

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов

Направление подготовки: Химическая технология

Кафедра: Технологии органических веществ и полимерных материалов

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Полиметилметакрилатный оптод для твёрдофазно- спектрофотометрического определения качества рыбы

УДК: 597.3:543.422.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Гавриленко М.А.	д.х.н., доцент		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Креницына З.В.	к.т.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
ассистент	Раденков Т.А.			

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
зав. кафедрой	Юсубов М.С.	д.х.н., профессор		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранным языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать</i> <i>корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания</i> <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) Химическая технология
Кафедра технологии органических веществ и полимерных материалов

УТВЕРЖДАЮ:
Зав. кафедрой
_____ Юсубов М.С.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович

Тема работы:

Полиметилметакрилатный оптод для твёрдофазно-спектрофотометрического определения качества рыбы

Утверждена приказом директора (дата, номер)

Срок сдачи студентом выполненной работы:

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Объектом исследования является
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	полиметакрилатная матрица, её сорбционная способность к малахитовому зелёному, процесс сорбции малахитового зелёного полиметилметакрилатной матрицей

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<p>Литературный и патентный обзор</p> <p>Объекты и методы исследования</p> <p>Обсуждение результатов выполненной экспериментальной работы</p> <p>Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение</p> <p>Социальная ответственность</p> <p>Заключение по работе</p>
--	--

<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	<p>Презентация</p>
--	--------------------

<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
---	--

Раздел	Консультант
Сорбция малахитового зелёного полиметилметакрилатным полимером	д.х.н., доцент Гавриленко М.А.
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	к.т.н., доцент Криницына З.В.
Социальная ответственность	ассистент Раденков Т.А.
Review of literature	

<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>
<p>На русском: Обзор литературы</p>
<p>На английском: Review of literature</p>

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	
--	--

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент	Гавриленко М. А.	д.х.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович	2ДМ5В	

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА

«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСООБЪЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ»

Студенту

Группа	ФИО
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович

Институт	ИПР	Кафедра	ТОВ и ПМ
Уровень образования	Магистрант	Направление/ специальность	Химическая технология

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<i>1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материальных, технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i>	- Цена реализации; - Капитальные вложения.
<i>2. Нормы и нормативы расходования ресурсов</i>	- Эксплуатационные затраты.
<i>3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i>	Налоговый кодекс РФ ФЗ-213 от 24.07.2009 в редакции от 09.03.2016г. №55-ФЗ

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<i>1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i>	Использование системы показателей, отражающих деятельность предприятия применительно к условиям рыночной экономики, с включением в экономические расчеты платежей и налогов.
<i>2. Разработка устава научно-технического проекта</i>	Методическая рекомендация по оценке эффективности инвестиционных проектов.
<i>3. Планирование процесса управления НИ: структура и график проведения, бюджет, риски и организация закупок</i>	- План проекта - Бюджет научного исследования - Организационная структура проекта
<i>4. Определение ресурсной, финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i>	- Динамические методы экономической оценки инвестиций - Чистая текущая стоимость - Дисконтированный срок окупаемости - Внутренняя ставка доходности - Индекс доходности (рентабельности) инвестиций - Оценка сравнительной эффективности исследования

Перечень Графического Материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Диаграмма Исикавы

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент кафедры менеджмента	Креницына З.В.	к.т.н., доцент		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович		

ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА «СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ5В	Семёнову Олегу Владимировичу

Институт	ИПР	Кафедра	ТОВПМ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	Химическая технология основных продуктов органического и нефтехимического синтеза.

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. <i>Описание рабочего места (рабочей зоны, технологического процесса, механического оборудования) на предмет возникновения:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>вредных проявлений факторов производственной среды (метеоусловия, вредные вещества, освещение, шумы, вибрации, электромагнитные поля, ионизирующие излучения)</i> – <i>опасных проявлений факторов производственной среды (механической природы, термического характера, электрической, пожарной и взрывной природы)</i> – <i>негативного воздействия на окружающую природную среду (атмосферу, гидросферу, литосферу)</i> – <i>чрезвычайных ситуаций (техногенного, стихийного, экологического и социального характера)</i> 	<p>Рабочая зона - химическая лаборатория органического синтеза, аудитория оборудованная компьютерами. В рабочей зоне, т.е. в химической лаборатории могут наблюдаться следующие вредные факторы: опасные химические реактивы, повышенный уровень шума, недостаточная освещенность лаборатории и ее отдельных участков.</p> <p>Опасные факторы: возникновение взрывов и пожаров в результате работы с легко воспламеняющимися жидкостями, повышенная температура рабочей поверхности оборудования, поражение электрическим током.</p> <p>Выбросы вредных веществ в атмосферу: серосодержащие соединения, предельные и непредельные углеводороды и т.д.</p>
<p>2. <i>Перечень законодательных и нормативных документов по теме</i></p>	<p>Федеральный закон № 426-ФЗ от 28 декабря 2013 года «О специальной оценке условий труда».</p> <p>Федеральный закон №184-ФЗ «О техническом регулировании» от 27 декабря 2002 года.</p> <p>Федеральный закон № 123-ФЗ от 22.07.2008 г (ред. от 10.07 2012г) «Технический регламент о требованиях к пожарной безопасности»</p>

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. <i>Анализ выявленных вредных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> – <i>физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой;</i> – <i>действие фактора на организм человека;</i> – <i>приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ);</i> – <i>предлагаемые средства защиты (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства)</i> 	<p>Наличие вредных веществ (органические и неорганические растворители, концентрированные кислоты и щелочи, токсичные и канцерогенные вещества). Средства защиты коллективные и индивидуальные.</p>
---	---

<p>2. Анализ выявленных опасных факторов проектируемой производственной среды в следующей последовательности</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения) 	<p>К опасным факторам относят оборудование с повышенной или пониженной температурой поверхности, токоведущие части электрооборудования, повышенное значение напряжения в электрической цепи, молниезащита (необходимо заземление), возникновение пожара.</p> <p>Используемые средства защиты: перчатки, ухватыв, спецодежда.</p>
<p>3. Охрана окружающей среды:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитренной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Селитренная зона должна располагаться с наветренной стороны выше по течению реки. На окружающую среду воздействуют вредные вещества: ароматические соединения, халогены.</p> <p>Химическое загрязнение водотоков в результате отмывания химических отходов в канализационную сеть.</p> <p>Необходимо осуществлять отдельный сбор и хранение отходов, подвергать их переработке, утилизации или захоронению.</p>
<p>4. Защита в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС на объекте; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка мер по повышению устойчивости объекта к данной ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий 	<p>Возможные ЧС: пожар, взрыв, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураган, землетрясение.</p> <p>Наиболее актуальная ЧС – возникновение пожара. Для его ликвидации необходимо использовать огнетушитель, песок, асбестовое одеяло.</p>
<p>5. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные для проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны 	<p>Каждому работающему с химическими веществами выдаются средства индивидуальной защиты. Проводятся инструктажи, обучения.</p> <p>Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны: технический перерыв, полная изоляция от производственных источников шума и вибрации.</p>

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент	Раденков Тимофей Александрович			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович		

Реферат

Выпускная квалификационная работа 104 с., 9 рис., 29 табл., 58 источников, 1 прил.

Ключевые слова: полиметакрилатная матрица, малахитовый зелёный, иммобилизация, спектрофотометрия, колориметрия.

Объектом исследования является ПММ, её сорбционная способность к малахитовому зелёному, процесс сорбции малахитового зелёного ПММ.

Цель работы – Разработка полимерного прозрачного сенсора для определения антибиотиков в рыбе и рыбном фарше.

В процессе исследования проведены:

- анализ патентной и научной литературы;
- изучение сорбционных свойств по отношению к малахитовому зеленому;
- изучение физико-химических закономерностей формирования аналитического сигнала.

В результате исследования разработан колориметрический сенсор на основе ПММ, который может быть использован для визуального определения малахитового зелёного

Степень внедрения: выполнена НИР.

Область применения: контроль качества в пищевой промышленности.

Экономическая эффективность/значимость работы: проект эффективен.

В будущем планируется развитие достигнутых результатов для расширения круга определяемых вредных веществ, которые могут содержаться в рыбе.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

Определения

В данной работе применены следующие термины с соответствующими определениями:

Сорбция: Поглощение твёрдым телом либо жидкостью различных веществ из окружающей среды.

Иммобилизация: Процесс, используемый для закрепления ферментов, клеток или их фрагментов на твердом носителе

Колориметрия: Физический метод химического анализа, основанный на определении концентрации вещества по интенсивности окраски растворов (более точно — по поглощению света растворами).

Спектрофотометрия: Физико-химический метод исследования растворов и твёрдых веществ, основанный на изучении спектров поглощения в ультрафиолетовой (200—400 нм), видимой (400—760 нм) и инфракрасной (>760 нм) областях спектра.

Нормативные ссылки

1. ГОСТ Р 1.5 - 2012 Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения.
2. ГОСТ 7.0.5 - 2008 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая ссылка.
3. ГОСТ 7.1 – 2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание.
4. ГОСТ 7.9 - 95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация.
5. ГОСТ 7.11 - 2004 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов и словосочетаний на иностранных языках

6. ГОСТ 7.0.12 - 2011 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Сокращения русских слов и словосочетаний в библиографическом описании произведений печати.
7. ГОСТ 8.417 - 2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин.

Обозначения и сокращения

ММА – метилметакрилат

ПММА – полиметилметакрилат

ПММ – полиметакрилатная матрица

ПЭГ – полиэтиленгликоль

ПБ - пероксид бензоила

МЗ – малахитовый зеленый

Оглавление

Введение.....	14
1.Обзор литературы	17
1.1.Оптические материалы: общие сведения.....	17
1.1.1.Органические полимеры в качестве оптических сред. Преимущества и недостатки.....	18
1.1.2.Основные оптические (со)полимеры: сравнительные характеристики	19
1.1.3.ПММА: комплекс свойств.....	21
1.1.4.Полимеризация ММА	25
1.1.5.Модифицирование свойств ПММА	26
1.1.6.Особенности синтеза и переработки оптических полимерных материалов.....	29
1.2.Химические сенсоры.....	34
1.2.1.Химические сенсоры:общие сведения	34
1.2.2.Полимерные матрицы.....	47
1.2.3.Типы полимеров, используемых в оптических сенсорах	48
1.2.4.Способы иммобилизации органических реагентов	50
2.Объект и методы исследования	52
2.1. Матрицы для анализа.....	52
2.1.1.Аналитическое применение полимерной матрицы	53
2.2.Подготовка ПММ матрицы	56
2.3.Растворы и реагенты	58
2.4.Аппаратура.....	59
2.5.Цифровое колориметрическое определение веществ.....	59
3. Определение малахитового зелёного	62
3.1.Контроль качества продукции	62
3.2. Определение малахитового зелёного в рыбной продукции.....	65
3.3.Твердофазная экстракция малахитового зеленого.....	65
3.4. Методика визуального определения	70
4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	71
4.1. Предпроектный анализ	71
4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования.....	71
4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения.....	72
4.1.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации	74
4.1.4. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования.....	75
4.2. Инициация проекта	76
4.3. Планирование управления научно-техническим проектом	77
4.3.1. План проекта.....	77

4.3.2. Бюджет научного исследования	79
4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	82
5. Социальная ответственность.....	89
5.1 Защита от опасных и вредных веществ.....	90
5.2 Освещенность рабочих мест	91
5.3 Микроклиматические условия труда	91
5.4 Электробезопасность	92
5.5 Пожарная безопасность	92
5.6 Охрана окружающей среды.....	94
5.7. Чрезвычайные ситуации	94
5.7.1 Производственная аварии.....	94
5.7.2 Стихийное бедствие	95
5.7.3 Социальный конфликт	96
5.8 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	96
Заключение	98
Список использованных источников	99
Приложение А	105

Введение

Полимерные материалы играют важную роль для химии органических и неорганических соединений. Одним из перспективных направлений в аналитической химии считается использование органических реагентов, иммобилизованных на твердых матрицах. Иммобилизованные реагенты применяют для разработки оптических чувствительных элементов для твердофазной спектрофотометрии, визуального тестирования и волоконно-оптических сенсоров. Главная проблема, которая возникает при разработке оптических элементов, состоит в выборе матрицы для иммобилизации реагента. Матрица должна обеспечивать высокие кинетические характеристики чувствительного элемента, устойчивость и удобство в условиях работы. В качестве носителей используют самые разнообразные матрицы; наибольшее распространение получили полимеры, целлюлоза, силикагели. Полимеры находят здесь свое применение, поскольку полимерные матрицы могут сорбировать и удерживать значительное количество веществ различной природы. Высокая эффективность сорбционного концентрирования на матрицах многочисленных соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента и хорошие оптические свойства оказались привлекательными для использования матриц в качестве индикаторного чувствительного материала. Многообразие функциональных групп в гибких полимерных матрицах обеспечивает благоприятные условия для возникновения межмолекулярных связей различной химической природы, что оказывает заметное влияние на физико-химические свойства закрепляемого реагента. Они отличаются высокой эффективностью в сочетании со способностью к сорбции многих классов сорбатов, химической и механической прочностью, устойчивостью к органическим растворителям, а также к высокотемпературным процессам, что делает их применение более перспективными, чем золь-гель материалы.

Важно отметить, что именно прозрачные полимеры представляют наибольший интерес для иммобилизации реагентов. Прозрачность и отсутствие собственной окраски носителя реагентов облегчает визуальную и инструментальную оценку изменения окраски сорбента после его контакта с определяемым элементом.

Иммобилизация реагентов в прозрачную полимерную матрицу позволит проводить определение элементов в твердой фазе как визуально, так и методами спектроскопии. В отличие от экстракционного фотометрического определения, твердофазная спектроскопия не требует использования токсичных растворителей и обеспечивает экологическую безопасность анализа.

Объект исследования: полиметкрилатная матрица (ПММ), её сорбционная способность к малахитовому зелёному, процесс сорбции малахитового зелёного ПММ

Предмет исследования – малахитовый зелёный, иммобилизованный в ПММ.

Цель работы.

Разработка полимерного прозрачного сенсора для определения антибиотиков в рыбе и рыбном фарше,

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработка сенсора для определения антибиотика малахитового зеленого в рыбной продукции.
2. Изучение физико-химических закономерностей формирования аналитического сигнала.

Актуальность.

В последние десятилетия в аналитической практике успешно развивается направление по созданию сенсорных устройств, характеризующихся селективностью, низкими пределами обнаружения, компактностью, надежностью и простотой эксплуатации. Разработка и широкое распространение экспресс- и тестспособов анализа позволяют скорректировать не только некоторые природоохранные, но и социальные проблемы, связанные с получением информации о состоянии воды и воздуха в местах жизнедеятельности человека, а также о качестве потребляемой им пищи.

Существует большой интерес со стороны рыбной и пищевой промышленности для оценки качества рыбы и морепродуктов, в понятие которого входит как свежесть, так и отсутствие токсичных веществ органического происхождения, а также ионов тяжелых металлов.

Научная новизна.

Впервые получен прозрачный оптический чувствительный элемент на основе ПММ чувствительный к малахитовому зелёному и исследована сорбируемость малахитового зелёного в данную матрицу.

Практическая значимость результатов ВКР. Разработка экспресс-методов контроля проводится за счет комбинированных методов сорбционной диагностики «электронный язык» и «электронный нос», хроматографических и спектрофотометрических методов. Однако контроль качества с использованием этих методов не является массовым, вследствие значительной стоимости оборудования. Вариантом бытового или экологического контроля могут стать колориметрические сенсоры, изменяющие свой цвет при наличии определяемых веществ.

1. Обзор литературы

1.1 Оптические материалы: общие сведения

Оптические материалы предназначены для передачи или преобразования света в различных участках спектрального диапазона. Существуют три признака, отличающие оптический материал от любого технического материала. К ним относятся: 1) высокая однородность; 2) высокая прозрачность; 3) большой диапазон значений показателя преломления света и строгая их воспроизводимость для каждой марки материала, вне зависимости от места и времени его изготовления [1].

По назначению все оптические материалы можно условно разделить на две большие группы:

1) материалы для формирования оптического изображения и передачи световых потоков, несущих оптическое изображение, (материалы линзовой оптики) и для передачи световых потоков, несущих энергию излучения (материалы волоконной оптики). Материалы первой группы относятся к так называемым пассивным оптическим материалам в отличие от активных оптических материалов - материалов второй группы. Пассивные материалы (исторически первые оптические материалы) используются в качестве матриц, которые подвергаются химической или физической модификации (соответственно путем введения активаторов или направленного создания дефектов) при разработке активных материалов.

2) материалы для генерации световых потоков (лазерные материалы) и управления световыми потоками (фотохромные, электрохромные, электрооптические, магнитооптические и нелинейно-оптические материалы).

Оптические материалы применяются в оптических системах приборов, оптоэлектронных устройствах, светотехнической и медицинской аппаратуре, бытовых приборах.

1.1.1. Органические полимеры в качестве оптических сред. Преимущества и недостатки

В качестве полимерных оптических сред используются в основном органические аморфные (линейные и сшитые) полимеры, находящиеся в стеклообразном состоянии. Оптические полимерные материалы включают органические стекла, литые термопласты, волокна, клеи и покрытия.

Органическое стекло - техническое название прозрачных полимерных материалов на основе органических полимеров. К ним относятся полиметилметакрилат (ПММА) и другие поли(мет)акрилаты, полистирол, поликарбонаты, полимеры аллиловых соединений и другие [2]. В промышленности под названием «органическое стекло» обычно понимают материал, получаемый полимеризацией метилметакрилата (ММА) в массе (блоке).

Малая плотность, высокая ударопрочность и, кроме того, сравнительно низкая стоимость – это бесспорные преимущества полимерных изделий по сравнению с изделиями из неорганического стекла [3]. Органическое стекло обладает хорошими диэлектрическими свойствами, а также отличается от силикатного стекла большими звуко- и теплоизолирующими способностями. Органические полимерные материалы отличаются термопластичностью - способностью при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, а при охлаждении сохранять приданную им форму [4].

Основные недостатки, ограничивающие применение полимеров для изготовления оптических элементов, - температурный коэффициент расширения и температурный коэффициент показателя преломления, которые превышают названные показатели неорганических оптических стекол, а также сравнительно меньшая оптическая однородность [3]. Вместе с тем, технологичность и такое весьма ценное свойство полимеров, как возможность направленного регулирования структуры и свойств, открывает

большие перспективы создания на их основе новейших типов оптических материалов.

Оптические характеристики полимеров определяются их химическим строением и надмолекулярной организацией, которая формируется в зависимости от условий получения и переработки полимерного материала. Оптические свойства полимеров характеризуют их взаимодействие со светом, которым называют электромагнитное излучение оптического диапазона, включающего УФ, видимую и ИК области спектра. К оптическим характеристикам, по которым оценивают пригодность различных полимеров для оптических целей, относятся: прозрачность, светопропускание (светопоглощение, светорассеяние), показатель преломления, дисперсия, оптическая однородность [5].

1.1.2. Основные оптические (со)полимеры: сравнительные характеристики

Из большого числа органических стекол чаще всего применяются термопласты - ПММА, полистирол (ПС), сополимеры ММА со стиролом (МС), стирола с акрилонитрилом (САН), поликарбонаты (ПК), а также терморектопласты - полидиэтиленгликоль-бис-аллилкарбонат (ПДЭГБАК) и полидиаллилтерефталат (ПДАТФ) [6]. Использование данных (со)полимеров в качестве оптических сред обусловлено как наиболее благоприятным комплексом их свойств, так и экономическими соображениями.

В табл. 1 представлены оптические свойства названных (со)полимеров [7], а в табл. 2 - показатели, характеризующие их физико-механические и эксплуатационные свойства наряду с соответствующими показателями оптического силикатного стекла К-8: плотность (ρ), разрушающее напряжение при растяжении и сжатии (σ_p и σ_c), модуль упругости при растяжении (E_p), показатель текучести расплава (ПТР), ударная вязкость и другие [3]. Как видно из сравнения, оптические полимеры заметно уступают силикатному стеклу по твердости, преимуществами же их являются низкая

плотность (в 2-3 раза меньшая, чем у стекла К-8) и ударная вязкость, существенно (в 9-40 раз) превышающая ударную вязкость названного оптического стекла.

Таблица 1- Оптические свойства органических стекол

Полимер	$\tau, \%^*$ ($\lambda=400-760$ нм)	Показатель преломления			$\frac{\partial n}{\partial T} 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$	ν
		n_D	n_C	n_F		
ПММА	89-92 (d=5 мм)	1,491	1,488	1,496	89	58
ПС	85-90 (d=2 мм)	1,590	1,585	1,604	12	31
ПК	86 (d=3 мм)	1,586	1,581	1,598	12-14	30
Сополимер МС	90 (d=3 мм)	1,579	1,574	1,592	-	32
Сополимер САН	88 (d=3 мм)	1,567	1,563	1,578	-	36
ПДЭГБАК	89-92 (d=3 мм)	1,504	1,501	1,510	14	54
ПДАТФ	-	1,571	-	-	-	30

Таблица 2- Физико-механические и эксплуатационные показатели

Показатель	ПММА	ПС	САН	МС	ПК	ДЭГБА К	К-8
$\rho, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1,18-1,19	1,05-1,10	1,04-1,27	1,14	1,20	1,32	2,2-5,3
$\sigma_p, \text{МПа}$	70-80	40-50	60-70	50-60	55-65	35-42	79-80
$\sigma_c, \text{МПа}$	100-120	80-110	105-110	110-120	75-85	-	800-2000
$E_p, \text{МПа}$	2900	2800	2600	-	2000	2100	65000
Ударная вязкость, $\text{кДж}\cdot\text{м}^{-2}$	13-18	16	20	16	20	18-20	0.5-1.5
Твердость по шкале Мооса	2-3	2	2-3	2-3	2-3	-	5-7
Температурный коэффициент линейного расширения $\cdot 10^6, ^{\circ}\text{C}^{-1}$	63-77	63-90	70-95	-	60-70	90-114	8-11

Продолжение таблицы 2

Показатель	ПММА	ПС	САН	МС	ПК	ДЭГБ АК	К-8
Теплостойкость, °С: -по Мартенсу -по Вику	87-92	70-80 95-100	80-90 105-115	75-80 105	115-127 164-166	60-70	-
Теплопроводность, Вт·см ⁻¹ ·°С ⁻¹	0,19- 0,21	0,09- 0,14	-	-	0,19	-	0,58- 1,05
ПТР, г/10 мин	0,5-1,8	2,0-8,0	1,3-2,0	1,0- 3,3	2,0-3,5	-	-
Водопоглощение, %	0,3	-	-	-	0,2	-	-
Максимальная температура эксплуатации деталей, °С	60-90	60-80	70-96	60-80	120-140	60-70	не менее 200

1.1.3. ПММА: комплекс свойств

Ведущая роль среди оптических (со)полимеров принадлежит ПММА $[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3-]_n$ и сополимерам ММА. ПММА – продукт радикальной полимеризации ММА – аморфный полимер линейной структуры, относящийся к термопластам.

