

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

(ИОНХ РАН)



ПРОГРАММА ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

**(для осуществления приема на обучение
по образовательным программам высшего образования –
программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в
аспирантуре)**

1.4.2. Аналитическая химия

Москва 2022 г.

I. ОПИСАНИЕ ПРОГРАММЫ

Настоящая программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.2. *Аналитическая химия (химические науки)* предназначена для осуществления приема на обучение по образовательным программам высшего образования - программам подготовки научных и научно-педагогических кадров в аспирантуре и содержит основные темы и вопросы к экзамену, список основной и дополнительной литературы и критерии оценивания.

II. ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ И ВОПРОСЫ К ЭКЗАМЕНУ

Часть первая. ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

1. Введение

Предмет аналитической химии, понятие «аналитическая химия», самостоятельность ее как области знания, связь с другими науками, значение в развитии различных областей науки и техники, отраслей народного хозяйства.

Цели и проблемы аналитической химии.

Методы аналитической химии и их классификация: методы обнаружения и идентификации, разделения и концентрирования, методы определения, комбинированные и гибридные методы. Химические и физические методы, условность этого деления.

Виды химического анализа: изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, фазовый. Качественный и количественный анализ. Макро-, микро- и ультрамикрoанализ. Специальные направления химического анализа: локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный.

2. Теоретические основы химических методов анализа

Периодический закон Д.И.Менделеева и его значение для аналитической химии. Использование аналогии и различия свойств элементов в периодической системе для их обнаружения, разделения, идентификации и определения. Закономерности изменения физических и химических свойств элементов и соединений от их электронного строения; использование свойств ядер, ионов, элементов и молекул для целей анализа. Особенности строения органических соединений; специфика их структурно-группового и молекулярного анализа.

Химическое равновесие в гомогенных и гетерогенных системах. Закон действия масс. Ионная сила, активность. Теория Дебая-Гюккеля. Константы равновесий.

Кислотно-основные реакции. Окислительно-восстановительные реакции: обратимые и необратимые реакции, стандартные и реальные (формальные) окислительно-восстановительные потенциалы, уравнение Нернста, константы

равновесия, смешанный потенциал. Реакции осаждения и соосаждения. Виды соосаждения. Коллоидные системы. Коагуляция и пептизация. Реакции комплексообразования: типы комплексных соединений, имеющих аналитическое значение; положение элементов в периодической системе и склонность к комплексообразованию; роль состояния окисления элемента. Основы теории поля лигандов и теории молекулярных орбиталей; структура комплексных соединений. Комплексные соединений в растворе: ступенчатое комплексообразование; константы устойчивости; методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Маскирование и демаскирование.

Органические реагенты и их взаимодействие с ионами: функционально-аналитические группы; влияние структуры на свойства органических реагентов; основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов; важнейшие органические аналитические реагенты, избирательность и селективность их взаимодействия с ионами.

3. Метрология химического анализа

Основные метрологические понятия, определения и термины. Основные источники погрешностей в химическом анализе. Классификация погрешностей. Систематические и случайные погрешности. Систематические погрешности I, II и III типов.

Случайные погрешности химического анализа: функции и параметры распределения; генеральная и выборочная совокупность; функции и параметры распределения случайностей погрешности; закон нормального распределения; проверка нормальности распределения результатов анализа. Статистическая обработка результатов химического анализа.

Элементы общей теории ошибок применительно к обработке результатов химического анализа. Метод наименьших квадратов и его применение в химико-аналитических исследованиях.

4. Математизация, автоматизация и использование ЭВМ в аналитической химии

Пути использования ЭВМ в аналитической химии: сбор, сопоставление, статистическая обработка и хранение результатов анализа, применение теории информации при разработке метрологических основ химического анализа, планирование, оптимизация и моделирование экспериментов, расчеты ионных и иных равновесий с помощью ЭВМ, управление аналитическими приборами, создание гибридных устройств анализаторов-ЭВМ. Типы ЭВМ. Цифровые и аналоговые ЭВМ. Области их применения в аналитической химии.

