

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
**Лимнологический институт**  
**Сибирского отделения Российской академии наук**  
**(ЛИН СО РАН)**

УТВЕРЖДАЮ  
председатель Ученого совета,  
академик РАН

\_\_\_\_\_ М.А. Грачев  
« 15 » февраля 2013 г.

**ПРОГРАММА**  
вступительного экзамена по специальности  
**02.00.02 «Аналитическая химия»**

## 1. Общие положения

Настоящая программа экзаменов для поступления в аспирантуру по специальности по специальности 02.00.02 – «Аналитическая химия» составлена в соответствии с Федеральными государственными требованиями к структуре основной профессиональной образовательной программе послевузовского профессионального образования (аспирантура), предъявляемым Министерством образования и науки Российской Федерации (Приказ № 1365 от 16.03.2011, Положением о порядке присуждения ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 30 января 2002 года №74 в действующей редакции), Приказа №59 «Об утверждении Номенклатуры специальностей научных работников» Министерства образования и науки РФ от 25 февраля 2009 года с изменениями на основании приказа №294 от 11 августа 2009 года, а также паспортом научной специальности.

Программу составил

с.н.с. лаборатории хроматографии ЛИН СО РАН

к.х.н.

\_\_\_\_\_ Федорова Г.А.

Программа рассмотрена и утверждена на заседании Ученого совета ЛИН СО РАН

(протокол № \_\_\_\_\_ от « \_\_\_\_\_ » февраля 2013 г.).

И.о. ученого секретаря ЛИН СО РАН

к.г.н.

\_\_\_\_\_ Троицкая Е.С.

## **2. Формула специальности (в соответствии с паспортом научной специальности).**

Аналитическая химия – наука об определении химического состава веществ и материалов, т.е. о методах и средствах химического анализа. Химический анализ делится на виды: элементный анализ, вещественный анализ, молекулярный анализ, изотопный анализ и в некоторых случаях – структурно-групповой анализ. Различают качественный анализ (идентификация) и количественный анализ. По природе анализируемого объекта различают анализ неорганических и органических веществ, а также веществ биологического происхождения. Аналитическая химия – научная дисциплина, включающая в себя многие разделы химии и физики, приборостроение, метрологию и информатику. Развитие этих наук в рамках аналитической химии направлено на выделение и количественное описание аналитического сигнала, с помощью которого определяют химический состав вещества.

## **3. Область исследований исследования (в соответствии с паспортом научной специальности):**

1. Теория методов аналитической химии.

2. Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др).

3. Аналитические приборы.

4. Методическое обеспечение химического анализа.

5. Математическое обеспечение химического анализа.

6. Метрологическое обеспечение химического анализа.

7. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки в аналитической химии.

8. Методы маскирования, разделения и концентрирования.

9. Анализ неорганических материалов и исходных продуктов для их получения.

10. Анализ органических веществ и материалов.

11. Анализ нефтехимической продукции.

12. Анализ объектов окружающей среды.

13. Анализ пищевых продуктов.

14. Анализ природных веществ.

15. Анализ лекарственных препаратов.

16. Клинический анализ.

17. Химический анализ в криминалистике.

18. Аналитический контроль технологических процессов.

19. Сертификация веществ и материалов по химическому составу.

#### 4. Перечень вопросов к экзамену:

##### ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Место и роль аналитической химии среди других научных дисциплин. Виды химического анализа. Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Метод и методика. Основные характеристики методов и методик определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность, экспрессность.

##### РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

**Равновесные и неравновесные процессы.** Общая схема равновесий в растворах (сольватация, ионизация, диссоциация, ассоциация, полимеризация, поликонденсация частиц). Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, степень образования (молярная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

**Кислотно-основное равновесие.** Протолитическая теория для описания равновесий в растворах и расплавах кислот и оснований. Свойства растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Буферные растворы. Расчет pH растворов сильных (слабых) кислот и оснований, буферных смесей.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе и их характеристики. Константы устойчивости. Инертные и лабильные комплексы. Использование кинетической устойчивости комплексов в химическом анализе. Примеры использования комплексов.

**Окислительно-восстановительное равновесие.** Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы, их связь. Методы измерения потенциалов. Направление и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Примеры аналитического использования.

**Процессы осаждения-растворения.** Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка на растворимость. Соосаждение как способ концентрирования микропримесей.

**Органические реагенты в химическом анализе.** Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Хелатный эффект. Факторы, определяющие свойства хелатов. Примеры применения органических реагентов в химическом анализе.

##### МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Роль химических методов анализа. Области применения. Достоинства и недостатки.

**Гравиметрические методы.** Методы осаждения и отгонки. Прямые и косвенные гравиметрические методы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Выбор условий осаждения. Этапы определения. Важнейшие неорганические и органические осадители. Погрешности гравиметрического определения.

**Титриметрические методы.** Сущность и классификация методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Стандартные растворы. Способы титрования. Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

**Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах.** Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы. Индикаторные погрешности.

**Окислительно-восстановительное титрование.** Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Индикаторные погрешности. Краткая характеристика различных методов.

**Комплексометрическое титрование.** Сущность метода. Использование аминополикарбоновых кислот (комплексометрия). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Индикаторные погрешности. Практическое использование.

**Осадительное титрование.** Сущность. Кривые титрования. Методы установления конечной точки титрования. Индикаторы.

**Электрохимические методы.** Общая характеристика электрохимических методов анализа. Классификация методов. Электрохимическая ячейка. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Обратимые и необратимые электрохимические реакции. Чувствительность и селективность электрохимических методов анализа.

**Потенциометрия.** Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Процессы, протекающие в растворе и на поверхности электрода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Типы ионоселективных электродов и их характеристики. Кривые титрования.

