metod. Z obsáhlé experimentální práce je zřejmé, že Bc. Masaříková provedla značné množství experimentů s cílem validovat/verifikovat čtveřici měřících postupů, odhadnout nejistoty měření, provést kvantitativní analýzu halogenidů v reálných vzorcích a následně získané vzorky statisticky zpracovat s využitím parametrických testů (párový t-test a ANOVA), což oponent hodnotí velice kladně.

Po faktické, jazykové i grafické stránce je diplomová práce kvalitní a obsahuje jen velmi málo překlepů, nevhodně zvolených anglicismů a drobných gramatických prohřešků (např. Truthfulness vs Trueness, průtoková vstřikovací analýza vs průtoková injekční analýza, uvádění citací za ukončením věty, m/z vs *m/z*, $^{209}B$ vs $^{209}Bi$, argentochloridová elektroda vs argentchloridová elektroda, linearita kalibrační závislostí vs linearita kalibračních závislostí, halogeny (g) vs halogenidy (l, s), ME Excel vs MS Excel, druhá metoda vs referenční/doplňková metoda, směrodatná odchylka SD vs s (nekonzistence v textu), LOD jsou vs LOD je, látková koncentrace $mol^{-1}$ vs mol $l^{-1}$, prezentované rovnice zanikají v textu práce).

Drobnější výhrady jsou shrnuty v následujícím textu:

- Str. 12, Rovnice 5: Používala jste pro výpočet výtěžnosti obohacených vzorků vod odečet pozadí? Pokud ano, mohla byste odprezentovat správný tvar rovnice pro výpočet výtěžnosti pro vzorky, kde je odečítáno přirozené pozadí analytů?
- Str. 16, TISAB: „*NaOH zajišťuje stálé pH mezi 5 -5,5*“ Je tomu opravdu tak, že pouze NaOH plní funkci pufru v roztoku TISAB?

- Str. 23, Coulometrická titrace: „*AgCl se poté zredukuje záporným proudem na stříbro a chloridy*“ Byl opravdu proud záporný? Nešlo spíše o změnu polarity elektrod?
- Str. 25, Ionizace v ICP-MS: „*Metoda je založena na zavádění analytického vzorku (nejčastěji kapalného) přes zmlžovač s mlžnou komorou do plazmové hlavice, ve které dochází k ionizaci analytu*“ Mohla byste objasnit, kde skutečně dochází k ionizaci analytů?
- Str. 28, Analyzátory: zkratky SFMS a HR-MS nejsou v textu vysvětleny a nejsou ani součástí seznamu zkratek. Prosím o vysvětlení zkratek a uvedení oblastí, kde se těchto speciálních přístrojů využívá.
- Str. 30, Nespektrální interference: „*nespektrální interference ovlivňují ……a kónusy interface*. Mohla byste vysvětlit jakým způsobem ovlivňují nespektrální interference přenos iontů skrze kónusy rozhraní?
- Str. 31, Tab. I: Prosím o revizi tabulky z pohledu interferujících iontů, např. kovové prvky Mg, Ca, Al nebudou interferovat UV-VIS měření, které je prováděno v roztoku, u ICP-MS by oponent pro lepší orientace uvítal rozdělení na interference spektrální (izotopy) a nespektrální (ionty))
- Str. 34, Příprava kalibračních roztoků: Jak jste připravila standard $Cl^-$ a $F^-$ o koncentraci 10 000 mg $l^{-1}$ pro přípravu zásobních roztoků? V seznamu chemikálií máte uvedeny pouze CRM o desetkrát nižší koncentraci.
- Str. 37 a Str. 43, Příprava obohacených vzorků minerálních vod: Byly pro přípravu použity odměrné baňky? V případě přípravy vzorku $F^-$ (str. 43) je součet objemů pouze 30 ml a tento objem odměrných baněk v laboratoři nemáme k dispozici. Pro přehlednější prezentaci přípravy obohacených vzorků bych navrhoval využití tabulek, kde by byly zahrnuty i koncentrace připravených roztoků.
- Str. 39, Linearita kalibračních závislostí: Jaký byl skutečný lineární rozsah kalibračních závislostí pro $Br^-$, $I^-$? Informace pro $Cl^-$ nejsou uvedeny, prosím o doplnění.
- Str. 48, Tab. II Porovnání kalibračních rozsahů a koeficientů determinace: V tabulce jsou porovnávány hodnoty $R^2$ (ISE, UV-VIS, coulometrie) s korelačními koeficienty viz odpovídající obrázky Obr. 6, Obr. 10 a Obr. 11 (ICP-MS). Prosím o porovnání $R^2$ pro všechny metody.
- Str. 51, „*Vyčištění dvojice kónusů před měřením zlepšilo vlastnosti měření, ICP-MS poté poskytoval nižší odezvy a lepší RSD*.“ Opravdu vyčištění zasoleného rozhraní vedlo ke snížení odezvy ICP-MS spektrometru?
- Prezentace o porovnání dosažených výsledků: Pro snadnější porovnání výsledků bych navrhoval do uvedených tabulek zahrnout i výsledky z komplexních analýz (přírodní minerální vody), etikety (balené vody) a nejistotu měření pro ISE, UV-VIS, argentometrickou titraci, průtokovou coulometrii a ICP-MS, kterou studentka v rámci DP erudovaně spočítala. V tomto případě by se studentka vyhnula neurčitým frázím „*o něco nižší*“, „*blízká k hodnotě*“ z obalu apod, protože interval spolehlivosti pro výsledek by při zahrnutí vypočtené nejistoty měření mohl obsahovat hodnotu koncentrace halogenidu z komplexní analýzy/etikety.
- Str. 60, Statistické porovnání výsledků stanovení fluoridů by mohlo zahrnovat i párový test pro porovnání dvojice použitých metod.

- Str. 68, „*Naměřené LOD a LOQ u $F^-$ ISE jsou zhruba o dva řády vyšší, než uvádí literatura*“ Nemohl by tento rozdíl souviset se stářím ISE elektrody?
- Str. 69, „ *Preciznost vyšla nižší (3,5 % na koncentrační úrovni 0,5 mg $l^{-1}$) než v literatuře (10,2 % na koncentrační úrovni 0,007 mg $l^{-1}$)*“. Prosím o diskusi závislosti RSD na koncentračních hladinách napříč kalibračním rozsahem (LOQ vs nejvyšší kalibrační standard)

V rámci diskuse bych studentku požádal o zodpovězení následujících otázek:

- Zkoušela jste v rámci vývoje ICP-MS metody analyzovat $Cl^-$ a $Br^-$ na izotopech $^{35}Cl$, $^{37}Cl$, $^{79}Br$ a $^{81}Br$? Pokud ano, který z dvojice poskytoval spolehlivější data?

- Kterou z uvedených analytických metod byste si vybrala pro stanovení halogenidů v minerálních vodách?

Celkové hodnocení:
I přes dílčí výhrady považuji práci za velmi zdařilou a jednoznačně ji **doporučuji k obhajobě** na Katedře analytické chemie PřF UP v Olomouci.

V Olomouci dne 10. 1. 2022 RNDr. Tomáš Pluháček, Ph.D.