



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ “Св. Кл. Охридски”

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЯ И ФАРМАЦИЯ

ПРОГРАМА

ЗА ДЪРЖАВЕН ИЗПИТ

на образователна степен “Магистър”

за специалност

“Съвременни спектрални и хроматографски методи за анализ”

Увод в модерната аналитична атомна спектроскопия.

Дефиниции и номенклатура според IUPAC. Атомни спектри. Теоретични основи на атомната спектроскопия. Спектрални линии - характеристики Съпоставяне на атомноспектроскопските методи ААС, АФС, АЕС.

Атомноабсорбционната спектрометрия. Атомизатори – пламъков и електротермичен. Хидридно генериране, метод на студените пари. Източници на лъчение - лампи с кух катод, безелектродни газоворазрядни лампи, лампи с непрекъснато лъчение. Оптични схеми и детекция. Пречения в пламъковата ААС. Процеси на формиране на аналитичия сигнал. Транспортно пречене, пречене в кондензирана фаза; йонизационно пречене; спектрохимични буфери. Оптимизиране на електротермичната ААС; химична модификация. Платформа на Львов. Концепцията температурно-стабилизирана пещ с платформа (STPF). Спектрални пречения. Коректор на неселективната абсорбция (деутериев, Зееманов, Смит-Хиефйе и др.) – възможности, проблеми, ограничения.

Атомно-емисионна спектрометрия. Квантометри. Плазмени източници на атомизация, възбуждане и йонизация. Индуктивно-свързана плазма. Микровълнова плазма. Оптични схеми и детекция. Спектрални и неспектрални пречения. Методи за калибриране.

Въведение в неорганичната масспектрометрия.

Индуктивно-свързана плазма с масспектрометрия. Изобарни пречения, колизионна/реакционна клетка. Методи за калибриране. Приложение в анализа на храни, проби от околната среда и биологични проби.

Статистически характеристики на аналитичните методи Чувствителност, характеристична концентрация; характеристична маса; прецизност, повторяемост, съотношението сигнал/шум, граница на откриване. Примери.

Компютърни методи в спектроскопията.

Вибрационна спектроскопия. Класическо и квантово-механично третиране на трептенията на двуатомна молекула. Вибрационни вълнови функции. Трептения на многоатомни молекули. Нормален координатен анализ на молекулните трептения. Видове потенциални силови полета Теоретични методи за изчисляване на вибрационни интензивности в инфрачервените и Раманови спектри. Подборни правила. Параметрични методи. Квантово-механични методи Използване на програмния пакет Gaussian за пресмятане на вибрационни честоти и интензивности. Пресмятания в газова и течна фаза. Квантови подходи за симулиране на процеси в кондензирана среда. Пресмятане на конформационни равновесия. Приложение на програмния пакет Gaussian Охарактеризиране на свойствата на химични връзки чрез спектроскопски параметри и квантово-химични величини Приложение на теоретично пресметнати вибрационни честоти и нормални координати при изследване механизмите на химични реакции Комбинирано приложение на теоретично и експериментално определени вибрационни параметри за качествен анализ на химични/биохимични обекти.

Инструментални методи, основани на молекулната спектроскопия.

1. Приложение на молекулната спектроскопия за изучаване на молекулна структура и в количествения анализ. Класификация на методите на молекулната спектроскопия на основата на преходите на молекулите. Ефект на молекулната структура върху абсорбция, емисия и разсейване на електромагнитното лъчение. Абсорбционен и емисионен спектър. Величини, характеризиращи мястото и интензитета на спектралните ивици и сигнали. Фактори, обуславящи естествената ширина на спектралните ивици.

2. Спектроскопии, основани на електронни преходи на молекулите. Сравнение между спектри на абсорбция, възбуждане и емисия. Електронна структура и спектрални характеристики на основни типове функционални групи. Интензивност на абсорбционните и флуоресцентни ивици. Интепретация на електронно-абсорбционни и флуоресцентни спектри, и връзка с молекулната структура. Адитивност на абсорбцията. Граници на приложение на електронно-абсорбционната спектроскопия в количествения анализ - определяне на стехиометрия, изучаване на термодинамични равновесия. Линеиност на флуоресценцията. Аналогични приложения на флуоресценцията - граници на откриване, чувствителност и специфичност, Процеси на гасене.

3. Спектроскопии, основани на вибрационни преходи на молекулите.

Области от вибрационния спектър, в които се наблюдават ивици, характерни за функционалните групи в молекулите на органичните, неорганичните, комплексните и органометалните съединения. Фактори, влияещи върху мястото и интензитета на ивиците в ИЧ- и рамановите спектри. Доказване на молекулната структура с ивици от характеристичната област и областта на дактилоскопическия отпечатък. Сравнително разглеждане на възможностите на ИЧ- и Рамановата спектроскопии при изучаване на вибрационните спектри на съединенията и приложението им в качествен, структурния и количествен анализ.

