

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.С. КУРНАКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОНХ РАН)

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ИОНХ РАН
чл.-корр.РАН В.К. Иванов
2019г.



ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ
по дисциплинам, относящимся
к специальности «Аналитическая химия»

подготовка кадров высшей квалификации

Направление подготовки
04.06.01 – ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Направленность (профиль)
Аналитическая химия

Москва
2019 г.

Специальность 02.00.01 Неорганическая химия включает в себя изучение следующих дисциплин:

- Аналитическая химия;
- Теоретические основы методов химического анализа и исследования веществ и материалов (дисциплина по выбору);
- Методы разделения и концентрирования (дисциплина по выбору);
- Метрология и химометрика (факультатив).

По данным дисциплинам, отражающим специфику направленности (профиля) программы аспирантуры и характер подготовки аспирантов, предусматривается экзамен, сдаваемый на 3-м или 4-м году обучения в виде кандидатского экзамена по специальности 02.00.02 Аналитическая химия.

ТЕКУЩИЙ КОНТРОЛЬ

Текущим контролем при изучении дисциплин, относящимся к специальности 02.00.02 Аналитическая химия, является посещение аудиторных и лабораторных занятий и активное участие в обсуждениях на занятиях.

Текущий контроль по дисциплинам проводится в форме вопроса-ответа в рамках участия обучающихся в дискуссиях и различных мероприятиях, осуществляющим преподавателем, ведущим дисциплину.

ПРИМЕРНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОБСУЖДЕНИЯ НА ЗАНЯТИЯХ:

1. Аналитическая химия и химический анализ. Границы и области перекрывания. Аналитическая служба.
2. Автоматизация анализа (где, зачем, как).
3. Миниатюризация анализа.
4. Химические сенсоры (что это такое, их будущее).
5. Виды химического анализа.
6. Классификация аналитических методов.
7. Что значит разработать метод определения.
8. Сопоставление методов определения.
9. Тенденции в развитии методов анализа.
10. Основные объекты анализа; смена приоритетов.
11. Соотношение метод – объект анализа.
12. Контроль технологических процессов. Особенности, способы осуществления.
13. Нормативно-техническая документация по химическому анализу. Общий обзор.
14. Прогноз развития аналитической химии (тенденции; что надо было бы).
15. Использование современной ГХ в нефтехимии.
16. Использование современной ГХ в использования современной ГХ в экологии.

17. Примеры использования современной ГХ в медицине.
18. Расширение областей применения газовой хроматографии (реакционная ГХ и парафазный анализ).
19. Виды загрязнения детектора и приемы его чистки.
20. Селективность и эффективность хроматографического разделения.
21. Классификация хроматографических методов.
22. Сорбенты для современной ВЭЖХ.
23. Принципы обращенно-фазовой и ионной хроматографии.
24. Области применения ВЭЖХ.
25. Какие новые детекторы используют в ВЭЖХ.
26. Каковы принципы действия спектрофотометрического и флуориметрического детекторов.
27. Каковы принципы действия кондуктометрического и электрохимического детекторов.
28. Причины и признаки появления неполадок в хроматографической системе.
29. Суть метода капиллярного электрофореза.
30. Каковы новые варианты капиллярного электрофореза.
31. Каков механизм разделения в капиллярном зонном электрофорезе.
32. Каковы принципы мицеллярной электрокинетической хроматографии.
33. Каковы достоинства и недостатки капиллярного электрофореза.
34. Каковы области перспективного использования капиллярного электрофореза.
35. Как формируется масс-спектр? Основные характеристики масс-спектров.
36. Опишите принцип действия различных типов масс-спектрометров.
37. Опишите основные механизмы, влияющие на уровень аналитического сигнала и ограничивающие чувствительность метода ИСП-МС.
38. Расскажите о методах пробоподготовки объектов различного состава и агрегатного состояния для ИСП-МС определения содержания анализа.
39. Расскажите о методах введения в плазму образцов с высоким содержанием органики и высоким уровнем кислотности.
40. Классификация масс-спектрометров для элементного и молекулярного анализа.
41. Сущность метода высокоэффективной жидкостной хроматографии – масс-спектрометрии. Типы и особенности источников ионизации.
42. Разновидности масс-анализаторов, используемых в сочетании с жидкостным хроматографом. Аналитические характеристики.
43. Качественный анализ методом ВЭЖХ-МС. Возможности и ограничения.
44. Аналитические возможности методов ВЭЖХ-МС(-МС). Определение следовых количеств в объектах со сложной матрицей.
45. Применение жидкостной масс-спектрометрии в современной практике.