Первым и основным полимером, используемым в оптике, ПММА является благодаря удачной совокупности свойств. Этот полимер превосходит большинство пластмасс исключительной прозрачностью, отличаясь светопропусканием в широком диапазоне, включающем УФ, видимую и часть ближней ИК области спектра [2]. В интервале длин волн $\lambda = 360-2000$ нм светопропускание ПММА может быть практически идеальным – 92%, как и у силикатного стекла. По светопрозрачности в видимой области спектра он уступает лишь кварцевому стеклу, практически пропускающему все 100% видимого света. Это обуславливает хорошую окрашиваемость ПММА во всевозможные цвета.

Среди всех прозрачных полимеров ПММА отличается уникальной атмосферостойкостью, а также стойкостью к УФ-излучению. ПММА

пропускает большой процент радарного излучения, что определяет его применение при производстве радарной аппаратуры.

ПММА характеризуется высокой жесткостью (прочность при растяжении – до 80 МПа), большей, чем у других аморфных прозрачных полимеров (см. табл. 2), в том числе метакриловых. Это видно из сопоставления данных, представленных в табл. 3, отражающих влияние этерифицирующих групп на плотность, прочность и теплостойкость ряда метакриловых полимеров [8].

Таблица 3 - Влияние этерифицирующих групп на свойства метакриловых полимеров

Этерифицирующая группа	ρ , кг·см ⁻³	σ_p , МПа	T_c , °С
Метильная	1,19	60	105
Этильная	1,11	35	65
н-Пропильная	1,06	30	38
н-Бутильная	1,05	7	33

Из данных табл. 3 видно, что ПММА отличается от других гомополимеров метакрилатов более высокими прочностью при растяжении и теплостойкостью. Хороший комплекс физико-механических свойств ПММА сохраняется в диапазоне температур от -50 до 80°С. По ударной вязкости ПММА значительно превосходит силикатное стекло, оптический полистирол. ПММА является инертным по отношению к многочисленным химическим реагентам. Это иллюстрируют данные, приведенные в табл. 4.

Таблица 4 - Химическая стойкость ПММА

Вещество	Стойкость*	Вещество	Стойкость*
Ацетон	Р	Хлор	Н
Ацетилен	С	Хлорид калия	С
Петролейный эфир	С	Хлорид натрия	С
Этилацетат	Р	Хлороформ	Р
Дихлорэтан	Р	Ксилол	Р
Фенол	Р	Азотная кислота	

Продолжение таблицы 4

Вещество	Стойкость*	Вещество	Стойкость*
Аммиак		(10%-я, 20°C,	
(30%-й, 20°C)	С	14 суток)	С
Амилацетат	Р	Хромовая кислота	
Бензол	Р	(40%-й раствор)	Р
Бензин	С	Фосфорная кислота	
Бутилацетат	Р	(25%-я, 20°C,	
Диоксан	Р	14 суток)	С
Едкий натр	С	Уксусная кислота	
Пероксид водорода		(50%-я, 20°C	
(до 20%)	С	14 суток)	Р
Серная кислота		Едкое кали	С
(25%-я, 20°C)	С	Сероводород	С
Соляная кислота		Уксусный ангид-	
(30%-я, 20-60°C)	С	рид	Р
Спирты:		Машинное масло	С
- бутиловый	Н	Трансформаторное	
- изопропиловый	Н	масло	С
- метиловый	Н	Толуол	Р
- этиловый	Н	Фтористоводородн	
Йод	Р	ая кислота	Н
Нефть	Н	Царская водка	Р
Нитробензол	Н	Цианистоводород-	
Октан	С	ная кислота	Р

Как видно из табл. 4, ПММА обладает достаточно хорошей устойчивостью по отношению к щелочи, водным раствора неорганических солей, слабым кислотам, спиртам, воде, масла и жирам, в том числе, к автомобильному топливу. На него воздействуют разбавленные фтористоводородные и цианистоводородные кислоты, концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты, а также спирты. Растворителями ПММА являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ), альдегиды, кетоны и сложные эфиры.

Идентификацию ПММА можно осуществить по характерным особенностям их горения (см. табл. 5) [8].

Таблица 5 - Характерные особенности горения некоторых прозрачных полимеров

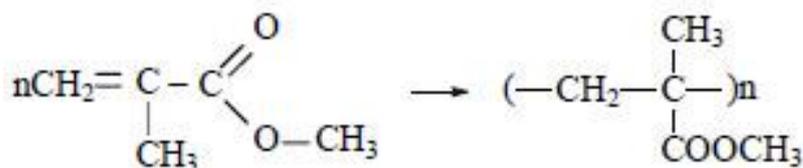
Полимер	Характер горения	Цвет пламени	Дым	Пепел	Запах горения
ПММА	Загорается легко, горит медленно с треском	Желто-голубой	Очень слабый	Сгорает полностью	Приятный фруктовый
Полиакрилаты	Загораются легко, горят медленно, пламя коптящее	Желтый	Черный	-	Неприятный, острый
ПС	Загорается легко, горит медленно	Желто-оранжевый	Черный	Сгорает полностью	Сладкий, цветочный
ПК	Загорается с трудом, затухая, обугливается	Желтый, коптит	Черный	-	Фенольный
Ацетат целлюлозы	Загорается легко, горит медленно, падающие капли продолжают гореть	Желто-зеленый, искрящийся	Черный	Коричнево-черный	Уксуса и горящей бумаги
Целлулоид	Загорается очень легко, горит интенсивно, потушить пламя трудно	Желтый, очень светлый	Не дымит	Сгорает полностью	Канифольный

Наиболее распространенными оптическими изделиями из ПММА являются линзы, светофильтры, очки. ПММА также находит широкое применение в авиастроении (как материал для остекления кабин самолетов, вертолетов, планеров, изготовления стекол для иллюминаторов, ветровиков, куполов и т.д.), в транспортном машиностроении (стекла для фар, ветровые и противосолнечные стекла и т.д.), в электро- и радиотехнике (различные элементы электро- и радиоаппаратуры), в осветительной технике (изготовлении абажуров, арматуры для ламп дневного света), в строительстве и многих других областях. Развивается применение ПММА в производстве оптических полимерных волокон и оптически дисков для лазерных видеопроекторов, а также материалов лазерной оптики.

В промышленном масштабе ПММА и сополимеры ММА выпускаются в виде листового материала, гранул, бисера. Производителем ПММА и других метакриловых (со)полимеров в России является ОАО «Дзержинское оргстекло» («ДОС»), где выпускается следующий ассортимент товарной продукции, соответствующей мировому уровню качества.

ПММА в виде органического стекла можно перерабатывать вакуум- и пневмоформованием, штампованием, обрабатывать механически: резать, сверлить, полировать, фрезеровать, гравировать (в том числе осуществлять лазерную гравировку), а также, склеивать, сваривать, окрашивать.

1.1.4. Полимеризация ММА



Полимеризацию эфиров акриловой и метакриловой кислот можно проводить блочным, суспензионным, эмульсионным методами и в растворе. Полимеризация в присутствии инициаторов протекает по радикальному механизму. Полимеризация ММА под действием только тепла, даже при высоких температурах, протекает относительно медленно. Если даже тщательно очистить мономер, реакция полимеризации ММА и при повышенных температурах проходит с большим трудом. Поэтому реакцию полимеризации проводят в присутствии инициаторов.

При блочной полимеризации в качестве инициаторов используют ПБ и динитрил азобисизомасляной кислоты. Для снижения температуры полимеризации при получении толстых блоков в качестве инициатора полимеризации применяют эфиры надугольной кислоты (перкарбонаты) [9].

При блочной полимеризации в присутствии перекисных инициаторов получают атактический полимер, который не кристаллизуется даже при растяжении.

Реакция полимеризации - экзотермическая, с выделением тепла в количестве 13,6 ккал/моль. Чем выше температура полимеризации и концентрация инициатора, тем выше скорость реакции полимеризации, но молекулярная масса полимера при этом уменьшается. Для получения полимера с высокой молекулярной массой следует процесс полимеризации проводить при низкой температуре и малой концентрации инициатора. Увеличению скорости реакции полимеризации и молекулярной массы полимера способствует повышение давления.

1.1.5. Модифицирование свойств ПММА

Несмотря на комплекс очень ценных свойств, ПММА имеет недостаточные теплостойкость и поверхностную твердость, а также относится к горючим полимерам [8, 10]. Устранение любого из названных недостатков имеет большое значение для расширения диапазона практического применения ПММА. Это достигается модификацией и регулированием процесса его синтеза.

Теплостойкость органического стекла, как и градиент показателя преломления (краевая неоднородность), определяется полнотой исчерпания мономера: чем меньше содержание остаточного ММА, тем выше теплостойкость получаемого органического стекла [11]. При этом каждой температуре полимеризации ММА соответствует определенная максимальная степень превращения, выше которой дальнейшая полимеризация практически не происходит. В то же время предельная степень превращения соответствует такому содержанию в полимере остаточного мономера, при котором происходит стеклование реакционной массы при данной температуре.

На теплостойкость ПММА оказывает влияние и его стереорегулярность. Так, для ПММА при 100% изотактичности макромолекул $T_g = 31^\circ\text{C}$, а при 100% синдиотактичности $T_g = 130^\circ\text{C}$. Промышленный ПММА, характеризующийся в основном

синдиотактическим и гетеротактическим строением макроцепей, обладает меньшей теплостойкостью - его $T_c = (100-110)^\circ\text{C}$. С переходом от изотактической структуры к синдиотактическому строению макроцепей возрастает структурная жесткость ПММА.

Для улучшения эксплуатационных свойств стеклообразных полимеров в последние годы в качестве наиболее перспективных модификаторов рассматриваются малые добавки наночастиц и, в частности, многостенных углеродных нанотрубок. Модифицирование ими ПММА приводит к заметному повышению T_c и динамического модуля полимера, а также уменьшению его податливости (изменению линейных размеров образцов).

Повышенной стабильностью по отношению к термоокислительной деструкции обладает ПММА, синтезированный полимеризацией ММА, инициируемой ДЦПК при одновременном присутствии три-*n*-бутилбора и α , β -непредельных карбонильных соединений. Как показали исследования последних лет, к увеличению термостабильности ПММА (и других полиметакрилатов) приводит псевдоживая радикальная полимеризация, проводимая при введении в полимеризующуюся систему специального контролирующего агента. К таковым, например, относится, используемый в работе [12] семихинолятный комплекс меди - бис(трифенилфосфино)-3,6-дитретбутилсемихинон-1,2 меди (I).

Исследована возможность использования в качестве термостабилизаторов ПММА соединений двухвалентной серы - производных тиоадамтанов и других тиоцикланов [12]. Среди тиоадамтанов наиболее эффективным стабилизатором оказался введенный в полимеризующуюся систему тетратиоадамтантимеркаптан (I).

К синтезу полимера с повышенным содержанием синдиотактических последовательностей и обладающего повышенной термостойкостью приводит радикальная полимеризация ММА в присутствии ферроцена. К новым данным о возможности повышения термостабильности ПММА относятся результаты изучения особенностей радикальной полимеризации

ММА в присутствии наряду с пероксидным инициатором (ПБ) производных ферроцена, например, N,N-диметил-N-(метилферроценил)амин (ФЦАМ).

С целью придания стойкости ПММА к термоокислительной деструкции предложены полимерные ингибиторы – полиариленалкилены, а именно: полифенилметилен и полифеноксифенилметилен [1].

Новым классом ингибиторов термодеструкции ПММА и других полимеров при повышенных температурах могут являться фуллерены C₆₀ и C₇₀. Будучи высокотермостойкими неорганическими соединениями, фуллерены вследствие большого числа двойных связей активно взаимодействуют с макрорадикалами, замедляя скорость цепных радикальных реакций деструкции полимеров. Они полностью подавляют низкотемпературную деструкцию ПММА.

Известными фотостабилизаторами ПММА являются салицилаты, бензофеноны, бензотриазолы [13]. УФ-абсорберы из класса производных бензофенона и бензотриазола, а также УФ-стабилизаторы типа пространственно затрудненных аминов практически не оказывают влияния на характер изменения прочностных свойств УФ-облученных органических стекол.

Для увеличения поверхностной твердости органического стекла на основе ММА предложены добавки диэтиленгликоля (ДЭГ).

Физико-механические свойства и диэлектрические показатели ПММА, как и других полимеров, резко ухудшают добавки антистатиков, введение которых в процессе полимеризации может приводить и к снижению прозрачности. Поэтому выбор антистатиков для ПММА весьма ограничен. Чаще всего это вещества на основе мыл или сульфированных органических соединений (циклогексиламмонийдодecil-сульфат) и соли алкиламинов с органическими и неорганическими кислотами, например, триэтаноламмониевые соли фенолкарбоновых кислот, а также фосфаты.

При выборе антипиренов (добавок, понижающих горючесть полимера и затрудняющие его воспламенение) при модификации ПММА особую

сложность составляет сохранение прозрачности материала. В качестве антипиренов для ПММА представляют интерес пластификаторы из класса фосфатов [1]. Добавки фосфатов, введенные в ПММА, наряду со свойствами антипиренов, проявляют и свойства пластификаторов данного полимера. Также установлена возможность использования в качестве антипиренов ПММА производных алкоксиметилфосфиновых кислот.

1.1.6. Особенности синтеза и переработки оптических полимерных материалов

- Оптические дефекты, возникающие при синтезе и переработке полимерных материалов

Важное влияние на свойства оптических полимеров оказывают дефекты, которые зависят как от структурных особенностей материала, так и от выбранных температурно-временных режимов их синтеза и переработки. Кроме того, на значения оптических характеристик получаемого материала могут влиять некоторые изменения его состава, обусловленные изменением влагосодержания, гранулометрического состава исходных веществ и атмосферной влажности. Поэтому необходим контроль отклонений характеристик оптического материала от их номинальных значений.

При полимеризации мономеров в форме в образующемся полимере возникают внутренние напряжения. Они обусловлены недостаточно быстрым отводом выделяющегося тепла (полимеризация – экзотермический процесс), усадочными напряжениями (в случае применения форм с жесткими поверхностями), а также ориентацией макромолекул в поверхностном слое под влиянием контакта с твердой формой (подложкой) [14].

Метод получения литьевых марок оптического ПММА путем периодической полимеризации ММА в массе - в формах из силикатного стекла с последующим измельчением образующегося блочного полимера в крошку и просевом – имеет существенные недостатки (помимо того, что из-за большого количества ручных операций он не обеспечивает необходимой

производительности труда и себестоимости). Так, при проведении полимеризационного процесса в разных частях одного блока наблюдаются неоднородности полимера по ПТР, что может привести к неоднородности свойств получаемых из него деталей.

При дроблении полимерных блоков на дробилках возможно засорение полимера частицами металла и пылью из окружающей среды. При переработке оптического полимера в виде крошки на литьевых машинах не удается достичь равномерности дозировки материала, что приводит к снижению точности линз – увеличению величины отклонения фокусного расстояния от номинального значения. Оптические дефекты в органических стеклах могут возникать и усиливаться после их нагревания при формовании или ориентации. Это явление, называемое оптической нетермостойкостью, вызвано неоднородностью процесса полимеризации при получении листов органического стекла [2]. В результате различий в скорости реакции на отдельных участках полимеризующейся массы возникают и замораживаются внутренние напряжения, которые при прогреве при температурах выше температуры размягчения вызывают деформации органического стекла, приводящие к появлению оптических дефектов. Снижение оптического качества может происходить и при механической обработке органических стекол - например, тепло выделяющееся при осуществлении полировки, может привести к неоднородному расширению полимера.

Различные оптические дефекты поверхности прозрачных органических стекол обусловлены их структурной неоднородностью, в частности, так называемой «сыпью». Данным термином обозначают мелкие бугорки и впадины, появляющиеся на поверхности органических стекол после нагревания при температуре, которая на 20-30°C превышает T_g полимера. Одна из причин данного дефекта – это механические загрязнения (неорганические примеси), содержащиеся в исходном мономере, которые и являются центрами образования «сыпи». Они появляются в ММА на стадии его синтеза и выделения.

К инородным механическим микровключениям, попадающим в ММА и остающимся в образующемся полимере относятся частицы мела, песка, глины. В ММА также содержатся и следующие микропримеси: ацетон, метилакрилат, метилацетат, акрило- и метакрилонитрил, сернистый ангидрид. Суммарное максимальное количество данных примесей составляет ~0,185%. Из перечисленных примесей негативное (ускоряющее) влияние на полимеризацию ММА оказывает сернистый ангидрид, что обуславливает нестабильность процесса получения и соответственно оптических свойств блочного ПММА [15].

- Условия синтеза, необходимые для достижения оптической чистоты и однородности полимера

Общим для всех оптических материалов является то, что все они получают из сырья, максимально очищенного от примесей. Содержание примесей в сырье не должно превышать 10^{-2} мас.% (что обеспечивает коэффициент поглощения менее 10^{-2} см⁻¹), а в случае волоконно-оптических материалов – в пределах 10^{-5} - 10^{-7} мас.%. Обеспечение требуемой оптической чистоты - важный аспект использования органических полимеров в качестве оптических материалов, поскольку высокоэффективная очистка органических соединений, как правило, осуществляется значительно труднее, чем неорганических продуктов из-за их низкой термической и химической стабильности.

Из общего понятия «чистоты» полимерного оптического материала можно выделить химическую (структурную) и технологическую чистоту. Первая из них обусловлена воспроизводимостью структуры (что особенно актуально для олигомеров и сополимеров) и ММР, а вторая – степенью завершенности реакции синтеза, а также примесями исходных реагентов, ингибиторов, низкомолекулярных модифицирующих добавок и т.п. [1]. Чистота мономера и полимера, а также однородность полимера, которые определяют прозрачность (мутность), окраску (желтизну) материала и наличие градиентов показателя преломления, являются залогом высокого

качества полимерных материалов оптического назначения. Важно учитывать и чистоту хранения мономеров и олигомеров. В этой связи в числе требований к полимерам, предназначенным для изготовления оптических деталей, строго нормированным показателем является степень загрязненности посторонними включениями.

Для синтеза качественного органического стекла особенно важным является решение проблемы регулирования радикальной полимеризации в массе при глубоких степенях превращения, сопровождающейся гелевым эффектом. Самоускорение процесса, наступающего в момент существенного уменьшения теплопроводности мономер-полимерной массы, обуславливает нестабильность температурного режима полимеризации, не дает возможность получать качественные изделия, т.е. однородные по оптическим и другим свойствам. Наиболее полное исчерпание мономеров также способствует уменьшению явления двойного лучепреломления, которым в большей или меньшей степени обладают полимеры. В реальных химических реакциях, как правило, не достигается 100%-ная степень превращения реагентов, и в реакционной смеси остаются непрореагировавшие исходные соединения, ингибиторы, катализаторы, и т.п. Воспроизводимость качества продукта в значительной степени определяется культурой производства. Часто для получения продукта оптического назначения наиболее важными вопросами являются выбор места синтеза и степень очистки исходных соединений.

Наиболее чистый полимер можно получить полимеризацией в массе (блоке). Однако вследствие неравномерного течения реакции, вызванного сильным выделением тепла (что приводит к местным перегревам) возможно получение неоднородного продукта с широким ММР. Наличие ММР является одной из наиболее важных характеристик структурной чистоты полимеров и олигомеров, далеко не всегда принимаемой во внимание. Кроме того, в блочном полимере часто содержится большое количество остаточного мономера.

При выборе технологического режима получения оптически прозрачного полимера (ПММА и других полиметакрилатов) методом радикальной полимеризации важно учитывать взаимосвязь его прозрачности и молекулярной массы, а, следовательно, условий проведения реакции. Слишком большая скорость полимеризации мономеров в массе (при увеличении концентрации инициатора или повышении температуры) приводит к получению органического стекла с низкими оптическими свойствами - оптической неоднородностью, которая особенно проявляется после нагревания листа до пластического состояния [16]. С увеличением концентрации инициатора, как известно, степень полимеризации уменьшается. Поэтому с уменьшением его концентрации прозрачность синтезированного полимера возрастает, поскольку возрастает молекулярная масса и соответственно уменьшается содержание двойных связей, образующихся в полимере за счет превалирования реакций обрыва цепи путем диспропорционирования над реакциями рекомбинации.

Степень полимеризации уменьшается с увеличением температуры, поэтому ПММА, синтезированный при низкотемпературном режиме, обладает большей оптической однородностью. С повышением температуры полимеризации возрастает коэффициент поглощения ПММА, что, обусловлено увеличением вклада диспропорционирования в механизм обрыва макроцепей: при 273К диспропорционирует 60% макрорадикалов, при 333К - уже 85%. Снижение температуры полимеризации наряду с отжигом существенно уменьшает внутренние напряжения в образующемся полимере и, следовательно, исключает возможность появления оптических дефектов.

На прозрачность синтезируемого полимера может повлиять и природа используемого инициатора радикальной полимеризации. Так, если блочную полимеризацию MMA обычно инициируют с помощью ПБ, то в случае полимеризации стирола присутствие названного пероксида ведет к пожелтению получаемого продукта. Максимально прозрачным является

полимер, синтезированный в отсутствие вещественного инициатора. Использование для инициирования полимеризации вместо вещественных инициаторов гамма-излучения способствует существенному снижению внутренних напряжений в синтезируемом полимере.

Таким образом, химическая очистка исходных мономеров, тонкая фильтрация, минимальный контакт полимеризующейся смеси с окружающей средой создают возможность получения метакриловых полимеров высокой чистоты.

1.2. Химические сенсоры

1.2.1. Химические сенсоры: общие сведения

Датчики имеют большое значение в современном мире, например, такие как мобильный телефон, компакт-диск или персональный компьютер. Химические сенсоры, в качестве датчиков особого назначения, можно найти, например, в виде датчика свежести в холодном месте для хранения, который распознает испорченные продукты [17]. Поколение назад, слово «датчик» не получило широкого распространения. Сегодня же сенсорные устройства становятся вездесущими в нашей повседневной жизни. Наш мир стремительно меняется, и датчики играют важную роль в этом процессе.

