

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

**ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена по специальной дисциплине,
соответствующей научной специальности аспирантуры

1.4.2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Поступающие в аспирантуру сдают вступительное испытание по специальной дисциплине в устной форме.

Экзамен проводится по билетам, включающим три вопроса: два теоретических вопроса из предложенной программы и третий вопрос – развернутое сообщение по теме проводимого научного исследования.

В основу ответа на третий вопрос могут быть положены публикации поступающего в аспирантуру или реферат. Ответы на все вопросы оцениваются по одним и тем же критериям. Цель третьего задания – оценить навыки и умения в области научно-исследовательской деятельности: а) постановка цели, б) формулировка задач исследования, в) описание материала исследования, г) знание терминологии по теме проводимого исследования, д) владение стилем научного изложения.

Члены экзаменационной комиссии вправе задавать дополнительные уточняющие вопросы, которые могут касаться как фактического, так и теоретического материала. Ответы на все вопросы оцениваются по одним и тем же критериям.

Программа вступительного экзамена включает основные разделы: «Химическая термодинамика», «Растворы», «Фазовые равновесия», «Химическое равновесие», «Основы химической кинетики и катализа», «Электрохимия». К Программе приложен список основной и дополнительной литературы, необходимой для подготовки к экзамену.

1. Введение и метрологические основы аналитической химии

1. Предмет аналитической химии. Место и роль аналитической химии среди других научных дисциплин. Аналитическая химия и аналитическая служба.

2. Виды химического анализа: качественный и количественный изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый; макро-, микро-, ультрамикрoанализ; локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

3. Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Перевод пробы в форму, удобную для анализа (растворение в щелочах и кислотах, термическое разложение: сплавление, спекание; разложение под давлением; микроволновое разложение).

4. Аналитический сигнал. Способы представления зависимости аналитический сигнал – содержание определяемого компонента. Погрешности, их классификация, основные источники погрешностей.

5. 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.

6. 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.

2. Теоретические основы аналитической химии

7. Роль термодинамического и кинетического аспектов химических реакций и процессов в химическом анализе. Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, степень образования (мольная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов.

8. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий в растворах и расплавах кислот и оснований. Свойства растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Буферные растворы. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, смесей кислот или оснований, буферных смесей.

9. Равновесия в системе жидкость – твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка, модификации осадка на растворимость и их применение для оптимизации условий осаждения и растворения осадков, совместного осаждения, переосаждения и разделения ионов.

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

11. 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. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

12. 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.

3. Химические методы анализа

13. 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. Термогравиметрический анализ.

14. Сущность и классификация титриметрических методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Стандартные растворы. Первичные и вторичные стандартные растворы. Способы титрования. Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

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

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

17. Комплексометрическое титрование. Сущность метода. Использование аминокислот (комплексометрия). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Индикаторные погрешности. Практическое использование.

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

4. Физико-химические и физические методы анализа

19. Электрохимическая цепь и электрохимическая реакция. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Классификация методов.

20. Потенциометрия. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Ионметрия. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Типы ионоселективных электродов и их характеристики. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Кривые титрования. Зависимость формы кривой и скачка потенциалов от различных факторов. Способы обнаружения конечной точки титрования.

21. Теоретические основы кулонометрического метода анализа и его классификация. Условия проведения кулонометрических измерений. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества. Определение электроактивных и электронеактивных компонентов. Способы электрогенерирования кулонометрических титрантов.

22. Явления поляризации и перенапряжения. Кривые поляризации. Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Современные варианты вольтамперометрии: импульсные (нормальный и дифференциальный), переменноточковый (с фазовой и временной селекцией аналитического сигнала), инверсионные (вольтамперометрия и хронопотенциометрия), их особенности.

23. Амперометрическое титрование (кривые титрования, выбор потенциала, электроды). Особенности амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами; объекты анализа, характеристики метода.

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

25. Природа электромагнитного излучения. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Вероятности энергетических переходов. Правило отбора, разрешенные и запрещенные переходы. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством определяемого вещества (качественный и количественный спектральный анализ).

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

27. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Характеристики пламен и их выбор. Физико-химические процессы в пламени. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Примеры использования.

28. Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, с высокочастотным разрядом). Пламенная атомизация. Электротермическая атомизация; типы электротермических атомизаторов. Примеры использования.

29. Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов. Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.

30. Методы рентгеноспектрального анализа: рентгеноэмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгеноабсорбционный. Качественный и количественный анализ. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Возможности неразрушающего контроля. Области применения.

31. Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

32. Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Производная и дифференциальная спектрофотометрия, возможности анализа многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Практическое применение.

33. Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные характеристики люминесценции. Закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ. Области применения.

34. ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии. Метод Фурье-спектроскопии.

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

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

5. Методы разделения и концентрирования

37. Хроматографические методы. 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 и ее недостатки. Уравнение Ван-Деемтера. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности хроматографических колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы.

38. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография и газо-жидкостная хроматография. Сущность методов. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Детекторы. Примеры применения.

39. 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.

40. Ионообменная хроматография. Типы ионообменников и их свойств. Особенности метода ионной хроматографии. Детекторы. Области использования.

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

42. 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, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

43. Осаждение и соосаждение как метод выделения и концентрирования. Электрохимические методы разделения и концентрирования (электровыделение, цементация, электрофорез).

6. Биохимические и биологические методы анализа

44. Биологические методы. Сущность, преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Области применения.

45. 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 ферментативных и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

Перечень основной и дополнительной учебной литературы

Основная

1. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Кн. 1: Общие вопросы; Методы разделения: Учебник для вузов / Под ред. Золотова Ю.А. Изд. 3-е, перераб., доп. Классический университетский учебник М.: Высшая школа, 2004. 358 с.
2. Основы аналитической химии: В 2 кн.: Кн. 2: Методы химического анализа: Учебник для вузов / Под ред. Золотова Ю.А. Изд. 3-е, перераб., доп. Классический университетский учебник М.: Высшая школа, 2004. 346 с.
3. Аналитическая химия (в 3-х томах) / Под ред. Л.Н. Москвина. М.: Издательский центр «Академия», 2008.
4. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа (в 2-х томах) / Под ред. А.А. Ищенко. М.: Издательский центр «Академия», 2010.
5. Кристиан Г. Аналитическая химия (в 2-х томах). М.: Бионом. Лаборатория знаний, 2008.

Дополнительная

1. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. М.: Бионом. Лаборатория знаний, 2011. 284 с.
2. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: Бионом. Лаборатория знаний, 2009. 416 с.
3. Пентин Ю.А., Курамшина Г.М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Бионом. Лаборатория знаний, 2008. 398 с.
4. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
5. Беккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 472 с.
6. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.
7. Хнеке Х. Жидкостная хроматография. М.: Техносфера, 2009. 264 с.

Рекомендуемый список Интернет-ресурсов

1. Электронная библиотека учебных материалов по химии <http://www.chem.msu.su/rus/elibrary/welcome.html>
2. Глоссарий физико-химических терминов ИЮПАК (IUPAC Gold Book) на официальном сайте ИЮПАК (IUPAC) <https://goldbook.iupac.org/>

Составитель программы: доцент кафедры аналитической химии и экспертизы А.М. Елохов.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.