



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уральский государственный экономический университет»
(УрГЭУ)

УТВЕРЖДАЮ:
Председатель приемной комиссии
Я.П. Силин
«28» сентября 2017 года

ПРОГРАММА
вступительных испытаний
по направлению подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре

04.06.01 – Химические науки

Направленность:
02.00.02 – Аналитическая химия

Екатеринбург
2017

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Вступительный экзамен в аспирантуру по специальной дисциплине направленности 02.00.02 «Аналитическая химия» направления подготовки научно-педагогических кадров 04.06.01 – Химические науки предусмотрен в форме устного экзамена.

Программа вступительного экзамена разработана в соответствии с требованиями квалификационной характеристики химиков, представленной в государственном образовательном стандарте соответствующих (химических) специальностей.

Поступающие в аспирантуру по направлению подготовки научно-педагогических кадров 04.06.01 – Химические науки, образовательная программа – Аналитическая химия должны:

1. иметь представление о роли аналитической химии в системе наук;
2. знать типы реакций и процессов в аналитической химии; основные методы анализа (выделения, разделения и концентрирования, гравиметрические, титриметрические, электрохимические, спектроскопические); специфику анализа основных объектов техногенного и природного происхождения
3. уметь выбрать необходимую совокупность методов анализа и методик проведения аналитических измерений; владеть практическими навыками выполнения анализа простейших объектов.
4. устанавливать связь с предшествующими дисциплинами (общие математические и естественно научные дисциплины).

Экзаменационные билеты составляются на основе перечня вопросов, вошедших в Программу вступительного экзамена по специальной дисциплине направленности 02.00.02 – Аналитическая химия.

Программа вступительного экзамена состоит из девяти разделов:

- Введение.
- Химические равновесия и их описание при решении аналитических задач.
- Скорость химической реакций и ее значение для анализа.
- Равновесие в системе осадок-раствор и его использование в анализе.
- Равновесия в растворах комплексных соединений.
- Окислительно-восстановительные реакции и их использование в анализе.
- Теория и практика пробоотбора и пробоподготовки.
- Методы анализа.
- Метрологические основы химического анализа.

В основе программы вступительного экзамена лежит типовая программа курса аналитическая химия для студентов университета. Изучение теории и практики анализа неорганических объектов основано на материале курсов общей и неорганической химии. Обработка результатов анализа основана на материале курсов блока «Общие математические и естественнонаучные дисциплины», изучаемых студентами на 1 – 2 курсах.

При подготовке к вступительному экзамену по специальной дисциплине поступающие в аспирантуру должны использовать учебную и специальную научную литературу, нормативные документы, периодические издания.

Вступительный экзамен проводится в письменной форме (тестирование). Вопросы экзамена составлены в соответствии с разделами данной программы. Каждый вариант теста содержит 20 вопросов в закрытой форме с 4 вариантами ответов. Варианты ответов кодируются символами. Среди предлагаемых вариантов ответов находится один однозначно правильный ответ. Тестовые задания оцениваются по номинальной дихотомической шкале (5 баллов за правильный ответ, 0 баллов за неправильный ответ).

Баллы испытуемому выставляются в зависимости от числа правильно выбранных ответов.

Итоговая оценка по тесту формируется путем суммирования набранных баллов. Максимальная оценка равна 100 баллам. Выбранная система подсчета баллов одинаково применяется ко всем испытуемым.

II. СОДЕРЖАНИЕ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

Раздел 1. ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Структура аналитической химии. Методологические аспекты аналитической химии: индивидуальность аналитической химии, ее место в системе наук, связь с практикой. Значение аналитической химии в развитии естествознания, техники и народного хозяйства. Основные аналитические проблемы: снижение предела обнаружения, повышение точности, обеспечение экспрессности, анализ микрообъектов, анализ без разрушения, локальный анализ, дистанционный анализ. Виды анализа: изотопный, элементный, функциональный, структурный, молекулярный, фазовый. Химические, физико-химические, физические и биологические методы анализа. Макро-, микро- и ультрамикрoанализ.

