



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр
«Коми научный центр Уральского отделения
Российской академии наук»
(ФИЦ Коми НЦ УрО РАН)

РОССИЯСА НАУКА ДА ВЫЛЫС ВЕЛӖДЧАН
МИНИСТЕРСТВО

«Россияса наукаяс академиялӧн
Урал юкӧнса Коми наука шӧрин»
туялан удж нуӧдысь федеральной шӧрин
Федеральной канму
сьӧмкуд наука учреждение
(ТФШ РНА УрЮ Коми НШ)

УТВЕРЖДАЮ

Исполняющий

обязанности директора

ФИЦ Коми НЦ УрО РАН

А.Г. Шеломенцев



«25» февраля 2022 года

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру

Область науки – Естественные науки

Группа специальностей – 1.4 Химические науки

Научная специальность –

1.4.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Сыктывкар 2022

Введение

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы аналитической химии, основные методы и средства химического анализа.

I. Общие вопросы

Предмет аналитической химии. Место и роль аналитической химии среди других научных дисциплин. Основные этапы развития. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

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

Понятие методов анализа. Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика.

II. Методы анализа

Химические процессы в анализе

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Свойства растворителей и их классификация. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы. Расчет pH растворов сильных кислот и оснований, слабых кислот и оснований, амфолитов и буферных смесей.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: внутри- и внешнесферные, моно- и полиядерные, однородно- и смешаннолигандные, хелаты. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Примеры использования комплексообразования в химическом анализе.

Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы, их связь. Методы измерения потенциалов. Направление и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Управление реакциями с помощью изменения концентраций реагирующих веществ, pH, конкурирующих реакций с окисленной и восстановленной формами. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Примеры аналитического использования окислительно-восстановительных реакций.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость-твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка, модификации осадка на растворимость. Использование этих факторов для оптимизации условий полного осаждения и растворения осадков, совместного осаждения и разделения ионов,

образующих осадки, превращения одних малорастворимых соединений в другие. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств и условий осаждения. Коллоидные системы. Загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Хелатный эффект. Факторы, определяющие свойства хелатов. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. Примеры применения органических реагентов в химическом анализе.

Химические методы

Гравиметрические методы. Сущность, значение, достоинства и ограничения гравиметрических методов. Прямые и косвенные гравиметрические методы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы. Погрешности гравиметрического определения. Применение методов гравиметрического анализа на практике.

Титриметрические методы. Сущность и классификация методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Стандартные растворы. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы.

Окислительно-восстановительное титрование. Кривые титрования. Индикаторы. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений.

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

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

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

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.

Физико-химические и физические методы анализа

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

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионометрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных 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.

Методы атомной оптической спектроскопии. 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 спектроскопия. 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.

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

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. 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.

Методы масс-спектрометрии

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

Резонансные спектроскопические методы

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

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.

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 биологических методов.

III. Методы разделения и концентрирования

Хроматографические методы

Газовая хроматография. Основные понятия. Способы получения хроматограмм (фронтальная, элюентная и вытеснительная хроматография). Эффективность и селективность хроматографического разделения. Концепция теоретических тарелок. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Химические методы в газовой хроматографии и их применение для идентификации веществ и анализа объектов окружающей среды.

Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Примеры применения.

Газо-жидкостная хроматография. Сущность 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. Особенности капиллярных колонок. Примеры применения.

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.

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.

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

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

Другие методы разделения и концентрирования

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.

Экстракция как процесс и метод, ее значение в аналитической практике. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Способы осуществления экстракции. Требования к экстрагентам и растворителям. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений и технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

IV. Метрология и хеометрика

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. 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. Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.