

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева»

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке

РХТУ им. Д.И. Менделеева



А.А. Щербина

« 10 » декабря 2022 г.

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
ПО НАУЧНОЙ СПЕЦИАЛЬНОСТИ

1.4.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Москва 2022 г

Программа составлена Кузнецовым Владимиром Витальевичем, доктором химических наук, профессором, профессором кафедры аналитической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

1. Цели и задачи аналитической химии.

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. Рекомендации ИЮПАК.

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

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

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

2. Химические методы анализа.

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

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования. Оценка коэффициентов активности и равновесных концентраций реагентов. Буферные системы.

Кислотно-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 в растворах 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. Механизмы 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. Типы осаждения. Соосаждение в аналитической химии.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов.—Применение органических реагентов в аналитической химии.

3. Кинетические и биохимические методы.

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

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.

4. Электрохимические методы.

Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационные кривые. Классификация методов.

Кондуктометрия. Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Импеданс. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа. Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Уравнение Никольского. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование:

Вольтамперометрия. Классическая полярография. Уравнения Гейровского, Ильковича. 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.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества.

5. Физические методы.

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

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 спектров атомов в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Правила отбора электронных переходов в многоэлектронных атомах. Регистрация спектров. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам атомов. Факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий. Вклад заселенности уровня возбужденного состояния и ионизации. Методы количественного анализа (градуировочная зависимость, метод внутреннего стандарта, метод добавок). Выбор спектральных линий для идентификации элементов и их количественного определения. Влияние матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования метода.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения. Резонансное поглощение. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы пробоподготовки. Помехи:

химические и физические. Коррекция помех. Чувствительность и избирательность. Примеры применения.

Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Практическое применение.

Методы рентгеновской—спектроскопии. Рентгенофлуоресцентный анализ. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение. Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов.

Методы молекулярной оптической спектроскопии. Теоретические основы. Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основной закон поглощения. 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.

Флуориметрический анализ. Основные закономерности фотолюминесценции. Факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции. Качественный и количественный анализ.

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

Нефелометрия и турбидиметрия. Понятие о фотоакустической спектроскопии поляриметрии.

Методы масс-спектрометрии. Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация масс-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.

Ядерно-физические и радиохимические методы.

Нейтронно-активационный анализ. Особенности и примеры применения.

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

Методы локального анализа и анализа поверхности. Классификация; физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

6. Хроматографические методы.

Классификация хроматографических методов. Теоретические основы. Основные понятия хроматографии. Способы осуществления хроматографического процесса. Теория равновесной хроматографии. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Уравнение Ван-Деемтера. Уравнение Нокса. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения смесей веществ. Особенности капиллярных колонок.

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. Особенности капиллярных колонок. 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. Индексы удерживания Ковача. Критерии полярности неподвижных жидких фаз.

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

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

Жидкостная хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Режимы ВЭЖХ: нормально-фазовый и обращенно-фазовый режимы. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

Ионообменная хроматография. Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Изотермы ионного обмена. 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 неподвижных 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.

7. Методы разделения и концентрирования.

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов. Параметры аналитического концентрирования. 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. Неорганические и органические соосаждители.

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

8. Метрология и хемометрика.

Метрологические основы химического анализа. Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, и оценки основные источники погрешностей.

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, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Фишера) и нескольких (критерии Бартлера, Кохрена) дисперсий. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы оценки—правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация. Карты Шухарта.

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел обнаружения, 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 результатов двух аналитических методик.

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

9. Автоматизация анализа.

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

Компьютерные методы 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.

10. Анализ конкретных объектов.

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.

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.

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

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

Вопросы для кандидатского экзамена по научной специальности**1.4.2. Аналитическая химия**

1. Алгоритмы современного химического анализа. Пробоотбор и пробоподготовка. Измерение аналитического сигнала и его интерпретация. Дефиниция аналитической химии в рекомендациях ИЮПАК.
2. Химические реакции как основа химического анализа. Экстракция и ионный обмен. Кинетические и каталитические методы анализа. Ферментативные и иммунохимические методы. Усиление возможностей методов за счет применения аналитического концентрирования.
3. Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационная константы, стандартный и формальный потенциалы. Использование протолитической теории для описания кислотно-основных равновесий.
4. Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Примеры практического использования окислительно-восстановительного титрования.
5. Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия, растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Условия получения чистых осадков.
6. Органические реагенты в химическом анализе. Влияние структуры органических реагентов на их свойства.
7. Кислотно-основное титрование в водных и неводных растворах. Кривые титрования для одно- и многокомпонентных систем.
8. Ионметрия: возможности и ограничения метода. Теория и практика. Типы ионселективных электродов и их характеристики.
9. Кондуктометрия, кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии.
10. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Теория и приложение. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.
11. Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники

- излучения. Пламенная и электротермическая атомизация. Способы подготовки пробы, примеры использования.
12. Рентгенофлуоресцентный анализ. Основы метода. Теория и практическое применение.
 13. Спектрофотометрия. Основы метода. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Примеры практического применения.
 14. Применение ИК-спектроскопии в качественном и количественном анализе. Особенности исследования проб в различном агрегатном состоянии, использование метода НПВО.
 15. Рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Сущность, достоинства и ограничения метода, примеры практического использования.
 16. Методы масс-спектрометрии. Регистрация и интерпретация спектров.
 17. Хромато-масс-спектрометрия. Сущность и возможности метода, примеры использования.
 18. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений.
 19. ЭПР-спектроскопия, применение в анализе.
 20. Методы локального анализа и анализа поверхности. Классификация; физические основы. Примеры использования.
 21. Теоретические основы хроматографических методов. Классификация хроматографических методов. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса.
 22. Газовая хроматография. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры применения.
 23. Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода, объекты исследования. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Индексы удерживания Ковача.
 24. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к адсорбентам и подвижной фазе. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения.
 25. Разновидности метода ВЭЖХ в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый

- варианты. Применение для анализа сложных смесей.
26. Ионообменная хроматография. Изотермы ионного обмена. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.
 27. Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Гель-хроматография. Области применения.
 28. Алгоритмы современного химического анализа. Выбор метода и схемы анализа, отбор пробы, способы подготовки пробы, обработка результатов измерений.
 29. Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов.
 30. Анализ объектов окружающей среды. Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Рекомендуемая литература

Основная литература

1. Аналитическая химия. В 3 т. Т.1. Химические методы анализа / Под ред. Проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019 -456 с.
2. Аналитическая химия. В 3 т. Т.2. Инструментальные методы анализа. Часть 1 / Под ред. Проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019 -472 с.
3. Аналитическая химия. В 3 т. Т.3. Инструментальные методы анализа. Часть 2 / Под ред. Проф. А.А, Ищенко.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2020 -505 с.
4. Будников Г.К., Карцова Л.А., Вершинин В.И. Методы и достижения современной аналитической химии. Учебник для вузов. – М.: Лань, 2020 – 588 с.

Дополнительная литература

1. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки.- М. Лаборатория знаний, 2020. - 246 с.
2. М. Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера. 2008. Т.1. -412 с

3. М. Отто. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера. 2008. Т.2. -281 с

4. Аналитическая химия Проблемы и подходы. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: Мир, «АСТ».2004. Т.1. – 608 с

5. Аналитическая химия Проблемы и подходы. / Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмера. М.: Мир, «АСТ».2004. Т.2. – 728 с.

6. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа., М., Мир, 2002. – 592с.

7. Шольц Ф. Электроаналитическая химия. Теория и практика. /пер. с англ. Майстренко В.Н.,М., Бинум. Лаборатория знаний, 2006. – 326с.

8. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний.2007. – 711с.