



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ФГБОУ ВО «ИГУ»

Принято

Ученым советом ФГБОУ ВО «ИГУ»
протокол № 7 от «22» 02 2018 г.

Утверждаю

Первый проректор ФГБОУ ВО «ИГУ»,
профессор



А.Ф. Шмидт

2018 г.

Программа кандидатского экзамена по специальности

02.00.02 Аналитическая химия

Согласовано с УМК химического факультета

(протокол № 3 от «16» янв. 2018 г.)

Председатель УМК  Пройдаков А.Г.

Иркутск 2018

**ЧАСТЬ I. ПРОГРАММА
КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ
02.00.02 – Аналитическая химия
(часть I – основная)**

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

Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (мольная 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).

Кисотно-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. 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.

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. Важней-

шие неорганические и органические осадители.

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 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. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика различных методов: перманганатометрии, иодометрии, бихроматометрии, броматометрии, цериметрии.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминокислот 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. Фермент-субстратные комплексы. Факторы, влияющие на скорость ферментативных реакций. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Иммуноферментный анализ. Радиоиммунологический анализ. Ме-

тоды регистрации аналитического сигнала в биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения, возможности и ограничения.

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. Использование прямых и косвенных потенциометрических методов в анализе и исследовании. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионоселективных 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. 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.

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 материала проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах, с помощью индуктивно связанной плазмы, лазерный микрозонд. Фотографическая и фотоэлектрическая регистрация спектра. Компьютерная денситометрия. Оптические спектрометры, квантометры. Идентификация элементов по спектрам испускания. Определение отдельных элементов. Способы определения содержания. Спектральные, физические и химические помехи. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов (введение спектрохимического буфера, носителя в пробу, подбор стандартных образцов и т.д.). Анализ твердых веществ и материалов, технологических растворов, других объектов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Принцип метода. Источники излучения. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Типы горелок. Непламенные методы атомизации проб: графитовая кювета, графитовая трубчатая печь, импульсная лампа, лазер, плазменная горелка. Источники излучения (лампа с полым катодом, лазер, ксеноновая лампа, безэлектродная разрядная лампа). Помехи: химические (ионизация, образование устойчивых соединений); физические (неполное сгорание, матричные

эффекты, рассеяние света, неселективное поглощение) Поправка на поглощение фона. Ограничения метода. Чувствительность и избирательность. количественный анализ. Примеры использования.

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

2.2.2. 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.

2.2.3. Методы масс-спектрометрии

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

2.3. Биологические методы

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Опре-

деление 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. Метрологические основы химического анализа

3.1. Элементы математической статистики, используемые при обработке результатов анализа

Химический анализ как метрологическая процедура; результат анализа как случайная величина. Погрешности измерений и их классификация. Случайная погрешность (прецизионность): повторяемость, внутрилабораторная прецизионность, воспроизводимость. Систематическая погрешность (правильность): постоянная и мультипликативная систематическая погрешность.

Генеральная совокупность; генеральные параметры – математическое ожидание, генеральная дисперсия. Выборочная совокупность (выборка); выборочные параметры – выборочное среднее и выборочная дисперсия. Оценивание генеральных параметров (свертка информации).

Распределение случайных величин: нормальное распределение, распределение Пуассона, распределение Стьюдента, распределение Фишера, χ^2 -распределение, t -распределение.

Статистические гипотезы и их проверка: уровень значимости, доверительная вероятность, выбор уровня значимости.

Значащие цифры при проведении расчетов и представлении результатов измерений и их погрешности.

3.2. Статистическое оценивание результатов измерений.

Методы исключения выбросов (грубых ошибок). Проверка близости наблюдаемого распределения к нормальному распределению. Сравнение двух дисперсий. Сравнение нескольких дисперсий: критерий Бартлетта, критерий Кохрена. Оценка доверительного интервала выборочных парамет-

ров: доверительный интервал среднего результата, доверительный интервал стандартного отклонения.

Сравнение средних результатов измерений: равноточных, неравноточных и сравнение при известных оценках дисперсий. Сравнение среднего результата с известным.

Оценивание генеральной дисперсии по результатам текущих измерений.

3.3. Сложение погрешностей и разложение их на составляющие.

Закон накопления погрешностей и его следствия. Сложение не исключенных систематических погрешностей. Суммирование случайной и систематической погрешностей. Разложение погрешности на составляющие. Геометрическая интерпретация закона накопления погрешностей. Принцип планирования эксперимента по схеме дисперсионного анализа. Использование дисперсионного анализа в методических исследованиях.

