

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН)**

ПРИНЯТО

Ученым советом ИГХ СО РАН

Протокол № 9 от 03.10.2013

Председатель Ученого совета ИГХ СО РАН

член-корреспондент РАН В.С. Шацкий

**П Р О Г Р А М М А
ВСТУПИТЕЛЬНЫХ ЭКЗАМЕНОВ В АСПИРАНТУРУ
02.00.02 «Аналитическая химия»**

Иркутск

2013 год

Введение

Предмет аналитической химии, ее структура. Методологические аспекты аналитической химии, ее место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в развитии естествознания, техники и народного хозяйства. Геоаналитика – анализ геологических материалов. Основные аналитические проблемы. Виды анализа: элементный, функциональный, структурный, изотопный, молекулярный, фазовый. Химические и физические методы анализа. Макро-, микро-, и ультрамикрoанализ. Современное состояние и тенденции развития аналитической химии.

Метрологические основы химического анализа

Основные метрологические понятия и представления: измерение, методы и средства измерений, метрологические требования к результатам измерений. Термины, используемые в аналитической химии. Аналитический сигнал и помехи. Классификация погрешностей анализа. Случайные и систематические погрешности. Типы систематических погрешностей. Распределение случайных величин. Оценка генеральных параметров распределения и их доверительных интервалов. Статистическая обработка результатов анализа: сравнение дисперсий, сравнение средних результатов, оценка отклонения среднего результата от истинного, методы исключения промахов.

Метрологические характеристики методик анализа: сходимость, воспроизводимость, правильность и чувствительность (коэффициент чувствительности, предел обнаружения, определяемый минимум). Приемы оценки МХ; дисперсионный анализ погрешности. Статистика линейных связей. Значащие цифры при проведении расчетов и представление результатов анализа. Стандартные образцы и основные этапы их разработки.

Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки

Представительность пробы: механическая и остаточная неоднородность анализируемого материала. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава. Устройства и приемы, используемые при отборе проб. Основные способы переведения проб в форму, необходимую для данного вида анализа. Особенности разложения органических соединений. Способы устранения загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

Типы реакций и процессов в аналитической химии

Реакции кислотно-основные, комплексообразования, окисления-растворения. Осаждение-растворение. Межфазные распределения. Общая и равновесная концентрации. Термодинамическая, концентрационная и условная константы равновесия. Скорость реакций в химическом анализе. Факторы, влияющие на скорость. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе.

Кислотно-основные реакции. Современные представления о кислотах и основаниях. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота-основание-растворитель. Константа кислотности и основности. Кислотные и основные свойства растворителей. Константа автопротолиза. Влияние природы растворителя на силу кислот и оснований. Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисления рН растворов незаряженных и заряженных кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

Реакции комплексообразования. Типы и свойства соединений, используемых в аналитической химии. Классификация комплексных соединений.

Ступенчатое комплексообразование. Количественные характеристики комплексных соединений, константы устойчивости (ступенчатые и общие), функция закомплексованности, степень образования комплекса. Термодинамическая и кинетическая устойчивость комплексных соединений.

Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с неорганическими ионами. Влияние природы функционально-аналитических групп, их расположения, стереохимии молекул реагента на селективность его взаимодействия с неорганическими ионами. Основные типы соединений, образуемых с участием органических реагентов. Хелаты, внутрикомплексные соединения. Факторы, определяющие устойчивость хелатов. Использование комплексных соединений и органических реагентов в различных методах анализа.

Окислительно-восстановительные реакции. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциал. Связь константы равновесия со стандартными потенциалами. Направление реакций окисления-восстановления.

Методы выделения, разделения и концентрирования

Основные методы разделения и концентрирования. Гибридные методы. Константы распределения. Факторы извлечения. Факторы разделения. Коэффициент концентрирования.

Экстракция. Теория экстракционных методов. Закон распределения. Классификация экстракционных процессов. Типы экстракционных систем. Условия экстракции неорганических и органических соединений. Разделение и концентрирование элементов методом экстракции. Основные органические реагенты, используемые в экстракции элементов.

