

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор по УР
_____ / Жданова Е.А.

«__» _____ 20__ г.

ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА
по дисциплине
Аналитическая химия

Область науки

1. Естественные науки

Группа научных специальностей

1.4 Химические науки

Научная специальность

1.4.2 Аналитическая химия

Отрасль науки

Химические

Форма обучения

очная

Барнаул 2022

Составитель: д.х.н., профессор Темерев С.В.



Программа рассмотрена и одобрена на заседании
Кафедры техносферной безопасности и аналитической химии
протокол № 11 от « 03 » 06 20 22 г.

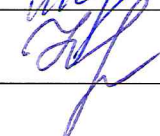
Программа рассмотрена и одобрена на заседании
Ученого совета Института химии и химико-фармацевтических технологий
протокол № _____ от « _____ » _____ 20____ г.

СОГЛАСОВАНО:

Зав. отделом аспирантуры

_____  Сергачева М.Е.

Зам. первого проректора по УР-начальник УМУ

_____  Крайник О.М.

1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1.1. Программа кандидатского экзамена по дисциплине аналитическая химия (далее – программа кандидатского экзамена) разработана в соответствии с:

- Федеральным законом от 29 декабря 2012 г. № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»;
- Постановлением Правительства Российской Федерации от 30 ноября 2021 г. № 2122 «Об утверждении положения о подготовке научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре);
- Приказом Минобрнауки России от 20.10.2021 № 951 «Об утверждении федеральных государственных требований к структуре программ подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре (адъюнктуре), условиям их реализации, срокам освоения этих программ с учетом различных форм обучения, образовательных технологий и особенностей отдельных категорий аспирантов (адъюнктов)» (Зарегистрировано в Минюсте России 23.11.2021 № 65943);
- Приказом Министерства науки и высшего образования Российской Федерации от 24 февраля 2021 г. № 118 «Об утверждении номенклатуры научных специальностей, по которым присуждаются ученые степени, и внесении изменения в Положение о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук, утвержденное приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 10 ноября 2017 г. № 1093»;
- Приказом Минобрнауки России от 28.03.2014 № 247 (в ред. Приказа Минобрнауки России от 05.08.2021 № 712) «Об утверждении порядка прикрепления лиц для сдачи кандидатских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня»;
- уставом ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»;
- локальными нормативными актами АлтГУ в сфере образовательной и научной деятельности.

1.2. Программа кандидатского экзамена регламентирует цель, задачи, содержание, организацию кандидатского экзамена, критерии оценки сформированности компетенций соискателя ученой степени кандидата наук, включает перечень вопросов, выносимых на кандидатский экзамен, рекомендации по подготовке к кандидатскому экзамену, в том числе перечень литературы и ресурсов информационно-телекоммуникационной сети Интернет, необходимых для подготовки к кандидатскому экзамену.

2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

2.1. Целью проведения кандидатского экзамена является определение уровня сформированности знаний, умений, навыков по дисциплине аналитическая химия, оценка степени подготовленности соискателя ученой степени кандидата наук (аспиранта / прикрепленного лица) к проведению научных исследований, готовности к самостоятельной исследовательской деятельности по проблемам аналитической химии, степени исследовательской культуры.

2.2. Задачи кандидатского экзамена:

- проверить у аспиранта / прикрепленного лица умение критически анализировать и оценивать современные научные достижения, генерировать новые идеи при решении исследовательских и практических задач, в том числе в междисциплинарных областях; способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области органической химии;
- установить уровень готовности аспиранта/прикрепленного лица решать следующие профессиональные задачи:
 - знать структуру научной статьи, особенности написания каждого раздела, правила оформления в соответствии с требованиями журнала; особенности перевода научной статьи;

- уметь оформлять научные статьи в соответствии с правилами; переводить статьи на английский язык;
- владеть навыком написания научных статей; навыком подачи статей в журнал и их оформлением.

3. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

Программа кандидатского экзамена включает ключевые вопросы аналитической химии как междисциплинарной науки.

Основу программы кандидатского экзамена составляют теоретические положения методов аналитической химии; система знаний о проявлении познанных характеристических свойств химических элементов и их соединений, закономерностях аналитического применения комбинированных и гибридных методов химического анализа веществ в сложных матрицах.