Основные этапы развития аналитической химии. Современное состояние и тенденции развития аналитической химии: инструментализация, автоматизация, миниатюризация, внелабораторный, проточный или неразрушающий анализ, распознавание общего образа объекта.

Химические методы анализа. Требования к реакциям, используемым для обнаружения и разделения компонентов. Групповые реагенты и систематический анализ, специфические реагенты и дробный анализ. Наиболее употребляемые в химических методах анализа классификации катионов. Бессероводородный анализ.

Раздел 2. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ И ИХ ОПИСАНИЕ ПРИ РЕШЕНИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Молекулярно-кинетическая теория и концентрационные константы равновесия. Использование молекулярно-кинетической теории при описании равновесия в системах: раствор сильного электролита, раствор слабого электролита (одно- и многоосновного), раствор гидролизующихся солей. Буферные системы и механизм их действия. Буферная емкость. Термодинамическая концепция описания химического равновесия. Активность, коэффициент активности, их связь с ионной силой раствора. Термодинамическая константа равновесия, ее связь с концентрационной константой. Условная (кажущаяся) константа равновесия и ее связь с концентрационной и термодинамической константами.

Раздел 3. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ И ЕЕ ЗНАЧЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА

Классификация химических процессов по скорости их протекания. Факторы, влияющие на скорость химического процесса (термодинамические, концентрационные). Катализ и его значение в анализе. Индуцированные и сопряженные реакции. Примеры ускорения и замедления реакций и процессов, используемых в химическом анализе. Управление реакциями и процессами в аналитической химии.

Раздел 4. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ОСАДОК-РАСТВОР И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Произведение растворимости и произведение активности как частные случаи констант равновесия (концентрационной и термодинамической). Растворимость как основная аналитическая характеристика. Факторы, влияющие на растворимость осадков: ионная сила, рН раствора, присутствие избытка иона-осадителя, лиганда-комплексообразователя, температура. Количественное осаждение, возможность раздельного осаждения при использовании общего осадителя. Загрязнение осадков в процессе их формирования. Адсорбция на поверхности осадка и закономерности ее протекания. Оклюзия и изоморфизм. Их предотвращение. Положительное и отрицательное значения явления соосаждения в анализе. Общие рекомендации при получении кристаллических и аморфных осадков. Гомогенное осаждение и преимущества его использования. Особенности образования коллоидных систем. Использование коллоидных систем в химическом анализе.

Раздел 5. РАВНОВЕСИЯ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Устойчивость комплексного соединения как его основная характеристика. Константа устойчивости и нестойкости как частный случай константы равновесия. Факторы, влияющие на равновесие в растворах комплексных соединений (рН, избыток лиганда-комплексообразователя, ионов-осадителей, ионная сила). Типы комплексных соединений, используемых в анализе. Классификация комплексных соединений по характеру взаимодействия металл-лиганд, по однородности лиганда и центрального иона (комплексообразователя): внутрисферные комплексы и ионные ассоциаты (внешнесферные комплексы и ионные пары), однороднолигандные и смешанолигандные, полиядерные (гетерополиядерные и гомополиядерные). Органические соединения как лиганды, их преимущества перед неорганическими лигандами. Важнейшие органические реагенты, применяемые в анализе для разделения ионов металлов, для маскирования и демаскирования. Возможности использования комплексных соединений и органических реагентов в различных методах анализа.

Раздел 6. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АНАЛИЗЕ

Обратимые и необратимые реакции. Стандартный и формальный окислительно-восстановительные (ОВ) потенциалы. Связь константы равновесия ОВ-реакции со стандартными ОВ-потенциалами систем. Факторы, влияющие на направление ОВ-реакции (температура, концентрация реагирующих компонентов, рН раствора, присутствие в растворе лигандов-комплексообразователей или ионов-осадителей, ионная сила и т.п.). Оценка возможности последовательного определения нескольких окислителей или восстановителей в смеси. Использование ОВ-реакций при подготовке пробы к анализу. Основные неорганические и органические окислители и восстановители, применяемые в анализе.

Раздел 7. 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, необходимую для данного вида анализа: растворение в различных средах, спекание, сплавление, разложение под давлением, разложение при помощи высокочастотного разряда и в плазме, комбинирование различных приемов. Особенности разложения органических соединений, способы устранения и учета загрязнений и потерь компонентов при пробоподготовке.