Хроматография. Основные принципы метода. Концепция теоретических тарелок. Кинетическая теория. Типы стационарных и подвижных фаз. Принцип жидкостной и газовой хроматографии. Высокоэффективные хроматографические методы. Способы детектирования. Применение хроматографических методов для разделения и определения неорганических и органических соединений.

Осаждение и соосаждение. Применение неорганических и органических соединений для осаждения. Способы разделения путем осаждения. Концентрирование микроэлементов соосаждением на неорганических и органических коллекторах.

Электрохимические методы разделения и концентрирования. Перегонка, возгонка. Зонная плавка.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Гравиметрический метод

Сущность гравиметрического метода анализа и границы его применимости. Прямые и косвенные методы. Осадки и их свойства. Кристаллические и аморфные осадки. Условия их получения. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств и условий осаждения. Загрязнение осадка: совместное осаждение, соосаждение, послеосаждение. Осаждаемая и гравиметрическая форма. Требования к гравиметрической и осаждаемой формам. Погрешности в гравиметрическом анализе.

Титриметрические методы

Методы титриметрического анализа. Классификация. Виды титриметрических определений. Способы выражения концентрации в титриметрии. Эквивалент, молярная масса эквивалента, молярная концентрация. Первичные и вторичные стандарты. Фиксаналы. Виды кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования в различных

методах. Способы определения конечной точки титрования а различных методах. Индикаторы. Методы титриметрии: кислотно-основное, окислительно-восстановительное, комплексонометрическое и осадительное титрование.

Электрохимические методы анализа

Общая характеристика методов. Классификация. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация) Чувствительность и селективность электрохимических методов.

Потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионметрия. Сущность метода. Классификация ионоселективных электродов.

Потенциометрическое титрование. Изменение электродного потенциала в процессе титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования. Использование реакций кислотно-основных, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования.

Кулонометрия. Теоретические основы метода. Закон Фарадея. Способы определения количества электричества. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Внешняя и внутренняя генерация кулонометрического титранта. Определение эффективности тока генерации.

Вольтамперометрия. Классификация вольтамперометрических методов. Получение и характеристика вольтамперной кривой. Полярография. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского. Идентификация и определение неорганических и органических соединений. Современные разновидности вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая вольтамперометрия, хроноамперометрия с линейной разверткой (осциллография).

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Виды кривых титрования. Использование реакций осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

Общая характеристика электрогравиметрических методов. Хронопотенциометрия и вольтамперометрия при постоянном токе.

Спектроскопические методы анализа

Общая характеристика методов. Классификация спектров электромагнитного излучения. Спектроскопические методы анализа в гамма, рентгеновском, оптическом, микроволновом и радиочастотном диапазонах.

Рентгеновская спектроскопия: рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгеноспектральный анализ с протонным возбуждением, рентгенорадиометрический анализ.

Возбуждение электронами рентгеновских эмиссионных спектров. Правила отбора. Закон Мозли. Интенсивность тормозного и характеристического спектров и их зависимость от режима работы и материала анода рентгеновской трубки.

Принцип РСМА и растровой электронной спектроскопии. Зарубежная и отечественная аппаратура. Способы подготовки проб к РСМА.

Зависимость интенсивности линий первичного спектра от химического состава образца и способы ее учета: ZAF-способом, способ Монте-Карло, PAP-способ, регрессионные уравнения связи с эмпирическими коэффициентами влияния.

Метрологические характеристики. Области применения в науке и технике.

РФА. Природа взаимодействия рентгеновского излучения с веществом. Блок-схема рентгеновского спектрометра. Спектрометры с волновой и энергетической дисперсией.

Основные типы отечественных и зарубежных спектрометров. Спектрометры с полным внешним отражением первичного излучения.

Интенсивность линий спектра флуоресценции, возбужденного монохроматическим излучением. Зависимость интенсивности от длины волны возбуждающего излучения, материал анода и режима работы рентгеновской трубки. Возбуждение спектра тормозным и смешанным излучением. Зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава образца.

Этапы анализа и источники погрешностей. Физическая природа эффектов микроабсорбционной неоднородности. Качество поверхности излучателя. Распределение погрешности ошибок счета импульсов. Способы подготовки проб к анализу.

