

# Obsah

	ÚVOD . . . . .	9
1	ZÁKLADY REAKČNÍ CHROMATOGRAFIE . . . . .	11
1.1	Definice v reakční chromatografii . . . . .	11
1.1.1	Některé základní vztahy a veličiny v plynové a vysokoúčinné kapalinové chromatografii, eluční charakteristiky a účinnost kolon . . . . .	12
1.1.2	Způsoby identifikace látek plynovou a vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií . . . . .	15
1.1.3	Základní metody kvantitativní analýzy . . . . .	15
1.2	Rozdělení reakční plynové a vysokoúčinné kapalinové chromatografie . . . . .	16
1.3	Způsob provádění reakcí . . . . .	17
1.3.1	Reakce probíhající před chromatografickou kolonou . . . . .	17
1.3.2	Reakce probíhající na chromatografické koloně . . . . .	18
1.3.3	Reakce probíhající za chromatografickou kolonou . . . . .	19
1.3.4	Složitější reakční systémy . . . . .	21
1.4	Některé teoretické aspekty reakční chromatografie . . . . .	21
1.4.1	Teorie reakční plynové chromatografie . . . . .	21
1.4.1.1	Reakce v chromatografické koloně, vliv na eluční charakteristiky . . . . .	22
1.4.1.2	Reakce před a za chromatografickou kolonou, vliv na eluční charakteristiky . . . . .	29
1.4.2	Teorie reakční vysokoúčinné kapalinové kolonové chromatografie . . . . .	32
1.5	Chemické reakce v tenkovrstvé a papírové chromatografii . . . . .	33
1.5.1	Příprava derivátů . . . . .	37
1.5.2	Degradační reakce . . . . .	37
1.5.3	Reakce se skvrnami izolovanými v TLC a PC . . . . .	41
	Literatura . . . . .	42
2	IDENTIFIKACE ORGANICKÝCH LÁTEK POMOCÍ REAKČNÍ CHROMATOGRAFIE . . . . .	47
2.1	Systematická analýza . . . . .	47
2.1.1	Organokřemičité sloučeniny . . . . .	47
2.2	Základní metody reakční plynové chromatografie . . . . .	50
2.2.1	Hydrogenace a hydrogenolýza . . . . .	51
2.2.2	Dehydrogenace . . . . .	51
2.2.3	Ozonolýza . . . . .	51
2.2.4	Dehydratace, dekarboxylace a dehydroxylace . . . . .	52
2.2.5	Teplné a jiné způsoby rozkladu . . . . .	52

2.2.6	Hydrolyza . . . . .	53
2.2.7	Tvorba málo těkavých produktů – eliminační metoda . . . . .	53
2.2.8	Tvorba těkavých a pro chromatografický systém vhodnějších sloučenin . . . . .	68
2.2.8.1	Chemická přeměna na vhodnější sloučeniny . . . . .	72
2.2.8.2	Chemické reakce funkčních skupin za vzniku těkavých, popř. plynných produktů . . . . .	73
2.2.8.3	Konverze za účelem zvýšení citlivosti detektoru . . . . .	74
2.2.9	Chemická reakce a další způsoby identifikace látek eluujících z kolony . . . . .	75
2.3	Kontinuální elementární analýza . . . . .	77
2.4	Důkaz prvků . . . . .	80
2.5	Důkaz funkčních skupin . . . . .	81
2.5.1	Dusíkaté funkční skupiny . . . . .	84
2.5.2	Funkční skupiny obsahující síru . . . . .	86
2.5.3	Karboxylová skupina . . . . .	92
2.5.4	Důkaz funkčních skupin na aromatickém jádře . . . . .	95
2.5.4.1	Nitroskupina . . . . .	95
2.5.4.2	Sulfoskupina . . . . .	97
2.5.4.3	Nitrilová skupina . . . . .	101
2.5.4.4	Amidoskupina . . . . .	102
2.5.4.5	Aminoskupina . . . . .	105
	Literatura . . . . .	105
3	STRUKTURNÍ ANALÝZA . . . . .	111
3.1	Metody strukturní analýzy . . . . .	111
3.1.1	Hydrogenace a hydrogenolýza . . . . .	111
3.1.2	Dehydrogenace . . . . .	115
3.1.3	Ozonolýza . . . . .	115
3.2	Dvojně a trojně vazby . . . . .	117
3.3	Skelety molekul . . . . .	120
3.3.1	Sloučeniny s jednoduchou vazbou —C—C— . . . . .	121
3.4	Izomery . . . . .	123
3.5	Alkylskupiny a jejich poloha . . . . .	124
3.6	Methylskupina a fenylyskupina na křemiku . . . . .	128
	Literatura . . . . .	131
4	VYUŽITÍ REAKČNÍ CHROMATOGRRAFIE V KVANTITATIVNÍ ANALÝZE . . . . .	133
4.1	Elementární analýza . . . . .	133
4.1.1	Stanovení uhlíku, vodíku, dusíku, kyslíku a síry . . . . .	135
4.1.2	Stanovení ostatních prvků . . . . .	141
4.2	Stanovení funkčních skupin . . . . .	141
4.2.1	Skupiny obsahující kyslík . . . . .	142
4.2.1.1	Hydroxylová skupina . . . . .	142

