

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра аналитической химии

**ПРОГРАММА
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

(для поступающих в аспирантуру)

Москва - 2005

ВВЕДЕНИЕ

Предмет аналитической химии. Место и роль аналитической химии среди других научных дисциплин. Аналитическая химия и аналитическая служба.

Виды химического анализа: качественный и количественный изотопный, элементный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый; макро-, микро-, ультрамикрoанализ; локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Метод и методика. Основные характеристики методов и методик определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность, экспрессность.

РЕАКЦИИ И ПРОЦЕССЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Равновесные и неравновесные процессы. Роль термодинамического и кинетического аспектов химических реакций и процессов в химическом анализе. Общая схема равновесий в растворах (сольватация, ионизация, диссоциация, ионная и молекулярная ассоциация, полимеризация, поликонденсация частиц). Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, степень образования (мольная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий в растворах и расплавах кислот и оснований. Свойства растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Буферные растворы. Расчет pH растворов сильных и слабых кислот и оснований, амфолитов, смесей кислот или оснований, буферных смесей.

Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе: внутри- и внешнесферные, моно- и полиядерные, однородно- и смешаннолигандные, хелаты. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Использование кинетической устойчивости комплексов в химическом анализе. Примеры использования комплексов.

Окислительно-восстановительное равновесие. Уравнение Нернста. Стандартный и формальный потенциалы, их связь. Методы измерения потенциалов. Направление и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций. Управление реакциями с помощью изменения концентраций реагирующих веществ, pH, конкурирующих реакций с окисленной и восстановленной формами. Механизм окислительно-восстановительных реакций. Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции.

Примеры аналитического использования.

Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость - твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Влияние температуры, ионной силы, конкурирующих реакций, природы растворителя, размеров частиц осадка, модификации осадка на растворимость. Использование этих факторов для оптимизации условий полного осаждения и растворения осадков, совместного осаждения и разделения ионов, образующих осадки, превращения одних малорастворимых соединений в другие.

Кинетика образования осадков. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Зависимость структуры осадка от его индивидуальных свойств и условий осаждения. Коллоидные системы. Загрязнения осадка (совместное осаждение, соосаждение, последующее осаждение). Виды и механизмы соосаждения; его положительная и отрицательная роль в химическом анализе. Условия получения чистых осадков.

Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Хелатный эффект. Факторы, определяющие свойства хелатов. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов. Примеры применения органических реагентов в химическом анализе.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Роль химических методов анализа. Области применения. Достоинства и недостатки.

Гравиметрические методы

Методы осаждения и отгонки. Прямые и косвенные гравиметрические методы. Требования, предъявляемые к осаждаемой и гравиметрической формам. Выбор условий осаждения. Этапы определения. Важнейшие неорганические и органические осадители. Погрешности гравиметрического определения. Термогравиметрический анализ.

Титриметрические методы

Сущность и классификация методов. Выражение концентраций растворов в титриметрии. Расчет молярной массы эквивалента в разных методах титрования. Стандартные растворы. Первичные и вторичные стандартные растворы. Способы титрования. Кривые титрования. Точка эквивалентности, конечная точка титрования.

Кислотно-основное титрование в водных и неводных средах. Первичные стандартные растворы. Кривые титрования для одно- и многоосновных систем. Индикаторы. Индикаторные погрешности.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные

стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Индикаторные погрешности. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность метода. Использование аминополикарбонновых кислот (комплексометрия). Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Индикаторные погрешности. Практическое использование.

Осадительное титрование. Сущность. Кривые титрования. Методы установления конечной точки титрования. Индикаторы.

Кинетические методы

Сущность методов. Индикаторная реакция и индикаторное вещество. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Дифференциальный и интегральный варианты. Способы определения концентрации определяемого вещества по данным кинетических измерений. Каталитический и некаталитический варианты кинетических методов. Чувствительность, избирательность и точность методов, области применения.

Биохимические методы

Сущность методов. Ферментативные индикаторные реакции. Химическая природа и структура ферментов. Имобилизованные ферменты. Биосенсоры и ферментные электроды. Сущность иммунных методов. Методы регистрации аналитического сигнала в ферментативных и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

Электрохимические методы

Электрохимическая цепь и электрохимическая реакция. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Неравновесные явления в растворах электролитов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Процессы, протекающие в растворе и на поверхности электрода. Индикаторные электроды и электроды сравнения. Обратимые и необратимые электрохимические системы. Ионометрия. Мембранное равновесие и мембранный потенциал. Типы ионоселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами. Кривые титрования. Зависимость формы кривой и скачка потенциалов от различных факторов. Титрование в водных и неводных средах. Способы обнаружения конечной точки титрования.

Кулонометрия. Теоретические основы кулонометрического метода анализа и его классификация. Условия проведения кулонометрических измерений. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества.

Определение электроактивных и электронеактивных компонентов. Способы электрогенерирования кулонометрических титрантов.

