

Oponentský posudek diplomové práce

Martina Riesová (Přírodovědecká fakulta UK, Praha):

Oscilující elektrolyty v elektroforéze

Oponent: RNDr. Václav Kašička, CSc., Ústav organické chemie a biochemie AV ČR, Praha

Předkládaná diplomová práce se zabývá studiem speciálních případů elektromigračních procesů, tzv. oscilujícími elektrolytovými systémy. I když by se na první pohled mohlo zdát, že se jedná o čistě teoretickou, „akademickou“ problematiku základního výzkumu, není tomu tak, neboť výskyt oscilací v elektrolytech má i významné praktické důsledky – znemožňuje využití těchto elektrolytů jako základních elektrolytových systémů pro praktické kapilární elektroforetické separace a analýzy. Vzhledem k širokému využití kapilární elektroforézy (CE) pro analýzu pestré škály látek je zřejmé, že preventivní vyloučení těchto systémů z množiny elektrolytů využitelných pro CE analýzy a separace je velmi důležité. Téma diplomové práce je tedy aktuální a vědecky i prakticky významné.

Autorka si stanovila 3 dílčí cíle:

1. Pomocí upraveného simulačního elektroforetického programu PeakMaster nalézt nové oscilující elektrolyty, tj. elektrolyty s komplexními hodnotami vlastních pohyblivostí (tzv. eigenmobilit) a optimalizovat jejich složení tak, aby oscilace těchto systémů byly co nejstabilnější a nejrobustnější.
2. U vybraných elektrolytových systémů ověřit jejich oscilační chování experimentálně.
3. Najít experimentální parametry porovnatelné s jejich teoreticky předpověditelnými hodnotami, toto porovnání provést a vyhodnotit jejich shodu.

Rád konstatuji, že všechny tyto dílčí cíle diplomantka úspěšně splnila. Výsledky diplomové práce představují významný a cenný příspěvek k teoretickému popisu elektromigračních procesů, jejichž důkladné pochopení a prozkoumání je tím důležitější, čím více se kapilární elektromigrační metody uplatňují jako vysoce účinné a citlivé metody v analytické praxi. Práce výhodně navazuje na předchozí výsledky pracoviště diplomantky, na kterém je teorie elektromigračních procesů dlouhodobě studována a jež v této oblasti patří k absolutní světové špičce.

Výsledky přináší řadu nových poznatků, mj. byly nalezeny nové oscilující elektrolytové systémy s komplexně sdruženými eigenmobilitami, které stabilně oscilují s různou frekvencí i amplitudou. Tyto systémy byly optimalizovány tak, aby imaginární složka jejich komplexní eigenmobility byla maximální. K úspěchům diplomové práce patří, že u většiny teoreticky předpověděných oscilujících elektrolytů bylo oscilační chování experimentálně prokázáno a že velmi dobrá shoda byla dosažena i v případě porovnání experimentální pozice systémové zóny a její teoretické pozice spočtené programem PeakMaster a dále mezi experimentálně určenou amplitudou oscilací a amplitudou odvozenou ze simulací elektromigračních procesů programem Simul. Testování elektrolytových systémů programy PeakMaster a Simul na výskyt oscilací umožňuje vyhnout se použití oscilujících elektrolytů jako základních elektrolytů v kapilární elektroforéze a zefektivnit tak volbu vhodných základních elektrolytů pro konkrétní CE separace.

Po formální stránce je diplomová práce sepsána přehledně, pečlivě a v pěkné grafické úpravě.

Připomínky, dotazy a náměty do diskuse:

1. V práci se vyskytuje několik ne zcela přesných termínů a formulací:
 - V seznamu symbolů a zkratk by konstanta pK_a měla být přesněji definována jako záporný dekadický logaritmus „acido-bazické disociační konstanty“, neboli konstanty acidity, nikoli

jen „obecné“ disociační konstanty, neboť u disociační konstanty by mělo být vždy uvedeno, jakou disociaci, tj. disociaci jakého typu či jaké sloučeniny (komplexu), tato konstanta charakterizuje. Zkratka DAD by měla být přesněji „dekódována“ jako detektor s diodovým polem (či detektor s polem diod; anglicky „diode array“, nikoli „diod array“) než detektor diodového pole, neboť tento detektor diodové pole nedetekuje, ale využívá ho k současnému měření absorpce záření při různých vlnových délkách.

- Místo termínu „systémový pík“, který autorka používá k označení „jevu s elektroforézou nevyhnutelně spojeného“, by bylo vhodnější používat (zvláště při úvodním popisu tohoto jevu) termín „systémová zóna“, neboť její výskyt je podstatou tohoto jevu. Přesně vzato, „systémový pík“ je pouze obrazem systémové zóny na elektroforegramu.
 - Formulaci „složka je UV-aktivní“ (str. 14, par. 3) by bylo vhodnější vyjádřit formulací „složka absorbuje UV záření“, resp. popsat tuto složku jako „složka absorbující UV-záření“.
 - Ve výčtu obecných zákonitostí, na nichž je založen program Simul (str. 21, par. 1), by „podmínka neutrality“ měla být přesněji specifikována jako „podmínka elektroneutrality“.
2. Informaci oznámenou v první větě úvodu diplomové práce, že elektroforéza je stará více než 100 let, pro zajímavost doplňuji, že elektroforéza je stará dokonce již více než 200 let, neboť první pozorování jevů elektroforézy a elektroosmózy bylo popsáno Reussem již v r. 1807.
 3. Tvrzení na str. 10, par. 1, že název systémový pík byl poprvé použit pro pojmenování stejného jevu v HPLC, by mělo být doloženo odkazem na publikaci, ve které se tak stalo.
 4. Jak velkou roli hrají korekce termodynamických hodnot pK_a a limitních iontových pohyblivostí na konkrétní iontovou sílu a teplotu při vyhledávání oscilujících elektrolytů? Např. jaké hodnoty pK_a a limitních iontových pohyblivostí byly vzaty jako vstupní hodnoty těchto parametrů do programu PeakMaster a s jakými hodnotami těchto parametrů byly prováděny výpočty pro konkrétní složení základního elektrolytu 5 mM GMP, 5 mM H_3PO_4 , 14.2 mM Na^+ , tj. jak velké byly korekce vstupních hodnot pK_a a limitních pohyblivostí na konkrétní iontovou sílu tohoto základního elektrolytu a reálnou teplotu uvnitř kapiláry?
 5. Je možné na základě dosavadního studia oscilujících elektrolytů vyslovit určitá doporučení, jakým složením základních elektrolytů by se měli uživatelé kapilární elektroforézy vyhnout, aby jim tyto systémy nezačaly oscilovat?

Závěr:

Autorka prokázala výborné teoretické znalosti zkoumané problematiky a schopnost jejich tvůrčího praktického využití. Diplomová práce přináší cenné nové poznatky o speciálních elektrolytových systémech a přispívá tak k hlubšímu pochopení elektromigračních procesů i k jejich praktickému využití. Diplomovou práci proto plně doporučuji k obhajobě a hodnotím ji klasifikačním stupeň „výborně“.

V Praze, dne 10.5.2008

RNDr. Václav Kašička, CSc.