3.4. Статистика линейных связей.

Корреляционный анализ; проверка значимости коэффициента корреляции. Определение параметров прямой линии, проверка гипотезы линейности при построении градуировочной характеристики методики анализа.

3.5. Разработка методик выполнения измерений (МВИ) количественного химического анализа (КХА)

Этапы разработки и аттестации МВИ КХА. Показатели точности МВИ: погрешность и неопределенность. Количественные характеристики способности МВИ КХА определять малые содержания аналитов: чувствительность, предел обнаружения, предел определения.

Определение метрологических характеристик (МХ) разрабатываемой МВИ КХА. Алгоритм оценивания прецизионности с помощью группы проб контролируемого объекта. Особенности организации измерений при оценивании МХ повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости МВИ. Алгоритмы получения оценок систематической составляющей погрешности МВИ КХА: метод с использованием стандартных образцов; метод добавок аналита в рабочую пробу; метод добавок аналита с раз-

бавлением материала пробы; метод с применением методики сравнения.

План написания отчета по результатам разработки МВИ для ее аттестации (стандартизации)

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, бел-

ки, 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.

2. ЧАСТЬ II. ПРОГРАММА КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 02.00.02 – Аналитическая химия
(часть II –дополнительная)

6. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Теоретические основы. Основные свойства рентгеновского излучения: поглощение, рассеяние, дифракция. Образование рентгеновских спектров: быстро движущимися частицами, рентгеновскими квантами. Закон Мозли. Характеристическое и тормозное рентгеновское излучение. Качественный и количественный анализ.

Рентгенография и рентгеноструктурный анализ. Понятие о кристалле. Элементарная ячейка, категории и сингонии. Индексы плоскостей и направлений. Элементы симметрии и их взаимодействие. Классы симметрии (точечные группы). Общее и частное положения. Система трансляций Браве. Атомный (ионный) радиус. Плотные упаковки, их поры. Представление структуры через плотные упаковки, координационные полиэдры и сетки. Понятие структурного типа.

Принцип рентгеноструктурного анализа. Уравнение Вульфа-Брегга. Индексы интерференции. Обратная решетка как периодическое распределение интерференционных максимумов. Связь обратной решетки с параметрами ячейки и структурой кристалла.

Методы исследования монокристаллов (метод Лауэ, метод вращения). Понятие дифракционного класса симметрии. Метод поликристалла. Получение и расчет рентгенограмм. Индексирование рентгенограмм. Рентгеновская дифрактометрия. Рентгеновский фазовый анализ. Точность и чувствительность анализа. Влияние текстуры и дисперсности фаз. Принципы автоматизированного фазового анализа. Основные этапы определения атомно-кристаллической структуры. Прецизионное измерение периодов кристаллической решетки.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ. Прин-

цип метода. Возбуждение рентгеновского излучения электронами. Характеристический и тормозной спектры. Устройство микроанализаторов, принципиальная схема прибора. Возникновение и регистрация аналитических сигналов при РСМА. Особенности подготовки образцов для РСМА. Требования к градуировочным и анализируемым образцам. Типы анализируемых образцов при РСМА.

Качественный и количественный анализ. Виды изображений поверхности при РСМА. Принципы получения изображений поверхности в электродах и рентгеновских лучах. Локальность метода.

Матричные эффекты при РСМА. Взаимодействие с веществом электронов и возбуждаемого ими рентгеновского излучения. Распределение характеристического и тормозного рентгеновского излучения по глубине мишени. Способы учета матричных эффектов при РСМА. Три поколения поправок на матричные эффекты. Средний потенциал ионизации. Выбор методов учета матричных эффектов.

Рентгеноабсорбционный анализ. Принцип метода. Зависимость массового коэффициента поглощения от порядкового номера элемента. Край поглощения, скачок поглощения. Аналитические методы: прямое поглощение излучения образцом и ослабление интенсивности излучения с учетом длины волны края поглощения аналиты.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Принцип метода. Зависимость интенсивности линий спектра флуоресценции от химического состава излучателя. Возбуждение спектра монохроматическим, тормозным и смешанным излучением. Принципиальная схема рентгеновских спектрометров и их типы. Этапы анализа и способы подготовки проб к анализу: микроабсорбционная неоднородность, влияние качества поверхности излучателя на интенсивность аналитической линии. Спектральный состав фона. Способы анализа. Применение РФА в различных областях науки и техники. Преимущества и недостатки метода.

