

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