

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г.Десятых
Российской академии наук



УТВЕРЖДАЮ
Директор ИХВВ РАН д.х.н. Буланов А.Д.

Буланов

« 24 » 05 2018 г.

Программа кандидатского экзамена по специальности

02.00.02 «Аналитическая химия»

Нижний Новгород

2018 год

Введение

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы аналитической химии, основные методы, средства и объекты химического анализа. Программа разработана экспертным советом Высшей аттестационной комиссии по химии (секция неорганической химии) при участии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН и Московского технологического университета.

1. Общие вопросы

Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества. Основные этапы развития. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Методы обнаружения, идентификации, разделения и концентрирования, определения; гибридные и комбинированные методы. Методы прямые и косвенные.

Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика.

Виды химического анализа: изотопный, атомный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Макро-, микро-, ультрамикрoанализ. Локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

2. Методы анализа

2.1. Химические методы

2.1.1. Теоретические основы

Использование законов термодинамики и кинетики для описания и управление реальными гомогенными и гетерогенными системами.

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (мольная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кисотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Влияние свойств растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Коллоидные системы. Загрязнения и условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-

аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов.

2.1.2. Гравиметрические методы

Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы.

2.1.3. Титриметрические методы

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). 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.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы индикации конечной точки титрования. Индикаторы.

2.1.4. Кинетические методы

Сущность методов. Дифференциальный и интегральный варианты. Каталитический и некаталитический варианты. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Чувствительность, избирательность и точность, области применения.

2.1.5. Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Химическая природа и структура ферментов. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Методы регистрации аналитического сигнала в биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

2.1.6. Электрохимические методы

Теоретические основы. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ион-селективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества. **Вольтамперометрия.** Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Метрологические характеристики различных вариантов полярографии, возможности и ограничения методов. Инверсионная вольтамперометрия и ее применение в анализе. Прямые и косвенные вольтамперометрические методы.

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

2.2. Физические методы

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем.

2.2.1. Методы атомной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. 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. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.

2.2.2. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Методы рентгеноспектрального анализа (РСА). Классификация эмиссионных методов РСА. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение.

Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода; применение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Практическое применение.

2.2.3. Методы молекулярной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Молекулярные спектры поглощения, испуска-

ния. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии.

Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

2.2.4. Методы масс-спектрометрии

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

2.2.5. Резонансные спектроскопические методы

Магнитно-дипольные переходы. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений. ЭПР-спектроскопия. Применение в анализе.

2.2.6. Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Активация заряженными частицами. Гамма-активационный анализ. Метрологические характеристики. Практическое применение.

Радиохимические методы: методы радиоактивных индикаторов и изотопного разбавления. Общая характеристика и применение.

2.2.7. Методы локального анализа и анализа поверхности

Классификация; физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

2.3. 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.

2.4. Хроматографические методы

2.4.1. Теоретические основы

Основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы. Классификация хроматографических методов.

2.4.2. 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. Объекты исследования. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения.

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

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенно-

сти, применение.

2.4.3. Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к адсорбентам и подвижной фазе. 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. Примеры применения.

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

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

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

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

2.5. Другие методы разделения и концентрирования

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия

вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

Осаждение и соосаждение.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

3. Метрология и хемотрика

3.1. Метрологические основы химического анализа

Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, основные источники погрешностей.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Распределение Пуассона. Статистика малых выборок. Воспроизводимость. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Фишера) и нескольких (критерии Бартлера, Кокрена) дисперсий. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел обнаруже-

ния, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Погрешности отдельных стадий анализа и конечного результата. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Проверка значимости выборочного коэффициента корреляции. Использование корреляционного анализа для проверки независимости двух аналитических методик.

Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата. Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

3.2. Компьютерные методы в аналитической химии

Пути использования ЭВМ в аналитической химии. Многомерные данные в химическом анализе. Первичная обработка данных. Коррелированные данные; понятие об анализе главных компонентов (факторном анализе). Многомерные регрессия и градуировка. Понятие о методах классификации и распознавания образов, кластерном анализе. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий.

4. Автоматизация анализа

Автоматизация лабораторного анализа и производственного контроля; периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа, роботы. Примеры современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов. Проточно-инжекционный анализ.

5. Анализ конкретных объектов

5.1. Аналитический цикл и стадии анализа

Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, подготовка пробы (разложение, разделение, концентрирование и другие операции), получение аналитической формы, измерение аналитического сигнала, обработка результатов измерений.

5.2. Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; средних проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Основные операции перевода пробы в форму, удобную для анализа.

5.3. Основные объекты

Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных и полиметаллических руд. **Металлы, сплавы и продукты металлургической промышленности** (анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов). **Материалы атомной промышленности** (определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и осколков деления). **Неорганические соединения.** Анализ минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты. **Органические вещества** (природные и синтетические, элементоорганические, полимеры, продукты нефтепереработки, белки, жиры, углеводы; пестициды). Элементный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов. Анализ высокомолекулярных веществ, органических материалов.

Биологические и медицинские объекты. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. **Пищевые продукты.** Определение основных компонентов и примесей.

Объекты окружающей среды. Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных по-

казателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Специальные объекты: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

Рекомендуемая основная литература

1. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2000 г.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А. Золотова). М.: Высшая школа, 2001 г.
3. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М.: Мир, 1997 г.
4. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия. 1990 г.
5. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989 г.
6. К.Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994 г.
7. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988 г.
8. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991 г.
9. Ю. Тельдеши. Радиоаналитическая химия. Пер. со словац. М.: Энергоатомиздат, 1987 г.
10. М.А. Шараф, Л.Иллмен, Б.Р. Ковальски. Хемометрика (пер. с англ). Л.: Химия, 1989 г.
11. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983 г.

Дополнительная литература

1. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984 г.
2. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1979 г.
3. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990 г.
4. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 1991.
5. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1983 г.
6. Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько, Э.Д. Панков. Экологический мониторинг. В 2-х томах. С.-Петербург. Крисмас. 1998 г.