Проведение кандидатского экзамена осуществляется в форме открытого заседания экзаменационной комиссии. Кандидатский экзамен проводится в устной форме.

Экзаменационные билеты включают три вопроса из программы кандидатского экзамена по специальности. Для подготовки к ответу аспиранту отводится не более 90 минут, а на ответ – не более 30 минут. При ответе на вопросы экзаменационного билета члены экзаменационной комиссии могут задавать дополнительные вопросы аспиранту только в рамках содержания вопросов экзаменационного билета. Во время заседания экзаменационной комиссии ведётся протокол в соответствии с установленным образцом. Решение экзаменационной комиссии принимается на закрытом заседании простым большинством голосов членов комиссии. Уровень знаний оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно». Результаты экзамена оформляются протоколом и объявляются всем аспирантам группы в тот же день после завершения сдачи кандидатского экзамена.

4. ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ И ВОПРОСОВ, ВЫНЕСЕННЫХ НА КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

1. Общие вопросы.

1.1. Введение.

Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества (народное хозяйство, окружающая среда, медицина, смежные области науки). Основные этапы развития.

Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

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

Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика. Продолжительность, трудоемкость, стоимость, приборное обеспечение методики анализа.

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

Единство аналитического процесса. Диалектическая связь проблемы, метода, объекта анализа и определяемого компонента.

Организация аналитической службы, ее функции. Контроль технологических процессов. Маркировочные анализы. Результат химического анализа как показатель качества продукции. Арбитражный анализ.

Принципы унификации и стандартизации аналитических методик.

Методы анализа.

2.1. Химические методы

Химические превращения вещества – основа химических методов. Использование законов термодинамики (химическое равновесие) и кинетики для описания и управления реальными гомогенными и гетерогенными системами.

2.1.1. Теоретические основы.

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (молярная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов (рН, рМ и концентрации разных комплексных форм, молекулярной и ионной растворимостей). Буферность систем (рН, рМ и редокс буферы).

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Влияние свойств растворителя (донорно-акцепторных, диэлектрической проницаемости, автопротолиза); классификация растворителей. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Комплексные соединения в растворе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Управление реакциями осаждения-растворения и окисления-восстановления с помощью комплексообразования. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Стандартные и реальные (формальные) потенциалы. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость-твердая фаза. Константы равновесия (термодинамическое и реальное произведение растворимости); растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Коллоидные системы. Загрязнения и условия получения чистых осадков. Условия полного осаждения и растворения осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры на свойства органических реагентов. Основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. Важнейшие органические аналитические реагенты, области их применения.

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.

Теоретические основы. Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования и методы ее индикации.

Кислотно-основное титрование. Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы для установления концентрации растворов кислот и щелочей. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Титрование многокомпонентных систем. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика методов: перманганатометрии, иодометрии, бихроматометрии, броматометрии, цериметрии.

Комплексометрическое титрование. Сущность, аналитические особенности. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексонометрии. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль (ЭДТА). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Примеры практического использования комплексонометрического титрования.

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

2.1.4. Кинетические методы

Сущность методов. Индикаторные реакции, индикаторные вещества. Дифференциальный и интегральный варианты методов. Каталитический и некаталитический варианты методов. 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. Фермент-субстратные комплексы. Факторы, влияющие на скорость ферментативных реакций. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Иммуноферментный анализ. Радиоиммунологический анализ. Методы регистрации аналитического сигнала в биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения, возможности и ограничения.

2.1.6. Термические методы

Термические эффекты как причина или следствие химических реакций, фазовых и структурных превращений. Прямые термические методы анализа. Энтальпиметрия (калориметрия), термический анализ, термогравиметрия, катарометрия

2.1.7. Газовольюмометрический анализ.

Принцип методов. Особенности и способы выполнения. Применение газовольюмометрических методов в органическом элементном анализе, для определения углерода в металлах и сплавах, при анализе дымовых газов, светильного газа.

2.1.8. Электрохимические методы

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

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Использование прямых и косвенных потенциометрических методов в анализе и исследовании. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Ферментные и газочувствительные электроды. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Хронопотенциометрия прямая и инверсионная.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия – безэталонный, высокочувствительный метод анализа. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества перед другими титриметрическими методами.

