

Obsah

1	SEPARAČNÍ METODY (doc. RNDr. Ladislav Feltl, CSc.)	11
1.1	Úvod	11
1.2	Extrakce	11
1.2.1	Extrakce tuhé látky kapalinou	13
1.2.2	Extrakce z kapaliny do kapaliny	13
1.2.3	Protiproudné roztřepávání	19
1.3	Chromatografické metody	20
1.3.1	Rozdělení chromatografických metod	21
1.3.2	Migrace zón	23
1.3.3	Rozšiřování zón	26
1.3.4	Faktory ovlivňující účinnost kolony	28
1.3.5	Kapalinová sloupcová (kolonová) chromatografie	29
1.3.6	Chromatografie v plošném uspořádání	40
1.3.7	Plynová chromatografie	45
1.4	Literatura	51
2	METODY STANOVENÍ RELATIVNÍCH MOLEKULOVÝCH HMOTNOSTÍ (RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.)	53
2.1	Základní pojmy	53
2.1.1	Základní definice	53
2.1.2	Polydisperzní látky, distribuční funkce molekulových hmotností	53
2.2	Metody stanovení \bar{M}_n založené na koligativních vlastnostech roztoků látek	57
2.2.1	Izotermická destilace	57
2.2.2	Tenzní osmetrie (VPO)	58
2.2.3	Ebulioskopie a kryoskopie	59
2.2.4	Membránová osmetrie	63
2.2.5	Průměrování molárních hmotností polydisperzních látek při jejich stanovení z koligativních vlastností roztoků	66
2.3	Metoda rozptylu světla koloidními částicemi	67
2.3.1	Podstata rozptylu světla	67
2.3.2	Rozptyl světla v koloidních soustavách	69
2.3.3	Vyhodnocení výsledků metodou Zimmových diagramů	71
2.3.4	Průměrování molárních hmotností polydisperzních látek při metodě rozptylu světla	72
2.4	Viskozimetrické stanovení molární hmotnosti polymeru	73
2.4.1	Princip viskozimetrické metody	73
2.4.2	Zjišťování limitních viskozitních čísel	74
2.5	Sedimentační metody stanovení molární hmotnosti	76
2.5.1	Fyzikální podstata sedimentačních metod	76
2.5.2	Metoda sedimentačních rychlostí	76
2.5.3	Metoda sedimentační rovnováhy	78
2.6	Gelová chromatografie — GPC	79

2.6.1	Mechanismus dělení makromolekul na koloně GPC	79
2.6.2	Kalibrace kolon GPC	80
2.6.3	Vyhodnocování chromatogramů GPC	82
2.6.4	Aparatury a gely pro GPC	83
2.7	Ostatní metody stanovení molárních hmotností látek	84
2.8	Literatura	85
3	METODY ZÍSKÁVÁNÍ STRUKTURÁLNÍCH PARAMETRŮ MOLEKUL (prof. V. Kalous, DrSc.)	86
3.1	Spektrofotometrie ve viditelné a v ultrafialové oblasti	86
3.1.1	Absorpce elektromagnetického záření	86
3.1.2	Elektronová absorpční spektra a jejich vznik	90
3.1.3	Měřicí uspořádání pro ultrafialovou a viditelnou spektrofotometrii	94
3.1.4	Určování struktury molekul z ultrafialových a viditelných spekter	100
3.1.5	Analytické použití spektrofotometrie ve viditelné a ultrafialové oblasti	104
3.1.6	Nefelometrie a turbidimetrie	112
3.1.7	Příklady dalšího použití spektrofotometrie	113
3.1.8	Fluorescenční spektrofotometrie	115
3.2	Infračervená spektrofotometrie	123
3.2.1	Vznik vibračně-rotálních spekter	123
3.2.2	Metodika přípravy vzorků	130
3.2.3	Instrumentace v infračervené spektrofotometrii	133
3.2.4	Daleká infračervená oblast	136
3.2.5	Strukturní diagnostika	139
3.2.6	Kvantitativní analýza za použití infračervených spekter	144
3.3	Ramanova spektroskopie	145
3.3.1	Ramanův efekt a spektra	145
3.3.2	Instrumentace při Ramanově spektroskopii	148
3.3.3	Příprava a ozařování vzorků	151
3.3.4	Strukturní analýza	153
3.3.5	Kvantitativní analýza z Ramanových spekter	154
3.3.6	Novější metody v Ramanově spektroskopii	154
3.4	Mikrovlnná spektroskopie	155
3.4.1	Rotační spektra	155
3.4.2	Experimentální uspořádání pro mikrovlnnou spektroskopii	158
3.4.3	Použití mikrovlnné spektroskopie	160
3.5	Nukleární magnetická rezonance	161
3.5.1	Absorpce energie jádry atomů	161
3.5.2	Stínící konstanta a spektra NMR	166
3.5.3	Chemický posun	168
3.5.4	Základy přístrojové techniky a příprava vzorků	169
3.5.5	Spin-spinová interakce	178
3.5.6	Spektroskopie NMR dalších jader	183
3.5.7	Použití spektroskopie NMR	185
3.5.8	Některá další měření ve spektroskopii NMR	191
3.6	Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)	195
3.6.1	Úvod	195
3.6.2	Spektra EPR	196
3.6.3	Experimentální technika EPR	198
3.6.4	Použití spektroskopie EPR	199
3.7	Mössbauerova spektroskopie	199