Раздел 8. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

8.1. Гравиметрический метод

Сущность гравиметрического анализа, преимущества и недостатки метода. Прямые и косвенные методы определения. Важнейшие неорганические и органические осадители. Общая схема определений. Требования к осаждаемой и гравиметрической формам. Погрешности в гравиметрическом анализе. Примеры практического применения метода.

8.2. Титриметрические методы

Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое и обратное, косвенное титрование. Способы выражения концентраций растворов в титриметрии. Первичные стандарты, требования к ним. Вторичные стандарты, Виды кривых титрования (s-образные, линейные). Точка эквивалентности и конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование. Построение кривых титрования. Влияние величины константы кислотности или основности, концентрации кислот или оснований, температуры на характер кривых титрования. Кислотно-основные индикаторы. Погрешности титрования при определении сильных и слабых кислот и оснований, многоосновных кислот и оснований.

Окислительно-восстановительное титрование. Построение кривых титрования. Факторы, влияющие на характер кривых титрования: комплексообразование, концентрация ионов водорода, ионная сила. Методы окислительно-восстановительного титрования. Способы определения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования.

Осадительное титрование. Построение кривых титрования. Способы обнаружения конечной точки титрования; индикаторы. Погрешности титрования. Примеры практического применения.

Комплексометрическое титрование. Неорганические и органические титранты в комплексометрии. Способы комплексометрического титрования: прямое, обратное, косвенное. Построение кривых титрования. Металлохромные индикаторы и требования, предъявляемые к ним. Важнейшие универсальные и

специфические металлохромные индикаторы. Погрешности титрования. Примеры практического применения комплексометрического титрования.

8.3. Электрохимические методы

Общая характеристика электрохимических методов. Классификация. Электрохимические ячейки. Индикаторный электрод и электрод сравнения. Равновесные и неравновесные электрохимические системы. Явления, возникающие при протекании тока (омическое падение напряжения, концентрационная и кинетическая поляризация). Поляризационные кривые и их использование в различных электрохимических методах.

Потенциометрия. Измерение потенциала. Обратимые и необратимые окислительно-восстановительные системы. Индикаторные электроды. Ионметрия. Классификация ионоселективных электродов: электроды с гомогенными и гетерогенными кристаллическими мембранами, стеклянные электроды, электроды с подвижными носителями, ферментные и газочувствительные электроды. Электродная функция, коэффициент селективности, время отклика.

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

Кулонометрия. Теоретические основы. Закон Фарадея. Способы определения количества электричества. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Титрование электроактивных и электронеактивных компонентов. Определение конечной точки титрования. Преимущества и ограничения метода кулонометрического титрования по сравнению с другими титриметрическими методами.

Вольтамперометрия и полярография. Индикаторные электроды и классификация вольтамперометрических методов. Преимущества и недостатки ртутного электрода. Применение твердых электродов.

Получение и характеристика вольтамперной кривой. Предельный диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского. Потенциал полуволны. Факторы, влияющие на величину потенциала полуволны. Зависимость потенциала полуволны от константы устойчивости комплексного соединения. Восстановление и окисление органических соединений. Качественный и количественный полярографический анализ. Современные разновидности вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая, хроноамперометрия с линейной разверткой.

Амперометрическое титрование. Сущность метода. Индикаторные электроды. Выбор потенциала индикаторного электрода. Амперометрическое титрование с одним и двумя поляризованными электродами. Виды кривых титрования. Использование реакций осаждения, комплексообразования, окисления-восстановления.

8.4. Спектроскопические методы

Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения. Основные

законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента.

Атомно-эмиссионный метод. Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники атомизации и возбуждения: электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), плазменные источники (плазмотроны, индуктивно-связанная плазма), лазеры и др. Их основные характеристики: температура, состав атмосферы атомизатора, концентрация электронов. Физические и химические процессы в атомизаторах. Особенности подготовки пробы и ее введения в атомизаторы различного типа. Качественный и количественный анализ атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

Атомно-абсорбционный метод. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Анализаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия (спектрофотометрия). Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Фотометрические аналитические реагенты, требования к ним. Анализ многокомпонентных систем. Спектрофотометрия как метод исследования реакций в растворах (комплексобразования, протолитических), сопровождающихся изменением спектров поглощения. Примеры практического применения.