Зависимость формы кривой и скачка потенциалов от различных факторов. Титрование в водных и неводных средах. Способы обнаружения конечной точки титрования.

**Кулонометрия.** Теоретические основы кулонометрического метода анализа. Условия проведения кулонометрических измерений. Прямая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества.

**Вольтамперометрия.** Полярографическая ячейка. Кривые поляризации. Обратимые и необратимые электродные процессы. Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Современные варианты вольтамперометрии, их особенности, метрологические характеристики, возможности и ограничения методов. Амперометрическое титрование (кривые титрования, выбор потенциала, электроды), объекты анализа, характеристики метода.

**Кондуктометрия.** Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

## ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Природа электромагнитного излучения. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число).

Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством определяемого вещества (качественный и количественный спектральный анализ).

**Методы атомной оптической спектроскопии.** Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

**Атомно-эмиссионная спектроскопия.** Эмиссионные спектры. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Физико-химические процессы в пламени. Индуктивно

связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам.

**Физические и химические помехи.** Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

**Атомно-абсорбционная спектрометрия.** Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, с высокочастотным разрядом). Пламенная атомизация. Электротермическая атомизация; типы электротермических атомизаторов. Помехи: химические и физические. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

**Методы рентгеновской и электронной спектроскопии.** Методы рентгеноспектрального анализа. Сравнительная характеристика методов. Качественный и количественный анализ. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Области применения.

**Методы молекулярной оптической спектроскопии.** Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

**Спектрофотометрия.** Способы определения концентрации веществ. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бэра. Молярный коэффициент поглощения. Способы определения концентраций фотометрическим методом: метод градуировочного графика, метод добавок, метод дифференциальной фотометрии. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

**Люминесцентные методы.** Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные характеристики люминесценции. Закономерности молекулярной люминесценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Метрологические характеристики. Области применения.

**ИК-спектроскопия.** Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Методические особенности эксперимента.

**Методы масс-спектрометрии.** Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Метод изотопного разбавления. Хромато-масс-спектрометрия.

**Резонансные спектроскопические методы.** Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Области применения. Классы соединений, пригодные для анализа методами ЭПР и ЯМР. Метрологические характеристики, ограничения методов.

## МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

**Хроматографические методы.** Принцип методов. Основные понятия. Классификация хроматографических методов по применяемым фазам, механизмам разделения и технике эксперимента. Методы получения хроматограмм (фронтальная, элюентная и вытеснительная хроматография). Эффективность и селективность хроматографического разделения. Концепция теоретических тарелок. Уравнение Ван-Деемтера. Оптимизация процесса хроматографического разделения веществ. Способы элюирования веществ. Детекторы.

**Газовая хроматография.** Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая

хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

**Газо-жидкостная хроматография.** Принцип метода. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Примеры использования.

**Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография.** Сущность метода. Применение для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

**Жидкостная хроматография.** Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Разновидности метода в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

**Ионообменная хроматография.** Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.

**Ионная хроматография.** Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Области использования.

**Ион-парная хроматография.** Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.

**Аффинная хроматография.** Специфика метода, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

**Эксклюзионная хроматография.** Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Области применения.

**ТСХ.** Сущность метода и области применения.

**ТФЭ.** Область применения и принцип действия ТФЭ. Выбор формата. Оборудование для ТФЭ. Сорбенты. Оптимизация метода.

**Другие методы разделения и концентрирования.** Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Классификация методов разделения и концентрирования. Количественные характеристики разделения и концентрирования: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициенты разделения и концентрирования.

**Экстракция.** Основные количественные характеристики. Способы осуществления экстракции. Требования к экстрагентам и растворителям. Классификация экстракционных процессов (тип используемого экстрагента, тип образующихся соединений, техника выполнения). Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

**Осаждение и соосаждение.** Электрохимические методы. Классификация. Электрофорез. Принцип метода. Область применения.

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации.

Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Метрологические характеристики. Области применения.

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

**Аналитический сигнал.** Способы представления зависимости аналитический сигнал – содержание определяемого компонента. Погрешности, их классификация, основные источники погрешностей. Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Контрольный опыт. Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Статистика малых выборок.

**Воспроизводимость.** Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух дисперсий. Сравнение двух средних результатов (критерий Стьюдента) химического анализа.

**Чувствительность, способы ее выражения.** Коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата.

**Стандартные образцы.** Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

## АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

**Основные этапы анализа.** Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы (концентрирование и др.), получение аналитической формы, измерение аналитического сигнала, обработка результатов измерений.

**Пробоотбор и пробоподготовка.** Представительность пробы. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; проб твердых, жидких и газообразных веществ.

Перевод пробы в форму, удобную для анализа. Основные объекты анализа.

Анализ неорганических веществ. Качественный анализ.

Анализ органических веществ. Элементный и функциональный анализ органических веществ. Методы функционального анализа.

Анализ пищевых продуктов. Определение основных компонентов и примесей.

Анализ объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы, донных отложений, флоры).

Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

## Рекомендуемая литература

### Основная

1. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. В 2-х кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2. Методы химического анализа. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2004.

2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2001.

3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2002.
4. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М.: Мир. 1997.
5. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия. 1990.
6. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
7. К. Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994.
8. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия. 1991.
12. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа. 1983.

#### **Дополнительная**

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 2004.
2. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир. 1984.
3. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 1979.
4. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия. 1990.
5. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир. 1991.
6. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия. 1983.
7. М. Отто. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с нем. и под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера. Т.1. 2003. Т.2. 2004.
8. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Глинская И.В. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Курс лекций. Изд-во МИСиС. 2001