3.7.1	Mössbauerův efekt	199
3.7.2	Instrumentace při Mössbauerově spektroskopii	202
3.7.3	Spektra při Mössbauerově spektroskopii	203
3.8	Polarimetrie a další chiroptické metody	204
3.8.1	Optická aktivita	204
3.8.2	Polarimetrie	206
3.8.3	Optická rotační disperze (ORD) a cirkulární dichroismus (CD)	208
3.8.4	Technika měření ORD a CD	210
3.8.5	Chiroptická spektra a jejich použití	212
3.9	Rentgenové difrakční metody (RNDr. Josef Loub, CSc.)	216
3.9.1	Principy difrakce rentgenového záření látkou	216
3.9.2	Polykrystalové metody a jejich využití	225
3.9.3	Základy rentgenové strukturní analýzy	231
3.9.4	Publikování výsledků rentgenostrukturní analýzy	237
3.9.5	Další využití difrakce	238
3.10	Hmotnostní spektrometrie	238
3.10.1	Základní pojmy	238
3.10.2	Experimentální uspořádání pro hmotnostní spektrometrii	239
3.10.3	Hmotnostní analýza anorganických látek	248
3.10.4	Kvantitativní a kvalitativní hmotnostní analýza	249
3.10.5	Určování fyzikálně chemických dat z hmotnostních měření	251
3.10.6	Použití hmotnostní spektrometrie pro určení relativní molekulové hmotnosti a sumárního vzorce látky	252
3.10.7	Fragmentace molekul a její použití ke studiu struktury	255
3.10.8	Interpretace hmotnostních spekter	259
3.10.9	Metastabilní ionty	260
3.11	Použitá a doporučená literatura	265
4	KALORIMETRIE (RNDr. Karel Procházka, CSc.)	269
4.1	Úvod do kalorimetrie	269
4.2	Izotermická kalorimetrie	271
4.3	Adiabatická kalorimetrie	277
4.4	Diatermická kalorimetrie	277
4.5	Diferenční kalorimetrie	283
4.6	Termometrické titrace	286
4.7	Literatura	287
5	EXPERIMENTÁLNÍ METODY CHEMICKÉ KINETIKY (RNDr. Jiří Vohlídal, CSc.)	288
5.1	Základní pojmy	288
5.1.1	Základní pojmy chemické kinetiky	288
5.1.2	Principy získávání chemickokinetických údajů	290
5.2	Dokonale promíchávaný vsádkový reaktor	290
5.2.1	Základní popis vsádkového reaktoru	290
5.2.2	Zjišťování složení reakční směsi ve vsádkovém reaktoru	291
5.2.3	Primární zpracování kinetických údajů	293
5.3	Trubkový reaktor s pístovým tokem	299
5.3.1	Základní bilanční rovnice trubkového reaktoru	299
5.3.2	Metody měření v trubkových reaktorech a zpracování experimentálních dat	302
5.3.3	Reakce provázené změnami hustoty reakční směsi	304
5.4	Dokonale promíchávaný průtokový reaktor	305