Химические сенсоры анализируют нашу окружающую среду, то есть они определяют наличие каких-либо веществ и их количество. Как правило, это является задачей аналитической химии, которая призвана решать данные проблемы с помощью точных приборов, а также в хорошо оборудованных лабораториях [18]. В течение долгого времени была тенденция к увеличению аналитических лабораторий, но в некотором отношении это приводило к инструментальному загромождению лабораторий. Такая тенденция размещать небольшие устройства вместо когда-либо более крупных произошла много лет назад, когда появился персональный компьютер и начал заменять громоздкие приборы и оборудование обработки данных.

Подобное развитие привело к быстрому расширению области использования химических сенсоров.

Термин «химический датчик» исходит не только от спроса на искусственные органы восприятия. Действительно, для проведения химической экспертизы была необходима разработка химических сенсоров. Такой опыт является предметом аналитической химии в современной инструментальной форме. Сегодня инструментальные методы являются значительной частью аналитической химии (например, спектроскопия и хроматография) [19].

Такое определение было дано IUPAC в 1991 году: «химический датчик» - это устройство, которое преобразует химическую информацию, начиная от концентрации определенного компонента образца для общего анализа состава в аналитически необходимый сигнал. Следующие характеристики химических сенсоров являются общепринятыми. Химические сенсоры должны:

- Преобразовывать химические величины в электрические сигналы,
- Быстро реагировать,
- Поддерживать свою активность в течение длительного периода времени,
- Быть небольшими,
- Быть дешевыми,
- Быть конкретными, т.е. они должны отвечать только одному анализируемому веществу, или, по крайней мере, селективной группе веществ.

Классификация датчиков осуществляется по различным критериям. Преобладающей является классификация в соответствии с принципами передачи сигналов (IUPAC) [20]. Ниже приведены некоторые группы датчиков:

- Оптические датчики, основанные на поглощении, отражении, люминесценции, флуоресценции, показателе преломления и рассеянии света.

- Электрохимические датчики, среди них вольтметрические и потенциометрические устройства, химически чувствительный полевой транзистор и потенциометрические датчики газа с твердым электролитом.

- Электрические датчики, в том числе с органическими полупроводниками, оксидами металлов, а также электролитические датчики проводимости.

- Масс-чувствительные датчики, т.е. пьезоэлектрические устройства и те, которые основаны на поверхностных акустических волнах.

- Магнитные датчики (в основном для кислорода) на основе парамагнитных свойств газа.

- Термометрические датчики, основанные на измерении теплового эффекта определенной химической реакции или адсорбции, которая включает анализируемое вещество.

- Другие датчики, в основном использующие излучение или поглощение света.

Химические сенсоры обычно содержат два основных компонента, соединенных последовательно: химическая (молекулярная) система распознавания (рецептор) и преобразователь [21].

- Рецептор. В большинстве случаев он наносится тонким слоем, способным реагировать с молекулами анализируемого вещества. Функция рецептора выполнено во многих случаях тонким слоем, который способен взаимодействовать с молекулами исследуемого вещества, селективно катализировать реакцию или участвовать в химическом равновесии вместе с анализируемым веществом.

Слои рецептора могут реагировать избирательно с определенными веществами или с группой веществ.

- Преобразователь. Сегодня сигналы обрабатываются почти исключительно с помощью электрической аппаратуры. Соответственно, каждый датчик должен включать в себя функцию трансдукции (преобразования).

Оптические химические сенсоры играют важную роль в экологическом, промышленном и клиническом контроле благодаря их низкой стоимости, возможности для миниатюризации и большой гибкости [22, 23]. Быстрый аналитический анализ [24, 25] требуется в различных производственных процессах (например, в экспертизах химического состава воды энергетических установок, очистки воды и водоподготовки); в контроле окружающей среды; биометрический и биомедицинский анализ.

Среди различных типов оптических химических сенсоров, колориметрические датчики (для краткости будем называть их «оптоды») особо привлекательны, потому что они распознают анализируемое вещество по изменению цвета, что позволяет получать легко измеримые визуальные и аналитические сигналы [24, 26] .

Чувствительный оптический элемент является определяющим звеном оптодов и является преобразователем. Он обеспечивает молекулярное и ионное распознавание путем изменения своих оптических свойств в зависимости от анализируемого вещества. Этот оптический сигнал может быть поглощением, излучением, пропусканием, отражением света от датчика в оптоде [22, 23]. Поглощение - это, несомненно, наиболее часто используемая методика выявления в аналитических лабораториях из-за ее высокой гибкости для адаптации к разнообразным аналитическим задачам.

В классе оптических аналитических методов традиционно используется спектрофотометрия. Часто, полученный спектр настолько сложен, что не может быть легко распознан. Кроме того, традиционные спектрофотометры нуждаются в пробоподготовке и имеют неудовлетворительные размеры и габаритные характеристики (5-8 кг),

которые ограничивают их применение в крупномасштабных быстрых исследованиях.

Измерение аналитического сигнала может осуществляться с использованием не только стандартного спектрофотометрического оборудования, но и некоторых современных инженерных решений, таких как портативный волоконно-оптический спектрометр, подключенный к переносному компьютеру или смартфону, а также невооруженным глазом, без использования дорогостоящего оборудования. Естественно, невооруженным глазом невозможно определить столь же точно как методом спектрофотометрии. Именно поэтому видимые изменения цвета должны быть измерены каким-либо устройством, например, сканером, колориметрическим датчиком, цифровой камерой и т.д. Оптод фиксирует снимок и передает его на компьютер, а цвет интерпретируется с помощью обработки изображений. Следуя [27], этот аналитический метод имеет название цифрового колориметрического анализа. В настоящее время использование цифровой обработки изображений было широко внедрено в аналитическую химию в связи с возможностью быстрых и прямых количественных определений анализируемых веществ и одновременного качественного определения данных веществ [28, 30].

В аналитической химии для определения ионов металлов широко используют спектрофотометрические методы в ультрафиолетовой и видимой областях. Существует множество комплексообразующих реагентов, которые дают окрашенные комплексы с ионами металлов. Известны оптические химические сенсоры для определения ионов [31], которые представляют из себя прозрачный твердый поливинилхлоридный носитель (матрицу), в который иммобилизуют аналитический реагент. Такие сенсоры могут быть применены только в лабораторных условиях с использованием спектрофотометра. Кроме того, при иммобилизации реагента в матрицу его необходимо перевести в липофильную форму. Это приводит к увеличению

расхода реагента и усложнению изготовления индикаторного чувствительного материала.

Известны также индикаторные чувствительные порошкообразные материалы, которые используются в виде таблеток или в индикаторных трубках для определения ионов металлов, анионов, органических соединений в жидкостях. Индикаторный чувствительный материал представляет собой непрозрачный порошок с реагентом на его поверхности [32]. Детектирование окрашенных соединений производят визуально. О наличии и количестве анализируемого компонента судят по интенсивности окраски таблетки путем сравнения с эталонной шкалой. За аналитический сигнал для индикаторных трубок принимают длину окрашенной зоны порошка после его контакта с анализируемой жидкостью. Для более точного анализа в зависимости от концентрации определяемого компонента целесообразно использовать трубки с разным диаметром - для низких концентраций около 1 мм, для высоких концентраций - 2-2,5 мм. При инструментальном детектировании непрозрачность порошков обуславливает необходимость измерения количества света, отраженного таблеткой, что снижает точность анализа. Кроме того, для хранения индикаторных трубок необходимы специальные контейнеры.

Для экспресс-тестирования компонентов используют индикаторный чувствительный материал на основе пенополиуретана в виде непрозрачной таблетки белого цвета с иммобилизованным в его объеме реагентом. Анализ окрашенных соединений проводят либо визуально, либо с применением специального оборудования, которое регистрирует изменение спектральных характеристик чувствительного элемента после сорбции и образования окрашенного соединения [19]. Полная непрозрачность матрицы обуславливает применение отражательной спектроскопии, что приводит, как и в предыдущем случае, к снижению точности измерений. При визуальном контроле наличие компонента проверяют по оттенку появившейся окраски, а количество - по ее интенсивности после сравнения с эталонной шкалой, что

позволяет получить только полуколичественный результат, ошибка которого может составлять до тридцати процентов.

В ходе развития экспериментальных исследований предпочтение было отдано оптической прозрачной полимерной матрице, поскольку ее оптическую плотность можно было измерить более легким способом. Также преимуществом полимерных материалов являются высокая механическая прочность, химическая стойкость, технологичность и способность легко взаимодействовать с измерительным прибором [27, 33].

В одной из работ [29] предлагается использовать прозрачную ПММ для физической иммобилизации аналитических реагентов. Это позволяет объединить прозрачность матрицы без потерь на иммобилизацию реагентов со способностью данных реагентов участвовать в аналитической реакции, сопровождающейся оптическим эффектом [32].

Гавриленко и др. [34] разработана специальная оригинальная методика и лабораторная установка. Посредством установки производится радикальная блочная полимеризация метакриловых мономеров в виде пластин толщиной 0,5-0,6 мм. Затем пластины разрезаются на кусочки необходимых размеров. Каждый из кусочков это и есть ПММ. Тогда реализуется иммобилизация аналитических реагентов в статическом режиме, где ПММ подвергается действию воды, водно-органических или органических реагентов на время 5-15 мин.

В результате контакта ПММ с раствором, содержащим определенный компонент, в оптоде при определенном значении рН образуется цветной координационно-насыщенный комплекс, цвет которого находится в непосредственном соотношении с содержанием (концентрацией) C определяемого компонента в образце. Спектр поглощения матрицы имеет максимум, соответствующий длине волны λ_{\max} , определяющей его цвет. Определенный цвет зависит в основном от определяемого компонента и самого реагента, а его оттенок (или интенсивность цвета) - от количества компонентов.

Например, в табл. 6 некоторые из металлов показаны в виде определенных компонентов и их соответствующих аналитических реагентов, цветов оптодов и максимумов спектров поглощения.

Таблица 6 - Реагенты, иммобилизируемые в оптоды и предназначенные для определения ионов различных металлов

Металл	Реагент	Цвет оптода	λ_{\max} , нм
Ni (II)	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	малиновый	525, 565
Cu (II)	Pb(II)-диэтилкарбаминат свинца	желто-коричневый	430
Ag (I)	дитизон	красно-фиолетовый	520
Fe (II,III)	2,2'-дипиридил	красный	520
	1,10-фенантролин	оранжевый	510

Разработанные индикаторные чувствительные материалы апробированы в практических методиках обнаружения Fe (II, III) в минеральной воде, Cu(II) и Ag(I) в питьевой воде, аскорбиновой кислоты в апельсиновых соках, хлоридов в минеральной воде, фторидов в зубной пасте и показали весьма удовлетворительные результаты [30].

Индикаторный чувствительный материал с иммобилизованными комплексообразующими реагентами меняет цвет в водных растворах после контакта с определенным металлом вследствие образования комплексов в полимерной матрице. Спектрофотометрические характеристики иммобилизованных реагентов и их комплексов с ионами металлов были исследованы и описаны в [35, 36].

Иммобилизованные реагенты и их комплексы с металлами не влияют на прозрачность ПММ. Следует отметить, что колориметрический сигнал появляется после короткого контакта индикаторного чувствительного материала с веществом и остается неизменным в течение длительного времени, по крайней мере, половина или один год в зависимости от типа иммобилизованного реагента.

Ниже описана возможность построения компактного переносимого программно-аппаратного комплекса на основе количественного цифрового цветометрического анализа, в котором используются прозрачные оптоды. Предложена структурная схема приборной части анализатора и решения по реализации его программного обеспечения (ПО).

Цифровой колориметрический анализ

Оптический сигнал полимерного чувствительного элемента вводится в компьютер и может быть оцифрован с помощью цветового датчика, цифровой камеры или даже обычного офисного сканера (рис.1).

Предложенный цифровой колориметрический анализ на основе полимерного чувствительного элемента [37] был осуществлен посредством следующих двух инструментов:

- офисный сканер Scanjet (США) в цветном режиме RGB 24 бит с разрешением 300 точек на дюйм, и графический редактор Adobe Photoshop. Последний позволяет выбирать канал работы, одним из которых является RGB.

- цветной сенсор MTCSiCS подключен к оценочной плате MODEVA-TOP (MAZeT GmbH, Германия) (рис.2) в качестве дигитайзера, который, в свою очередь, подключен к ноутбуку. Ноутбук работает с программным обеспечением, которое, среди прочего вычисляет разницу в цвете dE , цветовом пространстве RGB уравнением (3).

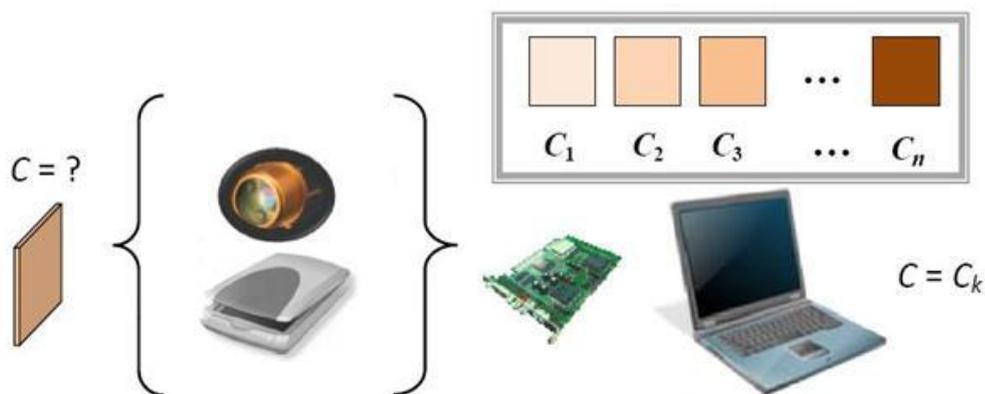


Рисунок 1 - Обобщенная схема цифрового колориметрического анализа



Рисунок 2 - Оценочная плата для определения цветowych координат.

На плате установлена измерительная головка с полупроводниковым RGB-датчиком типа MCS3AS (рис.3) [31]. Соответствующие фототоки преобразуются в напряжения по трем каналам. Полученные сигналы представляются далее в цифровом коде.

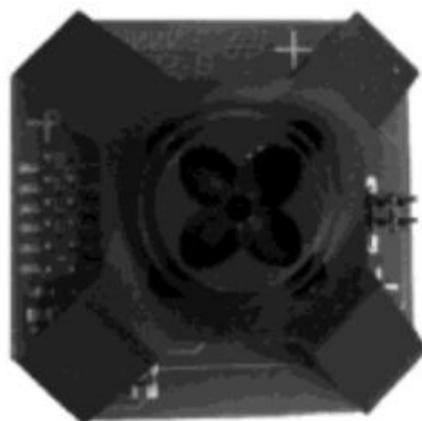


Рисунок 3 - Измерительная головка с RGB датчиком

Колориметрическая шкала

Колориметрические шкалы можно получить путем оцифровки опорных образцов, полученных для построения градуированных зависимостей при твердофазном спектрофотометрическом определении. Для принятия решения о значении содержания, которое следует приписать данному определяемому компоненту (оптоду), необходимо иметь цветометрическую шкалу, представляющую собой набор опорных цветных образцов, светлота которых соответствует известным значениям концентрации S_k , $k = 1, \dots, n$, где n

есть количество опорных образцов [31]. Шкала была получена с помощью сканирования эталонных образцов, используемых при построении кривых калибровки в соответствии с твердофазным спектрофотометрическим определением.

Формальная постановка задачи цифрового цветометрического анализа приведена в [33] и заключается в нахождении функции расстояния $D(a, a_{xi})$ между цветами опорного образца и исследуемого чувствительного элемента соответственно. Способ расчета $D(a, a_{xi})$ зависит от выбранной системы представления цвета и последующей обработки. В колориметрии цвет может быть представлен в различных моделях представления цвета: RGB, XYZ, CIE Lab, HSL и др. [30]. Ранее были выявлены преимущества RGB-модели [33] для использования в аналитических измерениях, например, в качестве функции расстояния $D(a, a_{xi})$ воспользуемся цветовой разницей dE_i определяемой по формуле:

$$dE_i = ((R_0 - R_i)^2 + (G_0 - G_i)^2 + (B_0 - B_i)^2)^{1/2} \quad (1)$$

где R_0, G_0, B_0 и R, G, B - цветовые координаты, соответствующие нулевому ($C_0=0$ мг/л) i -му содержанию определяемого вещества.

Для исследуемого вещества строится соответствующая цветометрической шкале градуировочная зависимость, которая обычно аппроксимируется прямой линией:

$$dE_i = aCx_i + b, \quad (2)$$

где a и b - коэффициенты линейной аппроксимации.

Содержание анализируемого вещества рассчитывается по формуле:

$$Cx_i = \frac{dE_i - b}{a} \quad (3)$$

Таким образом, метрологические характеристики метода цифрового колориметрического анализа не хуже, чем у твердофазной спектрофотометрии. Колориметрические данные позволяют осуществлять эффективную компьютерную реализацию аналитического метода.

Индикаторный чувствительный материал [34] прост в изготовлении, обладает способностью реагировать на широкий круг анализируемых веществ, а также позволяет определять анализируемые вещества с повышенной точностью на уровне предельно допустимых и опасных концентраций в лабораторной практике и полевых условиях в различных объектах при упрощении визуальной и фотометрической оценки.

В индикаторном чувствительном материале [34] твердый носитель выполняется из полимерного материала, содержащего функциональные группы, обеспечивающие межмолекулярные взаимодействия с реагентом и/или определяемым веществом. Функциональные группы содержатся как в звеньях оптически прозрачных полимеров, так и вводятся дополнительно, предпочтительнее на стадии формирования полимерного носителя.

Функциональные группы выбирают из ряда: амидная $-\text{CONH}_2$, карбоксильная $-\text{COOH}$, гидроксильная $-\text{OH}$, нитрильная $-\text{CN}$, сложноэфирная $-\text{COO}-$, карбонильная $>\text{C}=\text{O}$, эфирная $-\text{O}-$, серосодержащие $-\text{SH}$, $-\text{S}-$, $-\text{S}=\text{C}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SCN}$, галогенсодержащие $-\text{CF}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{I}$, органические и неорганические солеобразные $-(\text{алкил})\text{акрилаты металлов}$, карбоксилаты металлов.

Предпочтительно в качестве твердого полимерного носителя использовать сложные полиэферы, например поликарбонаты $[-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{CO}-]_n$, содержащие в своем составе карбонильные функциональные группы $>\text{C}=\text{O}$.

В качестве твердого полимерного носителя используют сложные поливиниловые эфиры, например поливинилацетат $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$, содержащий в своем составе сложноэфирные функциональные группы $-\text{COO}$.

Целесообразно в качестве твердого полимерного носителя использовать полиалкилакрилаты $[-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOR}')-]_n$ или их сополимеры с (алкил)акриловой кислотой $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOH})$ или с солями (алкил)акриловой кислоты $(\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COO}))_n\text{Me}$, например (мет)акрилатами металлов, содержащие в своем составе карбоксильные $-\text{COOH}$, сложноэфирные $-\text{COO}$

функциональные группы, а также карбоксилаты металлов ($\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COO})_n\text{Me}$).

Также в качестве твердого полимерного носителя используют полиакрилонитрил $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$ или его сополимеры с (алкил)акрилатом $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOR}')$, стиролом $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, содержащие в своем составе нитрильные $-\text{CN}$, сложноэфирные $-\text{COO}$ функциональные группы.

Кроме того, в качестве твердого полимерного носителя могут быть использованы полиакриламиды $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ и/или их сополимеры с (алкил)акрилатом $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOR}')$, и/или акрилонитрилом $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$, и/или стиролом $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, содержащие в своем составе амидные $-\text{CONH}_2$, нитрильные $-\text{CN}$ функциональные группы.

Необходимая форма твердому полимерному носителю придается за счет использования соответствующей полимеризационной формы или после проведения полимеризации - термопрессованием. В первом случае полимерный материал, как правило, формируют в виде тонких пластин большой площади, которые в последующем разрезаются на пластинки нужного размера.

Кроме того, для получения индикаторного чувствительного материала используют готовые прозрачные полимеры, которые растворяют в растворителе с реагентом и веществами, содержащими вышепоименованные функциональные группы. Смесь перемешивают до получения однородной массы, после чего вязкий раствор выливают в форму или на плоскопараллельную поверхность материала с плохими адгезивными свойствами, например на фторопластовую подложку, и полученную толстую пленку высушивают. При необходимости последняя разрезается на пластинки (пленки) нужного размера [24].

Сформированный индикаторный материал при необходимости его хранения запечатывается в полиэтилен; последнее является обязательным, если в качестве реагентов используются вещества, чувствительные по отношению к кислороду и влаге.

1.2.2. Полимерные матрицы

Полимерные материалы часто используются в химии как матрицы для индикации оптическими датчиками. Это необходимо по следующим причинам:

Во-первых, индикатор должен быть иммобилизован на оптическое волокно, которое затем приводят в контакт с раствором анализируемого вещества.

Далее, индикаторный краситель нуждается в растворителе, чтобы взаимодействовать с анализируемым веществом. Чистый кристаллического индикаторный краситель может реагировать на поверхности, но весь объем индикатора не будет реагировать из-за затрудненной диффузии. Таким образом, индикатор растворенный в полимере позволит свободно диффундировать анализируемому от молекулы индикатора.

Функция полимера - сохранить индикатор на месте, так чтобы не было выщелачивания, например, так происходит с водным раствором образца. Это может быть достигнуто не только путем ковалентной иммобилизации красителя к матрице, но и простым растворением гидрофобного и нерастворимого в воде красителя в гидрофобном полимере. Полимер также может быть использован для адаптации селективности и чувствительности оптического датчика за счет обогащения анализируемого вещества с помощью полимерного материала [37].

Наконец, полимер может обеспечивать оптическую изоляцию от окружающего света и тем самым предотвратить обесцвечивание и интерференцию света.

Требования для полимерных матриц

Полимерный материал должен соответствовать различным требованиям, чтобы было возможным оптическое сенсорное обнаружение. В первую очередь, краска индикатора и все добавки должны хорошо разлагаться в полимере (и не должен быть смыты). Исследуемое вещество также должно быть растворимым в полимере и должно быть в состоянии

быстро проникать в полимер и внутрь полимера. Полимерный материал должен быть химически и физически стабилен, чтобы иметь хороший срок эксплуатации и срок годности (что важно для практического применения). Кроме того, не должно происходить никакой кристаллизации/миграции/переориентирования химического индикатора в полимере. Это может произойти даже после нескольких недель или месяцев, если растворимость индикатора не так высока как ожидается. Полимер должен быть устойчив даже при повышенных температурах (например, быть стойким к паровой тепловой стерилизации). Кроме того, он должен быть стабилен против рассеянного света, химическим веществам (кислотам, основаниям, окислителям), и должен быть нетоксичен и биологически совместим. У полимера не должно быть цвета/блеска, и он должен быть оптически прозрачен в областях спектра, где выполняются измерения. Наконец, у материала должна быть хорошая механическая стабильность [22].