Вольтамперометрия. Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Метрологические характеристики классической, осциллографической, импульсной и переменного-тока полярографии, возможности и ограничения этих методов. Использование каталитических и адсорбционных токов для повышения селективности и чувствительности определения. Инверсионная

вольтамперометрия и ее применение в анализе. Прямые и косвенные вольтамперометрические методы.

Кондуктометрия. Эквивалентная и удельная электропроводность. Подвижность ионов. Низкочастотная кондуктометрия: прямой метод и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

Электрогравиметрия. Электролиз при контролируемом потенциале и при заданной величине тока. Применение электролиза для разделения компонентов смеси и их количественного определения.

2.2. Физические методы

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем – основа физических методов анализа.

2.2.1. Методы атомной оптической спектроскопии

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

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени. Возбуждение в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Фотографическая и фотоэлектрическая регистрация спектра. Компьютерная денситометрия. Оптические спектрометры, квантометры. Идентификация элементов по эмиссионным спектрам. Определение отдельных элементов. Способы определения содержания. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования. Анализ твердых веществ и материалов, технологических растворов, других объектов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, безэлектродные разрядные лампы, лазеры). Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Типы горелок. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех (использованием вспомогательного источника сплошного спектра и эффекта Зеемана). 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). Основные свойства и характеристики рентгеновского излучения. Обозначения в рентгеновских спектрах. Правила отбора. Классификация эмиссионных методов РСА. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенорадиометрический анализ (РРА), рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением (РІХЕ), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Закон Мозли. Зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомного номера элемента. Факторы, определяющие интенсивность флуоресценции. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Спектрометры с энергетической и волновой дисперсией. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение. Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода. Поглощение рентгеновского излучения, края поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от атомной массы и порядкового номера элемента. Применение метода.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС; электронная спектроскопия для химического анализа, ЭСХА). Основы метода. Зависимость кинетической энергии фотоэлектрона от энергии возбуждающего излучения и энергии связи электрона в атоме. Зависимость энергии связи от атомного номера элемента. Средняя глубина выхода фотоэлектронов. Анализ поверхности. Практическое применение.

Оже-электронная спектроскопия. Принцип метода. Зависимость энергии Оже-электронов от атомного номера элемента. Аналитические возможности и область применения.

2.2.3. Методы молекулярной оптической спектроскопии

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

Спектрофотометрия. Электронные спектры и энергетические переходы в молекулах. Способы монохроматизации светового потока. Пути повышения избирательности определения. Способы определения концентрации веществ. Дифференциальный метод в спектрофотометрии. Анализ многокомпонентных систем. Производная спектрофотометрия. Спектрофотометрическое титрование. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Люминесценция кристаллофосфоров.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественная интерпретация спектров и количественный анализ: идентификация веществ, структурно-групповой и молекулярный анализ, определение строения индивидуальных соединений. Особенности анализа газов, растворов и твердых образцов. Спектроскопия внутреннего отражения. Спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением. Поглощение в микроволновой области.

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

2.2.4. Методы масс-спектрометрии

Основные способы образования ионов: электронный удар, химическая ионизация, ионизация в поле, под действием излучения лазера, в индуктивно связанной плазме, тлеющем разряде, вакуумной искре и др. Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Анализ газообразных, жидких и твердых веществ. Изотопное разбавление в масс-спектрометрии. Локальный и послойный анализ. Области применения: изотопный, элементный и молекулярный анализ, определение газообразующих примесей. Хромато-масс-спектрометрия. Типы масс-анализаторов: динамические, статические, времяпролетные.

2.2.5. Методы магнитного резонанса ядер и электронов

Теоретические основы. Магнитно-дипольные переходы. Механизмы релаксации: спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. Гиромагнитное отношение.

ЯМР-спектроскопия: магнитный момент ядра и его взаимодействие с магнитным полем; реализация магнитного резонанса; химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие; применение для идентификации соединений.

ЭПР-спектроскопия: положение резонансного сигнала и g-фактора; электрон-ядерное, электрон-электронное взаимодействие и сверхтонкая структура спектра ЭПР; применение.

2.2.6. Ядерно-физические и радиохимические методы.

Теоретические основы. Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

Активационный анализ. Нейтронно-активационный анализ. Основные виды взаимодействия нейтронов с атомными ядрами. Источники нейтронов. Нейтронно-активационный анализ на тепловых, резонансных и быстрых нейтронах. Особенности и источники погрешностей. Метрологические характеристики метода.