5.4.1	Základní popis míchaného průtokového reaktoru	305
5.4.2	Reakce provázené změnou hustoty reakční směsi	306
5.5	Metody studia rychlých reakcí	307
5.5.1	Přehled metod studia rychlých reakcí	307
5.5.2	Metody založené na chemické relaxaci	307
5.5.3	Fotochemické (fotolytické) metody	311
5.5.4	Ostatní metody studia rychlých reakcí	312
5.6	Literatura	313
6	FYZIKÁLNĚ CHEMICKÁ DATA Z ELEKTROCHEMICKÝCH MĚŘENÍ (doc. RNDr. Zdeněk Pavlíček, CSc.)	314
6.1	Potenciometrická měření	314
6.1.1	Elektrodotový potenciál, elektromotorické napětí galvanického článku a jeho měření	314
6.1.2	Měření pH	318
6.1.3	Měření standardních elektrodotových potenciálů	324
6.1.4	Měření aktivitních koeficientů	327
6.1.5	Potenciometrické určování disociačních konstant	327
6.2	Konduktometrická měření	329
6.2.1	Měření vodivosti v roztocích elektrolytů	329
6.2.2	Konduktometrické určování disociačních konstant slabých kyselin a zásad	330
6.2.3	Konduktometrické měření součinu rozpustnosti	331
6.3	Sledování kinetiky elektrodotových dějů	332
6.3.1	Přepětí a polarizace elektrodoty	333
6.3.2	Rychlost reakce přenosu náboje a její závislost na elektrodotovém potenciálu	334
6.3.3	Reverzibilita elektrodotových reakcí	338
6.3.4	Metody sledování kinetiky elektrodotových dějů	340
6.4	Literatura	342
7	VYBRANÉ FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ ANALYTICKÉ METODY (prof. V. Kalous, DrSc.)	344
7.1	Optická emisní spektrální analýza	344
7.1.1	Optická emisní spektrografie (OES)	344
7.1.2	Plamenová emisní fotometrie	356
7.2	Atomová absorpční a fluorescenční spektrofotometrie	356
7.2.1	Absorpce záření volnými atomy	356
7.2.2	Experimentální uspořádání pro AAS	358
7.2.3	Pracovní metodika při AAS	362
7.2.4	Možnosti atomové absorpční spektrofotometrie	362
7.2.5	Atomové fluorescenční spektrometry	362
7.3	Metody využívající rentgenového, elektronového a iontového záření	363
7.3.1	Přehled nejdůležitějších metod	363
7.3.2	Fluorescenční rentgenová analýza	364
7.3.3	Metoda elektronové mikroanalýzy	367
7.3.4	Fotoelektronová spektrometrie	368
7.3.5	Augerova elektronová spektrometrie	369
7.3.6	Rentgenová absorpční spektrometrie	370

7.3.7	Iontové metody zkoumání povrchů	371
7.4	Refraktometrie a interferometrie	372
7.4.1	Index lomu	372
7.4.2	Měření indexu lomu	373
7.4.3	Přímoukazující a registrační refraktometry	375
7.4.4	Interferometry	376
7.4.5	Použití refraktometrie a interferometrie	377
7.5	Elektrochemické metody	379
7.5.1	Rozdělení elektrochemických metod	379
7.5.2	Konduktometrie a dielektrimetrie	381
7.5.3	Potenciometrie	385
7.5.4	Voltametrie a polarografie	392
7.5.5	Coulometrie a elektrogravimetrie	408
7.5.6	Elektroforéza	410
7.6	Literatura	414
	Zkratky vybraných fyzikálně chemických metod	416

Rejstřík	422
--------------------	-----

Separáčn1 metody lze klasifikovat podle různých hledisek. Vyhodn1 je klasifikace podle druhu f1zi (tuh1, kapaln1, plyn1) a podle mechanismu separačního d1je (d1lení na základ1 rozdíln1 rozpustnosti, adsorpce, výměny iont1, tenze par, difuzimigrace, geometrie molekul). Podle techniky provedení se separační metody d1lí na jednostupňové, při nichž dochází k rozdělení na základ1 jediného ustavení rovnováhy v systému, a na metody mnohostupňové (kontinuální), při nichž je účinnost separace podstatn1 zvýšena mnohonásobným opakováním jednostupňového procesu. Přehled rozdíln1 separačních metod podle uvedených hledisek je v tab. 1.1.

V průběhu vývoje chemie došlo ke značným změnám ve významu jednotlivých metod. Zvlášt1 poklesla důležitost některých tradičních postup1, jako je extrakce a chromatografick1. Zejm1na podíl mnohostupňových metod proti jednostupňovým se stále zvyšuje v důsledku toho, že relativn1 obvykl1 systémy, jejichž složky jsou natolik rozdíln1, že mohou být odděleny v pořadovanou účinností při jediném kroku.

1.2. EXTRAKCE

Extrakční metody jsou založeny na převodu látky z jedné f1ze do druhé na základ1 její různé rozpustnosti v těchto f1zích. Extrahují se buď tuhé látky různými rozpouštědly (tyto postupy se používají především u přírodních materiál1 v organické chemii a biochemii), nebo se látka rozpouští v určitém rozpouštědle, nejčast1j ve vod1, extrahuje vhodným organickým rozpouštědlem a vodou nemiscitelným. Tento druhý způsob je obzvlášt1 významný v analytické chemii pro oddělování stanovované látky od látek rušících.