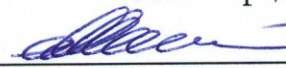


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(ФГБОУ ВО КНИТУ)

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой АХСМК

 В.Ф. Сопин
« 11 » сентября 2018 г.

Программа вступительного испытания в аспирантуру

по направлению 04.06.01 – Химические науки

Направленность - «Аналитическая химия»

Казань, 2018 г.

1. Вопросы программы вступительного испытания в аспирантуру

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ. Введение

1. Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества (народное хозяйство, окружающая среда, медицина, смежные области науки). Основные этапы развития.
2. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.
3. Методы аналитической химии. Химические, физические и биологические методы. Методы обнаружения, идентификации, разделения и концентрирования, определения; гибридные и комбинированные методы. Методы прямые и косвенные. Условность классификаций.
4. Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика. Продолжительность, трудоемкость, стоимость, приборное обеспечение методики анализа.
5. Виды химического анализа: изотопный, атомный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Макро-, микро-, ультрамикрoанализ. Локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой). Анализ и контроль, их специфика.
6. Единство аналитического процесса. Диалектическая связь проблемы, метода, объекта анализа и определяемого компонента.
7. Организация аналитической службы, ее функции. Контроль технологических процессов. Маркировочные анализы. Результат химического анализа как показатель качества продукции. Арбитражный анализ.
8. Принципы унификации и стандартизации аналитических методик.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Химические методы

9. Химические превращения вещества – основа химических методов. Использование законов термодинамики (химическое равновесие) и кинетики для описания и управления реальными гомогенными и гетерогенными системами.
10. Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (молярная 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).
11. Кислотно-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.
12. Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Комплексные соединения в растворе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Управление реакциями

осаждения-растворения и окисления-восстановления с помощью комплексообразования. Примеры использования комплексов.

13. Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Стандартные и реальные (формальные) потенциалы. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции.
14. Процессы осаждения-растворения. 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.
15. 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.
16. Гравиметрические методы. Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы.
17. Титриметрические методы. Теоретические основы. Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования и методы ее индикации.
18. Кислотно-основное титрование. 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.
19. Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Титрование много-компонентных систем. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика методов: перманганатометрии, иодометрии, бихроматометрии, броматометрии, цериметрии.
20. Комплексонометрическое титрование. Сущность, аналитические особенности. Использование аминополикарбоновых кислот в комплексонометрии. Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль (ЭДТА). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Примеры практического использования комплексонометрического титрования.
21. Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы индикации конечной точки титрования. Индикаторы.
22. Кинетические методы. Сущность методов. Индикаторные реакции, индикаторные вещества. Дифференциальный и интегральный варианты методов. Каталитический и некаталитический варианты методов. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Чувствительность, избирательность и точность, области применения.
23. 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.

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

24. Термические методы. Термические эффекты как причина или следствие химических реакций, фазовых и структурных превращений. Прямые термические методы анализа. Энтальпиметрия (калориметрия), термический анализ, термогравиметрия, катарометрия.
25. Газовольнометрический анализ. Принцип методов. Особенности и способы выполнения. Применение газовольнометрических методов в органическом элементном анализе, для определения углерода в металлах и сплавах, при анализе дымовых газов, светильного газа.
26. Электрохимические методы. Теоретические основы. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация электрохимических методов.
27. Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Использование прямых и косвенных потенциометрических методов в анализе и исследовании. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Ферментные и газочувствительные электроды. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Хронопотенциометрия прямая и инверсионная.
28. Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия – безэталонный, высокочувствительный метод анализа. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества перед другими титриметрическими методами.
29. 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.
30. Кондуктометрия. Эквивалентная и удельная электропроводность. Подвижность ионов. Низкочастотная кондуктометрия: прямой метод и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.
31. Электрогравиметрия. Электролиз при контролируемом потенциале и при заданной величине тока. Применение электролиза для разделения компонентов смеси и их количественного определения.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА. Физические методы

32. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем – основа физических методов анализа.
33. Методы атомной оптической спектроскопии. Теоретические основы. Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Аналитический сигнал. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

34. Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени. Возбуждение в дуговом и искровом разрядах. Индуктивно связанная плазма. Фотографическая и фотоэлектрическая регистрация спектра. Компьютерная денситометрия. Оптические спектрометры, квантометры. Идентификация элементов по эмиссионным спектрам. Определение отдельных элементов. Способы определения содержания. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования. Анализ твердых веществ и материалов, технологических растворов, других объектов.
35. Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, безэлектродные разрядные лампы, лазеры). Пламенная атомизация. Характеристики пламени и их выбор. Типы горелок. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех (использованием вспомогательного источника сплошного спектра и эффекта Зеемана). Чувствительность и избирательность. Примеры использования.
36. Атомно-флуоресцентная спектроскопия. Принцип метода. Способы возбуждения атомов (УФ излучение, лазер). Взаимное влияние элементов и устранение этих влияний. Практическое применение.
37. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии
38. Методы рентгеноспектрального анализа (РСА). Основные свойства и характеристики рентгеновского излучения. Обозначения в рентгеновских спек-
39. трах. Правила отбора. Классификация эмиссионных методов РСА. Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), рентгенорадиометрический анализ (РРА), рентгеноспектральный анализ с ионным возбуждением (PIXE), рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Закон Мозли. Зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомного номера элемента. Факторы, определяющие интенсивность флуоресценции. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Спектрометры с энергетической и волновой дисперсией. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение.
40. Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода. Поглощение рентгеновского излучения, края поглощения. Зависимость коэффициента поглощения от атомной массы и порядкового номера элемента. Применение метода.
41. 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.
42. Спектрофотометрия. Электронные спектры и энергетические переходы в молекулах. Способы монохроматизации светового потока. Пути повышения избирательности определения. Способы определения концентрации веществ. Дифференциальный метод в спектрофотометрии. Анализ многокомпонентных систем. Производная спектрофотометрия. Спектрофотометрическое титрование. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.
43. Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Люминесценция кристаллофосфоров.
44. ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественная интерпретация спектров и количественный анализ: идентификация веществ, структурно-групповой и молекулярный анализ,

