

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук (НИОХ СО РАН)



УТВЕРЖДАЮ

д.ф.-м.н., проф. Багрянская Е.Г. «12» 04 2022г.
Директор НИОХ СО РАН
Е.Г. Багрянская

ПРОГРАММА

**вступительного испытания в аспирантуру
по специальности 1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)**

Новосибирск, 2022

I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА О МЕТОДАХ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВА

Место аналитической химии в системе наук. Аналитическая химия как служба. Качественный и количественный анализ, их взаимосвязь. Классификация методов аналитической химии. Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Виды анализа: элементный, функциональный, изотопный, молекулярный, фазовый.

Аналитический сигнал, аналитическая реакция, аналитические реагенты: специфические, селективные, групповые. Органические соединения как избирательные реагенты. Этапы анализа. Способы устранения мешающего влияния компонентов. Методика анализа.

II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ: ОСАЖДЕНИЕ, ЭКСТРАКЦИЯ

Гетерогенные равновесия. Типы гетерогенных систем. Методы разделения: осаждение, экстракция, хроматография.

Разделение методом осаждения. Разделение как этап анализа сложных смесей. Произведение растворимости (K_s), собственная растворимость (s_0), молярная растворимость (s), их взаимосвязь. Влияние различных факторов на растворимость. Зависимость растворимости от концентрации осадителя. Способы понижения и повышения растворимости. Маскирование. Расчеты конкурирующих равновесий.

Разделение методом экстракции. Распределение компонента между двумя жидкостями. Классификация методов экстракции. Константа распределения (KD), коэффициент распределения (D), фактор разделения (степень извлечения, R), связь с коэффициентом распределения. Константа экстракции (K_{ex}). Фактор обогащения (SB/A). Факторы, определяющие направление процесса экстракции.

Физическое распределение. Экстракция нейтральными реагентами. Экстракция минеральных кислот и ацидокомплексов. Координационная экстракция. Анионообменная экстракция. Катионообменная экстракция, рН полуэкстракции. Факторы, влияющие на коэффициенты распределения металлов.

III. ХРОМАТОГРАФИЯ.

Связь хроматографии с другими методами разделения. Классификации хроматографических методов анализа. Молекулярная и хемосорбционная хроматографии. Колоночная и плоскостная хроматографии. Внутренние и внешние хроматограммы.

Коэффициент распределения компонента между неподвижной и подвижной фазами. Основное уравнение равновесной хроматографии. Параметры хроматограмм: мертвое время (t_M), общее (t_R) и исправленное (t_R') время удерживания компонента, коэффициент емкости (k') и коэффициент селективности (α) колонки, относительная скорость движения компонента (R_f) в плоскостной хроматографии. Хроматограмма и ее использование для идентификации и количественного определения компонентов.

Зависимость ширины хроматографического пика от эффективности колонки. Теория теоретических тарелок: высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ), число теоретических тарелок. Кинетическая теория: зависимость ВЭТТ от линейной скорости потока, вклад вихревой и продольной диффузии, массопереноса в подвижной и неподвижной фазах в ВЭТТ. Оптимальные ВЭТТ и линейная скорость потока. Разрешение (R_s) как характеристика разделения пиков.

Сущность метода ионообменной хроматографии. Иониты. Уравнение ионного обмена на катионитах и ионитах. Использование ионообменной хроматографии в количественном анализе.

Использование хроматографии в современных гибридных физико-химических методах анализа – хромато-масс-спектрометрия. Понятие о масс-спектрометрическом методе анализа. Качественный и количественный хромато-масс-спектрометрический анализ: использование баз данных, внешних и внутренних стандартов.

IV. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА.

Метрологические основы химического анализа. Основные метрологические характеристики метода анализа: погрешность (систематическая, случайная, абсолютная относительная); правильность: воспроизводимость; коэффициент чувствительности; диапазон

определения. Точность и достоверность анализа. Способы оценки правильности. Стандартные образцы. Переведение систематических погрешностей в разряд случайных (рандомизация).

Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных погрешностей. Математическое ожидание, стандартное отклонение, дисперсия. Доверительная вероятность и доверительный интервал. Критерий Стьюдента. Выбраковка результатов. Сравнений результатов двух методов анализа. Закон распространения погрешностей. Представление результатов анализа.

V. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

Гравиметрический анализ, основные положения. Области применения. Способы получения кристаллических осадков, относительное пересыщение, образование центров кристаллизации и их рост. Кристаллические и аморфные осадки, особенности их осаждения. Гомогенное осаждение, Количественное осаждение. Выбор осадителя. Осаждаемая и весовая формы.

VI. ГОМОГЕННЫЕ РАВНОВЕСИЯ. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Гомогенные равновесия. Основные типы химических реакций в аналитической химии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования.

Кислотно-основные равновесия. Теория Льюиса. Теория Бренстеда-Лоури. Равновесие в системе кислота – сопряженное основание – растворитель. Константы кислотной и основной ионизации, константы протонирования. Константа автопротолиза. Классификация растворителей. Влияние природы растворителей на силу кислот и оснований. Кислотно-основное равновесие в многокомпонентных системах. Буферные растворы и их свойства. Буферная емкость. Вычисление рН растворов кислот и оснований. Расчет долей форм и функции образования Бьеррума.

Титриметрический анализ. Основные принципы, классификация методов титриметрического анализа. Требования к реакциям, применяемым в титриметрии. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, вытеснительное. Способы выражения концентрации растворов в титриметрии, эквивалент, молярная масса эквивалента. Первичные стандарты, требования к ним. Стандарт-титры. Вторичные стандарты.

Кривые титрования, скачок титрования. Точка эквивалентности и конечная точка титрования. Индикация. Показатель титрования. Кислотно-основное титрование. Кривые титрования сильных и слабых кислот и оснований, доля титрования. Кислотно-основные индикаторы. Индикаторная погрешность и способы ее расчета. Кислотно-основное титрование многокомпонентных систем. Погрешности методов прямого и обратного титрования.

VII. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В АНАЛИЗЕ

Реакции комплексообразования. Процессы комплексообразования в растворах. Комплексообразование как процесс замещения. Уравнение материального баланса. Ступенчатая и полная константы образования (устойчивости) комплекса. Функции, характеризующие глубину процесса комплексообразования: закомплексованность (функция Ледена), функция образования Бьеррума, доли комплексных форм.

Факторы, определяющие устойчивость комплекса в растворах. Влияние природы центрального атома и лиганда на устойчивость комплекса в растворе. Ряд Ирвинга-Вильямса. Концепция Арланда-Чатта. Металлы класса «а» и класса «б». Принцип Пирсона. Взаимодействие органических реагентов с ионами металлов. Функционально-аналитические группы атомов.

Важнейшие органические реагенты, применение их в анализе для разделения, обнаружения и определения ионов металлов, в операциях маскирования и демаскирования.

Комплексо- и комплексонометрия, области их применения. Комплексоны в анализе. ЭДТА как реагент. Условные константы комплексообразования. Кривые комплексонометрического титрования. Металлохромные индикаторы, условные константы комплексообразования. Расчет индикаторной погрешности. Селективное титрование.

VIII. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ В АНАЛИЗЕ. ОСАДИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ

Окислительно-восстановительные реакции. Электродный потенциал. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный (реальный) электродные потенциалы. Обратимость окислительно-восстановительных реакций. Связь условной константы равновесия с формальными электродными потенциалами окислительно-восстановительных систем.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования, особые точки на кривых зависимости $E - D$. Потенциалы окислительно-восстановительных систем в точке эквивалентности и конечной точке титрования. Окислительно-восстановительные индикаторы. Расчет индикаторной погрешности.

Методы окислительно-восстановительного титрования: перманганатометрия, дихроматометрия, иодо- и иодиметрия, броматометрия, бромометрия, цериметрия.

Осадительное титрование. Построение кривых аргентометрического титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования, методы Мора, Фольгарда и Фаянса. Погрешность титрования. Раздельное аргентометрическое титрование.

IX. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ЭЛЕКТРОХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

Химический и электрохимический способы проведения химической реакции. Гальванический элемент. Электрод. Электролит. Электрохимические цепи. Физические цепи. Концентрационные цепи с переносом и без переноса. Равновесные и неравновесные электрохимические цепи. Электролиз. Электросинтез. Классификация электрохимических методов анализа. Сопоставление их основных метрологических характеристик с известными инструментальными методами.