4.2.1.2	Karbonylová skupina . . . . .	142
4.2.1.3	Karboxylová skupina . . . . .	143
4.2.1.4	Estery . . . . .	144
4.2.1.5	Anhydridy . . . . .	145
4.2.1.6	Epoxidy . . . . .	145
4.2.1.7	Sacharidy . . . . .	145
4.2.1.8	Alkoxykupina . . . . .	146
4.2.2	Skupiny obsahující dusík . . . . .	146
4.2.2.1	Aminy . . . . .	146
4.2.2.2	Hydrazin a jeho organické deriváty . . . . .	152
4.2.2.3	Nitrosloúčeniny . . . . .	154
4.2.2.4	Azo-, azoxy- a diazosloúčeniny . . . . .	154
4.2.2.5	Karbamáty . . . . .	157
4.2.2.6	Amidy, imidy a azidy . . . . .	157
4.2.2.7	Nitrily . . . . .	158
4.2.2.8	Ostatní dusíkaté funkční skupiny . . . . .	158
4.2.2.9	N-alkylové sloučeniny . . . . .	158
4.2.3	Skupiny obsahující síru . . . . .	159
4.2.3.1	Thioly . . . . .	159
4.2.3.2	Sulfidy a disulfidy . . . . .	159
4.2.3.3	Sulfonové kyseliny . . . . .	159
4.2.3.4	Sulfonamidy . . . . .	160
4.2.3.5	Thiokarbamáty . . . . .	160
4.2.4	Nenasycené vazby . . . . .	160
4.2.5	Ostatní funkční skupiny . . . . .	161
4.2.5.1	Aktivní vodík . . . . .	161
	Literatura . . . . .	163
5	DERIVATIZACE A JEJÍ VÝZNAM V CHROMATOGRÁFII . . . . .	168
5.1	Derivatizace v plynové chromatografii . . . . .	169
5.1.1	Snižování bodu varu – zvýšení těkavosti látek . . . . .	169
5.1.2	Zamezení nežádoucí sorpce . . . . .	171
5.1.3	Zlepšení selektivity a zvýšení citlivosti detekce . . . . .	172
5.1.4	Příprava derivátů . . . . .	172
5.1.5	Deriváty a nejvýznamnější derivatizační reakce využívané při plynové chromatografické analýze . . . . .	174
5.2	Derivatizace v HPLC . . . . .	190
5.2.1	Reaktory používané při derivatizaci za kolonou . . . . .	190
5.2.2	Teorie toku mobilní fáze derivatizačním reaktorem . . . . .	192
5.2.2.1	Trubkový náplňový reaktor . . . . .	193
5.2.2.2	Průtokový kapilární reaktor . . . . .	196
5.2.2.3	Trubkový reaktor se segmentovaným tokem . . . . .	198
5.2.3	Aplikace průtokových reakčních detektorů . . . . .	203
5.2.3.1	Derivatizační techniky . . . . .	203



5.2.3.2	Uplatnění průtokových reakčních detektorů v praxi . . . . .	207
5.3	Aplikace derivatizačních reakcí v kapalinové chromatografii . . . . .	208
5.3.1	Deriváty vhodné ke spektrofotometrické detekci v ultrafialové a viditelné oblasti spektra v TLC a HPLC . . . . .	209
5.3.2	Deriváty vhodné k fluorimetrické detekci aplikované v kapalinové chromatografii . . . . .	219
5.3.3	Derivatizační reakce využívané k ostatním, méně běžným způsobům detekce	228
5.3.4	Derivatizace pro detekci atomovou absorpční spektroskopií . . . . .	228
5.3.5	Tvorba kovových chelátů . . . . .	230
5.4	Směr současného vývoje . . . . .	230
	Literatura . . . . .	233
6	<b>PYROLYZA</b> . . . . .	245
6.1	Technika pyrolýzy . . . . .	246
6.2	Pyrolyzéry . . . . .	247
6.2.1	Obecné zásady konstrukce . . . . .	247
6.2.2	Pyrolyzéry s konstantním ohřevem . . . . .	248
6.2.2.1	Jednodušší systémy . . . . .	248
6.2.2.2	Složitější systémy . . . . .	249
6.2.3	Pyrolyzéry s impulsním ohřevem . . . . .	249
6.2.3.1	Pyrolyzéry vláknového typu s ohmickým ohřevem . . . . .	250
6.2.3.2	Pyrolyzéry vláknového typu s vysokofrekvenčním indukčním ohřevem . . . . .	253
6.2.3.3	Nanášení vzorku na vlákno pyrolyzéro . . . . .	256
6.2.4	Faktory ovlivňující průběh analýzy . . . . .	256
6.2.5	Základní zákonitosti termické destrukce vysokomolekulárních látek . . . . .	257
6.2.5.1	Destrukce v hlavním řetězci . . . . .	257
6.2.5.2	Destrukce v bočním řetězci . . . . .	259
6.2.6	Kvalitativní analýza . . . . .	260
6.2.7	Kvantitativní analýza . . . . .	261
6.2.8	Použití pyrolyzní plynové chromatografie v praxi . . . . .	263
	Literatura . . . . .	264
	Rejstřík . . . . .	270