Активация заряженными частицами. Определение легких элементов с низкими пределами обнаружения.

Гамма-активационный анализ. Определение неметаллов. Чувствительность и диапазон определяемых содержаний. Регистрация излучений. Гамма-спектрометры.

Деструктивный и недеструктивный активационный анализ. Способы идентификации и количественного определения элементов. Примеры использования.

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

Мессбауэровская спектроскопия. Общая характеристика метода. Аналитическая информативность метода. Области применения.

2.2.7. Метода локального анализа и анализа поверхности

Классификация; физические основы методов. Достоинства и области применения. Понятия продольной и поперечной локальности. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Методы, используемые в локальном анализе: масс-спектрометрия вторичных ионов и лазерная масс-спектрометрия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофотозлектронная спектроскопия, Оже-спектроскопия, методы ИК-спектроскопии поверхности, люминесцентные методы микроанализа, ядерный микроанализ и другие. Примеры использования.

2.3. Биологические методы.

Сущность биологических методов анализа, их преимущества и ограничения, место среди других методов химического анализа. Индикаторный организм. Типы индикаторных механизмов: микроорганизмы, беспозвоночные, позвоночные; растения. Физиологически активные и неактивные соединения. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Взаимодействие индикаторного организма с определяемым веществом. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Метрологические характеристики биологических методов. Области применения.

2.4. Хроматографические методы

2.4.1. Теоретические основы.

Основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Граничные условия применимости. Размывание хроматографических пиков и их разрешение. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ: выбор системы фаз, высоты и диаметра хроматографической колонки, размеров частиц неподвижной фазы. Способы осуществления хроматографического процесса. Способы заполнения хроматографических колонок и приготовления "тонких слоев". 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. Контроль производства.

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. Примеры применения для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности и отличия от газовой и жидкостной хроматографии, 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 варианта в зависимости от полярности разделяемых веществ. 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 эффективность разделения веществ. Примеры применения для концентрирования и разделения неорганических и органических ионов.

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.

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

Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография (гель-проникающая и гель-фильтрационная). Механизм разделения веществ. Характеристика гелей. Применение в органическом и неорганическом анализе.

Плоскостная хроматография. Сущность метода и области применения.

2.5. Другие методы разделения и концентрирования

Теоретические основы. Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов по природе процессов, числу и природе фаз, природе матрицы и концентрата. 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. Экстракция и растворимость. Основные количественные характеристики: константа распределения, коэффициент распределения, константа экстракции, фактор разделения. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

Осаждение и соосаждение. Использование неорганических и органических осадителей и соосадителей для разделения и концентрирования элементов. Виды соосаждения. Основные типы коллекторов. Органические соосадители.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение (электроосаждение и электрорастворение), цементация, электрофорез, изотахофорез.

Испарение, сублимация и родственные методы. Количественные характеристики. Классификация методов. Испарение, сублимация или отгонка, отгонка после химических превращений.

Другие методы разделения и концентрирования: управляемая кристаллизация (направленная кристаллизация и зонная плавка), пробирная плавка и другие пирометаллургические методы, флотация, мембранные методы, химические транспортные реакции, термодиффузия.

Маскирование и демаскирование.

3. Метрология и хеометрика

3.1. Метрологические основы химического анализа.

Химический анализ как метрологическая процедура. Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, основные источники погрешностей в химическом анализе.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Постоянная (аддитивная) и пропорциональная (мультипликативная) систематическая погрешность. Систематические погрешности I, II, III рода. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения. 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. Характер связи между значением величины и ее стандартным отклонением (абсолютным и относительным).

Возможные причины отклонения результатов анализа от нормального распределения. Распределение Пуассона. Проверка нормального закона распределения результатов анализа. Построение гистограмм распределения. Критерий Пирсона.

Статистическая обработка результатов серийных анализов. Выявление промахов. Контрольные карты. 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 обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Пути повышения чувствительности методик анализа.

Законы распространения систематических и случайных погрешностей. 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. Способы проверки адекватности регрессионной модели. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата.

Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента. Использование дисперсионного и многомерного регрессионного анализа в планировании эксперимента. Оценка значимости факторов. Планы второго порядка. Симплекс-оптимизация.