1.2.3. Типы полимеров, используемых в оптических сенсорах

- Липофильные полимеры.

Полимеры, которые имеют высокую температуру стеклования ($T_{ст}$) являются хрупкими. Они требуют добавления пластификаторов, чтобы стать более гибкими. Кроме того, высокая плотность/жесткость полимерных цепей (без пластификатора) препятствует диффузии ионов и газов в полимерную матрицу. Таким образом, пластификатор с полимером обязательно должен находиться в соотношении 2:01. В то время как ПВХ растворим в тетрагидрофуране и циклопентаноне, полимеры, такие как ПММА, ПС и поливинилацетат (ПВА) также растворимы в этилацетате, этилметилкетоне, дихлорметане и т.д. [21].

- Гидрофильные полимеры

Гидрофильные полимеры представляют матрицу, которая сопоставима с водной средой. Ионы могут распространяться вполне свободно, но возможное водопоглощение (10-1000%) может вызвать

значительную набухание полимера. Набухание матрицы затрагивает оптические свойства датчиков и, следовательно, изменение аналитического сигнала. Имобилизация химического индикатора обычно достигается через ковалентные связи с полимером [33].

- Ионные полимеры (полиэлектролиты)

Полиэлектролиты представляют собой большое количество диссоциированных групп. Эти составы часто используются для ионообменной хроматографии. Они могут также использоваться, чтобы обменивать их противоионы с ионами индикатора.

- Золь-гель материалы

Золь-гель процесс позволяет подготавливать стеклянную плёнку, где может уже быть включен химический индикатор. Производство керамических материалов основано на полимеризации соответствующих исходных веществ при низкой температуре. Рост популярности гель-золей в использовании датчиков следует из многофункциональной обработки.

Есть целый ряд переменных, которые влияют на гидролиз и степень конденсации и, следовательно, на микроструктуру стекла золь-геля. Подробная микроструктура золь-геля зависит от таких параметров, как природа и концентрация катализатора, соотношение воды и золь-геля (R), исходного вещества, природы растворителя, время и температура старения, время и температура сушки. Процесс может быть приспособлен для формирования тонких слоев датчика. На стадии золь-геля (коллоидного раствора) тонкие стеклянные пленки могут быть сформированы нанесением покрытия методом погружения или покрытием с помощью вращения. Эти пленки являются пористыми и используются для датчиков [38].

- Молекулярные отпечатки полимеров

Молекулярное закрепление может быть достигнуто двумя способами: самообъединение и подход предварительной организации. Первое включает комплексы хозяина-гостя, произведенные слабыми межмолекулярными взаимодействиями (таких как ионное или гидрофобное

взаимодействие, водородная связь) между анализируемым веществом и функциональными мономерами. Самособранные комплексы спонтанно сформировываются в жидкой фазе и стерически фиксируются полимеризацией. После извлечения исследуемого вещества устанавливаются свободные участки распознавания, определенные для отпечатка. Мономерами, используемыми для самособорания могут служить метакриловая кислота, винилпиридин и диметиламинометакрилат [33].

1.2.4. Способы иммобилизации органических реагентов

Три общих метода широко применяются для иммобилизации реагентов в оптоды. Они называются физическая, химическая иммобилизации и импрегнирование [39].

- Физическая иммобилизация. Данный способ основан на нековалентном взаимодействии реагента и носителя методом сорбции, с помощью образования водородных связей, электростатического взаимодействия [23]. Реагент удерживается в матрице путем слабого межмолекулярного взаимодействия и не вымывается в раствор. Иммобилизация аналитических реагентов осуществляется в двух режимах: в статическом и динамическом. В одном случае матрица выдерживается в течение нескольких минут в водных или водно-органических растворах реагентов и затем промывается водой. В случае динамического режима раствор реагента наносят каплями или прокачивают через матрицу, например, с помощью специального насоса. Относительно слабая фиксация абсорбционно закрепленных реагентов на матрице и, как следствие этого, частичное вымывание их при контакте с раствором являются основными недостатками физической иммобилизации. Достоинством данного способа иммобилизации является то, что нековалентно связанные с носителем реагенты могут достигать высоких локальных концентраций в объеме или на поверхности и образовывать интенсивно окрашенные комплексы [40].

- Химическая иммобилизация. Закрепление реагентов происходит за счет образования химической связи между иммобилизуемым реагентом и носителем. При химической иммобилизации получаются стабильные, прочные и механически стойкие системы, которые возможно использовать повторно и многократно после разрушения образующегося при определении комплекса, например, промывкой водой или кислотой [35]. Недостатками данного метода, ограничивающие его применение, являются сложность проведения синтеза, многостадийность, трудоемкость, токсичность применяемых реактивов и малая их доступность. Химическая иммобилизация завершается образованием ковалентных связей между реагента и матрицей [41].

- Импрегнирование – иммобилизация индикатора в полимерной матрице путем физической адсорбции, хемосорбции или электростатических сил взаимодействия, т.е. это пропитка матрицы раствором модификатора. Недостатком метода являются низкая стабильность полученных сорбентов, а также они не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов [42].

Самым удобным способом является физическая иммобилизация, потому что этот метод прост и проходит в мягких условиях реакции, в то время как химическая иммобилизация сопровождается сложностью и трудоемкостью процессов.

2. Объект и методы исследования

Объектом исследования является ПММ, её сорбционная способность к малахитовому зелёному, процесс сорбции малахитового зелёного ПММ.

2.1. Матрицы для анализа

Оптические химические сенсоры обычно используют иммобилизацию реагентов в твердую матрицу. Матрица служит для инкапсуляции реагента таким образом, чтобы это было доступно для анализируемого вещества будучи непроницаемым для выщелачивания эффектов. В большинстве основанных на реактивах оптических датчиков реактив обычно наносится в форме монолита или тонкой пленки на твердую матрицу. Реагенты, иммобилизованные в матрицу, ответственны за извлечение исследуемого вещества в датчик и воспроизведение оптического сигнала, пропорционального изменению концентрации анализируемого вещества [33].

Выбор опорной матрицы зависит от различных параметров, таких как проницаемость (пропускающая способность) исследуемого вещества, механическая стабильность и пригодность для иммобилизации реагента. Полимеры нашли широкое применение в качестве материалов-носителей для широкого спектра оптических датчиков [42]. Для того, чтобы получать оптоды используется полимерный материал, содержащий функциональные группы, которые в состоянии сорбировать и извлекать аналитический реагент, а так же другие вещества. Много было опубликовано датчиков на основе полимеров. Наиболее широко используемые материалы включают полистирол, поливинилхлорид, ПММА, полидиметилсилоксаны, и политетрафторэтилены и производные целлюлозы, такие как этилцеллюлоза.

2.1. Аналитическое применение полимерной матрицы

Сорбционно-спектроскопические методы. В настоящее время успешно развиваются сорбционно-спектроскопические методы, включающие концентрирование определяемого ингредиента из жидкой или газовой фазы на твердой матрице путем его взаимодействия с закрепленным на поверхности реагентом и следующую далее регистрацию спектральных характеристик твердой фазы. Параметры спектров поглощения (твердофазная спектрофотометрия), диффузного отражения или люминесценции используют в качестве аналитического сигнала [43].

Сорбционно-спектроскопические методы позволяют значительно увеличить чувствительность анализа за счет совмещения во времени концентрирования и получения пригодной для измерения аналитической формы концентрата; с увеличением кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворах; с повышением селективности действия хромогенного реагента, которое обусловлено увеличением жесткости его молекулы благодаря закреплению на матрице; с возможностью использовать в водных растворах как нерастворимые в воде неорганические реагенты, предварительно закрепленные на матрице, так и реакции, приводящие к образованию малорастворимых соединений или коллоидных систем. На основании данных преимуществ метод успешно развивается, используется для определения различных веществ в водах, пищевых продуктах, технологических растворах, редкометалльном сырье, горных породах [39].

Достоинствами метода являются возможность совмещения во времени концентрирования и получения пригодной для измерения аналитической формы концентрата; увеличение устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворах; быстрая кинетика реакции; высокая степень извлечения; возможность варьировать в широком диапазоне отношение объема раствора к массе сорбента.

Визуально-тестовые методы анализа. Это упрощенные приемы и приспособления для оперативного обнаружения и оценки содержания химических веществ в различных объектах. По принципу действия тест-методы условно можно разделить на химические, в том числе биохимические, и биологические. Основа химических тест-методов – аналитические реакции и реагенты, позволяющие визуально или с помощью портативного прибора наблюдать аналитический эффект. Изменение цвета сорбента после проведения реакции указывает на присутствие определяемого компонента, а его содержание находят, сравнивая интенсивность окраски сорбента со шкалой, измеряя длину окрашенной зоны или время появления характерной окраски [44, 45].

Основные требования, которым должны удовлетворять тест-реакции: высокая чувствительность (не ниже ПДК); контрастность цветового перехода; близость оптимальной кислотности тестирования и кислотности анализируемой среды; устойчивость внешнего эффекта во времени и на свету; возможность сохранения тест-формы после продолжительного тестирования для последующего количественного определения в лабораторных условиях; избирательность.

Оптические химические сенсоры. Для создания химических или оптических чувствительных элементов свободно применяют иммобилизованные реагенты [46].

Принцип действия оптических сенсоров заключается в определении зависимости той или иной оптической характеристики от концентрации вещества. С технологической точки зрения различают три поколения оптических сенсоров. Оптические сенсоры первого поколения служат, по существу, лишь устройствами для передачи сигналов и измерения величин, характеризующих широко используемые в химическом анализе оптические явления – поглощение, испускание, ослабление, преломление света, флуоресценция [39]. В основе оптических сенсоров второго поколения лежат

те же явления в сочетании с химическими реакциями. Их уже можно считать системами распознавания химических веществ (хемерецепторами). Сенсоры третьего поколения используют новые принципы действия и оптические явления, не имеющие аналогий в традиционных методах анализа – образование поверхностных волн, поляризация, интерференция света [39].

Несколько аналитических методов были предложены для обнаружение малахитового зелёного в морской рыбе или воде, включая иммуноферментный метод, жидкостная хромато-масс-спектрометрия с высоким пределом определения 0.08 мкг/л. Эти методы оказались достаточно трудоемкими, дорогими, сложными, и имеющими низкую чувствительность и узкий диапазон линейного отклика.

Метод хромато-масс-спектрометрии и капиллярного электрофореза оказались вполне применимыми и экономически эффективными для обнаружения малахитового зелёного и определение его метаболитов и могут быть использованы для эффективной оценки очистки сточных вод в диапазоне 0.2–250.0 мкг/л малахитового зелёного. Кроме того, предел обнаружения 10 НГ/л был достигнут с использованием изотопного разбавления масс-спектрометрией, но это оказалось дорогостоящим и непортативным. Все эти методы требуют операции концентрирования, в том числе использование структурированных полимеров.

Такие оптические датчики являются перспективным направлением для разработки методов контроля различных объектов. Основными преимуществами оптических датчиков являются низкая цена, возможность миниатюризации и автоматизации управления. Среди оптических датчиков, колориметрические датчики представляют особый интерес. Полимерные сорбенты могут быть использованы для распознавания визуального аналитического сигнала и как простые и дешевые аналитические системы для визуального определения малахитового зелёного. Это происходит в два этапа: вещество концентрирует в датчике и его содержание оценивается по

данным спектральных характеристик в видимой области спектра [10,11]. Анализ образцов с использованием оптических сенсоров, например, на основе прозрачной матрицы полиметилметакрилата (ПММ) модифицированного гидрофильного компонента, такого как полиэтиленгликоль (ПЭГ). Структура ПММ может улучшить сорбцию органического соединения в объем матрицы и позволяет повысить чувствительность аналитического метода [12].

2.2. Подготовка ПММ матрицы

Полимеризация имеет цепной радикальный характер и проходит под действием света, тепла, перекисей и других факторов, инициирующих рост свободных радикалов. Чисто термическая полимеризация протекает очень медленно, и этот способ применяют редко. Обычно полимеризацию проводят в присутствии инициаторов — ПБ и водорастворенных перекисей. Применяются три основных метода инициированной полимеризации эфиров: блочный, водоэмульсионный и в растворителях.

Блочный метод полимеризации целесообразно применять для производства ПММА, который выпускают в виде прозрачных и бесцветных пластин и блоков (органическое стекло). ПММА в виде блочного полимера получают тщательным смешением инициатора — ПБ — с мономером и последующей заливкой смеси в стеклянные формы. Вследствие экзотермичности полимеризации и малой теплопроводности полимера (0,17 Вт/м*°С) неизбежны перегревы внутри блока из-за увеличения скорости реакции и, следовательно, резкого повышения температуры. Это ведет к испарению мономера, образованию вздутий, если внешние слои блока уже достаточно вязки и препятствуют выделению газов из него. До известной степени избежать вздутий можно изменением концентрации инициатора и температуры полимеризации. Чем толще получаемый блок, тем меньше должна быть концентрация инициатора, медленнее подъем температуры и ниже температура полимеризации. Необходимо иметь в виду, что местные

перегревы, избежать которых полностью невозможно, неминуемо ведут к внутренним напряжениям в блоке из-за различной степени полимеризации во внутренних и внешних его слоях [47].

Процесс производства органического стекла включает приготовление форм и их заливку, предварительную и окончательную полимеризацию и разъем форм. Формы обычно делают из полированного зеркального силикатного стекла, которое должно быть тщательно промыто в условиях, исключающих попадание пыли (рис.4). Для изготовления формы берут два стеклянных листа. На края одного из них помещают прокладки из гибкого эластичного материала, по высоте равные толщине изготавливаемого блока. Эти прокладки покрывают вторым листом стекла, после чего края обклеивают прочной и тонкой бумагой, оставляя отверстие для заливки мономера. Одновременно готовят смесь, тщательно перемешивая мономер, инициатор и структурно-модифицирующую добавку, являющуюся одновременно пластификатором – полиэтиленгликоль (ПЭГ). Перемешивание ведут на вибромешалке при обычной температуре в течение 30—60 мин. Готовый раствор заливают с помощью пластикового медицинского шприца в форму. Полимеризацию проводят в изотермических условиях. Нарушение изотермического режима может привести к перегреву формы, вскипанию мономера, т. е. образованию пузырчатой массы. Поэтому процесс проводят в термошкафу 3 часа при температуре 150 °С. По окончании полимеризации формы погружают в воду, после чего блоки можно легко отделять от силикатных стекол. Готовые листы направляют на обрезку краев и на полировку. Листы должны быть прозрачными, без пузырей, вздутий. Размеры (с допусками) и физико-механические свойства должны соответствовать техническим условиям. ПММА стекла изготавливают различной толщины — от 0,5 до 50 мм и иногда больше.



Рисунок 4 – Форма для полимеризации

ПММА является материалом, содержащим функциональные группы, которые обеспечивают возможность извлечения как реагента, так и определяемого вещества [34]. Используемые реагенты в виде ксантеновых красителей описаны далее.

2.3. Растворы и реагенты

Были подготовлены растворы малахитового зелёного (569-64-2 КАС) концентрацией 50 мг/л. Рабочие растворы с низкой концентрацией были получены в результате ослабления исходных растворов в день эксперимента. Необходимый уровень pH был подготовлен с помощью HCl, NaOH и цитратных буферных растворов, мы использовали ХЧ и ЧДА реактивы.

Свежая морская рыба и фарш морской рыбы были куплены на местном рынке. Примерно 10 г мышечной ткани рыб были взвешены и мелко порублены. Фарш из морской рыбы, состоит из мышечной ткани морской рыбы, воды, соли, пряностей, аскорбиновой кислоты, хлорида натрия и сульфата натрия, использовали без какой-либо предварительной подготовки.

2.4. Аппаратура

Спектры поглощения и коэффициент поглощения ПММ и растворов были записаны с помощью спектрофотометра Evolution 201 против первоначальной полимерной пластинки, приготовленной на тех же условиях. Значения рН измеряли с помощью I-160 ionometer (НПО "измерительная техника", Россия) со стеклянным рН-селективный электрод. Ионметр имел абсолютную погрешностью ± 0.020 рН и был откалиброван при 25 °С, используя буферные растворы с рН 1,00 и 9.18.

2.5. Цифровое колориметрическое определение веществ

Вследствие бурного развития цифровых технологий измерение параметров цвета (в системе RGB) стало широко доступно с применением планшетных сканнеров, цифровых фото и видеокамер в тандеме с программами для обработки изображений (графическими редакторами). Дешевизна и доступность такой техники, а также удовлетворительное качество анализа с ее применением делают эти устройства привлекательными для цветиметрического экспресс-анализа и для разработки визуальных тест-систем. Поскольку экспресс-анализ в полевых условиях сопряжен с необходимостью использования портативной измерительной аппаратуры, для колориметрического анализа жидкостей, газов и твердых образцов предложены различные компактные устройства. Благодаря простоте и миниатюрности они пригодны для экспресс-анализа в полевых и лабораторных условиях, например, при мониторинге окружающей среды. Кроме того, планшетный сканер в сочетании с графическим редактором можно применять как чувствительный метод лабораторного экспресс-анализа, также он может оказаться полезным для архивирования цветных изображений с целью их обработки в любой удобный момент времени.

Колориметрические методы анализа основаны на измерении поглощения света окрашенными образцами в видимой части спектра путем

сравнения интенсивности окраски стандартных и исследуемых образцов как визуальными, так и фотоколориметрическими методами. Визуальное сравнение интенсивности окрашивания образцов осуществляется невооруженным глазом. Возникающая при этом субъективная составляющая погрешности, связанная с индивидуальными особенностями глаза человека, устраняется применением колориметров. Колориметрические методы часто применяют для анализа малых количеств веществ и следов металлов. Преимуществами этих методов являются простота, высокая производительность, чувствительность и точность, портативность оборудования. Основной недостаток заключается в невозможности визуального определения содержания разных веществ в одном образце [48].

Визуальное тест-определение можно выполнять аналогично методике твердофазной спектрофотометрии с той лишь разницей, что после контакта с определяемыми ионами поглощение ПММ не измеряют, а проводят сравнение окраски с цветовой шкалой и определяют концентрацию элементов. В цифровом цветометрическом анализе для определения концентрации веществ используется представление цвета исследуемого образца в виде координат цвета в одной из стандартных цветовых координатных систем, например, RGB, XYZ или CIE Lab [49].

Варианты этого метода основываются на получении аналитического сигнала от оптических химических сенсоров, которые сорбируют определяемый компонент из исследуемой среды, изменяя при этом свой цвет. Это изменение цвета указывает на присутствие определяемого компонента, а интенсивность окраски сенсора зависит от его количества. Цвет оптических сенсоров преобразуется в числовые значения цветовых координат, которые и трактуются как аналитическая информация. Для определения содержания анализируемых компонентов в веществе используются сравнение цветов стандартных и исследуемого образцов или построение градуировочного графика по каждой цветовой координате с последующим расчетом. Для получения цветовой информации с оптических сенсоров и ввода ее в

компьютер могут использоваться фото- и видеокамеры, сканеры и RGB-датчики.

В работе также изучены возможности нового способа количественной оценки интенсивности окраски веществ в ПММ. Полученные с помощью сканера изображения элементов были проанализированы по светлоте в координатах R, G, B с помощью AdobePhotoshop. Показано, что с помощью сканера и соответствующих программ обработки результатов сканирования можно определять аналиты с такой же чувствительностью, как и с помощью твердофазной спектрофотометрии.

Калибровочные кривые были получены двумя методами: с помощью твердофазной спектрофотометрии, когда оптическая плотность полимерной матрицы измерялась при максимуме спектра поглощения $\lambda_{\max}=520$ нм с использованием спектрофотометра Spekol 21 (методика описана выше); и с помощью цифрового цветометрического анализа и вычисления цветового различия ΔE по формуле.

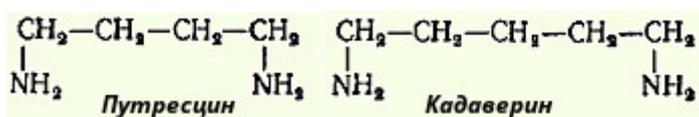
3. Определение малахитового зелёного

3.1 Контроль качества продукции

Существует большой интерес со стороны рыбной отрасли в разработке экспресс-методов для оценки свежести рыбы и морепродуктов. Акцент делается на те, которые будут отражать и учитывать историю продуктов и условия их хранения от урожая до дома. Потенциал такой smart упаковки огромен. Для покупателей это безопасность и легкость определения. Для производителей, они могут определить эффективность цепочек поставок, сокращения затрат и ошибок, улучшение производительности продукта и в конечном счете, увеличение прибыли. Это позволит создать цепочку ответственности на протяжении всей пищевой цепи, и следовательно большой интерес со стороны рыбной отрасли, отрасли розничной торговли, потребительских прав контролеров и безопасности пищевых контролирующих органов.

Когда рыба портится она выпускает множество базовых летучих аминов, которые могут быть обнаружены при соответствующей рН с помощью сенсоров. Сенсоры готовятся путем “заклочения” в матрице полимера чувствительного красителя к рН.

При порче рыбы выделяются так называемые птомайны - биогенные диамины, получающихся в результате гнилостных процессов — частичного разложения белка и декарбоксилирования его аминокислот. Основные птомеины — путресцин и кадаверин, а также спермидин и спермин.



В тканях организма путресцин — исходное соединение для синтеза двух физиологически активных полиаминов —

спермидина и спермина. Также триметиламин (ТМА), аммиака (NH_3) и диметиламина (ДМА),

Выделяющиеся амины в сумме дают характеристику – общее количество летучих азотистых оснований, которая отвечает за вкус и запах рыбы.

Реагенты дающие качественные реакции:

1). Нитропруссид натрия (реакция Римини и Симона на первичные и вторичные амины) 3: смешивают 10 капель воды, 2 капли ацетона и 1 каплю 1 % - ного нитропруссиде натрия. Первичные амины окрашиваются в красный цвет. К реактиву прибавляют 1 - 2 капли ацетальдегида и вторичные амины дают синее окрашивание. При отсутствии ацетона происходит непосредственно реакция с вторичными аминами.