4. Спектроскопии, основани на ротационни преходи на молекулите.

Приложение на метода на ядрения магнитен резонанс (ЯМР) в структурния анализ. Същност на абсорбцията, резонансно условие, процеси на релаксация и ширина на ЯМР-линията. Определяне на спектрални параметри: химичното отместване и константи на спин-спиново взаимодействие, брой и интензитет на линии от мултиплетна структура. Анализ на непряко (скаларно) спин-спиново взаимодействие между еднакви и различни ядра, и връзка с молекулната структура. Видове константи на спин-спиново

взаимодействие. Ядрен ефект на Оверхаузер. Прилагане на едномерни и двумерни техники за решаване на проблеми от функционалния, структурен и количествен анализ.

Хроматографски методи за анализ

Газова хроматография (GC) и високоефективна течна хроматография (HPLC) - класификация и области на приложение. Теоретични основи на хроматографският процес. Взаимодействия, обуславящи хроматографското задържане. Характеристики на задържане. Характеристики на разделяне. Ефективност. Контрол и възможности за оптимизация на разделянето. Въвеждане на течни проби – split-splitless, PTV, on-column. статичен Head Space (анализ на равновесната парна фаза); динамичен Head Space (Purge&Trap). Анализ на летливи ОС в различни матрици. Детектори за GC: сравнително разглеждане на най-разпространените детектори в съвременната високоразделителна капилярна газова хроматография (HRCGC). Двудименсионални хроматографски техники. Двудименсионална газова хроматография (hard-cut). Последователно (on-line) свързани GC/HPLC. Последователно свързани системи – GC/MS и HPLC/MS.

Основни модули използвани в съвременната апаратура HPLC и изисквания към тях. Инжектори, системи за автоматично дозиране, детектори. Възможности за повишаване ефективността и продуктивността на течната хроматография – UHPLC. Колони за течна хроматография. Монолитни колони. Колони за разделяне на хирални съединения. Колони за UHPLC. Приложения. Количествен хроматографски анализ. Абсолютна калибровка, вътрешно нормиране, вътрешен стандарт, стандартна добавка. Обработка на данните. Приложни анализи: опазване на околната среда, анализ на храни и хранителни добавки, приложения в клиничната химия и фармацевтичния анализ

Общ преглед на съвременното състояние на апаратурата за маспектрометрия (MS). Начини за въвеждане на пробата: директен вход, хроматографски методи. Методи за йонизация на пробата. Масс анализатори: квадруполни масс анализатори, йон трап, орби-трап, анализатори по време за “прелитане” (TOF). Принцип на действие, характеристики и области на приложение. MS с висока разделителна способност (HRMS). Определяне на точна маса: прибори; стандарти. Тандемна маспектрометрия (MS/MS): приложения в качествения и количествен анализ. Приложение на приборите с EI и CI йонизация при понижено налягане: разчитане на масс спектри. Съществуващи бази данни и работа с тях. Особености и интерпретация на масс спектри, получени след йонизация при атмосферно налягане. Приложение на GC/MS при анализи в областта на опазване на околната среда; анализи на препарати за растителна защита; анализ на основни замърсители. Приложение на MS при анализ на белтъци и пептиди. Приложение на MS в областта на фармацевтичната химия и изследване на лекарствени препарати. Приложение на MS в клиничната химия

Електрохимични методи за анализ.

Определение за електрохимичен метод и електрохимична система. Класификация на електрохимичните методи с аналитично приложение. Основни понятия: електрохимични клетки, електроди, електродни процеси, електрохимичен потенциал.

Електрохимични, аналитични методи на базата на процеси, протичащи в обема на разтвора. Кондуктометрия.

Електрохимични аналитични методи на базата на процеси, протичащи на граничната повърхност електрод-разтвор. Статични електрохимични методи. Потенциометрия. Динамични електрохимични методи. Кулонометрия и електрогравиметрия. Кулонометрично титруване при постоянна сила на тока. Кулонометрия при контролиран потенциал.

Електрохимични методи при променлив потенциал. Волтамперометрия – електроди. Полярография. Волтамперометрия - с линейно разгъване на потенциала, променливотокова; импулсна и диференциална импулсна волтамперометрия; инверсни методи. Циклова волтамперометрия. Амперометрично титруване. Приложение на електрохимичните методи в аналитичната практика.