7. 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.

7.1. Резонансные спектроскопические методы

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

7.2. Методы локального анализа и анализа поверхности

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

8. Организация контроля качества работы аналитической лаборатории.

Виды контроля: внутренний (оперативный) и внешний. Оперативный контроль повторяемости и внутри лабораторной прецизионности. Особенности организации контроля воспроизводимости. Оперативный контроль точности с использованием различных методов. Организация внешнего контроля точности.

Контроль стабильности МХ с помощью контрольных карт. Общие принципы построения контрольных карт. Контрольные карты Шухарта, контрольные карты кумулятивных сумм.

Статистический контроль качества работы аналитической лаборатории по результатам оперативного контроля: альтернативный вариант и количественный вариант.

9. Разработка стандартных образцов (СО) состава.

Классификация СО; этапы разработки СО. Расчет аттестованного содержания и его погрешности. Разработка технической и нормативной доку-

ментации на СО. Оформление отчета о разработке СО. Утверждение регистрации и выпуск СО.

Рекомендуемая литература

а) основная литература

1. Сычев, С.Н. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Аналитика, физическая химия, распознавание многокомпонентных систем. Учеб. пособие. СПб.: Изд-во. Лань, 2013, ISBN: 978-5-8114-1377-5 – 16 экз.
2. Москвин Л.Н., Роденков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Долгопрудный. Изд. дом «Интеллект», 2012. – 352 с. - ISBN 978-5-91559-129-4 - экз.
3. Шаулина Л.П. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Учебное пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ. 2014, ISBN: 978-5-9624-1145-3 - 22 экз.
4. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. (электронный ресурс): учеб. пособие/ Ю.А. Карпов, 2-е изд.-М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012 .Режим доступа: ЭЧЗ «Библиотех» - неогран. доступ- ISBN 978-5-9963-0768-5
5. Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-Дон, Феникс, 2012 г.- 346 с. - ISBN: 978-5-222-19507-9 – 30 экз.
6. Г. Хенце. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы аналитическая практика. М.: «Бином», Лаборатория Знаний. ISBN: 978-5-9963-2376-0 - 2014. Режим доступа: ЭБС Изд-во. Лань, неогран. доступ.
7. Д.Ф. Кушнарев, А.Г. Пройдаков, А.Л. Бисикало Количественная спектроскопия ЯМР многокомпонентных систем природного происхождения. Учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИГУ. 2013.- ISBN 978-5-9624-0802-6 – 16 экз.
8. Проблемы аналитической химии. Т.12 Биохимические методы анализа./ [Дзантиев Б.Б.](#) Раздел: [химия и науки о материалах](#) – М.: Наука, - 2010 – 392 с. - ISBN: 978-5-02-036702-9 – 2 экз.
9. Проблемы аналитической химии. – Т.13: Внелабораторный химический анализ/ ред. Ю.А. Золотова М.: Наука, 568 с.-2010. ISBN: 978-5-02-036709-8 – 2 экз.

10. Проблемы аналитической химии. Т.14: Химические сенсоры.-
– М.: Наука, 2011 – 400 с. - ISBN: 978-5-02-037511-6 – 2 экз.
11. Проблемы аналитической химии. Т.15 Изотопная масс-спектрометрия
легких газообразующих элементов. – М.: Наука, - 2011 – 240 с. –
ISBN 978-5-9221-1344-1 - 2 экз.

б) дополнительная литература

1. Аналитическая химия: наука, приложения, люди/ Ю.А. Золотов: Рос.
акад. наук, Ин-т общ. и неорг. хим. им. Н.С. Курнакова.- М.: Наука,
2009. - ISBN: 978-5-02-036682-4 – 3 экз.
2. Шаулина Л.П. Органические реагенты и комплексные соединения в
аналитической химии. Учеб. пособие. Иркутск, ИГУ, 2012. 107 с. - 20
экз.
3. Шаулина Л.П. Органические реагенты и комплексные соединения в
аналитической химии [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Л. П.
Шаулина. - ЭВК. - Иркутск: ИГУ, 2012. - Режим доступа: ЭЧЗ "Биб-
лиотех". - Неогранич. доступ.

ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ КАНДИДАТСКОГО ЭКЗАМЕНА

Кандидатский экзамен проводится в соответствии с Приказом Минобрнауки Рос-
сии от 28.03.2014 N 247 «Об утверждении Порядка прикрепления лиц для сдачи канди-
датских экзаменов, сдачи кандидатских экзаменов и их перечня» (Зарегистрировано в
Минюсте России 05.06.2014 N 32577) и Порядком работы экзаменационных комиссий по
приему кандидатских экзаменов в ФГБОУ ВО «ИГУ».

**Кандидатский экзамен проводится в устной форме по билетам. На
подготовку отводится 60 мин.**

ПЕРЕЧЕНЬ ВОПРОСОВ К ЭКЗАМЕНУ

1-е вопросы к билету

1. Предмет и задачи аналитической химии. Качественный и количественный
анализ. Понятие "аналитический сигнал" и классификация методов хими-
ческого анализа. Требования, предъявляемые к аналитической химии.
2. Основные стадии аналитических определений. Пробоотбор и его значе-
ние. Техника отбора представительной пробы твердых, жидких и газооб-
разных веществ.
3. Способы разложения проб (мокрый и сухой).

4. Классификация методов аналитической химии по количеству анализируемого вещества. Способы обнаружения и определения элементов в аналитической химии. Требования, предъявляемые к аналитическим реакциям. Дробный и систематический ход анализа.
5. Дайте определения и объяснения понятий: обнаружение и определение элементов, химический анализ и анализируемое вещество, аналитическая проба, аналитическая форма элемента, аналитическая реакция, аналитический метод и аналитическая методика, аналитический параметр, химические и физические методы аналитической химии.
6. Способы разделения ионов в аналитической химии. Осаждение, органические и неорганические осадители.
7. Экстракция. Основные параметры, характеризующие экстракционное разделение и концентрирование - степень извлечения и фактор разделения. Константа экстракции и ее связь с коэффициентом распределения. Расчет числа экстракций, необходимых для полного извлечения компонента в органическую фазу.
8. Хроматографические методы разделения. Классификация их по природе фаз, механизму разделения, технике выполнения.
9. Классификация хроматографических методов в соответствии с принципом разделения (адсорбционная, ионообменная, гель-хроматография).
10. Бумажная и тонкослойная хроматография. Техника выполнения работ. Адсорбенты, виды равновесий, устанавливаемых в ТСХ. Применение ТСХ и бумажной хроматографии в аналитической химии.
11. Разделение методом осаждения. Избирательное осаждение и растворение (на примере сульфидов).
12. Разбор схемы хода анализа на катионы с применением сульфида натрия.
13. Аналитические классификации анионов.
14. Химическое равновесие в гомогенных системах. Закон действующих масс. Константа равновесия, ее физический смысл.

15. Идеальные и реальные химические системы. Побочные процессы, которые могут протекать в реальных системах. Уравнение материального баланса, коэффициенты конкурирующих реакций.
16. Константа и степень диссоциации электролитов. Сильные и слабые электролиты. Закон разбавления Оствальда.
17. Ионная сила раствора. Активность и коэффициент активности. Термодинамические, концентрационные и условные константы равновесия, их связь.
18. Типы гетерогенных систем, используемых в аналитической химии. Химическое равновесие в системе "раствор-осадок". Произведение растворимости. Математическая связь между растворимостью и произведением растворимости.
19. Факторы, влияющие на растворимость осадков. Солевой эффект.
20. Кристаллические и аморфные осадки. Условия их образования.
21. Виды и причины загрязнения осадков (соосаждение, послеосаждение, адсорбция, окклюзия, инклюзия, изоморфизм).
22. Ионизация растворителей. Автопротолиз. Ионное произведение воды, pH .
23. Недостатки теории кислот и оснований Аррениуса. Протолитическая теория Бренстеда-Лоури, ее достоинства, ограничения.
24. Классификация растворителей с точки зрения протолитической теории кислот и оснований. Основные свойства растворителей, влияющие на протолитическое поведение растворенного вещества.
25. Вычисление pH растворов сильных и слабых кислот и оснований при достаточно высоких их концентрациях.
26. Вычисление pH растворов сильных кислот и оснований при их низких концентрациях.
27. Вычисление pH растворов слабых кислот и оснований при их низких концентрациях.

