

O B S A H

Analytická chemie II.

	str.
Úvod	4
1. Infračervená a Ramanova spektroskopie .....	4
1.1. Vznik vibračně rotačních spekter .....	4
Charakterizace různých typů vibrací v polyatomické molekule .....	6
1.2. Přístrojová technika v infračervené spektroskopii .....	7
1.3. Analytické aplikace infračervené spektroskopie .....	8
Kvantitativní analýza .....	13
1.4. Ramanova spektroskopie .....	13
Měření Ramanových spekter .....	14
Využití Ramanovy spektroskopie v praxi .....	14
2. Vysokofrekvenční spektroskopie .....	15
2.1. Teoretický základ NMR spektroskopie .....	15
Magnetický moment jader .....	15
2.1.1. Interakce magnetického momentu jádra s vnějším magnetickým polem .....	16
2.1.2. Měření NMR spekter .....	18
Možnosti špičkových přístrojů v současné době a jejich směry vývoje .....	20
2.1.3. Interpretace NMR spektra .....	21
Chemický posun .....	21
Mechanismy stínění .....	22
Spinová interakce .....	24
Systémy spekter I. řádu .....	25
Kvantitativní údaje zaznamenané ve spektru .....	28
2.1.4. Aplikace NMR spektroskopie ve výzkumné a technické praxi .....	29
2.2. Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) .....	30
3. Hmotnostní spektrometrie .....	31
3.1. Separace iontů .....	31
3.2. Základní funkční součásti hmotnostního spektrometru .....	31
3.3. Systémy zavádění vzorku .....	32
3.4. Způsoby ionizace .....	33
3.4.1. Ionizace nárazem elektronů .....	33
3.4.2. Chemická ionizace .....	33
3.4.3. Ionizace polem .....	33
3.4.4. Desorpce polem .....	34
3.4.5. Desorpční chemická ionizace .....	34
3.5. Hmotnostní analyzátory .....	34
3.5.1. Magnetický hmotnostní spektrometr s jednoduchou fokusací .....	34
3.5.2. Magnetický hmotnostní spektrometr s dvojitou fokusací .....	35
3.5.3. Kvadrupolový hmotnostní spektrometr .....	36
3.6. Rozlišovací schopnost .....	36
3.7. Detekce a registrace .....	37
3.8. Analytické využití hmotnostní spektrometrie .....	37
4. Chromatografická separace .....	40
4.1. Úvod .....	40
4.2. Základní definice, principy a rozdělení chromatografických metod .....	41
4.3. Teoretické základy chromatografického procesu .....	42
4.3.1. Tvorba elučních křivek, eluční data .....	43
4.3.2. Termodynamické faktory separace .....	44
Adsorpce na polárních adsorbentech a chemisorpce .....	45
Iontově výměnná chromatografie .....	46
Mechanismus síťového efektu .....	47
Rozdělování mezi dvě nemísitelné fáze .....	47