Математические методы в практике работы химико-аналитических лабораторий.

Автоматизация периодического, дискретного анализа и непрерывного анализа в потоке. Принципы применения и средства автоматизации. Автоматизированные приборы, системы и комплексы; роботы.

5. Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки

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.

Основные способы перевода пробы в форму, удобную для анализа: растворение в различных средах; спекание, сплавление, разложение под давлением, при помощи высокочастотного разряда и в плазме в присутствии окислителей (восстановителей).

6. Использование результатов анализа в народном хозяйстве

Результат химического анализа как показатель качества продукции; экспресс-контроль технологических процессов; контроль за состоянием окружающей среды, здоровья населения; анализ минерального сырья и выявление новых месторождений; значение химического анализа сельскохозяйственной продукции, биологических и медицинских объектов. Результат анализа – средство управления процессами, повышения их экономической эффективности и улучшения экологических показателей.

7. Другие общие вопросы аналитической химии

Химические реактивы, их классификация и общая характеристика; испытание реактивов и их очистка. Химическая мерная посуда и ее градуировка. Аналитические приборы: общая характеристика и требования к ним, класс точности, поверка и градуировка, сочетание с микропроцессорами и ЭВМ. Аналитическое приборостроение в стране и за рубежом. Техника работы в аналитической лаборатории и основные правила техники безопасности.

Часть вторая. МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИМЕНЕНИЕ.

1. Методы обнаружения и идентификации (качественный анализ)

Общая характеристика методов: избирательность и предел обнаружения; факторы, их определяющие.

Обнаружение по образованию осадка, окрашенных соединений, выделению газа и другим признакам. Микрористаллоскопический анализ. Пирохимический анализ. Систематическое и дробное определение катионов и анионов. Капельный анализ.

Обнаружение углерода, водорода, азота, серы, галогенов, кислорода, фосфора, мышьяка, металлов и воды в органических соединениях; определение двойных и тройных углеродных связей при анализе органических и металлоорганических соединений.

Идентификация по физико-химическим константам.

Хроматографические, масс-спектрометрические, рентгеновские, молекулярные и

атомные спектральные, радиоспектроскопические и другие методы обнаружения и идентификации.

2. Методы разделения и концентрирования

Общая характеристика. Значение и области применения. Абсолютное и относительное, индивидуальное и групповое концентрирование, количественные характеристики, удаление матрицы и выделение микрокомпонентов, классификация.

Экстракция. Закон распределения. Основные количественные характеристики: константа распределения, коэффициент распределения, фактор разделения, константа экстракции. Классификация экстракционных процессов по типу образующихся соединений и технике осуществления.

Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбция на активных углях, оксидах металлов, синтетических ионитах, комплексообразующих сорбентах и др.

Осаждение и соосаждение. Использование неорганических и органических соосадителей. Виды соосаждения. Основные типы коллекторов.

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

Испарение, сублимация и родственные методы. Количественные характеристики. Классификация методов. Испарение (простая отгонка, отгонка с водяным паром, ректификация), отгонка после химических превращений.

Другие методы разделения и концентрирования: газовая экстракция, выщелачивание, управляемая кристаллизация (направленная кристаллизация и зонная плавка), пробирная плавка, флотация, мембранные методы, криогенное концентрирование.

Сочетание методов разделения и концентрирования с методами определения, использование в анализе отдельных объектов.

3. Методы определения

Гравиметрические методы. Прямые и косвенные методы. Условия количественного осаждения. Требования, предъявляемые к осадкам. Фильтрование, промывание и взвешивание. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы: чувствительность и факторы, влияющие на точность взвешивания.

Титриметрические методы. Классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Точка эквивалентности, конечная точка титрования и методы

ее индикации.

Окислительно-восстановительное, осадительное и комплексометрическое титрование: их виды, кривые титрования, методы индикации конечной точки титрования, индикаторы.