46. Преимущества сочетания метода газовой хроматографии и метода масс-спектрометрии.
47. Ограничения метода ГХ-МС.
48. Область применения метода ГХ-МС. Аргументированный выбор метода ГХ-МС на примере анализа различных объектов.
49. Аналитический сигнал в методе ГХ-МС (в том числе и ГХ-МС/МС). Возможности его применения для качественного и количественного анализа.
50. Особенности разделения многокомпонентных смесей органических соединений на капиллярных колонках. Выбор колонки для анализа известных определяемых веществ, неизвестных компонентов смеси.
51. Роль индексов удерживания в сочетании с масс-спектрами электронной и химической ионизации в подходах к идентификации компонентов сложных смесей органических соединений
52. Основы электрохимической термодинамики и кинетики. Теории строения двойного электрического слоя; их эволюция. Ток как функция потенциала. Уравнение разряда для обратимой реакции. Стационарная вольтамперометрия.
53. Нормальная импульсная вольтамперометрия. Форма задаваемого сигнала и форма вольтамперной кривой. Ток как функция концентрации.
54. Дифференциальная импульсная вольтамперометрия.
55. Квадратноволновая вольтамперометрия.
56. Линейная развертка потенциала. Форма задаваемого сигнала и форма вольтамперной кривой.
57. Циклическая вольтамперометрия.
58. Визуализация отдельных наночастиц. Визуализация единичной молекулы. Электрохимическая микроскопия.
59. Схема биосенсора и принципа его действия.
60. Требования к сенсорам и биосенсорам (их отличие от прочих аналитических устройств).
61. История создания биосенсоров: амперометрический, потенциометрический и оптический.
62. Классификация биосенсоров. Способы «биоузнавания» и примеры биомолекул. Типы трансдьюсеров.
63. Ферментные электроды: три поколения биосенсоров. Потенциометрические биосенсоры и полевые транзисторы.
64. Биосенсоры II поколения: глюкозооксидаза и персональные глюкозные тесты.
65. Примеры медиаторных систем. Примеры коммерческого использования.
66. Биосенсоры III поколения.

67. Подвижная и неподвижная фазы и виды элютивной хроматографии. Блок-схема хроматографа. Методы дозирования пробы.
68. Уровни и задачи математического моделирования методов аналитической химии.
69. Одноколоночная ионная хроматография: подвижные фазы, детекторы, преимущества и недостатки по сравнению с двухколоночным вариантом.
70. Принципы работы основных типов детекторов для жидкостной хроматографии. Области применения ВЭЖХ.
71. Классификация методов хроматографического анализа. Хроматография как сорбционный процесс.
72. Газовая хроматография. Колонки, сорбенты, носители, неподвижные фазы, подвижные фазы, механизмы разделения.
73. Качественный и количественный хроматографический анализ. Основные хроматографические характеристики.
74. Принципы работы и рабочие характеристики основных детекторов для газовой хроматографии. Области применения газовой хроматографии.
75. Жидкостная хроматография. Нормально-фазовая и обращено-фазовая хроматография. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Колонки, сорбенты, подвижные фазы, механизмы удерживания.
76. Ионообменная хроматография. Равновесие и селективность ионного обмена. Высокоэффективная ионообменная хроматография. Сорбенты.
77. Ионная хроматография с химическим подавлением электропроводности. Процессы, происходящие в разделяющей колонке и в подавителе. Применение ионной хроматографии.
78. Автоматизация анализа и использование ЭВМ в аналитической химии. Необходимость автоматизации и интеллектуализации современного химического анализа.

ПРИМЕРЫ ТЕСТОВЫХ ЗАДАНИЙ:

1. Отметить верное выражение для понятия МЕТОД АНАЛИЗА:

- + метод анализа определяет принципы, положенные в основу анализа вещества, но не конкретного определенного соединения;
- это подробное описание всех условий и операций, проведения анализа конкретного определенного объекта;
- метод анализа определяет алгоритм выполнения всех операций для конкретного анализа определенного объекта;
- все ответы верны.

2. Что означает понятие МЕТОДИКА АНАЛИЗА:

- + подробное описание всех условий и операций проведения анализа конкретного объекта;

- основные принципы, положенные в основу анализа вещества, но без конкретных условий операций анализа определенного объекта;
- способ регистрации сигнала при проведении измерения;
- все ответы неверны.

