

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИСиС»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Председателя
приемной комиссии


_____/ А.А. Волков
« 30 » _____ 2019 г.



Принято на заседании

Ученого совета института ЭкоТех
протокол № 17/19/20 от 20/19 г.


_____/ А.Я. Травянов

« 20 » _____ сентября 2019 г.

**ПРОГРАММА
ВСТУПИТЕЛЬНОГО ИСПЫТАНИЯ ДЛЯ ПОСТУПАЮЩИХ
НА ОБУЧЕНИЕ ПО ПРОГРАММАМ ПОДГОТОВКИ НАУЧНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИХ КАДРОВ В АСПИРАНТУРЕ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ ПОДГОТОВКИ
04.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ**

Москва 2019

СОДЕРЖАНИЕ

1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА	3
2. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ	5
Раздел 1. Общие вопросы аналитической химии.....	5
Раздел 2. Химические методы анализа	7
Раздел 3. Физико-химические методы анализа	8
Раздел 4. Физические методы анализа	9
Раздел 5. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Анализ объектов	12
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	14

1. ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Цель вступительного испытания

Цель вступительного испытания – оценка уровня освоения поступающим компетенций, необходимых для обучения в аспирантуре по направлению 04.06.01 «Химические науки». Определить готовность и возможность поступающего освоить выбранную программу подготовки и выявить научные интересы и потенциальные возможности в сфере научно-исследовательской работы.

Задачи:

- 1) диагностировать уровень сформированности методологической культуры поступающих в аспирантуру;
- 2) выявить уровень владения теорией химии, а также понимания современной проблематики прикладной химии;
- 3) активизировать на поиск научной проблематики для потенциального научного исследования.

Проведение экзамена позволяет выявить уровень знаний и умений по химии поступающих в аспирантуру, раскрыть мировоззренческое видение выпускниками насущных химических и образовательных проблем, сущность современных подходов к их разрешению, определения путей и способов организации собственного научного исследования.

Форма и продолжительность проведения вступительного испытания. Критерии оценивания

Минимальное количество баллов по результатам вступительных испытаний по направлению 04.06.01 «Химические науки», подтверждающее успешное прохождение вступительного испытания, составляет 40 баллов по всем условиям поступления.

Вступительные испытания по направлению 04.06.01 «Химические науки» состоят из двух частей: письменный экзамен и собеседование. Для прохождения собеседования поступающий должен предоставить план-проспект диссертационной работы и мотивационное письмо (1000–1500 слов), отражающее причины выбора НИТУ «МИСиС» и соответствующей программы подготовки.

Вступительные испытания по направлению 04.06.01 «Химические науки» оцениваются по 100-балльной шкале.

Продолжительность письменного экзамена – 120 минут.

Собеседование проводится с ведущими учёными направления, которые оценивают мотивированность абитуриента и его план будущей работы. Максимально возможное количество баллов, которое может получить абитуриент на собеседовании – 50.

Перечень принадлежностей, которые поступающий имеет право использовать во время проведения вступительного испытания: ручка, карандаш, ластик, непрограммируемый калькулятор.

Программа разработана на основе Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 Химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации), утвержденного Приказом Минобрнауки РФ от 30 июля 2014 г. № 869.

Программа вступительных экзаменов в аспирантуру включает материал классических разделов химии, а также материал, связанный с химическими аспектами деятельности в области горного дела, металлургии, химических производств, экологии и др.

Программа носит как теоретическую, так и практическую направленность.

2. СОДЕРЖАНИЕ РАЗДЕЛОВ

Раздел 1. Общие вопросы аналитической химии

1.1. Введение. Предмет аналитической химии. Цели и особенности аналитической химии и аналитической службы. Взаимосвязь аналитической химии с другими науками, значение для общества. Основные этапы развития. Аналитические задачи: обнаружение, идентификация, определение веществ.

Химические, физические и биологические методы аналитической химии. Методы обнаружения, идентификации, разделения и концентрирования, определения; гибридные и комбинированные методы. Методы прямые и косвенные.