Вольтамперометрия. Явления поляризации и перенапряжения. Кривые поляризации. Обратимые и необратимые электродные процессы. Зависимость величины диффузионного тока от концентрации деполяризатора (уравнение Ильковича). Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Современные варианты вольтамперометрии: импульсные (нормальный и дифференциальный), переменноточковый (с фазовой и временной селекцией аналитического сигнала), инверсионные (вольтамперометрия и хронопотенциометрия). Их особенности, Метрологические характеристики, возможности и ограничения методов. Амперометрическое титрование (кривые титрования, выбор потенциала, электроды). Особенности амперометрического титрования с одним и двумя поляризованными электродами; объекты анализа, характеристики метода.

Кондуктометрия. Прямая низкочастотная кондуктометрия и кондуктометрическое титрование. Использование кондуктометрических датчиков в хроматографии и других методах анализа.

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Природа электромагнитного излучения. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем. Основные характеристики излучения (частота, длина волны, волновое число). Вероятности энергетических переходов. Правило отбора, разрешенные и запрещенные переходы. Взаимосвязь основных характеристик спектральных линий с природой и количеством определяемого вещества (качественный и количественный спектральный анализ).

Методы атомной оптической спектроскопии

Атомные спектры эмиссии, поглощения и флуоресценции. Резонансное поглощение. Самопоглощение, ионизация. Аналитические линии. Зависимость аналитического сигнала от концентрации.

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Возбуждение проб в пламени, в дуговом и искровом разрядах. Характеристики пламен и их выбор. Физико-химические процессы в пламени. Индуктивно связанная плазма. Регистрация спектра. Идентификация и определение элементов по эмиссионным спектрам. Физические и химические помехи. Внутренний стандарт. Подавление мешающих влияний матрицы и сопутствующих элементов. Примеры использования.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Сущность метода. Источники излучения (лампы с полым катодом, с высокочастотным разрядом). Пламенная атомизация. Электротермическая атомизация; типы электротермических атомизаторов. Помехи: химические и физические. Чувствительность и избирательность. Примеры использования.

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

Методы рентгеновской и электронной спектроскопии

Методы рентгеноспектрального анализа: рентгеноэмиссионный, рентгенофлуоресцентный, рентгеноабсорбционный. Качественный и количественный анализ. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Рентгеновская фотоэлектронная и Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Возможности неразрушающего контроля. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Области применения.

Методы молекулярной оптической спектроскопии

Молекулярные спектры поглощения, испускания. Основные законы светопоглощения и испускания. Рассеяние света. Поляризация и оптическая активность. Способы измерения аналитического сигнала.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Производная и дифференциальная спектрофотометрия, возможности анализа многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Метрологические характеристики, достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Флуоресценция и фосфоресценция. Основные характеристики люминесценции (спектры поглощения и возбуждения люминесценции, времена жизни возбужденных состояний, квантовый и энергетический выход люминесценции). Закономерности молекулярной люминесценции (закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавилова). Тушение люминесценции. Качественный и количественный анализ. Метрологические характеристики. Области применения.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Методические особенности эксперимента. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии. Метод Фурье-спектрометрии.

Другие методы. Нефелометрия и турбидиметрия. Фотоакустическая спектроскопия. Поляриметрия. Принципы методов и области применения.

Лазерная спектроскопия

Пути использования лазеров в анализе. Лазеры как источники атомизации и возбуждения. Лазерный флуоресцентный анализ. Методы лазерной спектроскопии: термолинзы и оптико-акустический.

Методы масс-спектрометрии

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

Резонансные спектроскопические методы

Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Теоретические основы методов. Области применения. Классы соединений, пригодные для анализа методами ЭПР и ЯМР. Метрологические характеристики, ограничения методов.

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.

Методы локального анализа и анализа поверхности

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

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Хроматографические методы

Принцип методов. Основные понятия. Классификация хроматографических методов по применяемым фазам, механизмам разделения и технике эксперимента. Методы получения хроматограмм (фронтальная, элюентная и вытеснительная хроматография). Эффективность и селективность хроматографического разделения. Концепция теоретических тарелок и ее недостатки. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности хроматографических колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы.

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. Требования к носителям и неподвижным жидким фазам. Влияние природы жидкой фазы и разделяемых веществ на эффективность разделения. Примеры использования.

Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. Сущность метода. Применение для идентификации веществ, для анализа сложных смесей, объектов окружающей среды.

Сверхкритическая флюидная хроматография. Сущность, особенности, применение.

Жидкостная хроматография

Высокоэффективная жидкостная хроматография. Сущность метода. Требования к неподвижной и подвижной фазам. 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. Области использования.

Ион-парная хроматография. Принцип метода. Роль неподвижной фазы и вводимого в элюент противоиона. Области применения.

Аффинная хроматография. Специфика метода, применяемые адсорбенты. Условия проведения процесса разделения. Области применения.

Эксклюзионная хроматография. Особенности механизма удерживания молекул. Характеристики сорбентов и подвижных фаз. Возможности и примеры применения. Гель-хроматография. Области применения.

Плоскостная хроматография. Сущность метода и области применения.