Элементный анализ органических соединений. Типы химических реакций и воздействий, используемых для разложения органических соединений. Методы измерения аналитических форм. Микроанализ. Качественный и количественный анализ. Определение углерода, водорода, азота, галогенов, фосфора, серы, бора и кремния.

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

Полярография. Прямая и инверсионная вольтамперометрия. Амперометрия. Потенциометрия. Ионоселективные электроды. Потенциометрическое титрование. Кулонометрия. Кондуктометрия. Электрогравиметрия.

Кинетические методы. Основные понятия и принципы.

Хроматографические методы. Классификация и количественные характеристики (параметры удерживания, селективность, эффективность, разделительная способность). Теория теоретических тарелок и кинетическая теория. Сорбенты и носители, подвижные и неподвижные фазы. Разделительные системы, детекторы. Методы идентификации и количественного анализа в хроматографии. Бумажная и тонкослойная, газовая (в том числе капиллярная), высокоэффективная жидкостная (в том числе ионная), ситовая (гель-проникающая и эксклюзионная). Хромато-масс-спектрометрия.

Масс-спектрометрические методы. Основные способы образования ионов. Способы разделения ионов по массам. Типы масс-спектрометров. Качественный и количественный анализ, в том числе с применением ЭВМ. Области применения масс-спектрометрии.

Ядерно-физические и радиометрические методы. Законы радиоактивного распада, типы ядерных излучений, взаимодействие ядерных излучений, важнейшие ядерные реакции. Особенности химии радиоактивных элементов. Методы активации. Методы регистрации радиоактивных излучений. Метод меченых атомов. Метод изотопного разбавления. Активационный анализ и его виды. Радиография. Нейтронография. Рентгенорадиометрия. Радиоизотопная и мессбауэровская спектроскопия.

Рентгеновские методы. Основные свойства и характеристики рентгеновского излучения. Спектры излучения, поглощения и флуоресценции и их связь со строением атома. Закон Мозли. Рентгеноспектральный анализ: способы, качественный и количественный элементный анализ. Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ.

Методы атомного спектрального анализа. Атомные спектры испускания,

поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Аналитические линии.

Атомно-эмиссионный анализ: источники возбуждения и их основные и фотоэлектрическая регистрация спектра; количественное определение элементов. Атомно-эмиссионная пламенная фотометрия.

Атомно-абсорбционный и атомно-флуоресцентный анализ. Принципы методов и их возможности, атомизаторы, аналитические сигналы. Взаимные влияния элементов и устранение этих влияний.

Применение лазеров и вычислительной техники в атомном спектральном анализе.

Спектрофотометрические методы. Электронные спектры и энергетические переходы в молекулах. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Спектры поглощения и реакции образования окрашенных соединений. Пути повышения избирательности определения. Способы определения концентрации вещества. Дифференциальная спектрофотометрия. Фотометрическое титрование. Спектрофотометрия производных.

Нефелометрия и турбидиметрия.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Закон Стокса-Ломмеля. Правило В.Л.Левшина. Закон Равилова. Тушение люминесценции. Эффект Шпольского. Качественный и количественный анализ. Люминесценция кристаллофосфоров.

ИК-спектрометрические методы. Колебательные и вращательные спектры. Спектроскопия комбинационного рассеяния. Идентификация, структурно-групповой и молекулярный анализ, определение строения индивидуальных химических соединений. Применение лазеров.

Спектроскопия магнитного резонанса. Условия возникновения и вид спектров ЭПР, ЯМР и ЯКР, параметры, их определяющие. Принципы интерпретации спектров ЭПР, ПМР, ЯМР и ЯКР. Сфера применения.

Методы локального анализа: классификация, основы, достоинства и области применения.

Часть третья. ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА.

Геологические объекты и их особенности как объектов анализа. Анализ силикатов, карбонатов, железных, никелькобальтовых, полиметаллических руд. Аналитический контроль при разведке полезных ископаемых.

Металлы, сплавы и другие продукты металлургической промышленности, их особенности как объектов анализа. Определение и анализ.