3. Что означает понятие АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ:

- + это среднее из результатов измерений в конечной стадии анализа физической величины, функционально связанной с содержанием определяемого компонента;
- это все то, что сигнализирует нам об окончании эксперимента;
- это обычно цвет или выпадение осадка при выполнении тех или иных операций;
- это всегда количественное выражение величины, связанное с содержанием определяемого соединения.

4. Аналитический сигнал фона вызван:

- + наличием примесей в анализируемом растворе, в применяемых реактивах, а также "шумом" приборов, не имеющих отношение к определяемому компоненту, но мешающих анализу;
- наличием большой концентрации определяемого компонента, которое невозможно зафиксировать в условиях анализа;
- случайными погрешностями в ходе анализа;
- все ответы верны.

5. Полезный аналитический сигнал:

- + есть разница суммарного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона;
- это отношение суммарного аналитического сигнала и аналитического сигнала фона;
- это аналитический сигнал в пределах линейного участка градуировочного графика;
- оба ответа верны в зависимости от метода анализа.

6. Правильность характеризует:

- + величину систематической ошибки;
- + отклонение результатов анализа относительно истинного содержания компонента (опорного значения);
- рассеивание результатов параллельных определений относительно среднего;
- абсолютную погрешность анализа;
- относительную погрешность анализа.

7. Относительные методы химического анализа - это методы:

- + использующие сравнения (эталоны), то есть образцы, пробы, растворы с точно установленным содержанием компонента;
- использующиеся в качестве стандартных методов для сравнения с другими новыми методами и оценки правильности анализа;

- в которых определяется относительное содержание компонента в пробе (массовая доля, мольная доля и т.п.);

- в которых используется метод добавок.

8. Гравиметрия относится к:

+ абсолютным методам;

- относительным методам;

- и относительным и абсолютным методам;

- ответ зависит от способа проведения анализа.

9. Наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью называют:

+ предел обнаружения;

- среднее значение данных по результатам анализа;

- доверительный интервал;

- полезный аналитический сигнал.

10. Точность (ассигасу) характеризуется:

+ близостью результатов анализа к истинному значению;

+ близостью к нулю его погрешности;

+ точность означает близость результатов друг к другу, т.е. воспроизводимость (reproducibility) и сходимость (repeatability);

+ все ответы верны.

11. Расположите прямые методы определения в порядке понижения предела обнаружения: 1. полярография; 2. спектрофотометрия; 3. инверсионная вольтамперометрия; 4. атомно-абсорбционная спектроскопия.

12. После осаждения в исследуемом растворе должно оставаться такое количество данного соединения, которое:

+ нельзя обнаружить при взвешивании на аналитических весах;

- нельзя обнаружить химическими реакциями;

- не превышает фоновое значение определяемого элемента;

- можно обнаружить при взвешивании на аналитических весах.

13. Расположите этапы гравиметрического определения в порядке их выполнения: 1. осаждение соединения; 2. фильтрование; 3. промывание осадка; 4. высушивание или прокаливание; 5. Взвешивание.

14. Требования к осаждаемой форме:

+ осадок должен быть практически нерастворимым;

+ осадок должен быть химически чистым;

+ в осадок должна выделяться только осаждаемая форма;

- осадок должен быть химически устойчивым;
- осадок должен быть термически устойчивым.

15. На природу частиц, загрязняющих осадок, при осаждении:

- + порядок сливания растворов влияет;
- порядок сливания растворов не влияет;
- ответ зависит от природы образующегося осадка;
- ответ зависит от природы примесей.

16. Соосаждение – это:

- + загрязнение осадка веществами, которые в условиях осаждения определяемого компонента должны оставаться в растворе;
- загрязнение осадка малорастворимыми примесями;
- любое загрязнение осадка в процессе осаждения;
- загрязнение осадка растворителем.

17. Требования к реакции, используемой для титрования, включают только . Реакция должна:

- + все ответы верны;
- быть строго стехиометричной;
- протекать достаточно быстро;
- протекать количественно, согласно уравнению реакции.

18. Метод титрования, при котором к анализируемому раствору добавляют избыток реагента, а затем продукт реакции оттитровывают, называется:

- + метод замещения;
- метод прямого титрования 1;
- метод обратного титрования 2;
- все ответы верны 3.