Другие методы разделения и концентрирования

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Классификация методов разделения и концентрирования. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Количественные характеристики разделения и концентрирования: коэффициент распределения, степень извлечения, коэффициенты разделения и концентрирования. 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 как процесс и метод, ее значение в аналитической практике. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Способы осуществления экстракции. Требования к экстрагентам и растворителям. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Основные направления использования экстракции в аналитической химии. Сочетание экстракции с методами определения.

Осаждение и соосаждение.

Электрохимические методы. Классификация. Электровыделение, цементация, электрофорез, изотахофорез.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Сущность методов, их преимущества и ограничения. Индикаторные организмы, их типы. Аналитический сигнал и способы его регистрации. Определение физиологически неактивных соединений (химико-биологические методы). Метрологические характеристики. Области применения.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Аналитический сигнал. Способы представления зависимости аналитический сигнал – содержание определяемого компонента. Погрешности, их классификация, основные источники погрешностей.

Систематические погрешности в химическом анализе. Правильность и способы проверки правильности. Законы сложения погрешностей. Релятивизация, контрольный опыт. Рандомизация.

Случайные погрешности в химическом анализе. Генеральная и выборочная совокупности результатов химического анализа. Закон нормального распределения результатов анализа, его проверка. Статистика малых выборок. Воспроизводимость. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, относительное стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух дисперсий. Сравнение двух средних результатов (критерий Стьюдента) химического анализа.

Чувствительность, способы ее выражения. Коэффициент чувствительности, предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа.

Применение регрессионного анализа для построения градуировочных зависимостей. Нахождение содержания вещества по градуировочной зависимости, статистическая оценка результата.

Математическое планирование и оптимизация аналитического эксперимента с использованием дисперсионного и многомерного регрессионного анализа. Стандартные образцы. Аттестация и стандартизация методик. Аккредитация аналитических лабораторий.

Компьютерные методы в аналитической химии

Применение ЭВМ в аналитической химии. Многомерные данные в химическом анализе. Первичная обработка данных. Коррелированные данные; понятие об анализе главных компонентов (факторном анализе). Многомерные регрессия и градуировка. Понятие о методах классификации и распознавания образов, кластерном анализе. Построение и использование нелинейных градуировочных зависимостей. Фурье-преобразование, его использование для фильтрации шумов и снижения пределов обнаружения. Расчеты химических равновесий.

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.

АНАЛИЗ КОНКРЕТНЫХ ОБЪЕКТОВ

Основные этапы 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.

Пробоотбор и пробоподготовка

Представительность пробы. Генеральная, лабораторная и анализируемая пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Перевод пробы в форму, удобную для анализа (растворение в щелочах и кислотах, термическое разложение: сплавление, спекание; разложение под давлением; микроволновое разложение).

Основные объекты анализа

Анализ геологических объектов (силикатов, карбонатов, фосфатов, железных и полиметаллических руд). **Анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов - продуктов металлургической**

промышленности. Определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов в материалах атомной промышленности. **Анализ неорганических веществ** (минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты). **Анализ органических веществ** (природных и синтетических; элементоорганических, полимеров, белков, жиров, углеводов продуктов нефтепереработки,; пестицидов). Элементный, молекулярный и функциональный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов.

Анализ биологических и медицинских объектов. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ. **Анализ пищевых продуктов.** Определение основных компонентов и примесей. **Анализ объектов окружающей среды** (воды, воздуха, почвы, донных отложений, флоры). Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Анализ специальных объектов: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

Рекомендуемая литература

Основная

1. Основы аналитической химии. Учебник для вузов. В 2-х кн. Кн.1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн. 2. Методы химического анализа. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2004. 361 с., 503 с.
2. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2001. 463 с.
3. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Учебное пособие для вузов. Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2002. 412 с.
4. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М.: Мир. 1997.
5. А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитическая химия. В 2-х книгах. М.: Химия. 1990.
6. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
7. К.Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994.
8. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука. 1988.
9. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия. 1991.
10. Ю.Тельдеши. Радиоаналитическая химия. Пер. со словац. М.: Энергоатомиздат. 1987.

11. М.А. Шараф, Л.Иллмен, Б.Р. Ковальски. Хемометрика (пер. с англ). Л.: Химия. 1989.
12. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа. 1983.

Дополнительная

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 2004.
2. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир. 1984.
3. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир. 1979.
4. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия. 1990.
5. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир. 1991.
6. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия. 1983.
7. Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько, Э.Д. Панков. Экологический мониторинг. В 2-х томах. С.-Петербург. Крисмас. 1998.
8. М. Отто. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с нем. и под ред. А.В. Гармаша. М.: Техносфера. Т.1. 2003. Т.2. 2004.
9. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Глинская И.В. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Курс лекций. Изд-во МИСиС. 2001.

Авторы: профессор Шеховцова Т.Н.,
профессор Дмитриенко С.Г.,
доцент Долманова И.Ф.

Редактор: академик Ю.А. Золотов