2) Сходный по химической структуре с нитропруссидом пентацианоакваферриат натрия образует окрашенные в синий или зеленый цвет соединения с первичными ароматическими аминами, серосодержащими соединениями (меркаптанами, тиокетонами и др.), в том числе с производными тиоурацила. Пентацианоаминоферроат натрия образует окрашенные вещества, взаимодействуя с гидразинами (красного или фиолетового цвета), изоникотиновой кислоты, л-оксиуретанами.

3) Кроме перечисленных при фармацевтическом анализе широко применяют различные цветореагенты: ксантгидрол; водный раствор 1,2-нафтохинон-4-сульфоната натрия (для первичных ароматических аминов, например сульфаниламидов); 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон (первичные амины, производные гидразина, натриевые соли слабых кислот, вещества с активной метиленовой группой в молекуле; все они образуют окрашенные соединения и с первым реактивом); хлоранил и его производные — хлораниловую кислоту, хлоранило-вокислую ртуть (цветные реакции с аминспиртами, арилалкилами-нами, оксифенилалкиламинами, гидразидами изоникотиновой

кислоты, первичными ароматическими аминами, причем последние приобретают красное окрашивание, а вторичные и третичные амины — зеленое, сине-зеленое или фиолетовое, что делает эти реакции селективными); ароматические С-нитрозосоединения, как 1-нитрозо-2-нафтол, нитрозо-К-соли, л-нитрозодиметиланилин, нитрозоантипирин, я-нитрозодифениламин (окрашивание с первичными ароматическими аминами, веществами, содержащими подвижные атомы водорода, образуются азометиновые производные и хинонимины; с вторичными ароматическими аминами, производными индола и др.).

4) Взаимодействие аминов с практически бесцветным 2,4-динитрохлорбензолом приводит к появлению желтого окрашивания.

Из них почти все не подходят под наши условия так как сложны для практического применения.

Также в закрытой упаковке, когда рыба портится, с течением времени увеличивается значение рН, которое может быть обнаружено с помощью специального датчика.

Малахитовый зеленый - это синтетический краситель, который используется для окраски тканей и бумаги. Он также используется для лечения грибковых и протозойных инфекций в морской рыбе и икры. Малахитовый зелёный не зарегистрирован для применения в аквакультуре, и следы малахитового зеленого не могут быть обнаружены в морской рыбе, которая продается для потребления человеком. Содержание малахитового зелёного должно быть регламентировано в морской рыбе. Согласно последним исследованиям, он представляет собой серьезную угрозу для здоровья человека при концентрациях 0,1 - 10 мг/л . Таким образом, важно разработать быстрые и простые методы обнаружения малахитового зелёного в воде и морской рыбе.

3.2. Определение малахитового зелёного в рыбной продукции

Для определения малахитового зелёного, мы поместили 10 г морской рыбы в 50 мл колбу, затем добавили 1,0 мл соляной кислоты и разбавили их дистиллированной водой до метки. Далее мы перелили раствор в конические колбы, с помещённым полиметилметакрилатом в них и смешивали содержимое с помощью механического смесителя в течение 20 минут. Пластины были затем вытащены, и высушены между листами фильтровальной бумаги. Поглощение измеряли при длине волны 630 нм. Концентрация малахитового зелёного определялась по данным спектрофотометрических измерений калибровочной зависимости, построенной в аналогичных условиях в диапазоне концентраций от 0,5 до 30,0 мг·л. Цветовая шкала для определения мг была построена в интервале концентраций 8-30 мг/л.

3.3. Твердофазная экстракция малахитового зеленого

Сорбцию малахитового зеленого полиметакрилатной матрицей изучали в статическом режиме. Для этого в сосуды с притертыми пробками помещали исследуемые растворы и пластины полиметакрилатной матрицы. Затем сосуды встряхивали на электромеханическом вибросмесителе до установления сорбционного равновесия. Величину сорбции (a , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - [C]) \cdot V}{m},$$

где C_0 - концентрация определяемого соединения в водном растворе перед сорбцией (мг/мл), $[C]$ - концентрация в растворе после сорбции (мг/мл), V - объем анализируемого раствора (мл), m - масса полиметакрилатной матрицы (г).

Определение содержания малахитового зеленого осуществляли с помощью разработанной фотометрической методики, основанной на поглощении в условиях полного связывания лиганда в комплекс ($\lambda=510$ нм,

$C_{\text{Fe}^{2+}} = 0,02$ мг/мл, $C_{\text{дип}} = 0,016 \div 0,0016$ мг/мл, pH=4). На рисунке 1 представлена зависимость оптической плотности (A) от концентрации малахитового зеленого в градуировочных растворах ($\lambda=510$ нм), линейная регрессия которой описывается уравнением $A=17,146 \cdot C_{\text{МЗ}} - 0,0435$ (коэффициент корреляции $R^2=0,9985$)

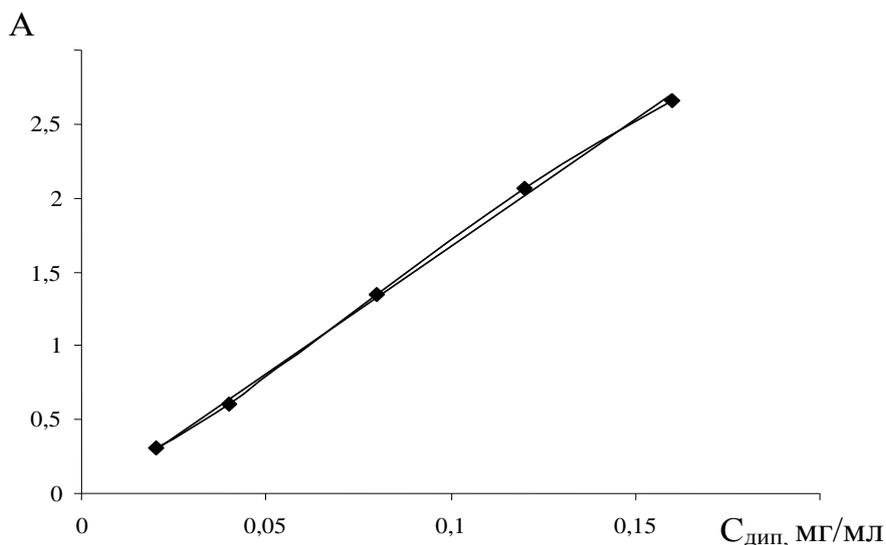


Рисунок 5 - Зависимость A от концентрации малахитового зеленого ($C_{\text{МЗ}}$, мг/мл) в градуировочных растворах ($\lambda=510$ нм)

Разработанная фотометрическая методика определения небольших количеств малахитового зеленого ($C_{\text{МЗ}}=0,016 \div 0,0016$ мг/мл) в лабораторных условиях является простой и удобной в отличие от кинетического метода определения, предложенного в литературе [38].

В связи с тем, что формирование аналитического сигнала связано с реакциями между определяемым компонентом и реагентом в полимерной фазе, необходимым этапом работы по созданию индикаторного материала было изучение природы взаимодействия реагентов с полиметакрилатной матрицей.

Изотермы сорбции реагентов приведены на рисунке. Изотермы сорбции выбранных реагентов принадлежат к Ленгмюровскому типу [39]. Это свидетельствует о достаточно прочном связывании реагентов с

полиметакрилатной матрицей за счет специфических межмолекулярных взаимодействий, что предотвращает вымывание реагента и продуктов аналитической реакции при последующем использовании данного материала в качестве сенсора малахитового зеленого в жидких средах.

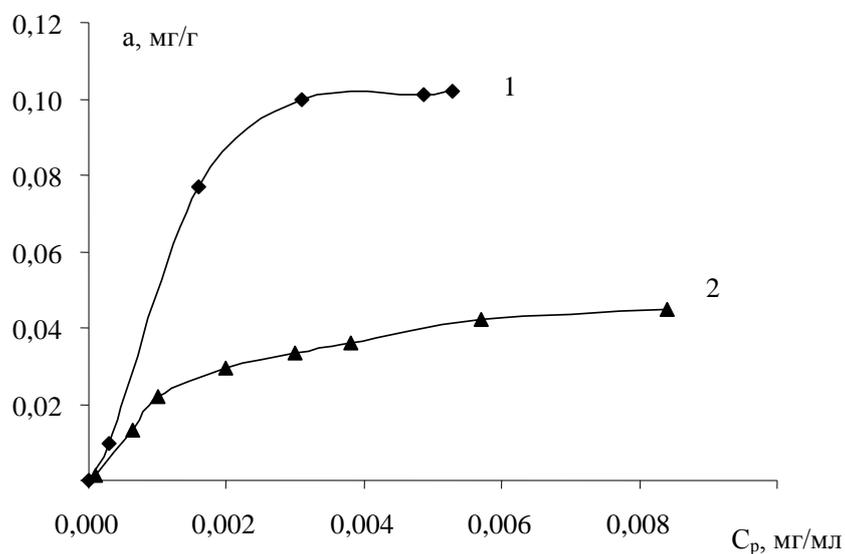


Рисунок 6 - Изотерма сорбции малахитового зеленого полиметакрилатной матрицей из водного раствора при pH 2-5 (1) и pH 8-11 (2);
 $V=50$ мл. $m_{\text{ПММА}}=0.4$ г

Спектры поглощения малахитового зеленого в водном растворе (спектр 1) и полимерной матрице (спектр 2) приведены на рисунке 7.

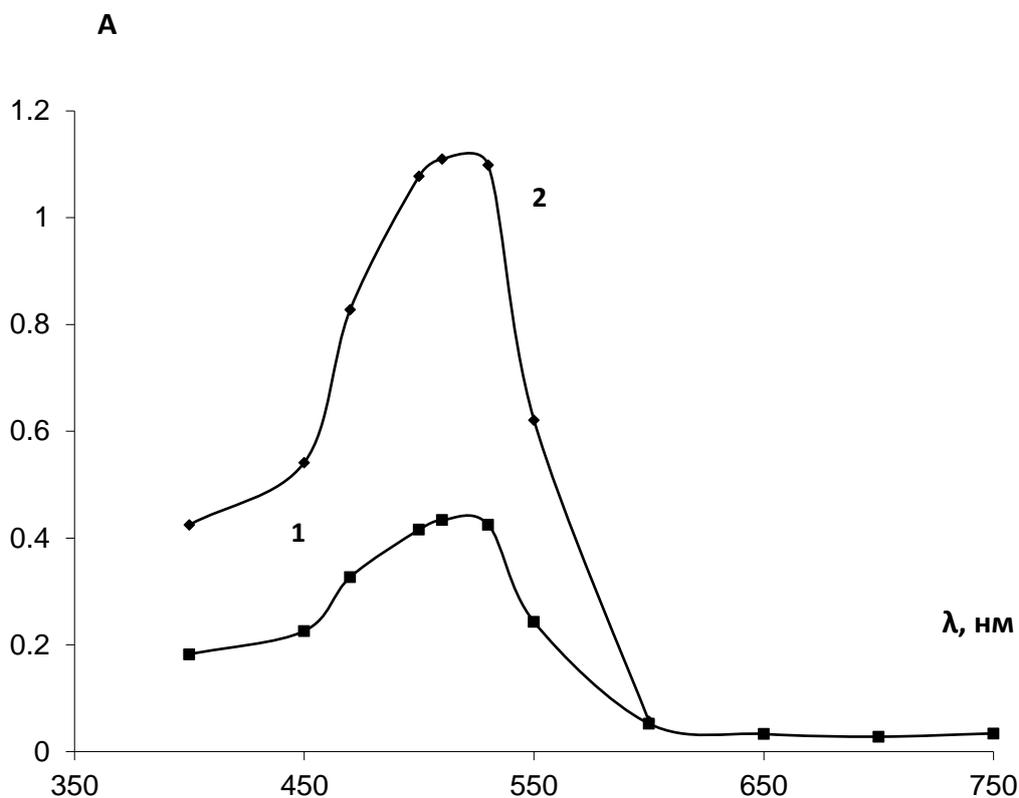


Рисунок 7 - Спектры поглощения малахитового зеленого в водном растворе (1) и полиметакрилатной матрице (2)

Спектральные характеристики в растворе и в полимерной фазе совпадают, что свидетельствует об образовании соединений одного и того же состава. Это позволяет предположить близость свойств используемых реагентов в растворе и полимерной матрице и использовать известные закономерности протекания соответствующих реакций в растворе.

Чтобы анализ был экспрессным иммобилизованный аналитический реагент должен быстро реагировать с определяемым веществом. На рисунке 8 приведены зависимости оптической плотности этих матриц от времени контакта с раствором малахитового зеленого кислоты. Время установления равновесия составляет приблизительно 15 минут.

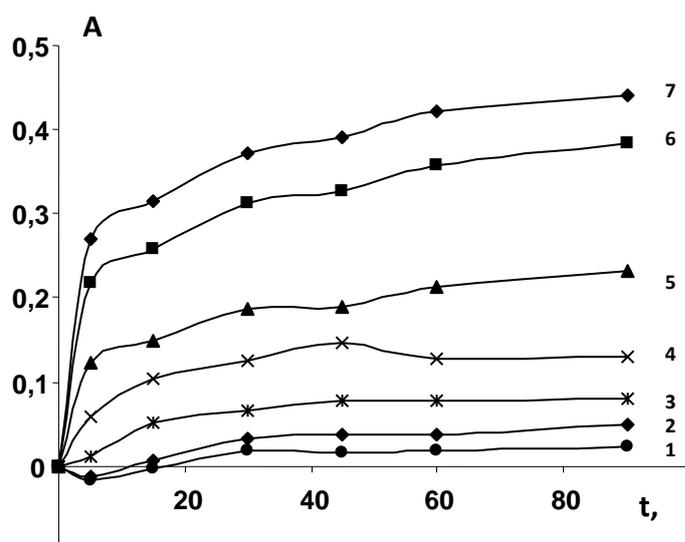


Рисунок 8 - Зависимость оптической плотности полиметакрилатной матрицы, от времени контакта с раствором малахитового зелёного различной концентрации (мг/мл): 1 – 0,001, 2 – 0,003, 3 – 0,01, 4 – 0,02, 5 – 0,03, 6 – 0,07, 7 – 0,1
(V=50 мл, m_{ПММ}=0,3-0,4 г)

Таким образом, для дальнейшей работы использовали ПММ матрицу, как наиболее соответствующую условиям аналитического определения. Т.к. простота приготовления модифицированной матрицы, прочность удерживания реагентов, быстрое установление равновесие при восстановлении – все это дало основания считать изученную систему перспективной для разработки тест – методов определения аскорбиновой кислоты в растворах. На основании проведенного исследования разработали методики твердофазно-спектрофотометрического и визуального определения малахитового зеленого.

Таблица 7 - Градуировочные уравнения для определения малахитового зелёного полиметакрилатной матрицей от времени контакта

Время контакта, мин	Уравнение регрессии	Коэффициент корреляции (R ²)
5	A=4.0775·C-0.0239	0.9881
15	A=5.6424·C-0.0064	0.9855
30	A=5.4917·C+0.0148	0.9979
45	A=6.6118·C+0.0148	0.9942

Для построения градуировочного графика в сосуды для встряхивания вводили малахитовый зеленый концентрации от 0,001 до 0,02 мг/мл, объемом 50 мл. В раствор помещали полиметакрилатную матрицу и встряхивали содержимое сосуда на вибросмесителе в течение 30 минут. По истечении этого времени доставали полиметакрилатную матрицу и измеряли оптическую плотность ($\lambda=510$ нм).

3.4. Методика визуального определения

Визуально концентрацию малахитового зеленого определяли по интенсивности окраски, появившейся в результате сорбции определяемого компонента модифицированной полиметакрилатной матрицей. Интенсивность окраски сравнивали со стандартной цветовой шкалой, то есть с интенсивностью окраски полимерной матрицы после сорбции интересующего компонента с известной концентрацией.

Для приготовления цветовой шкалы в 50 мл раствора малахитового зеленого различной концентрации (0,02; 0,01; 0,007; 0,003; 0,001 мг/мл) на 30 мин помещали модифицированные реагентом полиметакрилатные матрицы одинаковой массы. Полученная шкала во времени устойчива, однако для удобства пользования был изготовлен имитат цветовой шкалы с помощью компьютерной программы "Paint".

4. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

4.1. Предпроектный анализ

4.1.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Задачей данного изобретения является создание прозрачного индикаторного чувствительного материала на основе полимерной матрицы из ПММА (оптода), позволяющего упростить визуальную и фотометрическую оценку изменения его окраски после контакта с анализируемым объектом.

Для анализа потребителей данного товара необходимо определить сегмент рынка. Основной категорией потребителей данного товара являются коммерческие организации. Потенциальные потребители: Рыбная промышленность; химическая промышленность; лаборатории контроля качества воды, лаборатории экологического мониторинга, лаборатории биометрических технологий и др. аналитические лаборатории. В зависимости от данной категории потребителей можно провести сегментирование рынка по некоторым признакам:

- демографический признак: города с населением 20–50 тысяч человек, 50–100 тысяч человек, 100–250 тысяч человек, 250–500 тысяч человек, 0,5–1,0 миллионов человек, 1–4 миллиона человек, свыше 4 миллионов человек;

- отрасль: рыболовство, пищевая промышленность, научная отрасль, отрасль водоснабжения и водоотведения, фармацевтическая и медицинская промышленность.

- предоставляемые услуги: определение содержания металлов в питьевой, природной, сточной воде; установление наличия аскорбиновой кислоты в апельсиновых соках; определение содержания фторидов в зубной пасте; анализ крови на ионы лития.

- размер компании-заказчика: большой, средний и малый.

- размер поставляемых партий товара: заказчикам будут поставляться большие и малые партии.

Из выявленных критериев целесообразно выбрать наиболее значимые для рынка: маркетинговые усилия будут наиболее эффективны на малых предприятиях (в основном аналитические лаборатории), находящихся в крупных развитых городах. Данная разработка в будущем будет пользоваться спросом в различных отраслях хозяйства, на которых намерено ориентироваться предприятие рынка.

4.1.2. Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения позволяет провести оценку сравнительной эффективности научной разработки и определить направления для ее будущего повышения.

Конкурентами данной научной разработки являются индикаторный чувствительный материал на основе целлюлозы (2), и индикаторный чувствительный материал на основе силикагеля (3).

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum V_i \cdot B_i,$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

V_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

Таким образом, основываясь на знаниях о конкурентах, можно сделать вывод о том, что разработки конкурентов:

-(1) имеет большой спрос и доступность в использования, но малые возможности для современного использования;

-(2) трудоемок в изготовлении, а также не имеет запатентованной формулы, что ограничивает его свободное проникновение на рынок.

Таблица 8 - Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений (разработок)

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Технические критерии оценки ресурсоэффективности							
1.Повышение производительности труда пользователя	0,07	5	3	2	0,35	0,21	0,28
2.Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,10	4	5	3	0,4	0,5	0,3
3.Энергоэкономичность	0,07	3	5	2	0,21	0,35	0,14
4. Надежность	0,10	5	4	5	0,5	0,4	0,5
5. Безопасность	0,04	5	5	5	0,2	0,2	0,2
6.Возможность повторного использования	0,07	5	1	2	0,35	0,07	0,14
7. Многозадачность	0,04	5	1	3	0,2	0,04	0,12
8.Возможность подключения к цифровому устройству	0,06	5	1	1	0,3	0,06	0,06
Экономические критерии оценки эффективности							
1. Конкурентоспособность продукта	0,08	5	4	3	0,4	0,32	0,24
2. Уровень проникновения на рынок	0,03	4	5	4	0,12	0,15	0,12
3. Цена	0,1	4	5	3	0,4	0,5	0,3
4. Предполагаемый срок эксплуатации	0,08	5	3	4	0,4	0,4	0,4
5. Послепродажное обслуживание	0,04	5	3	2	0,3	0,18	0,12
6. Финансирование научной разработки	0,04	4	1	4	0,16	0,04	0,16
7. Перспективность рынка	0,03	4	5	3	0,12	0,15	0,09
8. Наличие сертификации разработки	0,05	5	2	4	0,25	0,1	0,20
Итого	1	73	53	50	4,57	3,67	3,37

Разработанный нами научный продукт прост в изготовлении, использует доступное сырье, что значительно влияет на цену, а самым главным преимуществом является то, что данный оптод обладает способностью реагировать на широкий круг анализируемых веществ (в отличие от конкурентов), а также позволяет определять анализируемые вещества с повышенной точностью в лабораторной практике и полевых условиях в различных объектах при упрощении визуальной и фотометрической оценки.

4.1.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации

Таблица 9 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	4
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	5	3
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	5	4
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	4	3
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	5	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	3	4
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	4	3
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	2	3
9	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	3	4
10	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	3	4
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	5	4
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры поддержки, получения льгот	3	3
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	2	3
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	5	4
15	Проработан механизм реализации научного проекта	5	4
	ИТОГО БАЛЛОВ	58	55

Оценка готовности научного проекта к коммерциализации (или уровень имеющихся знаний у разработчика) определяется по формуле:

$$B_{\text{сум}} = \sum B_i ,$$

где $B_{\text{сум}}$ – суммарное количество баллов по каждому направлению;

B_i – балл по i -му показателю.

Значение $B_{\text{сум}}$ позволяет говорить о мере готовности научной разработки и ее разработчика к коммерциализации. Значение степени проработанности научного проекта составило 58, что говорит о перспективности выше среднего. Значение уровня имеющихся знаний у разработчика составило 55 – также перспективность выше среднего. По результатам оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации можно сделать вывод о том, что проект требует значительного инвестирования в данную разработку, а также технической доработки и соответствующих компетентных специалистов в команду.

4.1.4. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Методом коммерциализации научной разработки был выбран инжиниринг. Данный метод подразумевает предоставление на основе договора инжиниринга одной стороной (консультантом), другой стороне (заказчику) комплекса или отдельных видов инженерно-технических услуг, связанных с проектированием, с разработкой новых технологических процессов на предприятии заказчика, усовершенствованием имеющихся производственных процессов вплоть до внедрения изделия в производство и также сбыта продукции.