определение строения индивидуальных соединений. Особенности анализа газов, растворов и твердых образцов. Спектроскопия внутреннего отражения. Спектроскопия с нарушенным полным внутренним отражением. Поглощение в микроволновой области.

45. Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.
46. Методы масс-спектрометрии. Основные способы образования ионов: электронный удар, химическая ионизация, ионизация в поле, под действием излучения лазера, в индуктивно связанной плазме, тлеющем разряде, вакуумной искре и др. Способы масс-спектрального анализа, регистрация и интерпретация спектров. Качественный и количественный анализ. Анализ газообразных, жидких и твердых веществ. Изотопное разбавление в масс-спектрометрии. Локальный и послойный анализ. Области применения: изотопный, элементный и молекулярный анализ, определение газообразующих примесей. Хромато-масс-спектрометрия. Типы масс-анализаторов: динамические, статические, времяпролетные.
47. Методы магнитного резонанса ядер и электронов. Теоретические основы. Магнитно-дипольные переходы. Механизмы релаксации: спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. Гиромагнитное отношение.
48. ЯМР-спектроскопия: магнитный момент ядра и его взаимодействие с магнитным полем; реализация магнитного резонанса; химический сдвиг и спин-спиновое взаимодействие; применение для идентификации соединений.
49. ЭПР-спектроскопия: положение резонансного сигнала и g-фактора; электрон-ядерное, электрон-электронное взаимодействие и сверхтонкая структура спектра ЭПР; применение.
50. Хроматографические методы. Теоретические основы. Основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Граничные условия применимости. Размывание хроматографических пиков и их разрешение. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ: выбор системы фаз, высоты и диаметра хроматографической колонки, размеров частиц неподвижной фазы. Способы осуществления хроматографического процесса. Способы заполнения хроматографических колонок и приготовления "тонких слоев". Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы. Классификация хроматографических методов.
51. 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. Контроль производства.
52. Газо-жидкостная хроматография. Принцип метода. Объекты исследования. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения.
53. Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. Сущность метода. Реакционная газовая хроматография. Примеры применения для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.
54. Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности и отличия от газовой и жидкостной хроматографии, применение.
55. 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 варианта в зависимости от полярности разделяемых веществ. Выбор условий разделения. Детекторы. Применение для анализа сложных смесей.
56. Ионообменная хроматография. Неорганические и органические ионообменники и их свойства. Комплексообразующие ионообменники. Кинетика и селективность ионного обмена. Влияние природы и состава элюента на эффективность разделения веществ. Примеры применения для концентрирования и разделения неорганических и органических ионов.
 57. Ионная хроматография. Особенности метода. Двухколоночный и одноколоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Примеры применения.
 58. Ион-парная хроматография. Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.
 59. Аффинная хроматография. Специфика аффинной хроматографии, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.
 60. Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография (гель-проникающая и гель-фильтрационная). Механизм разделения веществ. Характеристика гелей. Применение в органическом и неорганическом анализе. Плоскостная хроматография. Сущность метода и области применения.
 61. Методы разделения и концентрирования. Теоретические основы. Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов по природе процессов, числу и природе фаз, природе матрицы и концентрата. Сочетание разделения и концентрирования с методами определения. Принципы выбора метода.
 62. Сорбционные методы. Классификация по механизму взаимодействия вещества с сорбентом, способу осуществления процесса, геометрическим признакам неподвижной фазы. Количественное описание сорбционных процессов. Сорбенты.
 63. Экстракция. Сущность метода. Закон распределения. Экстракция и растворимость. Основные количественные характеристики: константа распределения, коэффициент распределения, константа экстракции, фактор разделения. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.
 64. Осаждение и соосаждение. Использование неорганических и органических осадителей и соосадителей для разделения и концентрирования элементов. Виды соосаждения. Основные типы коллекторов. Органические соосадители.
 65. Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение (электроосаждение и электрорастворение), цементация, электрофорез, изотахофорез.
 66. Испарение, сублимация и родственные методы. Количественные характеристики. Классификация методов. Испарение, сублимация или отгонка, отгонка после химических превращений.
 67. Другие методы разделения и концентрирования: управляемая кристаллизация (направленная кристаллизация и зонная плавка), пробирная плавка и другие пирометаллургические методы, флотация, мембранные методы, химические транспортные реакции, термодиффузия.
 68. Маскирование и демаскирование.