Ионоселективные электроды. Стеклоэлектрод. Основной и мешающий ионы. Простая теория Никольского для стеклянного электрода. Уравнение Никольского. Потенциометрические коэффициенты селективности. Электродная функция. Кислотная и щелочная ошибки стеклянного электрода. Предел обнаружения. Методы определения потенциометрических коэффициентов селективности.

Потенциометрия. Прямая потенциометрия и потенциометрическое титрование. Метод добавок. Возможности и ограничения потенциометрии как метода анализа.

Электрохимические методы, основанные на протекании электродных реакций. Классификация электрохимических методов анализа. Хроноамперометрия. Уравнение Коттрелла. Аналитическое применение хроноамперометрии.

Классическая полярография. Коэффициент массопереноса. Уравнение Ильковича. Уравнение обратимой и необратимой полярографических волн. Информативность полярографической волны. Ток заряжения. Достоинства, недостатки и области применения классической полярографии.

Вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала и циклическая вольтамперометрия (ЦВА). Обратимая и необратимая волна в ЦВА. Ток заряжения в ЦВА. Достоинства ЦВА.

Инверсионная вольтамперометрия. Амперометрия и амперометрическое титрование. Методы, основанные на электролизе: кулонометрия, электрогравиметрия, электроразделение. Потенциостатические методы. Расчет потенциала и времени электролиза, необходимых для достижения определенной степени превращения. Гальваностатические методы. Выход по току. Кулонометрическое титрование.

X. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Спектроскопические методы. Абсорбция и эмиссия. Оптическая область. Спектр. Закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ). Использование в анализе. Изучение превращений в растворе: матрица плотностей, определение стехиометрии и констант устойчивости форм в растворе. Отклонения (кажущиеся) от закона Бугера-Ламберта-Бера.

Характеристики полосы поглощения: положение, интенсивность, форма. Правила запрета. Аналитические выражения для формы полосы и факторы, влияющие на ее ширину. Типы полос в молекулярных системах. Переходы в молекулах органических соединений. Хромофоры, ауксохромы. Влияние сопряжения. Полосы переноса заряда в комплексных соединениях, d-d и f-f полосы. Влияние положения центрального атома в группе и периоде на энергетический переход.

Влияние природы лигандов. Спектрохимический ряд. Диаграммы Танабе-Сугано. Полосы переноса на растворитель (CTTS). Влияние температуры и среды на характеристики полос.

Атомная эмиссионная и абсорбционная спектроскопия (АЭС и ААС). Достоинства и недостатки методов. Законы светопоглощения и светоиспускания. Форма линий атомных спектров. Лоренцово, Доплерово уширения, Штарк-эффект.

Люминесценция. Ее виды. Стоксово смещение. Квантовый и энергетический выходы. Связь интенсивности флуоресценции с концентрацией анализируемого вещества. Использование в анализе. Тушение.

Вопросы математической обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. Экспериментальные зависимости и работа с ними. Оценка параметров моделей по МНК и ММП. Весовой МНК. Распространение ошибок. Погрешности спектрофотометрического анализа, влияние погрешностей первичных данных, числа измерений.

XI. АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Характеристики реальных объектов, особенности их анализа. Пробоотбор и пробоподготовка. Представительность пробы. Факторы, определяющие постановку аналитической задачи (уровень содержания и точность, экспрессность анализа, квалификационные требования, стоимость анализа). Выбор метода анализа. Достоверность анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. школа, 2002. Т. 1, 2.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. Т. 2.
3. Отто М. Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2006.
4. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – М. : Новое знание, 2010.
5. Аналитическая химия: проблемы и подходы: в 2 т. М.: Мир, АСТ, 2004.
6. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. Т. 1, 2.
7. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. Л.: Химия, 1984.
8. Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979.
9. Янсон Э.Ю., Путнинь Я.К. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высш. школа, 1982. Ч. 1, 2.
10. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001, 623 с.
11. Дамаскин Б.Б./ Электрохимия: Учебник для вузов - 2-е изд., испр. и перераб. / Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. М.: Колосс, 2008, 672 с.
12. Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, N-Y: Wiley, 2001, 2nd ed.