19. На величину скачка рН при титровании раствора сильной кислоты сильным основанием в водной среде влияют:

- + концентрация веществ, температура;
- температура, ионная сила раствора 1;
- $K(H_2O)$, разбавление раствора 2;
- концентрация титранта, ионная сила растворов, температура 3.

20. Формальный потенциал системы равен стандартному потенциалу этой системы при условиях, если:

- + нет конкурирующих реакций 1;
- + ионную силу раствора можно не учитывать или принять равной нулю 2;
- ионная сила равна 1 1;
- коэффициент активности равен нулю 2;

- коэффициент активности равен 1 3;
- молярная доля компонентов системы равна 1 4.

21. Под индикаторным электродом в потенциометрии понимают:

- + электрод, потенциал которого зависит от природы и концентрации определяемого соединения;
- электрод, потенциал которого не зависит от состава раствора 1;
- электрод, потенциал которого зависит только от природы растворителя 2.

22. Газовые ионоселективные электроды бывают + мембранные 1

- + с газовым зазором 2;
- с кристаллической мембраной 1;
- с жидкой мембраной 2.

23. В случае металлических индикаторных электродов реализуется следующий механизм формирования потенциала:

- + электронно-ионный;
- ионообменный 1;
- электронный 2;
- химический 3;
- электрохимический 4.

24. В качестве электрода сравнения можно использовать:

- + электроды 2 рода 1;
- + электроды, поддерживающие постоянное значение потенциала в присутствии определяемых компонентов 2;
- электроды, поддерживающие постоянное значение тока в изучаемой системе 1;
- электроды, сохраняющие постоянное значение потенциала в течение длительного времени 2;
- все ответы правильные 3.

25. Электроды с газовым зазором предназначены для определения:

- + солей аммония, карбонатов, гидрокарбонатов;
- соединений калия, натрия, лития 1;
- органических соединений 2;
- все ответы правильные 3.

26. Уравнение Никольского от уравнения Нернста отличается следующими величинами:

- + коэффициентом селективности и активностью мешающих соединений 1;
- + коэффициентом селективности 2;
- величиной стандартного окислительно-восстановительного потенциала 1;
- природой определяемых соединений 2;
- областью концентраций определяемых соединений 3.

27. Каломельный электрод в вольтамперометрии используют как:

- + электрод сравнения 1;
- рабочий электрод 1;
- индикаторный электрод 2;
- вспомогательный электрод 3.

28. Хлоридсеребряный электрод в вольтамперометрии используют как:

- + электрод сравнения 1;
- рабочий электрод 1;
- индикаторный электрод 2;
- вспомогательный электрод 3.

29. Области спектра электромагнитного излучения, используемые в методе пламенной фотометрии:

- + видимая;
- + ближняя УФ;
- + ближняя ИК;
- рентгеновская;
- вакуумная УФ;
- радиочастотная.

30. Укажите диспергирующий элемент, который используется в монохроматорах серийных ААС спектрометров:

- + дифракционные решетки;
- светофильтры;
- интерференционные светофильтры;
- цветные стекла;
- стеклянная призма.

31. Укажите путь, который используется для учета фонового излучения пламени в ААС:

- + модуляция излучения лампы с полым катодом;
- использование дейтериевого корректора;
- добавление спектрохимических буферов;
- изменение напряжения на ФЭУ.

32. Укажите правильные утверждения:

- + ААС является одноэлементным методом анализа;
- + использование ЭТА обеспечивает более низкие пределы обнаружения, чем пламя;
- + процесс ионизации понижает аналитический сигнал в ААС;
- в ААС используются горелки прямого ввода.

33. Естественная ширина полосы поглощения определяется:

- + временем пребывания частицы в возбужденном состоянии;
- коэффициентом Эйнштейна;
- числом поглощающих частиц;
- энергией возбужденного состояния;
- интенсивностью поглощения.

34. В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами вещества фотонов:

- + УФ и видимого спектрального диапазона;
- видимого спектрального диапазона;
- УФ, видимого и ИК спектрального диапазона;
- видимого и ИК спектрального диапазона.

35. В каком виде хроматографии подвижной фазой является сжатый газ:

- + флюидная;
- газо-адсорбционная;
- газо-жидкостная;
- жидкостно-адсорбционная.

36. Хроматограмма – зависимость аналитического сигнала (сигнала прибора) от ...:

- + продолжительности элюирования;
- концентрации сорбента;
- продолжительности сорбции;
- концентрации элюента.