8.5. Хроматографические методы

Представления о подвижной и неподвижной фазах. Классификация методов по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз, по механизму разделения. Основное уравнение хроматографии. Селективность и эффективность хроматографического разделения. Качественный и количественный хроматографический анализ.

Газовая хроматография. Газо-адсорбционная (газо-твердофазная) и газожидкостная хроматография. Сорбенты и носители, требования к ним. Механизм разделения. Области применения газовой хроматографии.

Жидкостная хроматография. Виды жидкостной хроматографии. Преимущества высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Адсорбционная жидкостная хроматография. Нормально-фазовый и обращенно-фазовый варианты. Полярные и неполярные неподвижные фазы и принципы их выбора. Модифицированные силикагели как сорбенты. Подвижные фазы и принципы их выбора. Области применения адсорбционной жидкостной хроматографии.

Ионообменная хроматография. Строение и физико-химические свойства ионообменников. Ионообменное равновесие. Селективность ионного обмена и факторы его определяющие. Области применения ионообменной хроматографии.

Эксклюзионная хроматография. Общие принципы метода. Подвижные и неподвижные фазы. Особенности механизма разделения. Определяемые вещества и области применения метода.

Плоскостная хроматография. Общие принципы разделения. Способы получения плоскостных хроматограмм. Реагенты для их проявления. Бумажная хроматография. Механизмы разделения. Подвижные фазы. Преимущества и недостатки. Тонкослойная хроматография. Механизмы разделения. Сорбенты и подвижные фазы. Области применения.

Раздел 9. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Метрологические требования к результатам измерений, основные принципы и способы обеспечения достоверности результатов измерений, погрешности. Аналитический сигнал и помехи.

Классификация погрешностей анализа. Систематические и случайные погрешности. Погрешности отдельных стадий химического анализа. Основные характеристики метода анализа: правильность и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний. Статистическая обработка результатов измерений. Закон нормального распределения случайных погрешностей, t - и F - распределения. Среднее, дисперсия, стандартное отклонение. Проверка гипотезы нормальности, гипотезы однородности результатов измерений. Сравнение дисперсии и средних двух методов анализа. Регрессионный анализ. Способы оценки правильности: использование стандартных образцов, метод добавок, метод варьирования навесок, сопоставление с другими методами. Стандартные образцы.

III. РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

а) основная

1. *Золотов Ю.* Введение в аналитическую химию. Издательство: «Бином. Лаборатория знаний». 2016.
2. *Основы аналитической химии.* В 2-х т. / Под ред. *Ю.А. Золотова.* М: Академия. 2014.
3. *Кристиан Г.* Аналитическая химия. В 2-х т. Издательство: «Бином. Лаборатория знаний». 2015.

б) дополнительная

1. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электроанализа. М.: Мир, 2003.
2. *Золотов Ю.А., Вершинин В.И.* История и методология аналитической химии. М: Издательский центр «Академия». 2007.
3. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001
4. *Жарский И., Волков А.* Справочник по аналитической химии. Издательство: Букмастер. 2015.
5. *Моногарова О.В., Мугинова С.В., Филатова Д.Г.* Аналитическая химия. Задачи и вопросы. /Под ред. Т.Н. Шеховцовой. Издательство: ГЭОТАР-Медиа. 2016.

в) периодические издания

Журнал аналитической химии.

Заводская лаборатория. Диагностика материалов.

Аналитика и контроль.