Атомные материалы. Определение тория, урана, плутония, транс-плутониевых элементов и некоторых продуктов.

Неорганические соединения. Удобрения. Вещества особой чистоты (в том числе полупроводниковые материалы); определение в них примесных и легирующих микрокомпонентов.

Природные и синтетические органические вещества и элемент-органические соединения, полимеры и их особенности как объектов анализа. Виды анализа таких объектов. Соответствующие методы. Примеры решения задач контроля органических производств.

Биологические и медицинские объекты. Аналитические задачи в этой области. Санитарно-гигиенический контроль.

Объекты окружающей среды: воздух, природные и сточные воды, почвы, донные отложения. Характерные черты и задачи их анализа.

III. ПРИМЕР ЭКЗАМЕНАЦИОННОГО БИЛЕТА

БИЛЕТ № 1

вступительного экзамена по аналитической химии

1. Предмет аналитической химии, понятие «аналитическая химия», значение в развитии различных областей науки и техники, отраслей народного хозяйства.
2. Методы разделения и концентрирования в химическом анализе.
3. Основные метрологические понятия, определения и термины.

IV. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П. Современное представление о науке «Аналитическая химия» Ж.аналит.химии. 1983. т.38. № 3. с.540-556.
2. Золотов Ю.А. Очерки аналитической химии. М.: Химия 1977.
3. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. Изд-е 2-е, переработанное, Пер.с англ. М.: Химия, 2079.
4. Бончев П.Р. Введение в аналитическую химию. Пер.с болг. Л.: Химия, 1978.
5. Руководство по аналитической химии. Пер.с нем. М.: Мир, 1975.
6. Пиккеринг У.Ф. Современная аналитическая химия. Пер.с англ. М.: Химия, 1977.
7. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В двух книгах. Пер.с англ. М.: Химия, 1978.
8. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. Пер.с англ. М.: Мир. 1978.
9. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Перс англ. М.: Мир, 1979.

В двух томах.

10. Поллодек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. Руководство по анализу органических соединений, в том числе лекарственных веществ. Пер.с англ. Л.: Химия, 1981.
11. Методы количественного органического элементного микроанализа. Под ред. Н.Э.Гельман. М.: Химия 1987.
12. Шаевич А.Б. Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981.
13. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. Пер.с нем. М.: Мир, 1969.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984.
15. Баркер Ф. Компьютеры в аналитической химии. Пер.с англ. М.: Мир. 1987.
16. Русинов Л.А. Автоматизация аналитических систем определения состава и качества вещества. Л.: Химия. 1984.
17. Формен Дж., Сткуэл П. Автоматический химический анализ. Пер.с англ. М.: Мир. 1978.
18. Грибов Л.А., Золотов Ю.А., Калмановский В.И., Кунин Л.Л., Лужков Ю.М., Попов А.А., Торопцев В.С. Универсальная система химического анализа. Ж.аналит.химии. 1982. т.37. № 6. с.1104-1120.
19. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия 1982. Или Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1982.
20. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. Пер.с англ. М.: Мир. 1987.
21. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. Пер.с англ. М.: Мир. 1983.
22. Аналитическая лазерная спектроскопия. Под ред.Н.Оменетто. Пер.с англ. М.: Мир. 1982.
23. Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Справочник. Киев: Наукова думка. 1982.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. Пер.с нем. М.: Химия. 1970.
2. Уильямс У.Дж. Определение анионов. Справочник. Пер.с англ. М.: Химия. 1982.
3. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетику. Пер.с англ. М.: Мир. 1984.
4. Бек Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер.с англ. М.: Химия. 1984.
5. Бонд А.М. Современные полярографические методы в аналитической химии. Пер.с англ. М.: 1984.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я. Твердофазные реакции в электроаналитической химии. М.: Химия. 1982.
7. Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. Л.: Химия. 1968.

8. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. Пер.с нем. М.: Мир. 1983.
9. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия. 1976.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия. 1979.
11. Руденко Б.А. Капиллярная хроматография. М.: Наука. 1978. Энгельгард Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. Пер.с англ. М.: Мир. 1980.
12. Фритц Дж., Гельрде Д., Полланд К. Ионная хроматография. Пер.с англ. М.: Мир. 1984.
13. Кибардин С.А., Макаров К.А. Тонкослойная хроматография в органическом анализе. М.% Химия. 1978.
14. Волынец М.П. Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука. 1974.
15. Березкин В.Г., Бочков А.С. Количественная тонкослойная хроматография. Инструментальные методы. М.: Наука. 1980.
16. Высокоэффективная тонкослойная хроматография. (Под ред. А.Златкиса и Р.Кайзера). Пер.с англ. М.: Мир. 1979.
17. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия. 1984.
18. Чупахин М.С., Крючкова С.И., Рамендик Г.И. Аналитические возможности искровой масс-спектрометрии. М.: Атомиздат. 1972.
19. Масс-спетрометрический метод определения следов. Пер.с англ. М.: Мир. 1975.
20. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. М.: Химия 1983.
21. Иоффе Б.В., Зенкевич И.Г., Кузнецов М.А., Берштейн И.Я. Новые физико-химические методы исследования органических соединений. Л.: ЛГУ. 1984.
22. Тельдеши Ю. Радиоаналитическая химия. Пер.со словацкого. М.: Энергоатомиздат. 1987.
23. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеновского флуоресцентного анализа. М.: Химия. 1982.
24. Терек Т., Мика И., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. В 2-х частях. Пер.с англ. М.: Мир. 1982.
25. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия. 1982.
26. Зайдел А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия. 1983.
27. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа. 1976.
28. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. Пер.с англ. М.: Мир. 1985.
29. Головина А.П., Левшин Л.В. Химический люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Химия. 1978.
30. Эляшберг М.Е., Грибов Л.А, Серов В.В. Молекулярный спектральный анализ и ЭВМ. М.: Наука. 1980.

31. Верг Д., Долтон Д. Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер.с англ. М.: 1975.
32. Федоров Л.А. Спектроскопия ЯИР органических аналитических реагентов и их комплексов с ионами металлов. М.: Наука. 1987.
33. Батырев В.А. Рентгеноспектральный, электроннозондовый микроанализ. М.: Металлургия. 1982.
34. Гимельфарб Ф.А., Шварцман С.Л. Современные методы контроля композиционных материалов. М.: Металлургия. 1979.
35. Гимельфарб Ф.А. Рентгеноспектральный микроанализ слоистых материалов. Металлургия. 1986.

V. КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ

Уровень знаний поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН оценивается по пятибалльной шкале. Вступительное испытание считается пройденным, если абитуриент получил три балла и выше. При отсутствии поступающего на вступительном экзамене в качестве оценки проставляется неявка. Результаты сдачи вступительных экзаменов сообщаются поступающим в день экзамена путем их размещения на сайте и информационном стенде структурного подразделения.

Критерии и показатели оценивания ответа на вступительном экзамене по специальности поступающих в аспирантуру ИОНХ РАН

Вступительный экзамен по специальности в аспирантуру ИОНХ РАН проводится в устной форме по экзаменационным билетам и состоит из 3х вопросов.

Уровень	Балл	Показатели оценивания ответа
Минимальный уровень знаний	1	Отсутствуют ответы на теоретические вопросы.

Низкий уровень знаний	2	Отсутствует ответ на один из заданных теоретических вопросов, фрагментарный ответ на заданные теоретические вопросы.
Средний уровень знаний	3	Неполные ответы на заданные теоретические вопросы.
Достаточный уровень знаний	4	Полные ответы заданные теоретические вопросы.
Высокий уровень знаний	5	Исчерпывающие ответы на все заданные вопросы, свободное владение материалом.

VI. АВТОРЫ

1. д.т.н., чл.-корр.РАН А.А. Вошкин
2. д.х.н. В.Б. Барановская
3. зав.НОЦ – зав.аспирантурой А.Н. Терехова