

Posudek oponenta na doktorskou disertační práci

Ing. Pavel Pořízka

USING LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY (LIBS) FOR MATERIAL ANALYSIS

VYUŽITÍ SPEKTROMETRIE LASEREM BUZENÉHO PLAZMATU (LIBS) PRO MATERIÁLOVOU ANALÝZU

Disertační práce na téma využití pokročilých chemometrických metod pro identifikaci geologických vzorků a stanovení jejich kvantitativního složení představuje jeden z nejdůležitějších úkolů těžebního průmyslu a dalších navazujících odvětví. Využití spektroskopie laserem buzeného mikroplazmatu jako rozvíjející se moderní metody k těmto účelům jen podtrhuje aktuálnost řešené problematiky. Konkrétně se v ní autor zabývá použitím regrese hlavních komponent (PCR), regrese částečných nejmenších čtverců (PLSR) pro sestavení kalibračních křivek s eliminací vlivu matrice vzorků a kalibračních standardů a metodami hlavních komponent (PCA) a Kohonenových map pro identifikaci vzorků a tzv. odlehých bodů v kalibračních závislostech i skupinách vzorků. Předností těchto metod je využití širších úseků emisních spekter pořízených metodou LIBS k podchycení variability i společných znaků vzorků, než jen konkrétních samostatných spektrálních čar. Jde tedy o multivariační metody. Autor na konkrétních referenčních vzorcích jasně ukazuje rozdíly v kalibračních závislostech a jejich kvalitativní zlepšení linearitu a spolehlivosti identifikace i stanovení složení vzorků. Pozitivní vliv multivariačních metod na správnost a přesnost analýz je zdokumentován na třech případových studiích.

Po rozsáhlé teoretické části, která objasňuje principy a zachycuje nejdůležitější oblasti LIBS a multivariační analýzy, následují výsledky experimentů, které sestávají ze 3 případových studií. V první studii se řeší výběr nejlepší metody přípravy vzorků a výběr nejvhodnějších analytických čar mědi a normovacích čar pro klasické kalibrační závislosti. Dle linearitu kalibračních křivek autor vyvozuje, že prakticky nejvhodnější přípravou je nanesení práškového vzorku na lepicí pásku a nejlepší čarou pro normalizaci je Al I 396,12 nm pro soubor 8 z 10 vzorků (2 byly odlehlé) monzonitu s obsahem mědi 0,2-1,38 %.

V případové studii II bylo vybráno 18 referenčních materiálů: 6 prachovců, 5 sulfidů a 7 dolomitů. Nejprve byly podrobeny PCA na základě obsahů Al, Ca, Si dle XRF analýzy a porovnány s touž analýzou dat LIBS s užitím 16 čar uvedených prvků. Dále byly vytvořeny Kohonenovy mapy a spolu s PCA byly využity ke stanovení odlehých bodů, tj. k vyřazení referenčních vzorků, které se svými vlastnostmi vymykají ostatním naměřeným spektrům, a tudíž nejsou vhodné k identifikaci a kvantifikaci při analýze neznámých vzorků. V závěru studie autor vyvozuje, že po rozčlenění vzorků a standardů do skupin dle jejich vlastností při LIBS je možné uvnitř těchto skupin provádět relativně úspěšně kvantitativní stanovení užitím jednoduchých kalibračních křivek. Naproti tomu PCR a PLSR mohou pracovat s celým souborem, který obsahuje různé matrice, a přesto relativně správně předpovídají obsah daného prvku ve vzorku.

Případová studie III obdobným způsobem řeší klasifikaci 52 andezitových a 28 dioritových vzorků a opět kvantitativní stanovení mědi. Výsledně pak autor doporučuje užitím PCA stanovit tzv.

odlehle body ze souboru analyzovaných vzorků, následně je rozčlenit do matričně podobných skupin a uvnitř těchto skupin pak klasickými kalibračními křivkami stanovit obsah požadovaného prvku s dostatečnou přesností. PCR a PLSR pak mohou tuto přesnost ještě zvýšit. Navíc metoda LIBS těží z matriční závislosti naměřených spekter, což je na rozdíl od kalibrační závislosti výhodné pro identifikaci vzorku.

Předložená práce splnila stanovený cíl a obsahuje důležité podklady pro další výzkum v oblasti praktických aplikací LIBS. Použité postupy jsou přiměřené zkoumané problematice a mají velký význam pro rozvoj LIBS i těžebního průmyslu, konkrétně tím, že zpřesňují a urychlují stanovení mědi v těžných horninách a tyto horniny klasifikují.