г) интернет ресурсы

<http://www.scopus.com/home.url>

<http://www.springer.com>

<http://www.chemport.ru/>

<http://portal.acs.org/portal/acs/corg/content>

IV. ВОПРОСЫ ВСТУПИТЕЛЬНОГО ЭКЗАМЕНА

1. Предмет аналитической химии. Основные методы аналитической химии: классификация и определения. Методы идентификации, разделения и обнаружения веществ. Значение аналитической химии в развитии естествознания, техники и народного хозяйства.
2. Обратимые и необратимые реакции. Химическое равновесие в гомогенных системах. Константы равновесия. Смещение химического равновесия под влиянием различных факторов. Принцип Ле-Шателье и его практическое значение.
3. Современные представления о кислотах и основаниях. Константы кислотности и основности. Ионное произведение воды, водородный (рН) и гидроксильный (рОН) показатели. Шкала рН.
4. Сильные и слабые электролиты. Активность, коэффициент активности, их связь с ионной силой раствора. Буферные системы и механизм их действия.
5. Химическое равновесие в гетерогенных системах. Константа растворимости. Методы осаждения в количественном анализе. Условия образования и растворения осадка.
6. Реакции комплексообразования в аналитической химии. Свойства комплексных соединений. Константы устойчивости комплексных соединений. Классификация комплексных соединений. Применение комплексных соединений в химическом анализе.
7. Органические реагенты в аналитической химии. Функционально-аналитические группы. Важнейшие классы органических реагентов.
8. Окислительно-восстановительные реакции. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал. Уравнение Нернста. Факторы, влияющие на направление ОВ-реакции.
9. Пробоотбор и пробоподготовка как этап химического анализа. Требования, предъявляемые к отбору проб воздуха, воды, почв, биологических объектов. Современные методы пробоподготовки в различных методах инструментального анализа. Экстракция как метод разделения и концентрирования. Классификация экстракционных процессов.
10. Общая характеристика методов количественного анализа. Гравиметрический метод анализа, его преимущества и недостатки.
11. Методы титриметрического анализа. Классификация. Требования, предъявляемые к реакциям в титриметрическом анализе. Виды титриметрических определений: прямое, обратное, косвенное титрование. Особенности построения кривых титрования.
12. Кислотно-основное титрование и осадительное титрование. Построение кривых титрования, индикаторы, применение.
13. Окислительно-восстановительное и комплексометрическое титрование. Индикаторы. Кривые титрования. Перманганатометрия, бихроматометрия, иодометрия.
14. Общая характеристика физико-химических методов анализа. Классификация.

15. Вольтамперометрия и полярография. Индикаторные электроды и классификация вольтамперометрических методов. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны Ильковича-Гейровского. Качественный и количественный полярографический анализ. Современные разновидности вольтамперометрии: прямая и инверсионная, переменноточковая, хроноамперометрия. Преимущества и ограничения по сравнению с классической полярографией.

16. Химически модифицированные электроды. Способы модификации поверхности. Биосенсоры.

17. Потенциометрические методы анализа. Классификация ионоселективных электродов, их строение и особенности эксплуатации. Электронная функция, коэффициент селективности, время отклика. Условия прямого и косвенного (титриметрического) использования потенциометрии.

18. Спектральные методы анализа. Классификация и общая характеристика спектральных методов анализа. Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента.

19. Атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектроскопия. Основы метода и аппаратного оформления. Аналитическое применение.

20. Спектрофотометрия. Особенности спектров поглощения. Уравнение Бугера-Ламберта Бера. Фотометрические реакции и реагенты. Примеры практического применения спектрофотометрии для определения неорганических и органических соединений.

21. Хроматография как метод разделения и определения веществ. Классификация хроматографических методов. Теория хроматографического разделения. Методы количественного хроматографического анализа.

22. Газовая хроматография. Детекторы. Подвижные и неподвижные фазы. Современные тенденции развития газо-жидкостной хроматографии. Капиллярная и многомерная газовая хроматография.

23. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Требования, предъявляемые к элюентам. Ионная хроматография, разновидности. Особенности определения анионов и катионов с помощью ионной хроматографии.

24. Метрологические требования к результатам измерений, основные принципы обеспечения достоверности результатов измерений. Систематические и случайные погрешности. Основные характеристики метода анализа: правильность и воспроизводимость, коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя и верхняя границы определяемых содержаний. Способы оценки правильности.

Председатель экзаменационной комиссии
по направлению подготовки
«Химические науки»



Н.Ю. Стожко