Energie sorpčních sil - vzájemná interakce molekul .....	48
4.3.3. Kinetické faktory chromatografického procesu .....	50
Eluční objem a jeho vztah k distribuční konstantě a hodnotě $R_F$ .....	51
4.3.4. Teorie ideální chromatografie - teoretického patra .....	51
4.3.5. Teorie difúzní - rychlostní (dynamická) .....	53
4.3.6. Rozlišení .....	56
4.4. Plynová chromatografie .....	59
4.4.1. Vliv tlaku a teploty na retenční charakteristiky .....	59
4.4.2. Volba a výběr stacionárních fází, jejich nosičů a nosného plynu .....	62
4.4.3. Kolony používané v plynové chromatografii .....	64
4.4.4. Dávkovací zařízení .....	64
4.4.5. Obecná kritéria a charakterizace detektorů užívaných v kolonové chromatografii .....	64
Klasifikace detektorů .....	66
Korekce na rozdílnou odezvu detektorů .....	67
4.4.6. Detektory pro plynovou chromatografii .....	68
Tepelně vodivostní detektor - katharometr (TCD) .....	68
Ionizační detektory .....	69
Plamenový - ionizační detektor (FID) .....	69
Heliový ionizační detektor (HeD) .....	71
Detektor elektronového záchytu (ECD) .....	72
Ostatní typy detektorů .....	73
4.5. Kapalinová chromatografie .....	74
4.5.1. Kolonová kapalinová chromatografie adsorpční, rozdělovací a ionexová .....	74
4.5.2. Schéma kapalinového chromatografu .....	74
Vysokotlaká čerpadla a tlumiče pulsů .....	76
Dávkování vzorků .....	77
Chromatografické kolony .....	78
4.5.3. Detektory pro kapalinovou chromatografii .....	78
Spektrofotometrické detektory .....	79
Refraktometrické detektory .....	81
Elektrochemické detektory .....	82
Ostatní typy detektorů .....	82
4.5.4. Dělicí systémy v kapalinové chromatografii .....	82
Sorbenty jako náplně chromatografických kolon .....	83
Rozpouštědla používaná v kapalinové chromatografii jako mobilní fáze .....	84
4.5.5. Chromatografie v systému kapalina - tuhá fáze .....	87
Adsorbenty a chemicky vázané fáze .....	88
Oxid hlinitý .....	88
Silikagel .....	88
Chemicky vázané polární i nepolární stacionární fáze .....	89
Chromatografie na iontoměničích .....	90
Chromatografie iontových párů .....	90
4.5.6. Chromatografie v systému kapalina - kapalina .....	90
4.5.7. Gelová permeační chromatografie (GPC) .....	91
Používané gely a rozpouštědla .....	92
4.5.8. Planární techniky kapalinové chromatografie .....	93
Princip chromatografie v plošném uspořádání .....	93
Chromatografický papír .....	94
Sorbenty pro tenkou vrstvu .....	95
Nanášení vzorků .....	95
Detekce v papírové a tenkovrstvé chromatografii .....	95
Vysokoučinná chromatografie na tenké vrstvě (HPTLC) .....	96
4.6. Kvalitativní a kvantitativní vyhodnocování chromatografických křivek .....	97
4.6.1. Identifikace složek na chromatogramu .....	97

4.6.2.	Kvantitativní vyhodnocování chromatogramů .....	99
	Metody kvantitativní analýzy .....	99
	Přímá metoda vnitřní normalizace .....	99
	Metoda absolutní kalibrace .....	100
	Metoda vnitřního standardu .....	100
	Metoda standardního přídatku .....	100
4.7.	Aplikace chromatografických technik v praxi .....	101
5.	Určování struktury a identifikace organických látek .....	102
5.1.	Úvod .....	102
5.1.1.	Základní pojmy .....	103
5.2.	Elementární mikroanalýza .....	104
5.2.1.	Kvalitativní elementární analýza organické látky .....	104
5.2.2.	Kvantitativní elementární analýza .....	104
	Stanovení uhlíku a vodíku .....	104
	Stanovení dusíku .....	105
	Stanovení halogenů a síry .....	105
	Automatické CHN analyzátory .....	105
5.3.	Rozpustnost organických látek .....	106
5.3.1.	Obecné vztahy .....	108
5.3.2.	Chemismus rozpouštění v reaktivních rozpouštědlech .....	108
5.4.	Určování fyzikálních konstant .....	109
5.4.1.	Stanovení teploty tání .....	109
5.4.2.	Stanovení teploty varu .....	110
5.5.	Metody k určení struktury a k identifikaci organických látek .....	110
5.5.1.	Chromatografická identifikace organických látek .....	114
5.5.2.	Význam přípravy derivátů .....	117
5.5.3.	Koncentrační techniky úpravy vzorků při stopové analýze .....	118
5.6.	Identifikace, stanovení a strukturní analýza jednotlivých skupin organic- kých látek .....	119
5.6.1.	Uhlovodíky .....	119
	Nasyčené alifatické uhlovodíky .....	119
	Nenasycené uhlovodíky .....	120
	Aromatické uhlovodíky .....	121
	Identifikace uhlovodíků na základě spekter .....	122
	Chromatografická analýza uhlovodíků .....	123
5.6.2.	Halogensloučeniny .....	126
	Reakce alkylhalogenidů s thiomocovinou .....	127
	3,5-Dinitrobenzoáty .....	128
	Chromatografické dělení halogensloučenin .....	128
5.6.3.	Alkoholy .....	129
	Klasifikační reakce alkoholů .....	130
	Oxidace alkoholů .....	130
	Reakce xanthogenová .....	131
	Reakce s fenyl- nebo naftylizokyanáty .....	131
	Reakce s benzoylchloridem .....	131
	3,5-Dinitrobenzoáty alkoholů .....	131
	4-(N,N-Dimethylamino)benzen-4'-azo-benzoáty .....	132
	Chromatografická analýza alkoholů .....	132
	Spektrální metody důkazu hydroxyskupiny a identifikace alkoholů .....	133
	Stanovení hydroxylové skupiny v alkoholech .....	134
5.6.4.	Fenoly .....	134
	Reakce s chloridem železitým .....	135
	Reakce s bromem .....	135
	Vznik aryloxyoctových kyselin .....	135
	Barevné reakce fenolů .....	135
	Spektrální metody k identifikaci fenolů .....	136