Основные характеристики методов определения: чувствительность, предел обнаружения, диапазон определяемых содержаний, воспроизводимость, правильность, селективность. Метод и методика.

Виды химического анализа: изотопный, атомный, структурно-групповой (функциональный), молекулярный, вещественный, фазовый. Макро-, микро-, ультрамикрoанализ. Локальный, неразрушающий, дистанционный, непрерывный, внелабораторный (полевой).

1.2. Теоретические основы химических методов анализа. Использование законов термодинамики и кинетики для описания и управления реальными гомогенными и гетерогенными системами. Количественные характеристики равновесий: термодинамическая и концентрационные константы, стандартный и формальный потенциалы, степень образования (мольная доля) компонента. Расчет активностей и равновесных концентраций компонентов. Буферные системы.

1.3. Кислотно-основное равновесие. Развитие представлений о кислотах и основаниях. Использование протолитической теории для описания равновесий. Влияние свойств растворителей; их классификация. Константы кислотности и основности. Функция Гаммета. Буферные растворы.

1.4. Комплексообразование. Типы комплексных соединений, используемых в химическом анализе. Ступенчатое комплексообразование. Константы устойчивости. Методы определения состава комплексных соединений и расчета констант устойчивости. Кинетика реакций комплексообразования. Инертные и лабильные комплексы. Примеры использования комплексов.

1.5. Окислительно-восстановительное равновесие. Обратимые и необратимые реакции. Уравнение Нернста. Смешанный потенциал. Методы измерения потенциалов. Константы равновесия. Механизм окислительно-восстановительных реакций.

Каталитические, автокаталитические, сопряженные и индуцированные окислительно-восстановительные реакции. Примеры аналитического использования.

1.6. Процессы осаждения-растворения. Равновесия в системе жидкость-твердая фаза. Константы равновесия; растворимость. Механизм образования и свойства кристаллических и аморфных осадков. Коллоидные системы. Загрязнения и условия получения чистых осадков.

1.7. Органические реагенты в химическом анализе. Функционально-аналитические группы. Влияние структуры органических реагентов на их свойства. Теоретические основы взаимодействия органических реагентов с ионами металлов.

1.8. Метрологические основы химического анализа.

Аналитический сигнал. Результат анализа как случайная величина. Погрешности, способы их классификации, 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. Распределение Пуассона. Статистика малых выборок. Воспроизводимость. Статистические критерии: математическое ожидание (генеральное среднее) и генеральная дисперсия случайной величины, выборочное среднее, дисперсия, стандартное отклонение, доверительная вероятность и доверительный интервал. Сравнение двух (критерий Фишера) и нескольких (критерии Бартлера, Кокрена) дисперсий. Сравнение двух (критерий Стьюдента) и нескольких (критерий Фишера) средних результатов химического анализа.

Чувствительность. Коэффициент чувствительности. Предел обнаружения, нижняя граница определяемых содержаний, их статистическая оценка. Погрешности отдельных стадий анализа и конечного результата. Применение дисперсионного анализа для оценки погрешностей отдельных стадий и операций химического анализа. Проверка значимости выборочного коэффициента корреляции. Использование корреляционного анализа для проверки независимости двух аналитических методик.

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.

1.9. Компьютерные методы в аналитической химии

Пути использования 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.

1.10. Аналитический цикл и стадии 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.

Раздел 2. Химические методы анализа

2.1. Гравиметрические методы.

Сущность, значение, достоинства и ограничения прямых и косвенных гравиметрических методов. Требования, предъявляемые к осадкам. Важнейшие неорганические и органические осадители. Аналитические весы.

2.2. Титриметрические методы.

Сущность и классификация. Виды титрования (прямое, обратное, косвенное). 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.

Окислительно-восстановительное титрование. Первичные и вторичные стандартные растворы. Кривые титрования. Индикаторы. Предварительное окисление и восстановление определяемых соединений. Краткая характеристика различных методов.

Комплексометрическое титрование. Сущность. Использование аминокислот в комплексометрии. Важнейшие универсальные и специфические металлохромные индикаторы. Практическое использование.