Метрологическое обеспечение контроля состава веществ и материалов. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

3.2. Компьютерные методы в аналитической химии

Пути использования ЭВМ в аналитической химии: сбор, обработка, хранение и отображение результатов анализа, планирование и оптимизация экспериментов, управление аналитическими приборами, создание интегрированных устройств анализатор – ЭВМ. Базы данных, основные принципы их построения и использования.

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.

Обработка нелинейных зависимостей в химическом анализе. Проблема выбора начальных приближений. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Аппроксимация экспериментальных зависимостей, ее основные разновидности. Дифференцирование и интегрирование экспериментальных данных. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий: определение равновесных концентраций и констант равновесий

4. Автоматизация анализа

Механизация и автоматизация химического анализа. Автоматизация лабораторного анализа и производственного контроля. Полная и частичная автоматизация. Автоматизация периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Принципы применения и средства автоматизации. Автоматизированные приборы, системы и комплексы, автоматы-анализаторы для лабораторного и производственного анализа, роботы. Примеры

современных высокоэффективных аналитических приборов-автоматов (газоанализаторы, хромато-масс-спектрометры и другие спектрометры, автоматические приборы и системы для проточно-инжекционного анализа, для отбора и анализа проб космического вещества и др.).

5. Анализ конкретных объектов

5.1. Аналитический цикл и стадии анализа

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

5.2. Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы: проба и объект анализа; проба и метод анализа. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Способы получения средней пробы твердых, жидких и газообразных веществ; устройства и приемы, используемые при этом; первичная обработка и хранение проб, дозирующие устройства. Транспортировка. Отбор токсичных и радиоактивных проб.

Основные операции перевода пробы в форму, удобную для анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, термическое разложение, разложение под давлением, при помощи высокочастотного разряда и в плазме, в присутствии окислителей (восстановителей); комбинирование различных приемов; способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

5.2. Основные объекты

Геологические объекты. Минералы, горные породы, руды и продукты их переработки, уголь, нефть, газ и газовый конденсат, строительные материалы. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никелькобальтовых, полиметаллических руд. Аналитический контроль при разведке полезных ископаемых.

Металлы, сплавы и продукты металлургической промышленности. Анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов. Анализ неметаллических включений, определение газообразующих примесей в металлах и легирующих компонентов в сталях и сплавах.

Материалы атомной промышленности. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов и осколков деления. Неорганические соединения. Минеральные удобрения.

Неорганические вещества высокой чистоты (в том числе полупроводниковые материалы); определение в них примесных и легирующих микрокомпонентов. Послойный и локальный анализ кристаллов, пленочных и композиционных материалов. Определение воды в неорганических соединениях.

Органические вещества. Природные и синтетические органические вещества, элементоорганические соединения, полимеры, пластмассы, синтетические и искусственные волокна, клеи, продукты нефтепереработки, горюче-смазочные материалы, кинофотоматериалы, белки, жиры, углеводы, стимуляторы роста. Пестициды. Особенности анализа органических объектов; отличия от неорганических объектов.

Элементный анализ органических веществ. Определение С, Н, N, S, галогенов и кислорода. Автоматические приборы для элементного анализа.

Функциональный анализ. Химические методы функционального анализа. Цель химических превращений, выбор путей и способов превращения. Типовые групповые реакции. Идентификация и определение структурных фрагментов и строения органических соединений (сопряженные и несопряженные кратные связи, циклические и линейные структуры, ароматические ядра, стереоизомеры). Физические методы функционального анализа: ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЯМР.

Молекулярный анализ органических объектов. Особенности разделения органических веществ. Интерпретация аналитических откликов на групповые реакции и индивидуальные соединения. Интегральные аналитические оценки ("число омыления", "йодное число"). Хроматографические методы молекулярного анализа.

Определение воды в органических соединениях. Метод Фишера.

Анализ высокомолекулярных веществ. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения, набухания, растворимости, температурных характеристик. Структурный анализ полимеров: установление химической природы, содержания и распределения мономерных звеньев, определение характеристик упорядоченности структуры.

Анализ органических материалов. Установление фазового состава композиций. Определение основных и связующих компонентов, наполнителей, стабилизаторов. Определение следов органических веществ в различных объектах. Особенности определения металлов в органических объектах. Специфика аналитических проблем в производстве органических веществ и материалов.