28. Диссоциация многокислотных оснований и многоосновных кислот. Ступенчатые и полные константы диссоциации. Вычисление рН растворов многоосновных кислот.
29. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость, ее зависимость от концентрации компонентов. Вычисление рН буферных растворов.
30. Вычисление рН растворов гидролизующихся солей.
31. Комплексные соединения и основные аспекты использования их в аналитической химии. Катионные, анионные и нейтральные комплексные соединения. Примеры.
32. Прочность комплексов. Полные и ступенчатые константы устойчивости комплексных соединений. Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексных соединений.
33. Внутрикислотные соединения (ВКС). Связь в молекулах ВКС. Дентатность лиганда и хелатные циклы в молекулах ВКС, их влияние на прочность ВКС. Привести примеры ВКС, используемых в аналитической химии.
34. Основные аспекты использования органических реагентов в аналитической химии. Механизм действия органических реагентов. Функционально-аналитические группы. Преимущества использования органических реагентов перед неорганическими.
35. Окислительно-восстановительные реакции и основные аспекты использования их в аналитической химии, Стандартные потенциалы и уравнение Нернста. Влияние окислительно-восстановительных потенциалов на направление окислительно-восстановительных реакций.
36. Факторы, влияющие на величину реальных окислительно-восстановительных потенциалов: ионная сила раствора, рН растворов, протекание конкурирующих реакций осаждения, комплексообразования.
37. Сущность гравиметрического метода анализа. Прямые и косвенные способы гравиметрии. Общая схема прямых гравиметрических определений.

- 38.Осадкообразование. Кристаллические и аморфные осадки, условия их образования. Преимущества использования кристаллических осадков в гравиметрии.
- 39.Осаждаемая и весовая формы осадков, предъявляемые к ним требования. Требования к осадителям. Основные источники загрязнения осадков.
- 40.Расчеты в гравиметрическом анализе. Расчет навески, объема осадителя, результатов анализа. Фактор пересчета.
- 41.Сущность титриметрического анализа. Основные понятия, используемые в титриметрии: титрование, первичные и вторичные стандарты, исходные вещества, момент эквивалентности, кривые титрования, индикаторы титрования.
- 42.Общие требования к реакциям, лежащим в основе титриметрических определений. Типы реакций, используемых в титриметрии, классификация методов титриметрии.
- 43.Способы титрования, примеры. Способы выражения концентрации в титриметрии. Коэффициент поправки. Исходные вещества в титриметрии и предъявляемые к ним требования. Способы установления концентрации растворов.
- 44.Основные источники ошибок в титриметрии. Измерительная посуда и ее назначение.
- 45.Теория кислотно-основных индикаторов. Интервал превращения индикатора, показатель титрования. Индикаторные ошибки, их расчет. Общий подход к выбору индикатора.
- 46.Факторы, определяющие величину скачка на кривой кислотно-основного титрования. Титрование сильных кислот сильным основанием и слабых кислот сильным основанием. Общий вид кривых титрования. Выбор индикатора.
- 47.Методы окисления-восстановления в титриметрии, их классификация.

48. Кривые окислительно-восстановительного титрования. Скачок титрования. Вычисление величины окислительно-восстановительного потенциала в различные моменты титрования.
49. Индикаторы, применяемые в методах окислительно-восстановительного титрования. Расчет индикаторной ошибки.
50. Обзор важнейших методов окислительно-восстановительного титрования. Перманганатометрия, йодометрия, бихроматометрия. Первичные и вторичные стандарты. Индикаторы, примеры определений.
51. Методы осадительного титрования. Кривые титрования и основные факторы, определяющие величину скачка на кривой. Аргентометрия и роданометрия. Индикаторы, применяемые в осадительном титровании. Примеры осадительного титрования.
52. Комплексоны и комплексонометрия, кривая титрования. Факторы, влияющие на величину скачка на кривой титрования. Металлохромные индикаторы. Примеры комплексонометрических определений.

2-е вопросы к билету

1. Физико-химические методы анализа, их место в ряду аналитических методов. Классификация физико-химических методов анализа.
2. Схема проведения анализа методом эмиссионной фотометрии пламени, условия проведения анализа. Основные узлы пламенно-фотометрической установки.
3. Характеристика пламени как источника возбуждения. Механизм возбуждения спектров в пламени. Общая схема процессов происходящих в пламени.
4. Виды помех в методе фотометрии пламени, их устранение. Влияние физико-химических свойств раствора на результаты анализа.
5. Основные параметры, характеризующие электромагнитное излучение. Происхождение спектров излучения и поглощения. Понятие о цвете растворов.