Chromatografická analýza fenolů .....	137
5.6.5. Etery a epoxidy .....	139
Vznik sulfidů .....	140
Vznik urethanů .....	140
Jodičnanový test .....	140
Infračervená spektra etherů a epoxidů .....	140
Chromatographie etherů a epoxidů .....	141
5.6.6. Oxo-sloučeniny .....	141
Skupinové reakce k důkazu karbonylové skupiny .....	141
Důkaz skupiny acetylové na uhlíku $\text{CH}_3\text{-CO}$ .....	142
Rozlišení aldehydů a ketonů .....	142
Oxidace aldehydů kyselinou chromovou .....	143
Reakce s benzensulfohydroxamovou kyselinou .....	143
Reakce s fenoly .....	143
Reakce se Schiffovým činidlem .....	143
Reakce s dimedonem .....	144
Spektrální metody k důkazu karbonylu .....	144
Chromatografie oxosloučenin .....	144
Izolace karbonylových sloučenin .....	145
Chinony .....	145
Karbohydráty (cukry) .....	146
Dehydratace sacharidů .....	146
Reakce s fenyldiazinem .....	147
IČ spektroskopie sacharidů .....	147
Chromatografie sacharidů .....	147
5.6.7. Karboxylové kyseliny (jejich anhydridy, chloridy, estery) .....	149
Důkaz karboxylové skupiny .....	149
Reakce sloužící k charakterizaci karboxylových kyselin .....	150
Reakce směřující k identifikaci a event. i k izolaci karboxylových kyselin ..	151
Tvorba solí .....	151
Tvorba esterů .....	151
Tvorba amidů a hydrazidů kyselin .....	152
Tvorba klathrátů - adičních sloučenin s močovinou .....	152
Anhydridy, chloridy a estery kyselin .....	152
Aminokyseliny .....	153
Spektrální metody k identifikaci karboxylových kyselin a jejich derivátů ...	154
Chromatografické metody k separaci kyselin a jejich derivátů .....	156
5.6.8. Aminy .....	159
Důkaz aminoskupiny .....	159
Rozlišení primárních a sekundárních aminů .....	159
Reakce s p-toluensulfochloridem (Hinsbergův test) .....	160
Reakce s 3-nitroftalanhydridem .....	160
Reakce s aromatickými aldehydy .....	161
Reakce diazotační a kopulační .....	161
Tvorba solí .....	162
Spektrální metody využívané k identifikaci aminů .....	163
Chromatografická analýza aminů .....	163
5.6.9. Amidy a podobné sloučeniny .....	166
5.6.10. Imidy .....	168
5.6.11. Nitrily .....	168
5.6.12. Arylizokyanáty .....	170
5.6.13. Azo- azoxy a hydrazosloučeniny .....	170
5.6.14. Hydraziny .....	171
5.6.15. Nitrosloučeniny .....	171
Kvantitativní analýza některých dusíkatých sloučenin .....	173