37. От чего зависит коэффициент распределения вещества между ПФ и НФ:

- + относительного сродства вещества к сорбенту и элюенту;
- концентрации сорбента;
- продолжительности элюирования;
- времени удерживания.

38. Чем определяется скорость движения частиц в электрохроматографии:

- + массой и зарядом частиц;
- концентрацией сорбента;
- размером частиц;
- поляризуемостью частиц.

ПРОМЕЖУТОЧНАЯ АТТЕСТАЦИЯ – КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

В билет кандидатского экзамена включается 2 экзаменационных вопроса из программы дисциплин, относящимся к специальности 02.00.02 Аналитическая химия.

1. Общие вопросы

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

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

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

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

2. Методы анализа

2.1. Химические методы

2.1.1. Теоретические основы

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

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

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 и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы

равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

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

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

2.1.2. Гравиметрические методы

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

2.1.3. Титриметрические методы

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

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

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

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

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

2.1.4. Кинетические методы

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

2.1.5. Биохимические методы

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

2.1.6. Электрохимические методы

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

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

2.2. Физические методы

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

2.2.1. Методы атомной оптической спектроскопии

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

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

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

2.2.2. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

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

Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода; применение.

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

2.2.3. Методы молекулярной оптической спектроскопии

Теоретические основы. Молекулярные спектры поглощения, 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.

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

2.2.4. Методы масс-спектрометрии

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

2.2.5. Резонансные спектроскопические методы

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

2.2.6. Ядерно-физические и радиохимические методы

Элементарные частицы. Основные виды радиоактивного распада и ядерных излучений.

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

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

2.2.7. Методы локального анализа и анализа поверхности

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

2.3. Биологические методы

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

2.4. Хроматографические методы

2.4.1. Теоретические основы

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

2.4.2. Газовая хроматография

Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) хроматография. Сущность метода. Изотермы адсорбции. Требования к газам-носителям и адсорбентам. Примеры используемых адсорбентов. Химическое и адсорбционное модифицирование поверхности адсорбента. Влияние температуры на удерживание и разделение. Газовая хроматография с программированным подъемом температуры. Детекторы. Примеры применения.

Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Объекты исследования. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения.

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

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

2.4.3. Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к адсорбентам и подвижной фазе. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения. Разновидности метода в зависимости от полярности неподвижной фазы: нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.

Ионообменная хроматография. Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на селективность разделения веществ. Примеры применения.

Ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Примеры применения.

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

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

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

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

2.5. Другие методы разделения и концентрирования

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

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

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

Осаждение и соосаждение.

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

3. Метрология и хемометрика

3.1. Метрологические основы химического анализа

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

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

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

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел 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 двух аналитических методик.

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

3.2. Компьютерные методы в аналитической химии

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

4. Автоматизация анализа

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

5. Анализ конкретных объектов

5.1. Аналитический цикл и стадии анализа

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

5.2. Пробоотбор и пробоподготовка

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

5.3. Основные объекты

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

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

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

Объекты окружающей среды. Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

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

Кандидатский экзамен проводится по билетам, каждый из которых включает теоретические вопросы и вопросы, относящиеся к научно-квалификационной работе (диссертации)

Вся рекомендуемая литература по дисциплинам, относящимся к специальности 02.00.02 Аналитическая химия, приведена в рабочих программах дисциплин.

Критерии оценки

«Отлично»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь и владеть», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную и дополнительную литературу, овладевшему способностями в
-----------	---

	понимании, изложении и практическом применении усвоенных знаний.
«Хорошо»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать, уметь», проявившему полное знание программного материала по дисциплине, освоившему основную литературу, обнаружившему характер знаний и умений и способному к их самостоятельному применению в ходе последующего обучения и практической деятельности.
«Удовлетворительно»	Ставится аспиранту, овладевшему элементами компетенций «знать», т.е. проявившему знания основного программного материала по дисциплине в объеме, необходимом для последующего обучения и практической деятельности, знакомому с основной рекомендованной литературой, допустившему неточности в ответе на экзамене, но в основном обладавшему необходимыми знаниями для их устранения при корректировке со стороны экзаменатора.
«Неудовлетворительно»	Ставится аспиранту, не овладевшему ни одним из элементов компетенций, т.е. обнаружившему существенные пробелы в знании основного программного материала по дисциплине, допустившему ошибки при применении теоретических знаний, которые не позволяют приступить к практической деятельности без дополнительной подготовки по дисциплине.

Методические материалы разработал:

Вед.н.с., д.х.н.



В.Б. Барановская