Методи за разделяне и концентриране

Разделяне и концентриране като етап от пробоподготовката. Класификация и основни понятия. Утаяване и съутаяване. Екстракционни методи (Течно-течна екстракция; Течно-течна микроекстракция; Екстракция при температура на коагулация; Твърдофазна екстракция; Твърдофазна микроекстракция; Екстракция от твърда матрица.) Методи на вътрешнофазово разделяне (Електрофореза и капилярна електрофореза). Мембранни методи за разделяне - мембранна екстракция. Примери за практически приложения на предварителното разделяне и концентриране в анализа на храни, фармацевтични продукти и проби от околната среда. Анализ в поток и поточно-инжекционен анализ. Елементи на автоматизацията и миниатюризацията. Определяне на химични форми (“speciation analysis”).

Дефиниции според IUPAC. Необходимост от определяне на химични форми. Разпределителни диаграми. Експериментални подходи – хроматографски и нехроматографски. Съчетания с хроматографски разделяния. Селективна екстракция, съутаяване и йонен обмен. Електроаналитични подходи. Директни методи за определяне на форми. Практически приложения в областта на химията на околната среда, биомедицинските изследвания, химия на храните, фармацията.

Метрологични и технически характеристики на методи и процедури

Съвременно състояние, тенденции и перспективи на аналитичната химия. Класификация на аналитичните методи. Номенклатурни материали на IUPAC.

Работа със съвременната документация, Интернет ресурси, бази данни и аналитична литература. Аналитични задачи. Концепциите за неопределеност, проследимост, устойчивост и неподатливост. Бюджет на неопределеност. Аналитичен добив. Метрологични и организационни аспекти: контрол на качеството (QC); осигуряване на качеството (QA); стандартът БДС ISO 17025:2018; междулабораторни сравнителни изпитвания; изпитвания за пригодност; валидиране на метод. Акредитиране на лаборатория.

Хеометрични методи

Аналитичната химия като информационна наука. Основни задачи на хеометрията.. Кластърен анализ и алгоритми за провеждането му. Приложение на йерархично и нейерархично кластериране за моделиране на аналитични процеси и пробовземане. Анализ на главни компоненти като метод за определяне на структурата на аналитичните данни. Приложение на метода. Регресия по главни компоненти и метод на частично най-малките квадрати Многовариационно калибриране. Анализ на временни редове /серии/. Метод ARIMA. Определяне на тенденции и сезонност в набор от аналитични данни. Въведение в теорията на експеримента и експерименталното планиране. Оптимизционни стратегии. Видове планове, оценка на ефекти в анализа. Дробна реплика от пълен факторен експеримент. Смесени планове. Модерни класификационни методи в аналитичната химия. Откриване на “бегълци” и обработка на бази данни с липсващи резултати. Самоорганизиращи се карти на Кохонен. Методи DBSCAN и OPTICS

Литература

1. Colin Pool, Gas Chromatography, Elsevier, 2012.
2. L.R. Snyder, J.J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", Wiley, Chichester, 2010.
3. V. Meyer, "Practical HPLC", Wiley, Chichester, 2010.
4. Analytical Electrochemistry, Second edition, Joseph Wang, Wiley-VCH, 2000 (pdf file)
5. Zanello, Piero. Inorganic electrochemistry: Theory, practice and application (налична в библиотеката на ФХФ)
6. В. Симеонов, "Информационни аспекти в химичния анализ", Изд. Образователни технологии, София, 1999.
7. А. Шараф, Б. Ковалски, "Хеометрика", Изд. Химия, Москва, 1989 (превод от английски).
8. Рахила Борисова "Основи на химичния анализ", изд. Водолей, София, 2009, ISBN 978-954-9415-43-5, Глави 1, 4, 14.
9. Д. Цалев, В. Симеонов, Аналитични измервания, в Метрология и измервателна техника. Книга-справочник в 3 тома, под общата редакция на проф. д.т.н. Христо Радев, том 3, Софтрейд, С., Глава 11, с. 93–348, 2012, 903 с. ISBN 978-954-334-094-1.
10. Г. Крисчън, Дж. О'Рейли. 1998. Инструментален анализ, Превод от англ. под ред. на чл. кор. проф. дхн П. Бончев, Унив. изд. "Св. Кл. Охридски", 1023 с.
11. Н. Даскалова, С. Величков, П. Петрова, Атомна емисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма, Университетско издателство „Неофит Рилски“, 2016.
12. N. Levin, Quantum Chemistry, Fifth Edition, Prentice-Hall, Upper Saddle River, New Jersey, 2000.
13. J. Michael Hollas. 2004. Modern Spectroscopy", John Wiley, Chichester-New York, Fourth Edition,
14. K. Nakamoto. 1997. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination
15. Compounds, Fifth Edition, John Wiley & Sons, New York.