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

2.3. Кинетические методы. Сущность методов. Дифференциальный и интегральный варианты. Каталитический и некаталитический варианты. Методы определения концентрации индикаторных веществ. Чувствительность, избирательность и точность, области применения.

2.4. 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 биохимических и иммунных методах. Чувствительность, избирательность и точность методов. Области применения.

Раздел 3. Физико-химические методы анализа

3.1. Электрохимические методы. Теоретические основы. Основные процессы, протекающие на электродах в электрохимической ячейке. Кинетика электрохимических процессов. Поляризационная кривая. Классификация методов.

Потенциометрия. Равновесные электрохимические системы и их характеристики. Ионметрия: возможности метода и ограничения. Типы ионселективных электродов и их характеристики. Полевые транзисторы. Потенциометрическое титрование с неполяризованными и поляризованными электродами.

Кулонометрия. Прямая потенциостатическая и гальваностатическая кулонометрия. Кулонометрическое титрование, его возможности и преимущества.

Вольтамперометрия. Характеристики вольтамперограмм, используемые для изучения и определения органических и неорганических соединений. Метрологические характеристики различных вариантов полярографии, возможности и ограничения методов. Инверсионная вольтамперометрия и ее применение в анализе. Прямые и косвенные вольтамперометрические методы.

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

3.2. 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.

Спектрофотометрия. Способы определения концентрации веществ. Анализ многокомпонентных систем. Спектроскопия отражения. Достоинства и ограничения методов. Практическое применение.

Люминесцентные методы. Виды люминесценции. Основные закономерности молекулярной люминесценции. Качественный и количественный анализ.

ИК- и рамановская (комбинационного рассеяния) спектроскопия. Колебательные и вращательные спектры. Качественный и количественный анализ. Особенности анализа проб в различном агрегатном состоянии.

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

Раздел 4. Физические методы анализа

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением, потоками частиц, магнитным полем.

4.1. Методы атомной оптической спектроскопии.

Теоретические основы. 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. 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. Пламенная атомизация. Характеристики пламен и их выбор. Электротермическая атомизация. Типы электротермических атомизаторов. Способы подготовки пробы. Помехи: химические и физические. Коррекция помех. 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.

4.2. Методы рентгеновской и электронной спектроскопии. Методы рентгеноспектрального анализа. Классификация эмиссионных методов РСА. Закон Мозли. Качественный и количественный анализ. Матричные эффекты. Типы рентгеновских спектрометров. Сравнительная характеристика методов. Практическое применение.

Абсорбционный рентгеноспектральный анализ. Принцип метода; применение.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Оже-электронная спектроскопия. Основы методов. Практическое применение. Принцип метода. Аналитические возможности и область применения.

4.3. Методы масс-спектрометрии

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

4.4. Резонансные спектроскопические методы. Магнитно-дипольные переходы. Спин-решеточная и спин-спиновая релаксация. ЯМР-спектроскопия; применение для идентификации соединений. ЭПР-спектроскопия. Применение в анализе.

4.5. 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.

4.6. Методы локального анализа и анализа поверхности. Классификация, физические основы. Достоинства и области применения. Особенности пробоотбора и пробоподготовки. Примеры использования.

4.7. 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.

4.8. Хроматографические методы.

Теоретические основы, основные понятия. Теория равновесной хроматографии. Уравнение Ван-Деемтера. Общие подходы к оптимизации процесса хроматографического разделения веществ. Способы осуществления хроматографического процесса. Особенности капиллярных колонок. Способы элюирования веществ. Детекторы. Классификация хроматографических методов.

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

Высокоэффективная капиллярная газовая хроматография. Сущность метода. Реакционная газовая хроматография. 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 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 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 одно-колоночный варианты метода. Сорбенты. Детекторы. Примеры применения.

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

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

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

Тонкослойная хроматография. Сущность метода и области применения.

4.9. 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.

Раздел 5. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Анализ объектов

5.1 Методы пробоотбора. Представительность пробы. Отбор проб гомогенного и гетерогенного состава; средних проб твердых, жидких и газообразных веществ; токсичных и радиоактивных проб. Основные операции перевода пробы в форму, удобную для анализа.