6. Основной закон светопоглощения растворами. Оптическая плотность и пропускание, их связь с концентрацией и пределы измерений.
7. Понятие о спектрах поглощения. Молярный коэффициент поглощения как мера чувствительности фотометрической реакции.
8. Дифференциальный вариант фотометрического метода, его достоинства и возможности.
9. Типы фотометрируемых систем и условия фотометрических определений.
10. Закон фотоэффекта. Фотоэлементы, их типы. Светофильтры и их назначение. Оптическая схема фотоэлектроколориметра.
11. Основные узлы и принципиальные схемы приборов и установок, используемых в оптических методах анализа.
12. Явление люминесценции. Отличие люминесценции от других видов излучения. Классификация явлений люминесценции.
13. Флуоресценция и фосфоресценция с точки зрения электронных переходов.
14. Связь спектров поглощения и люминесценции. Законы Стокса и Стокса - Ломмеля, Вавилова. Правило зеркальной симметрии Левшина.
15. Выход люминесценции: энергетический и квантовый, связь между ними. Тушение люминесценции. Виды тушения.
16. Основные этапы развития жидкостной хроматографии. Место ВЭЖХ в современной аналитической химии, её возможности и достоинства.
17. Классификация хроматографических методов анализа.
18. Сорбенты, используемые в методе ВЭЖХ. Требования, предъявляемые к ним.
19. Исключенный, свободный, мертвый и геометрический объём колонки. Удерживание в хроматографической колонке.
20. Теория тарелок в хроматографии. Факторы, влияющие на эффективность колонки. Симметрия пика.
21. Хроматография на «обращённых фазах», основные закономерности. Виды соединений, определяемых с помощью обращено-фазных сорбентов.

22. Фотометрическое титрование. Виды кривых в фотометрическом титровании.
23. Способы определения концентрации растворов, их достоинства и недостатки. Области применения.
24. Электрогравиметрический анализ. Теоретические основы, области применения, аппаратура.
25. Законы Фарадея.
26. Поляризация электрода. Виды поляризации: электрохимическая, концентрационная способы подавления.
27. Напряжение разложения, перенапряжение. Перенапряжение при выделении водорода на электродах из различных металлов.
28. Поляризационные кривые.
29. Физические и химические условия проведения электролиза, определяющие свойства осадка, выделяющегося на электродах. Ускоренный электролиз.
30. Внутренний электролиз. Теоретическое обоснование, аппаратное оформление, области применения, преимущества по сравнению с классической электрогравиметрией.
31. Электролиз с ртутным катодом. Теоретическое обоснование, аппаратное оформление, области применения, преимущества и недостатки по сравнению с классическим электролизом.
32. Полярографический метод анализа. Теоретическое обоснование, принципиальная схема установки для выполнения анализа. Условия проведения электролиза в полярографии.
33. Вольт - амперная кривая. Остаточный и предельный токи. Аналитические сигналы количественного и качественного полярографического анализа.
34. Подготовка раствора к полярографированию. Устранение источников, искажающих вольт - амперные кривые (растворенный кислород, максимумы первого и второго рода).
35. Осциллографическая полярография. Принципиальная схема установки для

выполнения анализа. Достоинства осциллографической полярографии по сравнению с классической.

36. Потенциометрический метод анализа. Теоретическое обоснование метода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Функции электродов, основные требования, предъявляемые к электродам.

37. Примеры практического использования прямого варианта потенциометрии в аналитических целях. Факторы, определяющие выбор индикаторного электрода, наиболее употребляемые индикаторные электроды.

38. Потенциометрическое титрование - косвенный вариант потенциометрии. Техника выполнения анализа. Виды кривых потенциометрического титрования, способы определения конечной точки титрования.

39. Факторы, определяющие величину скачка потенциала индикаторного электрода вблизи момента эквивалентности при использовании различных типов химических реакций.

40. Кондуктометрический метод анализа. Электропроводность, зависимость её от концентрации и температуры. Удельная и эквивалентная электропроводности. Области применения кондуктометрии, преимущества и недостатки метода.

41. Прямая и косвенная кондуктометрия. Примеры практического применения прямого варианта кондуктометрии.

42. Экспериментальное измерение электропроводности, аппаратура. Постоянная ячейки, способы её определения.

43. Кондуктометрическое титрование. Виды кривых титрования. Определение конечной точки титрования.

Разработчики:

канд. хим. наук доцент



Г.Н. Королева

канд. хим. наук доцент



Н.Ф. Апрелькова

Программа рассмотрена на заседании кафедры аналитической химии
(протокол №_4_от «15» янв. 2018 г.)

Зав. кафедрой _____