4.2. Инициация проекта

Таблица 10 - Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
ООО «Гарпун»	Наличие оптического сенсора, позволяющего определять качество продукции на всех её стадиях

Таблица 11 - Цели и результат проекта

Цели проекта:	Исследование состояния рыбной продукции на наличие МЗ и качество рыбы
Ожидаемые результаты проекта:	Получение оптического сенсор, позволяющий определять качество продукции на всех её стадиях
Критерии приемки результата проекта:	Наличие сертификации и соответствие стандарту
Требования к результату проекта:	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дешевизна научной разработки 2. Воспроизводимость результатов 3. Надежность результатов 4. Обработка результатов без специального образования

Таблица 12 - Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, дни.
1	Гавриленко Михаил Алексеевич, НИ ТПУ, кафедра ТОВ и ПМ, доцент	Руководитель проекта	Координирует деятельность участников проекта	109
2	Семёнов Олег Владимирович, НИ ТПУ, кафедра ТОВ и ПМ, магистрант	Исполнитель по проекту	Выполняет отдельные работы по проекту	109
3	ООО «Гарпун»	Заказчик проекта	Формирует цели проекта, ограничения проекта по срокам и затратам (бюджету)	-
ИТОГО:				218

Таблица 13 - Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Бюджет проекта	350000 рублей
Источник финансирования	Заказчик
Сроки проекта:	25.03.2014-01.06.2104
Дата утверждения плана управления проектом	25.03.2014
Дата завершения проекта	01.06.2014

4.3. Планирование управления научно-техническим проектом

4.3.1. План проекта

Линейный график представляется в виде таблицы (таблица 14).

Таблица 14 - Календарный план проекта

Код работы (из ИСР)	Название	Длительность, дни	Количество рабочих дней	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников (ФИО ответственных исполнителей)
1	Введение	9	7	19.02.14	27.02.14	Семёнов О.В.
2	Литературный обзор	12	8	28.02.14	11.03.14	Семёнов О.В.
3	Теоретический анализ	2	2	12.03.14	13.04.14	Семёнов О.В.
4	Постановка задачи исследования	32	22	14.03.14	14.04.14	Гавриленко М.А., Семёнов О.В.
5	Экспериментальная часть	8	6	15.04.14	22.04.14	Семёнов О.В..
6	Результаты и обсуждения	2	2	23.04.14	24.04.14	Гавриленко М.А., Семёнов О.В.
7	Разработка презентации и раздаточного материала	18	10	25.04.14	12.05.14	Семёнов О.В.
8	Оформление	18	14	13.05.14	30.05.14	Семёнов О.В.
Итого:		101	71			

Диаграмма Ганта – это тип столбчатых диаграмм (гистограмм), который используется для иллюстрации календарного плана проекта, на котором работы по теме представляются протяженными во времени отрезками, характеризующимися датами начала и окончания выполнения данных работ.

Таблица 15 - Календарный план-график проведения НИР

Код работ ы (из ИСП)	Вид работ	Исполнители	Т _к , кал, дн.	Продолжительность выполнения работ			
				февраль	март	апрель	май
1	Введение	Магистрант					
2	Литературный обзор	Магистрант					
3	Теоретический анализ	Магистрант					
4	Постановка задачи исследования	Руководитель, магистрант					
5	Экспериментальная часть	Магистрант					
6	Результаты и обсуждения	Руководитель, магистрант					
	Разработка презентации и раздаточного материала	Магистрант					
	Оформление	Магистрант					



- Руководитель



- Магистрант

4.3.2. Бюджет научного исследования

Расчет стоимости материальных затрат производится по действующим прейскурантам или договорным ценам. Результаты по данной статье заносятся в табл. 16.

Таблица 16 - Расчет затрат на сырье и материалы

№ п/п	Наименование затрат	Единица измерений	Расход	Цена за единицу, руб	Сумма, руб
1	Бумага фильтровальная	упаковка	1	120,00	120,00
2	Ручка	шт	1	5,00	5,00
3	Соляная кислота	л	1	75,00	75,00
4	ПБ	кг	2	225,00	450,00
5	ММА	кг	5	100,00	500,00
6	ПЭГ	кг	1	80,00	80,00
7	Эозин	кг	1	2500,00	2500,00
8	Родамин	кг	1	2900,00	2900,00
Итого					6630,00

Таблица 17 - Расчет затрат по статье «Спецоборудование для научных работ»

№ п/п	Наименование оборудования	Кол-во	Стоимость оборудования с НДС, руб.	Общая стоимость оборудования, тыс. руб.	Время использования, дни	Амортизационные отчисления, тыс.руб
1	Весы лабораторные аналитические	1	40000	40	100	1,644
2	Электроплитка, 800 Вт	1	1000	1	100	0,041
3	Сушильный шкаф	1	25250	25,25	100	1,038
4	Колба коническая	10	102	1,02	100	0,042
5	Полимеризационная пресс-форма	3	300	0,9	100	0,037
6	Электромеханический вибросмеситель	1	1800	1,8	100	0,074
7	Спектрофотометр	1	36000	36	100	1,479
8	Комплект мерных колб	1	400	1,5	100	0,062
9	Палочка стеклянная	3	40	0,12	100	0,005
10	Вытяжной шкаф	1	20500	20,5	100	0,842

Таблица 18 - Группировка затрат по статьям 1.

Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
6630,00	133354	121627	33283,7	14003,97	308898,67

Расчет основной заработной платы приведен в табл. 19.

Таблица 19 - Расчет основной заработной платы

№ п/п	Исполнители по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Зарплата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб./мес.
1	Руководитель	71	1,050	22,050
2	Магистрант	71	0,120	2,520
Итого: 24,570 тыс. руб./мес.				

Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением проекта, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату.

$$C_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата.

Основная заработная плата ($Z_{осн}$) руководителя (лаборанта, инженера) от **предприятия** (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{осн} = Z_{дн} \cdot T_{раб},$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата одного работника;

$T_{раб}$ – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб.дн. (табл. 1);

$Z_{дн}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d},$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб.дня $M = 11,2$ месяца, 5-дневная неделя;
 при отпуске в 48 раб.дней $M = 10,4$ месяца, 6-дневная неделя;
 в нашем случае без отпуска $M = 3,4$ месяца, 5-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн.

Таблица 20 - Баланс рабочего времени одного исполнителя НИР

Показатели рабочего времени	Исполнитель
Календарное число дней	101
Количество нерабочих дней	
- выходные дни	26
- праздничные дни	4
Номинальный фонд рабочего времени	71
Потери рабочего времени	
- отпуск	-
- невыходы по болезни	-
Эффективный фонд рабочего времени	71

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (k_{пр} + k_d) \cdot k_p,$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчёт основной заработной платы приведён в табл. 21.

Таблица 21 - Расчёт основной заработной платы

Исполнители	Оклад руб.	$k_{пр}$	k_p	Z_m , руб	$Z_{дн}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель	22050	1,12	1,3	32105	1537	71	109127
Магистрант	2520	1,12	1,3	3669	176	71	12500
Итого							121627

Рассчитываем отчисления на социальные нужды (30,5%):

$$Q_{\text{соц,рук}} = 0,305 * 109127 = 33283,7 \text{руб}$$

Таблица 22 - Заработанная плата исполнителей НИР

	Заработная плата, руб	Социальные отчисления, руб
Руководитель	109127	33283,7
Исполнитель	12500	
ИТОГО	121627	33283,7

Накладные расходы

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}),$$

где $k_{\text{накл}} = 11\%$ коэффициент накладных расходов.

Таблица 23 – Накладные расходы

	Руководитель	Магистрант
Зарплата, руб.	109127	12500
Накладные расходы, руб	12003,97	2000

4.4. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Таблица 24 - Расчет чистой текущей стоимости по проекту в целом

№п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4
1	Выручка от реализации, руб	0	300000	300000	300000	300000
2	Приток	0	300000	300000	300000	300000
3	Инвестиционные издержки, руб	318792,8	0	0	0	0
4	ФОТ основных рабочих, включая взносы во внебюджетные фонды	0	38645,7	38645,7	38645,7	38645,7
5	Налоги (20% от налогооблагаемой прибыли) Пдоналог=Вреал-затраты	0	52270,86	52270,86	52270,86	52270,86
6	Полные текущие издержки	318792,8	90916,56	90916,56	90916,56	90916,56

Продолжение таблицы 24

№п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4
7	Денежный поток от производственной деятельности	- 318792,8	209083,44	209083,44	209083,44	209083,44
8	ЧДП ЧДП=Пчист+Ам	- 318792,8	214992,69	214992,69	214992,69	214992,69
9	Коэффициент дисконтирования при ставке дохода 10%	1	0,909	0,826	0,751	0,683
10	Дисконтированный ЧДП (с8*с9)	- 318792,8	195428,35 5	177583,96 1	161459,51 0	146840,00 7

NPV равно 362519,0346 руб.

Таким образом, чистая текущая стоимость по проекту в целом составляет 362519,0346 руб., что свидетельствует о его эффективности. Так как $NPV > 0$, следовательно, проект эффективен.

Дисконтированный срок окупаемости

Одним из недостатков показателя простого срока окупаемости является игнорирование в процессе его расчета разной ценности денег во времени. Этот недостаток устраняется путем определения дисконтированного срока окупаемости.

Срок окупаемости определяется по следующей формуле:

$$PP = \text{число лет предшествующих сроку окупаемости} + \frac{\text{невозмещенная сумма на начало года окупаемости}}{\text{приток наличности в течение года окупаемости}}$$

Таблица 25 - Дисконтированный срок окупаемости

Периоды	0	1	2	3	4
Денежный поток	-318792,8	214992,69	214992,69	214992,69	214992,69
Ставка дисконтирования, i , %	1	0,909	0,826	0,751	0,683
Дисконтированный денежный поток	-318792,8	195428,3552	177583,9619	161459,5102	146840,0073
Накопленный дисконтированный денежный поток	-318792,8	-99725,8082	82082,99008	231651,5975	353480,4757

$$PP = 1 + \frac{99725,8}{177583,96} = 1,56 \text{ месяца.}$$

Внутренняя ставка доходности (IRR)

Таблица 26 - Зависимость NPV от ставки дисконтирования

№ п/п	Наименование показателя	0	1	2	3	4	NPV
1	Чистые денежные потоки	-318792,8	209083,44	209083,44	209083,44	209083,44	
2	коэффициент дисконтир-я						
	$i=0,1$	1	0,909	0,826	0,751	0,683	
	$i=0,2$	1	0,833	0,694	0,578	0,482	
	$i=0,4$	1	0,714	0,51	0,364	0,26	
	$i=0,7$	1	0,588	0,346	0,203	0,120	
3	Дисконтир-й поток						
	$i=0,1$	-318792,8	195428,355	177583,961	161459,510	146840,007	362519,034
	$i=0,2$	-318792,8	179088,910	149204,926	124265,774	103626,476	237393,28
	$i=0,4$	-318792,8	153504,780	109646,271	78257,3391	55898,099	78513,6911
	$i=0,7$	-318792,8	126466,288	74391,9342	43759,9613	25741,1537	-48433,4624

Между чистой текущей стоимостью (NPV) и ставкой дисконтирования (i) существует обратная зависимость. Эта зависимость следует из табл.26 и графика, представленного на рисунке 9.

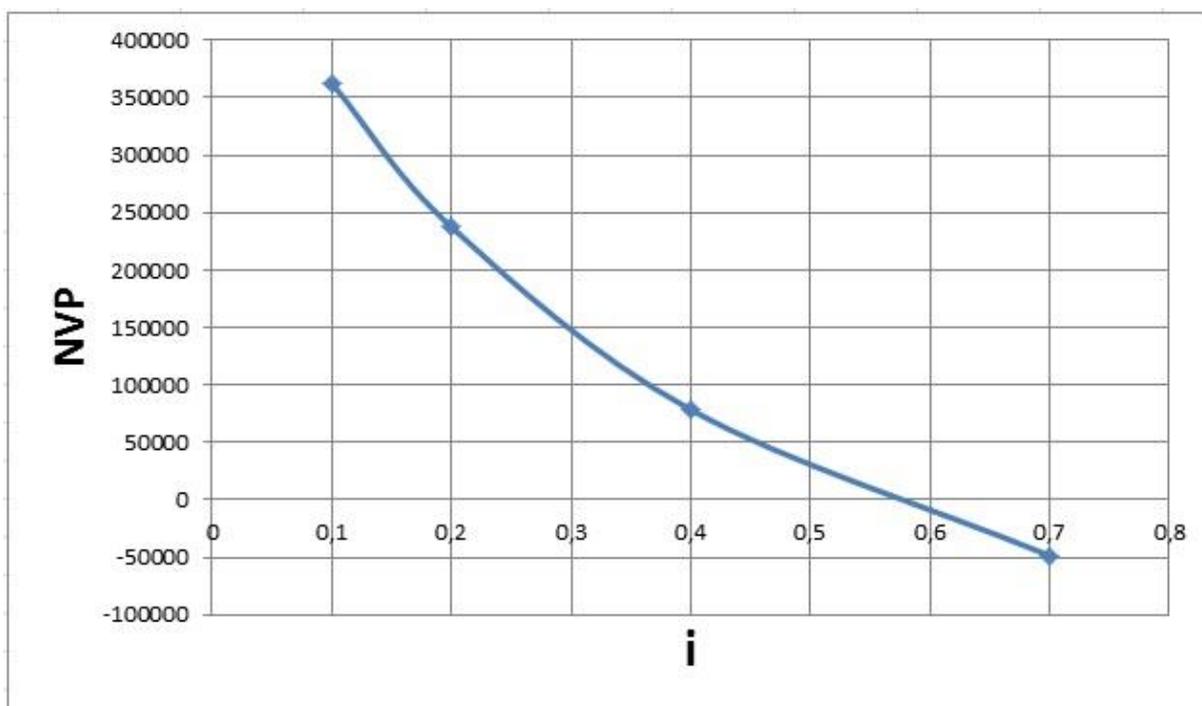


Рисунок 9 - Зависимость NPV от ставки дисконтирования

Из графика видно, что IRR составляет 0,58.

Индекс доходности (рентабельности) инвестиций (PI)

Индекс доходности показывает, сколько приходится дисконтированных денежных поступлений на рубль инвестиций.

Расчет этого показателя осуществляется по формуле

$$PI = \sum_{t=1}^n \frac{ЧПД_t}{(1+i)^t} / I_0,$$

где I_0 – первоначальные инвестиции.

$$PI = \frac{195428,3 + 177583,9 + 161459,5 + 146840,}{318792,8} = 2,1$$

$PI=2,1>1$, следовательно проект эффективен при $i=0,1$;
 $NPV=362519,03$

Оценка сравнительной эффективности исследования

Таблица 27 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вариант исполнения аналога №	Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты	Специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	Основная заработная плата	Отчисления на социальные нужды	Накладные расходы	Итого плановая себестоимость
1	1700	160000	185690	50321,99	20,426	397711,99
2	8000	230000	235000	63685	25300	536685
3	6630	157580	121623	32959,8	17,334	318792,8

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{318792,8}{536685} = 0,59$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{397711,99}{536685} = 0,74$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{536685}{536685} = 1$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a, \quad I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p,$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов;

a_i – весовой коэффициент i -го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Расчет интегрального показателя ресурсоэффективности рекомендуется проводить в форме таблицы, пример которой приведен ниже.

Таблица 28 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

Критерии	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1. Способствует росту производительности труда пользователя	0,10	5	3	2
2. Удобство в эксплуатации (соответствует требованиям потребителей)	0,25	4	5	3
3. Возможность повторного использования	0,20	5	1	2
4. Точность результатов	0,20	5	4	4
5. Надежность	0,15	5	4	5
6. Материалоемкость	0,10	4	5	3
ИТОГО	1	28	22	19

$$I_m^p = 5 * 0,1 + 4 * 0,25 + 5 * 0,2 + 5 * 0,2 + 5 * 0,15 + 4 * 0,1 = 4,65$$

$$I_1^A = 3 * 0,1 + 5 * 0,25 + 1 * 0,2 + 4 * 0,2 + 4 * 0,15 + 5 * 0,1 = 3,65$$

$$I_2^A = 2 * 0,1 + 3 * 0,25 + 2 * 0,2 + 4 * 0,2 + 5 * 0,15 + 3 * 0,1 = 3,2$$

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p}, \quad I_{финр}^a = \frac{I_m^a}{I_\phi^a}$$

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{4,65}{0,59} = 7,88$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{3,65}{0,74} = 4,93$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,2}{1} = 3,2$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^a}$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{7,88}{4,93} = 1,6$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{7,88}{3,2} = 2,46$$

где $\mathcal{E}_{ср}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{мэ}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{мэ}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 29 - Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Аналог 1	Аналог 2	Разработка
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,59	0,74	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	3,65	3,2	4,65
3	Интегральный показатель эффективности	4,93	3,2	7,88
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1,6	2,46	

Сравнение значений интегральных показателей эффективности позволило определить, что существующий вариант решения поставленной в магистерской диссертации технической задачи с позиции финансовой и ресурсной эффективности является наиболее приемлемым.

Проведя анализ показателей эффективности инвестиций, получили чистую текущую стоимость (NPV) – 362519,03. Таким образом, инвестиционный проект считается выгодным, NPV является положительной. Срок окупаемости проекта (PP) составил 1,56 месяца. Внутренняя ставка доходности (IRR) – 0,58, что позволяет признать инвестиционный проект экономически оправданным, так как выполнение неравенства $IRR > i$. Индекс доходности (PI) – 2,1, что больше единицы, такая инвестиция приемлема.

Выводы:

Результаты проведенного нами анализа по определению ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования позволяют сделать некоторые частные выводы, представляющие интерес для дальнейшего исследования данной научной разработки:

- коммерческая привлекательность данного научного исследования превысила технические параметры над предыдущими аналогами, что говорит о его значительном преимуществе,
- продукт быстро и беспрепятственно вышел на рынок, а также стал востребован рынком, поскольку его цена удовлетворила потребителя,
- себестоимость технологии производства мала, что говорит о быстрой окупаемости проекта и быстрого получения прибыли.

5. Социальная ответственность

По сравнению с прошлым, сегодня мы 30% процентов нашего времени проводим на рабочем месте. Соответственно, климат в помещении является более чем значительным фактором для самочувствия и качества жизни и трудоспособности. А при нынешнем техническом прогрессе условия труда человека сами по себе не становятся безопаснее, напротив – появляются новые, неизвестно ранее опасные факторы. Современная химия немыслима без использования электроэнергии, высокого давления, высоких и низких температур, разнообразных агрессивных или токсикологических соединений, большинство из которых обладает взрывоопасными или пожароопасными свойствами. Поэтому в последнее время становятся наиболее актуальными вопросы, касающиеся безопасности работы трудящихся.

В данном разделе рассматриваются вопросы охраны труда, техники безопасности, охраны окружающей среды, связанные с получением этилена пиролизом этана в лабораторных условиях, а также разрабатываются мероприятия по предотвращению воздействия на здоровье работников лаборатории опасных и вредных факторов и создание безопасных условий труда для обслуживающего персонала.

Перед началом работы в органической лаборатории для выполнения научно – исследовательской работы необходимо обязательно пройти медицинский осмотр [50].

В данной работе объектом исследований является лаборатория органического синтеза.

Используемое оборудование: спектрофотометр, колориметр.

5.1 Защита от опасных и вредных веществ

В целях проведения специальной оценки условий труда исследованию и измерению подлежат следующие вредные и опасные факторы производственной среды: физические, химические и биологические [51].

В проведенных исследованиях использовались следующие вещества:

Малахитовый зеленый - это синтетический краситель, который используется для окраски тканей и бумаги. Он также используется для лечения грибковых и протозойных инфекций в морской рыбы и икры. Содержание малахитового зелёного должно быть регламентировано в морской рыбе. Согласно последним исследованиям, он представляет собой серьезную угрозу для здоровья человека при концентрациях 0,1 - 10 мг/л. По международной классификации малахитовый зелёный имеет 2 класс опасности. Способен вызвать поражение печени. Обладает мутагенными свойствами, вызывает хромосомные аномалии и предположительно является канцерогеном.

Полиметилметакрилат термопластичный прозрачный пластик, является нетоксичным материалом, при хранении при нормальной температуре никаких вредных продуктов в концентрациях опасных для организма человека не выделяет.

Все вещества необходимые для работы хранятся в шкафах, оборудованных вентиляцией. При работе со всеми перечисленными веществами используются следующие средства индивидуальной защиты: защитные очки, резиновые перчатки и лабораторный халат.

В соответствии с [51] при работе с вредными веществами работникам и студентам кафедры ТОВПМ выдается молоко в установленных объемах 0,5л в дни фактической занятости в лаборатории.

5.2 Освещенность рабочих мест

Оценка освещенности рабочей зоны необходима для обеспечения нормативных условий работы в помещениях и открытых площадках и проводится в соответствии с [55].

За счет рационального освещения помещений и рабочих мест обеспечивается снижение утомляемости работающих и повышается производительность труда. Нормы естественного освещения сводятся к нормированию коэффициента естественного освещения, и определяется санитарными нормами и правилами.

В лаборатории используется комбинированный вид освещения. Для естественного освещения в стенах имеются оконные проемы, а для искусственного горизонтально расположены люминесцентные лампы, так же для искусственного освещения в вытяжных шкафах установлены дополнительные люминесцентные лампы.

5.3 Микроклиматические условия труда

Микроклимат в лабораторных помещениях регламентируются санитарными правилами и нормами.

В соответствие с санитарными нормами температура воздуха в лаборатории [56]:

–в холодный и переходный периоды – 16– 22 °С;

–в теплый период – 18 – 25 °С.

Влажность воздуха составляет 40 – 60 %, скорость движения воздуха 0,1 – 0,4 м/с. Летом помещения проветриваются с помощью вентиляторов и включение приточно-вытяжной вентиляции. В зимнее время воздух помещения нагревают водяным отоплением, приточно-вытяжная вентиляция оборудована дополнительными нагревательными элементами на приток воздуха.

5.4 Электробезопасность

При работе в лаборатории повсеместно используются: электронагревательные приборы, электродвигатели и привода различных установок, электротерморегуляторы [52].

Помещение лаборатории относится к помещениям с повышенной опасностью, т.к. уровень влажности воздуха постоянно изменяется и присутствует химически активная среда. По данной причине все электроприборы, используемые в лаборатории, имеют класс повышенной электробезопасности. Для предотвращения поражения работников и студентов лаборатории электрическим током применяются следующие меры:

- Все токопроводящие элементы покрыты изоляционным слоем, в помещениях с повышенной влажностью проводка проверяется не реже чем раз в год, данное требование прописано в правилах технической безопасности электроустановок. В лаборатории эти требования применяются как к приборам, так и к вытяжным шкафам;
- Обеспечение механических преград к токовыводящим элементам, данное условие достигается установкой заслонок и блокировок;
- Все оборудование заземлено;
- Весь персонал и студенты лаборатории проходят инструктаж по технике безопасности не реже чем раз в год [53].