2. Учебно-методическое и информационное обеспечение программы вступительного испытания в аспирантуру.

а) основная литература:

№	Основные источники информации	Кол-во экз.
1.	Жебентяев А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа: Учебное пособие. – 2. – Москва; Минск: ООО «Научно-издательский центр ИНФРА-М»: ООО «Новое знание», 2014. – 542 с. – Для студентов высших учебных заведений. - ISBN 978-5-16-004685-3.	ЭБС «ZNANIUM.COM» http://znanium.com/go.php?id=419626 Доступ из любой точки интернета после регистрации с IP-адресов КНИТУ
2.	Мовчан, Н.И. Аналитическая химия: физико-химические и физические методы анализа [учебники]: учеб. пособие/ Казан. нац. исслед. технол. ун-т; Н.И. Мовчан [и др.]. – Казань, 2013. – 233, [3] с.: ил., табл. – Библиогр.: с.232 (9 назв.). – ISBN 978-5-7882-1454-2.	70 экземпляров в УНИЦ КНИТУ
3.	Горбунова Т.С. Измерения, испытания и контроль. Методы и средства [Учебники]: учеб. пособие/ Казан. нац. исслед. технол. ун-т.- Казань: Изд-во КНИТУ, 2012.- 105 , [1] с.: ил. – Библиогр.: с.104 (12 назв.). - ISBN 978-5-7882-1321-7.	180 экз. в УНИЦ КНИТУ
5.	Дресвянников А.Ф. Физические основы измерений [Электронный ресурс]: учеб. пособие/ Казан. гос. технол. ун-т; А.Ф.Дресвянников, Е.В.Петрова, Е.А.Ермолаева. – Казань: КНИТУ, 2008. – 305 с.: ил. – ISBN 978-5-7882-0562-5.	ЭБ УНИЦ http://ft.kstu.ru/ft/978-5-7882-XXX-Drecwjanirow_fizocnizm.pdf Доступ с IP-адресов КНИТУ
6.	Аналитическая химия. Аналитика 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: учебник/ Ю. Я. Харитонов. - 6-е изд., испр. и доп. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. - 656 с.	ЭБС «Консультант студента» http://www.studentlibrary.ru/book/ISBN9785970429419.html Доступ из любой точки интернета после регистрации с IP-адресов КНИТУ

б) дополнительная литература:

№	Дополнительные источники информации	Кол-во экз.
1.	Основы аналитической химии: В 2 кн. /под ред. Ю.А.Золотова. Кн.1: Общие вопросы. Методы разделения [Учебники]. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. – 352 с.: ил., табл. – Авт. указ. на обороте тит. л. – Библиогр.: с.342-344. - ISBN 5-06-003558-1. - ISBN 5-06-003560-3.	1471 экз. в УНИЦ КНИТУ
2.	Основы аналитической химии: В 2 кн. /под ред. Ю.А.Золотова. Кн.1: Общие вопросы. Методы разделения [Учебники]. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 2002. – 352 с.: ил., табл. – Авт. указ. на обороте тит. л. – Библиогр.: с.342-344. Предм. указ.: с.345-348. - ISBN 5-06-003558-1.	2 экз. в УНИЦ КНИТУ

3.	Основы аналитической химии: В 2 кн. /под ред. Ю.А.Золотова. Кн.2: Методы химического анализа [Учебники]. – 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.: ил., табл. – Библиогр.: с.482-485. Предм. указ.: с.486-491. - ISBN 5-06-003559-X – ISBN 5-06-003560-3.	1479 экз. в УНИЦ КНИТУ
----	--	------------------------

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

1. <http://elibrary.ru> - Научная электронная библиотека, система РИНЦ.
2. <http://ellib.gpntb.ru/> - Электронная библиотека ГПНТБ России.
3. <http://cyberleninka.ru/about> - Научная библиотека открытого доступа «КиберЛенинка».
4. <http://w\\w.scintific.narod.ru/index.htm> - Каталог научных ресурсов. В данном разделе собраны ссылки на специализированные научные поисковые системы, электронные архивы, средства поиска статей и ссылок.
5. GoogleScholar - Поисковая система по научной литературе. Включает статьи крупных научных издательств, архивы препринтов, публикации на сайтах университетов, научных обществ и других научных организаций.
6. <http://neicon.ru> - Национальный электронно-информационный консорциум НЭИКОН.
7. <http://uisrussia.msu.ru> - Университетская информационная система РОССИЯ (УИС РОССИЯ) создана и поддерживается как база электронных ресурсов для исследований и образования в области гуманитарных наук и с 2000 года открыта для коллективного доступа университетов, вузов, научных институтов РФ и специалистов.
8. <http://ruslan.kstu.ru> - Электронный каталог УНИЦ КНИТУ.
9. [http:// www.rsl.ru](http://www.rsl.ru) - Российская государственная библиотека.
10. <http://e.lanbook.com> - ЭБС «Лань».