5.2. Методы разделения и концентрирования.

Процессы и реакции, лежащие в основе методов. Термодинамические и кинетические характеристики разделения и концентрирования. Классификация методов. 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. Сущность метода. Закон распределения. Основные количественные характеристики. Классификация экстракционных процессов по типу используемого экстрагента, типу образующихся соединений, технике осуществления. Основные типы соединений, используемых в экстракции. Классы экстрагентов.

Осаждение и соосаждение.

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

5.3. Пробоподготовка и анализ конкретных объектов

Геологические объекты. Анализ силикатов, карбонатов, железных и полиметаллических руд.

Металлы, сплавы и продукты металлургической промышленности (анализ черных, цветных, редких, благородных металлов и их сплавов). Возвратное металлосодержащее сырье. Драгоценные металлы. Редкоземельные металлы и продукция.

Материалы атомной промышленности (определение тория, урана, плутония, трансплутониевых элементов). Высокочистые вещества.

Неорганические соединения. Анализ минеральных удобрений, неорганических веществ высокой чистоты.

Органические вещества (природные и синтетические, элементоорганические, полимеры, продукты нефтепереработки, белки, жиры, углеводы; пестициды). Элементный анализ органических веществ.

Химические и физические методы функционального анализа. Молекулярный анализ органических объектов. Анализ высокомолекулярных веществ, органических материалов.

Биологические и медицинские объекты. Санитарно-гигиенический контроль. Клинический анализ.

Пищевые продукты. Определение основных компонентов и примесей.

Объекты окружающей среды. Основные источники загрязнений и основные загрязнители; методы их определения. Определение суммарных показателей (ХПК, БПК и др.). Тест-методы.

Специальные объекты: токсичные и радиоактивные, взрывчатые и легковоспламеняющиеся вещества, газы, космические и археологические объекты.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная литература:

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Пер. с англ. под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Мир, 2014.
2. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 352 с.
3. В.И. Дворкин. Метрология и обеспечение качества химического анализа. - М.: Химия, 2014.
4. Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. Учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 243 с.
5. ГОСТ Р 52361 – 2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения.
6. Причард Э., Барвик В. Контроль качества в аналитической химии. /Пер. с англ. под ред. И.В. Болдырева – СПб.: ЦОП «Профессия», 2011. – 320 с.
7. Грибов Л.А., Баранов В.И., Эляшберг. М.Е. Безэталонный молекулярный спектральный анализ. Теоретические основы. М. Изд. Эдиториал УРСС, 2002. 320 с.
8. Барсуков В.И. Атомный спектральный анализ – М.: Изд-во «Машиностроение»–1», 2005.
9. Бёккер Ю. Спектроскопия – М.: Техносфера, 2009, 528 с.
10. Смирнов Н.А. Современные методы анализа и контроля продуктов производства М.: Металлургия, 1985, 256 с.
11. У. Кунце, Г. Шведт. Основы качественного и количественного анализа. Пер. с нем. М: Мир, 1997.
12. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа. Пер. с англ. М.: Мир, 1989.
13. К. Дерффель. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир. 1994 г.
14. Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988.
15. Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991.
16. Тельдеши. Радиоаналитическая химия. Пер. со словац. М.: Энергоатом-издат, 1987.

17. М.А. Шараф, Л.Иллмен, Б.Р. Ковальски. Хемометрика (пер. с англ). Л.: Химия, 1989.

18. Б.В. Айвазов. Введение в хроматографию. М.: Высшая школа, 1983.

Вспомогательная литература:

1. Ф. Сабадвари, А. Робинсон. История аналитической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1984 г.

2. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Пер. с англ. М.: Мир, 1979.

3. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990..

4. Д. Перес-Бендито, М. Сильва. Кинетические методы в аналитической химии. М.: Мир, 1991.

5. Р.А. Хмельницкий, Е.С. Бродский. Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1983.

6. Д.О. Горелик, Л.А. Конопелько, Э.Д. Панков. Экологический мониторинг. В 2- х томах. С.-Петербург. Крисмас. 1998.