5.5 Пожарная безопасность

Одним из вероятных и наиболее разрушительных видов ЧС являются пожар или взрыв на рабочем месте.

Возможные источники и причины пожара и взрыва может быть электрический ток, статическое электричество.

Существуют организационные и технические меры для устранения причин пожаров в помещении. К организационным мерам обеспечения пожарной безопасности могут относиться мероприятия режимного

характера. К техническим мерам могут относиться современные автоматические средства сигнализации, автоматические стационарные системы тушения пожаров.

Согласно [54], помещения лабораторий кафедры ТОВПМ относятся к классу умеренной пожароопасности.

Для обеспечения пожаробезопасности лаборатории выполнены следующие требования:

- Все сотрудники и студенты лаборатории ознакомлены с правилами пожарной безопасности, при работе с используемыми реактивами, соблюдают меры предосторожности с ними;

- Перед началом работы с новым приоратом сотрудники и студенты лаборатории знакомятся с правилами работы с данным веществом во избежание ЧП;

- Объем хранящихся ЛВЖ и ГЖ не превышает разрешенный объем, хранение веществ, пары которых могут приводить к возгоранию и пожару;

- Все работы связанные с работой с ЛВЖ и ГЖ проводятся исключительно в исправленных вытяжных шкафах;

- Работающие нагревательные установки не оставляют без присмотра, даже на короткое время их отключают;

- Приточно-вытяжную вентиляцию включают за 30 минут до начала работы в лаборатории;

- Во время проведения работ в лаборатории находятся как минимум два человека;

- По окончании работы выключают воду, газ, сжатый воздух и электроприборы, используемые во время работы;

- В каждой лаборатории или в коридоре рядом с выходом из помещения расположены средства пожаротушения, а именно: огнетушитель, асбестовая или суконная кошма, ящик с сухим песком и совком. Каждый работник и студент лаборатории проходят инструктаж о применении средств пожаротушения.

При обнаружении неисправностей в электрооборудовании, приборах, электроосвещении их немедленно отключают общим электрорубильником и вызывают специалиста данного электроучастка [54].

В лабораториях кафедры ТОВПМ установлены системы обнаружения пожаров.

5.6 Охрана окружающей среды

На сегодняшний день охрана окружающей среды занимает важное экономическое и социальное значение.

В лабораториях кафедры ТОВПМ используются вредные вещества, по этой причине применяются следующие меры по охране окружающей среды:

- В канализацию сливаются только нейтральные вещества;
- Ядовитые, кислые и щелочные вещества сливаются в канализацию после предварительной нейтрализации;
- Жидкости, которые в обычных условиях нельзя нейтрализовать собираются в специальных емкостях – «слив». Органические жидкости сливаются в слив для органики, а неорганические в слив для неорганики. Сливы отправляются на специальные химические полигоны, где происходит нейтрализация вредных веществ с дальнейшим их захоронением с соблюдением требований безопасности и охраны окружающей среды.
- Отчистка воздуха в помещениях осуществляется с помощью вентиляции.

5.7. Чрезвычайные ситуации

5.7.1 Производственная аварии

В результате производственной аварии в помещении лаборатории может возникнуть возгорание, прорыв отопительной системы, распространение ядовитых веществ и т.д. В этом случае необходимо эвакуировать персонал и студентов из лаборатории, локализовать

распространение ядовитых веществ или пламени, вызвать спецслужбы, пострадавшим оказать первую помощь.

В случае, когда в лаборатории атмосфера оказалась заражена ядовитыми веществами, сотрудникам и студентам необходимо надеть противогазы и обесточить лабораторию. После дезактивации ядовитых веществ помещение лаборатории должно быть проветрено.

Если возникло возгорание в зависимости от объекта возгорания необходимо применять различные виды средств пожаротушения:

- В случае разлива и возгорания ЛВЖ и ГЖ необходимо засыпать их песком для ликвидации;
- Если возгорание распространилось на одежду можно применять воду;
- Если возгорание произошло вблизи работающей электроустановки необходимо применить порошковый огнетушитель;
- В случае возгорания лабораторных установок закрепленных на штативе необходимо воспользоваться асбестовым одеялом [57].

5.7.2 Стихийное бедствие

Если только возникает стихийное бедствие или военный конфликт сотрудники обесточивают лаборатории, перекрывают подачу воды и эвакуируются.

Наиболее характерные стихийные бедствия – наводнения, бури, ураганы, пожары. В лаборатории разработаны специальные мероприятия по ликвидации и уменьшения возможного ущерба имуществу и персоналу. К числу таких мероприятий относятся соблюдение специфических мер безопасности, оповещение сотрудников, специальная подготовка и оснащение помещений, оказание первой помощи пострадавшим [57].

5.7.3 Социальный конфликт

В случае возникновения военных (социальных) конфликтов и нападения противника в химической лаборатории выполняются следующие мероприятия:

- Удаление горючих веществ;
- Герметизация;
- Оклейка окон от воздействия ударной волны.

В лаборатории четко разграничены и отработаны действия всех формирований гражданской обороны. В случае особого положения производится эвакуация сотрудников и ценного оборудования [57].

5.8 Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Широко известно, что многие органические вещества в определенной концентрации являются опасными для организма человека. Большинство химических соединений соединения способны вызывать отравления, а так же обладают раздражающим действием при попадании на кожу или слизистые оболочки. Помимо этого органические соединения являются огнеопасными и взрывоопасными.

Существует ряд правил работы в химической лаборатории, выполнение которых позволяет сохранить жизнь и здоровье работников лаборатории.

1. При выполнении работы в лаборатории необходимо использование личного хлопчатобумажного халата;
2. В рабочее время лаборатории должно находиться минимум два человека
3. Необходимо соблюдение чистоты, порядка, тишины и правил техники безопасности;
4. Работающему в лаборатории необходимо знать, где находятся средства противопожарной защиты: огнетушители, войлочное или

асбестовое одеяло, ящики с просеянным песком, а также аптечка для оказания первой помощи;

5. В лаборатории недопустимо курение, прием пищи;

6. Запрещается выливать в раковины остатки растворителей, щелочей, кислот, реакционных смесей, слезоточивых, а так же огнеопасных веществ. Данные вещества необходимо сливать в специально отведенную стеклянную посуду. Работы, при проведении которых может произойти загрязнение воздуха, необходимо выполнять только в вытяжном шкафу;

7. Запрещается пробовать вещества на вкус. Испытывать вещества на запах можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки;

8. Нельзя оставлять действующие приборы без присмотра;

Вся посуда для хранения веществ должна быть подписана.

Управление охраной труда регулируется международным стандартом [58], основной целью которого является защита работников от воздействия опасных и вредных производственных факторов.

Работа в химической лаборатории связана с контактом с опасными и вредными веществами. Для устранения и контроля воздействия вредных веществ разработаны приказы помогающие сохранить здоровье человека.

При работе с вредными веществами, необходимо проходить плановый медосмотр раз в два года. Также всем работающим во вредных условиях должно выдаваться бесплатно по установленным нормам молоко или другие равноценные продукты.

Во избежание несчастных случаев в лаборатории необходимо соблюдение чистоты, порядка, тишины и правил техники безопасности.

Закключение

- Разработан колориметрический сенсор на основе ПММ, который может быть использован для визуального определения малахитового зелёного.
- Способ обеспечивает возможность визуального определения малахитового зелёного в концентрациях, превышающих 8 мг/л и спектрофотометрического определения в диапазоне 0,5–30 мг/л в сочетании с быстрой и простой подготовки проб.
- Установлено, что определению малахитового зелёного не мешает присутствие 100 кратного избытка ионов жесткости воды, карбонатов, фосфатов; 10 кратного превышения сульфатов и хлоридов, а также Fe^{3+} и Cu^{2+} при концентрации свыше 1 мг/л.
- Предлагаемый сенсор действителен для визуального определения малахитового зелёного в образцах морской рыбы.

Список использованных источников

1. Серова, В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В.Н. Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ, 2010. – 540с.
2. Гудимов, М.М. Органическое стекло / М.М. Гудимов, Б.В. Перов. – М.: Химия, 1981. - 216 с.
3. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы. / Э.И. Шепурев. - Л.: ЛДНТП, 1987. – 20 с.
4. Торбин, И.Д. Применение прозрачных термопластов в оптической промышленности / И.Д. Торбин, Ю.Ф. Даминов // Пласт. массы. – 1977. – № 3. – С. 61-63.
5. Рупышев, В.Г. Прозрачные полимерные материалы / В.Г. Рупышев, Е.И. Кривченко // Полимерные материалы. – 2006. – № 11 - 12. – С. 41-45.
6. Шепурев, Э.И. Полимерные оптические материалы и их применение / Э.И. Шепурев // Свойства и применение оптич. и прозрачных полимеров: мат. науч.-техн. конф. – Л, 1984. - С. 4-11.
7. Торбин, И.Д. Оптические детали из полимеров. / И.Д. Торбин, Ю.Ф. Даминов // Оптико-механич. промышленность. - 1974. - № 10. - С. 72-79.
8. Дебский, В. Полиметилметакрилат /В. Дебский; пер. с польск. – М.: Химия, 1972. – 152 с.
9. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Ленинград, Химия, 1977. - 368 с.
10. Технология пластических масс / под ред. В.А. Коршака. - М.: Химия, 1989. - 558 с.

11. Ефимов, Л.И. Влияние завершенности реакции полимеризации метилметакрилата на теплостойкость органического стекла / Л.И. Ефимов, И.В. Пузанова, И.Е. Сметанина И.Е. и др. // Пласт. массы. - 1981. - № 4. – С. 8-9.
12. Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт; пер. с англ. С.А. Маслова; под ред. Г.Е. Заикова. - М.: Мир, 1988. – 246 с.
13. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. - М.: Мир, 1978. - С.374.
14. Траченко, В.И. Проявление неоднородности прозрачных полимерных стекол на основе метилметакрилата / В.И. Траченко, Е.Н. Зильберман, Т.Ф. Шацкая // Свойства и применение оптич. и прозрачных материалов: матер. науч.-технич. конф.– Л., 1984.- С.14
15. Траченко, В.И. Влияние примесей в метилметакрилате на процесс полимеризации и свойства полиметилметакрилата / В.И. Траченко, Е.А. Сивенков, Е.Н. Зильберман // Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и перераб. (мет)акрилатов: тез. докл. Всесоюз. науч.-технич. конф. – Дзержинск, 1987. - С. 37-38.
16. Марек, О. Акриловые полимеры / О. Марек, М. Томка; пер. с чешск.; под ред. Г.А. Носаева. - М. - Л.: Химия, 1966. - 320 с.
17. Gründler P. Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers. - Berlin; London: Springer, 2007. - 273 p.
18. J.C. Miller and J.N. Miller, Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horward, PTR, Tentic Hall, England, 1993.
19. Kattrall Robert W. Chemical sensors. - Scientific World , 2000 - p.87
20. IUPAC, Selectivity in Analytical Chemistry (IUPAC Recommendations 2000), 2001.

21. G. J. Mohr, "Materials and Polymers in Optical Sensing," Institute of Physical Chemistry, FSU-Jena, 2002.
22. C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, Optical Chemical Sensors, *Chemical Reviews*, vol. 108, no. 2, pp. 400-422, 2008.
23. R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (Eds.), *Optical sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic applications*, Springer, 2004. - 421 p.
24. N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Muravyov, Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis, in: *Proceedings of the XX IMEKO World Congress, Busan, South Korea, 2012*, pp. 2075–2078.
25. N. Kaur, S. Kumar, Colorimetric metal ion sensors, *Tetrahedron* 67 (2011) 9233-9264.
26. E. Kaneko. Development of visual analytical methods for trace determination. *Analytical Sciences*. 2004, vol. 20, pp. 247-254.
27. E. Hirayama, T. Sugiyama, H. Hisamoto, K. Suzuki. Visual and colorimetric lithium ion sensing based on digital color analysis. *Analytical Chemistry*. 2000, 72, pp. 465-474.
28. I. Oehme, O.S. Wolfbeis, Optical sensors for determination of heavy metal ions, *Microchim. Acta* 126 (1997) 177–192.
29. I. Oehme, S. Prattes, O.S. Wolfbeis, G. J. Mohr, The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper(II)-sensitive membrane based on the colourimetric reagent Zincon, *Talanta* 47 (1998) 595–604.
30. H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon and H. Tian, Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors, *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011) 79-93.
31. N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, Analytical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on a polymethacrylate matrix, *Journal of Analytical Chemistry*, 64 (2009) 226-230.

32. S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin, Method of determining amount of analysed substance from color scale, Patent 2428663 (RU), 2011.
33. G. J. Mohr, Polymers for optical sensors, in: F. Baldini et al. (eds.), Optical Chemical Sensors, Springer, Netherlands, 2006, pp. 297-321.
34. N.A. Gavrilenko, G.M. Mokrousov, The indicator sensitive material for determination of microquantities of substances. Patent 2272284 (RU), 2004.
35. Основы аналитической химии / Под ред. Золотова Ю.А. — М.: Высшая школа, 1999, — т.2. — 297с.
36. S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin, Method of determining amount of analysed substance from color scale, Patent 2428663 (RU), 2011.
37. G.Sharma (Ed.), Digital Color Imaging Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2003.
38. C. C. Perry, Sol-Gel Technology the Way Forward for Tomorrow's Material, Trent University, Nottingham, 1996.
39. B. R. Eggin, Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons Inc., New York, 2002.
40. Запорожец О.А. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии.-1997.-Т.66.-№7.-с.702-712.
41. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред // Журн. аналит. химии.-2000.-Т.55.-№9.-С.902-932.
42. M. M. Collision and A. R. Howels, "Chemical Sensor," Analytical Chemistry, Vol. 39, 2000, pp. 600-618.
43. Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С.Б. Саввин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева // Успехи химии.- 2000.-Т.69.-№3.-с.203-217.

44. Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. Сорбционно-фотометрическое определение аскорбиновой кислоты с помощью гетерополикислот, иммобилизованных на пенополиуретане // Журнал аналитической химии. – 1998. – Т.53.– № 9.–С. 914-918.
45. Золотов Ю.А. / Химические тест – методы / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. М.: Едиториал УРСС, 2002, — 304 с.
46. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. – 2005. – Т.74.–№1. – С.41-66.
47. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. В двух частях. Часть 1. Полимеризационные пластические массы. Учеб. пособие для химико-технол. вузов. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Высшая школа, 1977. – 264 с.
48. S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S. V Silushkin, P.G. Ovchinnikov, Colorimetric scales for chemical analysis on the basis of transparent polymeric sensors, J. Phys.: Conf. Ser. 238 (1) (2010) 012051.
49. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.Т. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. М.: Недра, 1986. - 158 с.
50. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений (СанПиН 2.2.4.548-96).
51. ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности".
52. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593.

53. ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
54. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федеральный закон от 22 июля 2008 г. №123-ФЗ (ред. от 23.06.2014).
55. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL:http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059](http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059)
56. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны [Текст]. – введ. 01.01.1989.– М.: Стандартиформ, 2008. – 49 с.
57. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с.
58. ГОСТ 12.0.230-2007 Система стандартов безопасности труда. Системы управления охраной труда. Общие требования.

Приложение А

1. Chemical sensor. Basic properties
 - 1.1. Sensors and Sensor Science
 - 1.2. Characteristics of a Chemical Sensor
 - 1.3. Analytical chemical application of the optical sensor
2. Matrix for analysis
 - 2.1. Types of matrices
 - 2.2. Polymer Matrices
 - 2.3. Requirements for sensor polymers
 - 2.4. Principle of operation of the optical sensor
 - 2.5. Types of polymers used in optical sensing
3. Methods of immobilization of organic reagents
4. Scientific achievements in the field of chemical sensors
 - 4.1. Digital color analysis
 - 4.2. Colorimetric scale

Студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ5В	Семёнов Олег Владимирович		

Консультант – лингвист кафедры иностранных языков:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ИЯПР, ИПР	Рыманова И.Е.			

1. Chemical sensor. Basic properties

1.1. Sensors and Sensor Science

Sensors belong to the modern world like the mobile phone, the compact disc or the personal computer. Chemical sensors, as a special variety of sensors, can be found, for example, in a cold storage place in the form of a freshness sensor which detects spoiled food. [1] A generation ago, the word sensor was not widely used. Today, however, sensors are becoming ubiquitous in our daily lives. Our world is changing rapidly, and sensors play an important role in this process.

Chemical sensors analysis our environment, i.e. they detect which substances are present and in what quantity. Generally, this is the task of analytical chemistry, which aims to solve such problems by means of precise instruments in well-equipped laboratories. For a long time there was a trend towards increased centralization of analytical laboratories, but in certain respects we now see a reversal of this tendency away from instrumental gigantism. Such a tendency to build smaller devices instead of ever bigger ones occurred many years ago when the personal computer appeared and started to replace the large, highly centralized data processing centres. A similar development brought about a rapid expansion in the use of chemical sensors.

1.2. Characteristics of a Chemical Sensor

The term «chemical sensor» stems not merely from the demand for artificial sensing organs. Indeed, chemical expertise was necessary to design chemical sensors. Such expertise is the subject of analytical chemistry in its modern, instrumental form. Today instrumental techniques are a significant part of analytical chemistry (for examples, spectroscopy and chromatography). [2]

Such a definition was given by IUPAC in 1991: A chemical sensor is a device that transforms chemical information, ranging from concentration of a specific sample component to total composition analysis, into an analytically

useful signal. The following characteristics of chemical sensors are generally accepted. Chemical sensors should [1]:

- Transform chemical quantities into electrical signals,
- Respond rapidly,
- Maintain their activity over a long time period,
- Be small,
- Be cheap,
- Be specific, i.e. they should respond exclusively to one analyte, or at least be selective to a group of analytes.

Classification of sensors is accomplished in different ways. Prevalent is a classification following the principles of signal transduction (IUPAC). [3] The following sensor groups result:

- Optical sensors, following absorbance, reflectance, luminescence, fluorescence, refractive index and light scattering.
- Electrochemical sensors, among them voltametric and potentiometric devices, chemically sensitized field effect transistor (CHEMFET) and potentiometric solid electrolyte gas sensors.
- Electrical sensors including those with metal oxide and organic semiconductors as well as electrolytic conductivity sensors.
- Mass sensitive sensors, i.e. piezoelectric devices and those based on surface acoustic waves.
- Magnetic sensors (mainly for oxygen) based on paramagnetic gas properties.
- Thermometric sensors based on the measurement of the heat effect of a specific chemical reaction or adsorption which involves the analyte.
- Other sensors, mainly based on emission or absorption of radiation.

Alternative classification schemes do not follow the principles of transduction but prefer to follow the appropriate application fields or receptor principles.

Chemical sensors usually contain two basic components connected in series: a chemical (molecular) recognition system (receptor) and a transducer.

- Receptor. The receptor function is fulfilled in many cases by a thin layer which is able to interact with analyte molecules, catalyse a reaction selectively, or participate in a chemical equilibrium together with the analyte.

Receptor layers can respond selectively to particular substances or to a group of substances.

- Transducer. Today, signals are processed nearly exclusively by means of electrical instrumentation. Accordingly, every sensor should include a transducing function.

A typical arrangement is outlined in Fig, 1.

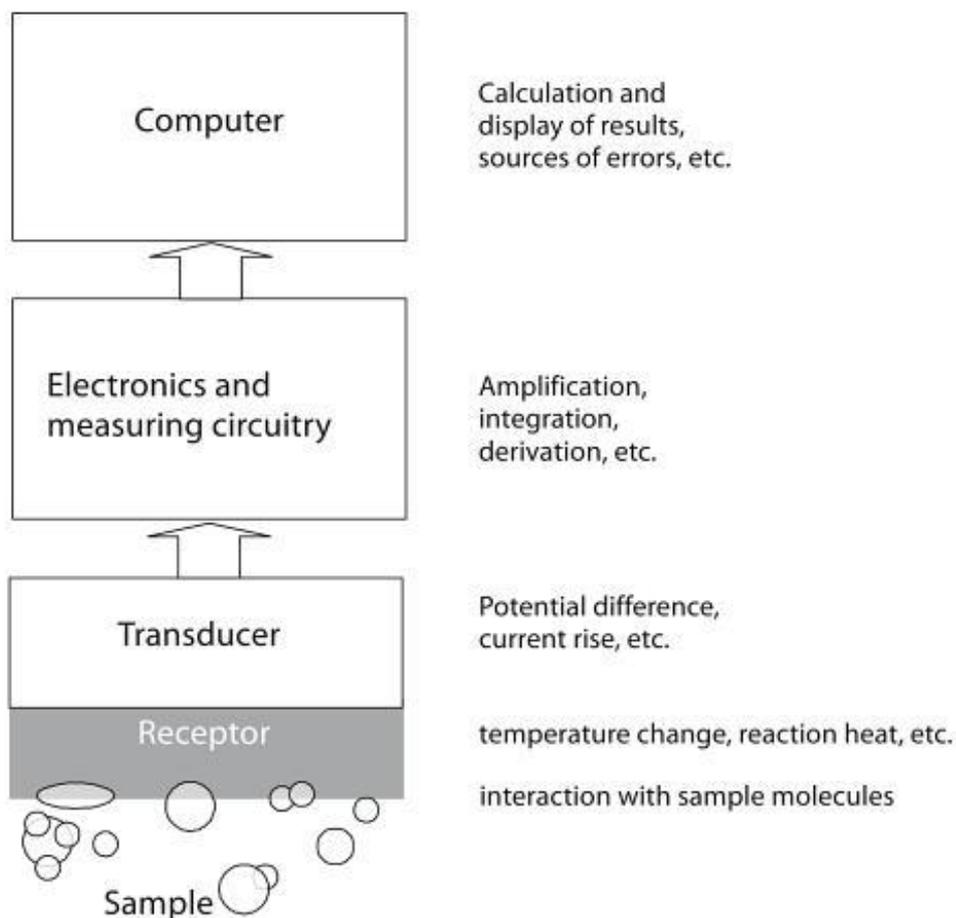


Figure 1. Scheme of a typical chemical sensor system

1.3. Analytical chemical application of the optical sensor

Optical chemical sensors play an important part in industrial, environmental and clinical monitoring thanks to their low cost, possibility for miniaturization and great flexibility [4, 5]. Rapid analytical testing [5, 6] is required in different production processes (for example, in inspection of water chemistry conditions of power installations, water cleaning and water conditioning); in environmental monitoring; in biometric and biomedical analysis (for in-stance, blood test for lithium ions, specific proteins, vitamins, etc.).