Биологические и медицинские объекты. Растения, кровь, ткани, выделения человека и животных. Фармацевтические препараты, ферменты. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. Особенности анализа таких объектов.

Пищевые продукты. Определение основных компонентов (жиры, белки, углеводы и другие) и примесей. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в продуктах питания. Обзор методов анализа.

Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Основные источники загрязнений и основные загрязнители. Требования по чистоте; ПДК и их связь с чувствительностью методов. Обзор методов анализа объектов окружающей среды, сравнение их по чувствительности, продолжительности, экономичности, доступности. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

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

Перечень экзаменационных вопросов

1. Предмет аналитической химии, ее структура; место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах.
2. Виды химического анализа. Химические, физические и биологические методы анализа. Основные стадии химического анализа.
3. Современные представления о кислотах и основаниях: Теория Льюиса, теория Бренстеда-Лоури. Константы кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей.
4. Типы комплексных соединений, используемых в аналитической химии. Влияние комплексобразования на растворимость соединений, кислотно-основное равновесие, окислительно-восстановительный потенциал систем, стабилизацию различных степеней окисления элементов.
5. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Направление реакции окисления и восстановления.
6. Причины загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Классификация различных видов соосаждения. Положительное и отрицательное значение явления соосаждения в анализе.
7. Основные методы разделения и концентрирования, их роль в химическом анализе. Константа распределения. Коэффициент распределения. Степень извлечения. Коэффициент разделения. Коэффициент концентрирования.

8. Теоретические основы методов экстракции. Классификация экстракционных процессов. Типы экстракционных систем.
9. Определение хроматографии. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения, по технике выполнения. Способы получения хроматограмм (фронтальный, вытеснительный, элюентный).
10. Основные параметры хроматограммы. Основное уравнение хроматографии. Теория теоретических тарелок. Кинетическая теория. Качественный и количественный хроматографический анализ.
11. Газовая хроматография. Схема газового хроматографа. Колонки. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Газо-жидкостная хроматография.
12. Жидкостная хроматография. Схема жидкостного хроматографа. Насосы, колонки. Виды жидкостной хроматографии.
13. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Основные типы детекторов в жидкостной хроматографии, их чувствительность и селективность.
14. Ионообменная хроматография. Ион-парная и лигандообменная хроматография. Эксклюзионная хроматография.
15. Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода. Общая схема гравиметрического определения. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам.
16. Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакции в титриметрическом анализе.
17. Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Индикаторы в окислительно-восстановительном титровании.
18. Комплексонометрия. Построение кривых титрования.
19. Прямая потенциометрия. Индикаторные электроды. Ионметрия. Примеры практического применения ионметрии.
20. Кулонометрия. Теоретические основы метода. Кулонометрическое титрование. Примеры практического применения.
21. Классификация вольтамперометрических методов. Применение твердых электродов в вольтамперометрии. Современные виды вольтамперометрии.
22. Основные законы поглощения электромагнитного излучения (Бугера-Ламберта-Бера) и излучения (Ломакина-Шейбе). Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого соединения.
23. Атомно-эмиссионный анализ. Основы метода. Источники атомизации и возбуждения.
24. Физические и химические процессы в источниках атомизации и возбуждения. Метод эмиссионной спектроскопии пламени.
25. Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы и источники излучения.
26. Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром.
27. Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Отклонения от закона, их причины.
28. Анализ многокомпонентных систем. Фотометрические аналитические реагенты; требования к ним.
29. Люминесцентный качественный и количественный анализ. Примеры практического применения метода.
30. Масс-спектрометрия. Идентификация и определение органических и неорганических веществ.
31. Представительность пробы. Факторы, обуславливающие размер и способ отбора представительной пробы.
32. Способы получения представительной пробы твердых, жидких и газообразных веществ.
33. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Устройства и приемы, используемые при отборе проб; первичная обработка и хранение проб.

34. Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Характерные особенности и задачи их анализа.
35. Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области.
36. Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никель-кобальтовых руд, полиметаллических руд.

5. ПЕРЕЧЕНЬ ДОКУМЕНТОВ И МАТЕРИАЛОВ, КОТОРЫМИ ЗАПРЕЩАЕТСЯ ПОЛЬЗОВАТЬСЯ НА КАНДИДАТСКОМ ЭКЗАМЕНЕ

Во время проведения кандидатского экзамена аспирантам/прикрепленным лицам, привлекаемым к его проведению, запрещается иметь при себе и использовать средства связи.

6. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ СФОРМИРОВАННОСТИ КОМПЕТЕНЦИЙ

Результаты кандидатского экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Примерные критерии оценивания ответа аспиранта / прикрепленного лица на кандидатском экзамене

Оценка уровня знаний по каждому вопросу осуществляется по пятибалльной шкале со следующим принципом перерасчета:

- «отлично» – 5 баллов;
- «хорошо» – 4 балла;
- «удовлетворительно» – 3 балла;
- «неудовлетворительно» – 1-2 балла.

При оценивании ответов на каждый из вопросов экзаменационного билета учитываются следующие критерии:

Ответ на вопрос исчерпывающий, продемонстрировано понимание и знание сути вопроса в полном объеме. Замечаний нет.	5 баллов
Ответ на вопрос неполный, но раскрывающий основную суть вопроса, продемонстрировано понимание и знание вопроса в достаточном объеме. Замечания незначительные.	4 балла
Ответ неполный с существенными замечаниями, знания по вопросу фрагментарные и частичные, в том числе и по тематике диссертационного исследования.	3 балла
Ответ на вопрос отсутствует или дан неправильный	1-2 балла

Итоговая оценка за кандидатский экзамен выставляется решением экзаменационной комиссии:

«отлично» – при наличии не менее 80% 5-балльных ответов и отсутствии 3-2-1-балльных ответов;

«хорошо» – при наличии не менее 80% 4-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«удовлетворительно» – при наличии более 20% 3-балльных ответов и отсутствии 2-1-балльных ответов;

«неудовлетворительно» – при наличии 1-2 балльного ответа (или отказа отвечать на вопрос).

7. ПЕРЕЧЕНЬ РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ И ИНФОРМАЦИОННО-ТЕЛЕКОММУНИКАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

7.1. Основная литература:

1. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа, 1996. Кн. 1: Общие вопросы. Методы разделения. — 1996. — 384 с.

2. Аналитическая химия: химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебник / Е.Г. Власова [и др.] ; под ред. О.М. Петрухина, Л.Б. Кузнецовой. — Электрон. дан. — Москва : Издательство "Лаборатория знаний", 2017. — 467 с.

3. Золотов, Ю.А. Проблемы аналитической химии / Ю.А. Золотов. - Москва : Издательство Наука, 2014. - Т. 17. Проточный химический анализ. - 427 с.

4. Егоров, В.В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия [Электронный ресурс] : учебник / В.В. Егоров, Н.И. Воробьева, И.Г. Сильвестрова. — Электрон. дан. — Санкт-Петербург : Лань, 2014. — 144 с.

7.2. Дополнительная литература:

1. Основы аналитической химии / под ред. Ю. А. Золотова. — М. : Высшая школа,. Кн. 2: Методы химического анализа. — 1996. — 460 с.

2. Основы аналитической химии. В 2-х томах / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004.

7.3. Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:

1. База данных химических соединений ChemSpider <http://www.chemspider.com/>

2. Реферативно-библиографические базы данных ВИНТИ по естественным наукам <http://www.viniti.ru/products/viniti-database>

3. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU <https://www.elibrary.ru>

4. Информационно-поисковая система Федерального института промышленной собственности (Полные тексты российских патентов и заявок) <https://www.fips.ru>

8. МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПОДГОТОВКЕ К СДАЧЕ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

При подготовке к сдаче кандидатского экзамена по дисциплине «Аналитическая химия» можно использовать библиотечный фонд не только Алтайского государственного университета, но и кафедральный фонд учебно-методической и научной литературы кафедры технической безопасности и аналитической химии. Кроме того аудиторий, оснащенных мультимедийным оборудованием для демонстрации презентаций и фильмов.

9. ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Образец экзаменационного билета для проведения кандидатского экзамена.

Экзаменационный билет № 1

1. Предмет аналитической химии, ее структура; место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в науке, экономике и других сферах.

2. Виды химического анализа. Химические, физические и биологические методы анализа. Основные стадии химического анализа.

3. Атомно-абсорбционный метод. Атомизаторы и источники излучения