Teze této práce jsou zdařilým zestručněním jejího obsahu, povětšinou bez ztráty důležitých informací. Jsou členěny obdobným způsobem jako disertační práce. Uvítal bych jasnější oddělení vlastních výsledků na str. 18 a zařazení stručného pojednání o Kohonenových mapách, což by snad ještě přijatelně zvětšilo rozsah tezí o jednu stranu oproti současným 27.

Po formální stránce je práce správně a přehledně členěna. Jazyková i grafická úroveň je velmi dobrá. K práci mám následující formální připomínky:

Abstrakt: Metoda PLSR je regrese metodou tzv. částečných nejmenších čtverců. Pokud se napíše jen regrese metodou nejmenších čtverců, nastává záměna za naprosto běžný a široce využívaný regresní algoritmus, který by zde nepřinesl nic nového.

Str. 13: Zápis jednotek - raději $W \cdot \text{cm}^{-2}$ než GW/cm^2 s lomítkem, také nepoužívat cm/s .

Str. 16: Veličiny a jiné symboly je vhodné psát v textu kurzívou.

Str. 21: Nesouhlasím s tvrzením „Regardless of the limitations, the LIBS sensitivity is well under the ppm level for trace elements in solids or liquids“. Týká-li se věta limitů detekce, pak hodnota zlomků ppm není právě typická pro LIBS, spíše jednotky a více ppm. Také navrhuji používat výraz „detection capability“, neboť „sensitivity“ se týká směrnice kalibračních závislostí a autor také tento výraz v této souvislosti dále používá.

V práci nejsou vypočteny a porovnány limity detekce (LOD). Autor tuto skutečnost vysvětluje nedostatkem vhodných bodů v kalibračních závislostech. To však není podstatné, neboť LOD 3-sigma se počítá ze směrnice začátku kalibrační závislosti z nuly do prvního nebo více nenulových obsahů (v závislosti na počtu a rozmístění bodů v křivce) právě proto, že se nepředpokládá konstantní směrnice v celém měřeném rozsahu obsahů. Je nutno však dodat, že se zřejmě nebude těžit surovina, v níž je obsah mědi blízko LOD metody LIBS.

Str. 47: U pevných vzorků se správně používá výraz „content“ (obsah), nikoliv koncentrace, i když se často nesprávně vyskytuje i v recenzovaných publikacích.

Str. 53, 54: Tabulky 5 a 6 by bylo vhodné umístit na 1 stránku, což by zlepšilo orientaci a usnadnilo porovnání výsledků. Obsahy matričních prvků by měly být buď v obou tabulkách přepočteny na oxidy, nebo ponechány přímo jako obsahy prvků, nikoliv rozdílne.

Str. 56-61 a jinde: Vzhledem k neostrému rozhraní mezi jednotlivými typy hornin a rozdělení vzorků v mapě na obr. 34 a poloze všech bodů v kalibrační závislosti na obr. 35 a vybraných bodů v obr. 36b,

37b považuji za diskutabilní označení referenčních vzorků Oreas O91, 92, 160, 162 jako odlehlé body, i když PCA i Kohonenovy mapy zhruba ukazují stejné rozdělení a vyčleňují tyto vzorky do jiných skupin.

Otázky:

1. Str. 14, obr. 7: Jak byly vedeny oba paprsky u DP LIP na svislý proud kapaliny? Oba přicházely zprava? Byl to snad kolineární DP LIBS nebo ortogonální, kde první přicházel zprava a druhý v odstupu 1 mikrosekundy kolmo na rovinu obrázku? Čas na obrázku se počítal od okamžiku začátku pulzu 1. nebo 2. paprsku?
2. Str. 16: Nemá být značení vztahů 1.5a-d místo opakovaných 1.5a? Lze výraz pro parametr a ještě zjednodušit (zlomek s pološířkami)?
3. Str. 20, vztah 1.15: Nevnáší zanedbání přístrojového rozšíření čáry příliš velkou chybu do stanovení hustoty elektronů?
4. Str. 21, 22: Vysvětlíte volbu $k_c = 3$ ve vztazích 1.17a, b. V referenci [13] o 33.33% nejistotě nic není.
5. Str. 55 a dále: Souvisí obsah mědi s obsahem matričních prvků? To může být pro těžební průmysl důležité.

Předloženou disertační práci doporučuji k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení rovněž doporučuji udělení titulu Ph.D.

V Brně dne 4. 8. 2014



Mgr. Aleš Hrdlička, Ph.D., oponent