Способы анализа. Прямой способ внешнего стандарта. Анализ в тонких слоях. Способ внешнего стандарта с поправками на поглощение. Способ внутреннего стандарта. Способ добавок определяемого компонента. Уравнения связи и их принцип. Классификация уравнений связи. Эмпирические уравнения связи: уравнения множественной регрессии, Лукаса-Туса, Ланчанса-Трейля, Разбери-Хейнрича. Определение и контроль эмпирических коэффициентов. Теоретические уравнения связи: уравнения фундаментальных параметров и теоретических поправок. Полуэмпирические уравнения связи: уравнения Джонха. Сопоставления уравнений связи. Спектральный состав фона. Способ стандарта-фона. Определение малых содержаний элементов. Способы учета фона. Химико-рентгенофлуоресцентные методики анализа.

Методы атомной оптической спектроскопии: атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, атомно-флуоресцентный. Оптические спектры атомов, ионов. Способы возбуждения спектров: пламя, дуга, плазма. Эмиссионный спектральный анализ; факторы, влияющие на интенсивность аналитических линий. Уравнение Больцмана. Влияние ионизации, самопоглощения, примесных катионов и анионов на результаты количественного анализа. Оптические спектрометры, квантометры. Эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной и электротермической атомизацией. Лазерная спектроскопия. Селективность методов, пределы обнаружения элементов. Качественный и количественный анализ.

Методы молекулярной спектроскопии: абсорбционная в УФ-, видимой и ИК-областях, люминесцентная, комбинационного рассеяния. Понятие о магнитооптических методах, поляриметрия. Особенности молекулярных спектров. Оптическая плотность растворов. Закон Бугера-Ламберта-Бера, отклонения от линейности. Фотоэлектроколориметры, спектрофотометры. Качественный анализ, хромофоры. Количественный анализ в видимой и УФ-области. Спектры ИК-поглощения. Приборы для ИК-анализа. Подготовка проб. Области применения ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Молекулярная и рекомбинационная люминесценция. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции (правило Стокса-Ломмеля, правило зеркальной симметрии, квантовый и энергетический выход, закон Вавилова). Аппаратура. Градуировочные характеристики. Определение следов неорганических и органических компонентов.

Масс-спектрометрия. Классификация МС методов по способам ионизации пробы: искровая МС, лазерная МС, МС вторичных ионов, МС с электронным ударом и химической ионизацией. Статистические и динамические масс-анализаторы. Влияние масс-спектрального разрешения на пределы обнаружения элементов. МС с индуктивно-связанной плазмой. Хромато-масс-спектрометрия.

Методы локального анализа и анализа поверхности (ЛААП)

Классификация методов. Электронная микроскопия. Электронная спектроскопия поверхности: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, оже-электронная спектроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. Резерфордская спектроскопия.

ОСНОВНЫЕ ОБЪЕКТЫ АНАЛИЗА

Геологические объекты. Металлы, сплавы и другие продукты металлургической промышленности. Атомные материалы. Вещества особой чистоты, полупроводниковые материалы. Природные и синтетические органические вещества элементоорганические соединения и полимеры. Биологические и медицинские объекты. Объекты окружающей среды. Особенности применения методов к анализу различных объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии: в 2-х т. М.: Мир. 1979. 918 с.
2. Лайтинен Г.А. Харрис В.Е. Химический анализ. 2-е изд., перераб. М.; Химия. 1979. 624 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: в 2-х т. М.: Высш. шк. 1989. 320 с.
4. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. Учебное пособие. М.: Высш. шк. 1987. 261 с.
5. Фритц Дж., Шенк Г. Качественный анализ. М.: Мир. 1978. 557 с.
6. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. В 2-х т. М.: Химия. 1990. 846 с.
7. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. М., Наука. 1969.
8. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М., Химия. 1982
9. Афонин В.П., Комяк Н.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. Новосибирск. Наука. 1991.
10. Чарыков А.К. математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия. 1984. 168 с.
11. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. Изд-во Моск. Ун-та. 1997. 189 с.
12. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгеноспектральном анализе. Иркутск. Изд-во Иркут. Ун-та. 1990. 230 с.
13. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк. 1996.

Ответственный за специальность: д.т.н. И.Е. Васильева

Ученый секретарь: к.г.-м.н. И.Ю. Пархоменко