Among different types of optical chemical sensors, colorimetric sensors are especially attractive because they recognize analytes through color change that allows obtaining the visually observed and easily measurable analytical signal [4, 7]. Sensitive optical element is defining part of optical chemical sensor (optode) and is called transducer. It provides the molecular or ionic recognition by way of change its optical properties in dependence on the analyte. This optical signal may be absorption, emission, transmission, reflection of light by the transducer in the optode [2, 3]. Absorption is no doubt the most frequently used detection technique in analytical laboratories due to its high flexibility for adaptation to a wide variety of analytical problems.

In the class of optical analytical methods the spectrophotometry is traditionally used. In this case, optical density or transmission of solutions are evaluated with subsequent their recalculation in terms of parameters of substances under investigation sought for. Frequently, the optical spectrum obtained is so complicated that cannot be easily interpreted. Also, traditional spectrophotometers needs a sample preparation and have unsatisfactory mass and dimensional characteristics (5-8 kg) that restricts their applications to large scale quick tests.

The transparent polymeric optodes changing dye can be applied both in solid phase spectrophotometry and in visual rapid determination of substances. The visual determination can be automated using different means of color images capturing by a computer and their subsequent digital processing. The latter can be

automated using different means of color images capturing by a computer and their subsequent digital processing.

The analytical signal measurement can be carried out using not only standard spectrophotometric equipment, but also some modern engineering solutions like portable fiber optic spectrometer connected to a mobile computer or smart (or even cell) phone and also the naked eye without the use of an expensive equipment. Naturally, the naked eye techniques cannot be as accurate as spectrophotometry. That is why the visible color changes should be measured using some device, say, a scanner, a color sensor, a digital camera, etc. An optode image is captured and transferred to a computer and the color is interpreted using an imaging software. Following [8], we will call this analytical method Digital Color Analysis (DCA). At present, employment of digital image processing has been widely introduced in analytical chemistry due to opportunity of fast and direct quantitative analyte determinations [9, 10] and simultaneous analytes detection [11–13].

2. Matrix for analysis

Optical chemical sensors usually utilize immobilized reagents in a solid matrix. The matrix serves to encapsulate the reagent such that it is accessible to the analyte while being impervious to leaching effects. In most reagent-based optical sensors, the reagent is immobilized in a solid matrix usually in the form of a monolith or a thin film. The reagents immobilized into the sensor are responsible for the extraction of the analyte into the sensing material and generating an optical signal proportional to the change in the concentration of the analyte [9].

2.1. Types of matrices

Choice of a support matrix depends on various parameters like permeability for the analyte, mechanical stability and suitability for reagent immobilization. Polymers have been widely used as support materials for a broad range of optical sensors. In order to produce optodes that virtually are a polymeric material containing functional groups being able to sorb and extract analytical reagents, and also determined substances. Much has been published on polymer-based sensors. The most widely used materials include polystyrene (PS), polyvinyl chloride (PVC), polymethylmethacrylate (PMMA), polydimethyl siloxanes (PDMS), and polytetrafluoroethylenes (PTFE) and cellulose derivatives such as ethyl cellulose.

2.2. Polymer Matrices

Polymer materials are frequently used matrices for the indicator chemistry in optical sensors. This is necessary for several reasons [9]:

- First, the indicator has to be immobilized to an optical waveguide or an optical fibre which is then brought into contact with the analyte solution. If one would pour an aqueous solution of the indicator dye directly into the sample solution, e.g. into a bioreactor, then the whole sample solution would be contaminated.

- Next, the indicator dye needs a solvent to interact with the analyte. Pure crystalline indicator dyes might react at the surface but not all indicator would react due to hindered diffusion. Therefore, the indicator is dissolved in a polymer which allows free diffusion of the analyte to and from the indicator molecule.

- The polymer has the function to retain the indicator in place so that no leaching into e.g. aqueous sample solution occurs. This can be achieved by covalently immobilizing the dye to the matrix but also by simply dissolving a hydrophobic and water-insoluble dye in a hydrophobic polymer. The polymer can also be used to tailor the selectivity and sensitivity of the optical sensor due to enrichment of the analyte by the polymer material.

- Furthermore, the polymer may be permeable for gases but not by ions again inducing selectivity for certain analytes.

- Finally, the polymer can provide optical isolation against ambient light and thus prevent bleaching and light interference.

2.3. Requirements for sensor polymers

Polymer materials have to fulfill various requirements to enable optical sensing. First of all, the indicator dye and all additives have to dissolve well in the polymer (and must not be washed out). The analyte also has to be soluble in the polymer and must be able to diffuse fast into the polymer and within the polymer. The polymer material has to be chemically and physically stable in order to achieve good operational lifetime and shelf-life (important for practical applications). Furthermore, no crystallisation/ migration/reorientation of the indicator chemistry in the polymer must occur. This can happen even after weeks or months if indicator solubility is not as high as expected. [4] The polymer must be stable even at elevated temperatures (e.g. to be resistant to steam heat sterilization). It should be stable against ambient light, chemicals (acids, bases, oxidants) and it should be non-toxic and biocompatible (especially when used in clinical and biochemical applications). The polymer should not have any intrinsic colour/luminescence, and it should be optically transparent in the spectral range

where measurements are being performed. Finally, the material should have good mechanical stability.

2.4. Principle of operation of the optical sensor

Indicator sensitive material [13] is simple to manufacture, is capable of reacting to broad range of analyzed substances, and also makes it possible to determine analyzed substances with increased precision at level of maximal allowed and dangerous concentrations in laboratory practice and field conditions in different objects with simplified visual and photo-metric estimate.

In indicating sensitive material [13] hard polymer carrier is made of polymer material containing functional groups, providing inter-molecular interactions with reagent and/or determined substance. Functional groups as are contained in the links of an optically transparent polymer and additionally introduced, preferably at the stage of forming the polymer carrier.

Functional groups are selected from row: amide - CONH_2 , carboxyl - COOH , hydroxyl - OH , nitrile - CN , complex ether - COO , carbonyl - $>\text{C}=\text{O}$, ether - $-\text{O}-$, sulfur -containing - SH , - $\text{S}-$, - $\text{S}=\text{C}$, - SO_3H , - SCN , halogen-containing - CF_3 , - F , - Cl , - I , organic and non-organic salt-like - (alkyl)acrylates of metals, carboxylates of metals.

Preferably, the solid carrier polymer used polyesters such as polycarbonates $[-\text{ORO-CO-}]_n$, containing in its composition carbonyl functional groups $>\text{C}=\text{O}$.

As a solid carrier is used the polymeric polyvinyl esters such as polyvinyl acetate, $[-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-]_n$, comprising in its structure ester functional group $-\text{COO}$.

Advantageously as the solid carrier polymer used polyalkylacrylates $[-\text{CH}_2-\text{CR}(\text{COOR}')-]_n$, or copolymers thereof with (alkyl)acrylic acid $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOH})$ or salts thereof with an (alkyl) acrylic acid $(\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COO}))_n\text{Me}$, e.g. (meth) acrylates containing metal composition in its carboxyl - COOH , - COO ester functional groups and metal carboxylates $(\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COO}))_n\text{Me}$.

Also, as the solid carrier polymer used polyacrylonitrile $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$, or copolymers thereof with (alkyl)acrylate $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOR}')$, styrene - $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ containing in its structure a nitrile $-\text{CN}$, $-\text{COO}$ ester functional groups.

Preferably, the solid carrier polymer used polyacrylamides $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ and / or copolymers thereof with (alkyl) acrylate $\text{CH}_2=\text{CR}(\text{COOR}')$, and / or acrylonitrile, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})$, and / styrene or $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ containing in its composition amide $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$ nitrile functional groups.

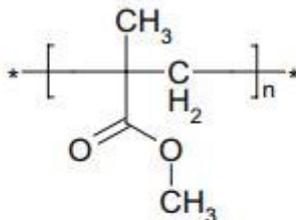
The activity of the solid polymeric support given through the use of appropriate forms of polymerization or after polymerization - termopress. In the former case, the polymeric material, typically formed as a thin large-area wafers, which are subsequently cut to the desired plate size.

Furthermore, to obtain a clear indicator sensitive material use ready transparent polymers, which are dissolved in a solvent and reactant materials containing the foregoing functional groups. The mixture was stirred until homogeneous, then the viscous solution was poured into a mold or a plane-parallel surface of the material with poor adhesive properties, such as a fluoroplastic substrate and a thick film obtained was dried. If necessary, the latter is cut into sheets (films) of the desired size. [13]

Formed tracer material, if necessary, stored in sealed polyethylene; the latter is required if the reagents are used as substances which are sensitive to oxygen and moisture.

2.4. Types of polymers used in optical sensing

- Lipophilic Polymers



poly(methyl
methacrylate)
(T_g ~100 °C)

Polymers that have a high glass transition temperature (T_g) are brittle. They require plasticizers to make them flexible. Furthermore, the high density/rigidity of the polymer chains (without plasticizers) hinders diffusion of ions and gases in the polymer matrix. Therefore, plasticizer to polymer ratios of up to 2:1 are required. While PVC is soluble in tetrahydrofuran and cyclopentanone, polymers such as PMMA, PS and PVAc are also soluble in ethyl acetate, ethylmethyl ketone, dichloromethane, etc.

- Hydrophilic Polymers

Hydrophilic polymers provide a matrix which is comparable to an aqueous environment. Ions can diffuse quite freely, but the possible water uptake (10-1000%) can cause significant swelling of the polymer. Swelling of the matrix affects the optical properties of the sensors and, consequently, the signal changes. Immobilization of the indicator chemistry usually is achieved via covalent bonding to the polymer.

- Ionic Polymers (Polyelectrolytes)

Polyelectrolytes exhibit a large amount of dissociable groups. These compounds are often used for ion-exchange chromatography. They can also be used to exchange their counterions with indicator ions.

- Sol-gel glass

The sol-gel process allows the preparation of glass films where indicator chemistry can be incorporated. The production of ceramic materials and glassy networks is based on the polymerisation of suitable precursors at low temperature. The increasing popularity of sol-gels in sensor applications results from the processing versatility.

There are a number of variables which affect the hydrolysis and condensation rates and hence the microstructure of the sol-gel glass. The detailed microstructure of sol-gel glasses depends on parameters such as nature and concentration of the catalyst, water sol-gel precursor ratio (R), precursor type, nature of the solvent, ageing time, ageing temperature, drying time and drying temperature. The process can be adapted for formation of thin sensor layers. At the sol stage, thin glass films can be formed by dip-coating or spin-coating. These films are porous and are used for sensor applications.

- Molecularly Imprinted Polymers (MIPs)

Molecular imprinting can be accomplished in two ways: the self assembly approach and the preorganisation approach. The first involves host guest complexes produced from weak intermolecular interactions (such as ionic or hydrophobic interaction, hydrogen bonding) between analyte and the functional monomers. The self assembled complexes are spontaneously formed in the liquid phase and are sterically fixed by polymerisation. After extraction of the analyte, vacant recognition sites specific for the imprint are established. Monomers used for self assembly are methacrylic acid, vinylpyridine and dimethylamino methacrylate.

3. Methods of immobilization of organic reagents

Three general methods are widely applied for the immobilization of reagents in optodes. They are called physical, chemical immobilization and impregnating.

- The physical immobilization technique is very simple and virtually applicable to all systems. This method on an inert matrix can be done by using

different inert matrices. Physical immobilization is based on non-covalent interaction of the reagent with the carrier by means of sorption, electrostatic forces, the formation of hydrogen or other types of low-energy interaction [14]. Physical immobilization may include adsorption, entrapment, encapsulation or electrostatic attraction between the reagent and polymer matrix. Reagent in the matrix is held due to weak intermolecular interaction and not washed in a solution. Immobilization of analytical reagents is in static and dynamic modes. Immobilization of analytical reagents is carried out in static and dynamic modes. In the first case, the carrier is maintained in the aqueous or aqueous-organic reagent solution in a certain time and washed with water. In the second case, the reagent solution is applied droplets, or pumped, such as by a peristaltic pump through the carrier. The only problem associated with physical immobilization is the leaching of template, which is a major factor in the control of pore size. Physical immobilization advantage is that non-covalently associated with the carrier reagents can achieve higher local concentrations in the bulk or on the surface and forming heavily dyed complexes coordinatively saturated.

- The chemical immobilization is finished by formation of covalent bonds between the reagent and support matrix. This kind of immobilization provides a rather strong coupling of the indicator and minimizes leaching. A prerequisite for chemical immobilization is the availability of reactive groups at the indicator or the support matrix. The result of the process is stable, durable and mechanically durable system. These test systems can be reused after the destruction of the complex formed in the determination of, for example, by washing with water or acid. However, multi-stage, the complexity, the complexity of the synthesis, the toxicity of chemicals used and their low availability limit the use of such a method.

- Impregnation – the indicator is immobilized in the polymer matrix through physical adsorption, chemisorption or electrostatic bonding, i.e. it means soaking of the matrix in a solution of the modifier. It is simple and not a laborious way. The polymer thin film is dipped into a saturated indicator solution and the

solvent is then left to evaporate [9]. Obtained sorbents have low stability and do not provide sufficient reproducibility of the analytical results [4].

The most convenient way is physical immobilization, because these methods are simple and involve mild reaction conditions. As chemical immobilization is complexity and labour intensity of processes.

4. Scientific achievements in the field of chemical sensors

Spectrophotometric methods in the ultraviolet and visible regions is widely used for determination of metal ions in analytical chemistry. There are many complexing agents which give colored complexes with metal ions. Known optical chemical sensors for determination of metal ions [15], which is essentially a transparent hard PVC carrier (matrix), which is immobilized an analytical reagent . Such sensors can be applied only in laboratory conditions, using a spectrophotometer. Also, when immobilized reagent in the matrix needs to be translated into a lipophilic form. This increases the complexity and expense of manufacturing reagent sensitive indicator material.

Also known indicator sensitive powdered materials which are used in the form of tablets or display tubes for the determination of metal ions , anions , organic compounds in liquids. Indicator sensitive material is an opaque powder reagent on its surface [15].Detection of colored compounds produce visually. The presence and quantity of analyte is judged by staining intensity tablet by comparison with a reference scale. For analytical signal for indicating the length of the tubes take the colored area of the powder after its contact with the fluid being analyzed . For more accurate analysis depending on the concentration of the analyte is expedient to use tubes with different diameters - for low concentrations of about 1 mm, for high concentrations - 2-2,5 mm. When detecting the opacity tool powders necessitates measuring the amount of light reflected by the tablet, which reduces the accuracy of the analysis. Furthermore, storage of test tubes require special containers.

For a rapid test using the indicator components sensitive material based on polyurethane in the form of an opaque white tablets with the immobilized reagent in the scope thereof . Detection of colored compounds can be carried out visually or with the use of special devices, detects changes in the spectral characteristics of the sensor after sorption and formation of the colored compound [16]. Full use of the opacity of the matrix causes reflectance spectroscopy, resulting, as in the previous case, to reduce the measurement accuracy. By visual inspection of a

component is judged by the color tone appeared , but the numbers - its intensity after comparison with a reference scale that allows you to get only semi-quantitative result , the error which can be up to thirty percent.

Thereby, many scientific groups carry out researches aimed on creating transparent matrices able to preserve both analytical properties of immobilized reagents and optical properties of an initial matrix.

During the development of experimental studies, preference was given to the optical transparent polymer matrix due to that its absorbance can be measured in most ease way. Another advantages of the polymeric materials are its high mechanical strength, chemical resistance, processability and ability to be easily incorporated into measuring instrument [8-10].

In paper [11], it is proposed to use transparent polymethacrylate matrix (PMM) for physical immobilization of analytical reagents. This allows to combine transparencelossless immobilization of reagents in the solid phase with the reagents capability to participate in the analytical reaction accompanied by an optical effect [17].

Gavrilenko et al. [4-6, 9] developed a special original technique and laboratory installation. By means of the installation a radical block polymerization of a methacrylic monomers is fulfilled in form of plates 0.5-0.6 mm thick. Then the plates are parted into necessary size chips. Each of the chips is the PMM plate. Then (Fig. 2) the immobilization of analytical reagents in a static mode is implemented where the PMM is exposed in water, water-organic or organic reagent solutions for 5-15 min.

As a result of the PMM contact with a solution containing determined component, in the optode, under certain pH, a colored coordinatively saturated complex is formed, a color of which is in one-to-one correspondence with the content C of the determined component in the sample. The absorption spectrum of the matrix has a maximum corresponding to the wavelength λ_{\max} defining its color. A particular color depends mainly on the reagent and determined component, and its tint (or color intensity) – on the component amount. An optical

signal of the polymeric optode to be inputted into the computer can be digitized by means of a color sensor or usual office scanner.

For example, in Table 1 some of metals are shown as determined components and their appropriate analytical reagents, optode colors and absorption spectrum maximums.

Table 1. Reagents immobilized into optodes to be intended to determine some of metal ions.

Metal	Reagent	Short name	Optode color	λ_{max} , nm
Ni (II)	1-(2-pyridylazo)-2-naphtol	PAN	crimson	525, 565
Cu (II)	Pb(II)-diethyldithiocarbamate	Pb(Ddte)2	yellow brown	430
Ag (I)	dithizone	DThZ	red violet	520
Fe (II,III)	2,2'-dipyridyl	2,2'-dip	red	520
	1,10-phenantroline	1,10-phen	orange	510

Previous investigations [5-6] have shown that the absorption spectra of the modifying reagents and analytical reaction products generated in a solid phase under contact with determined component, in a solution and in the PMM coincides. The reagents immobilized and analytical reaction products have no effect on the PMM transparency what enables to carry out direct measurement of its optical characteristics at high accuracy.

The optodes developed were tested in practical techniques for detection of Fe (II, III) and chlorides in mineral water, Cu (II) and Ag (I) in drinking tap water, ascorbic acid in orange juice, fluorides in toothpaste and shown highly satisfactory outcomes [12,13].

The optode with immobilized complexing reagents changes color in water solutions after contact with determined metal owing to formation of complexes in the polymeric matrix. Spectrophotometric characteristics of the immobilized reagents and their complexes with metal ions were investigated and described in [18–20].

The immobilized reagents and their complexes with metals do not affect the transparency of PMM. It should be noticed that a colorimetric signal appears after short contact of an optode with a substance under determination and remains unchanged for a long time, at least half or one year in dependence on the type of immobilized reagent.

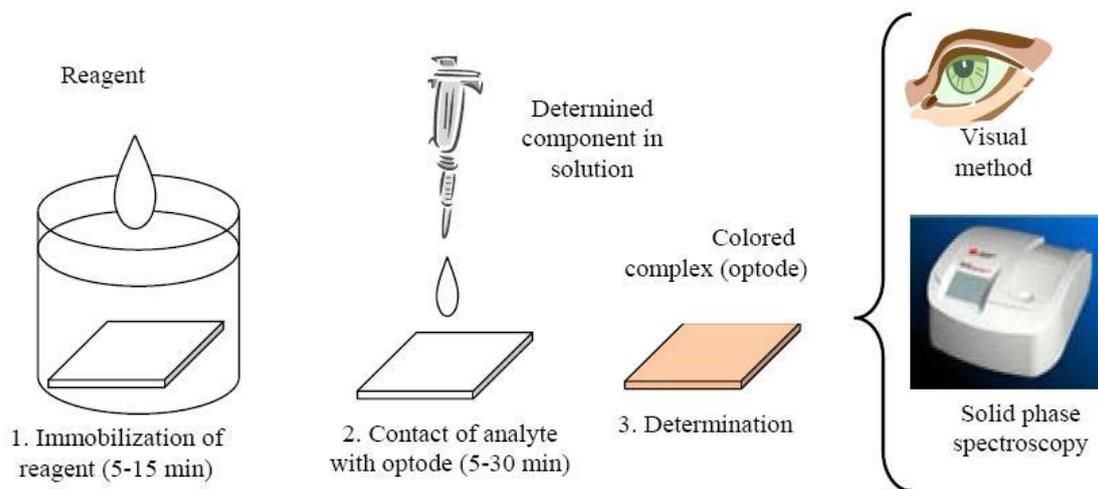


Figure 2. Stages of obtaining the polymeric optodes

4.1. Digital color analysis

An optical signal of the polymeric optode to be inputted into the computer can be digitized by means of a color sensor, CCD camera or even usual office scanner (see Fig. 3).

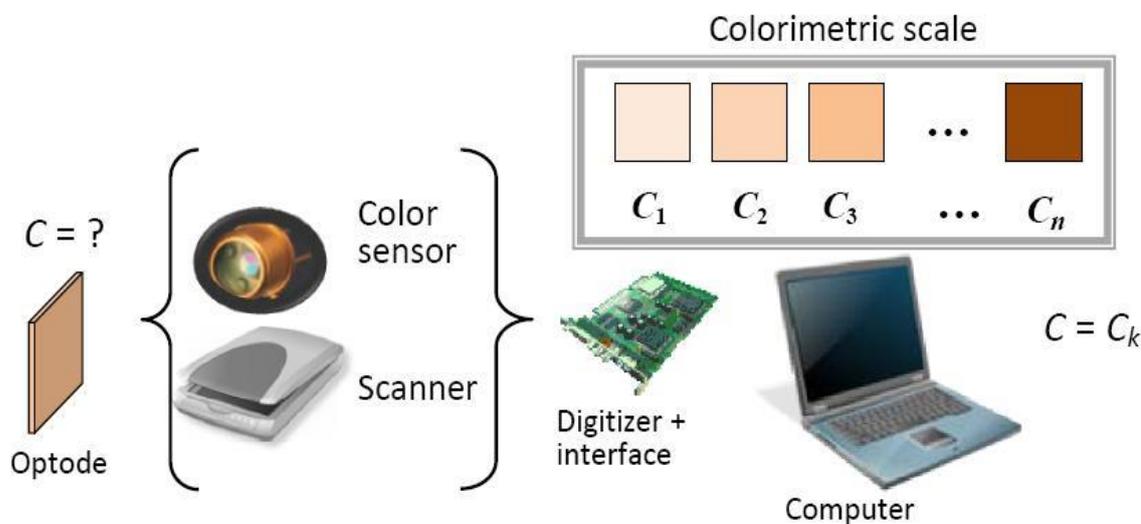


Figure 3. Generalized structure of Digital Color Analysis.

The proposed DCA on the basis of polymeric optodes [21] was implemented by means of the following two different tools:

- the office scanner Scanjet (Hewlett Packard Inc., USA) in color mode RGB 24 bits with resolution 300 dpi and graphic editor Adobe Photoshop. The latter allows to select a work channel that is one of the RGB coordinates.
- the MTCSiCS color sensor connected to evaluation board modEVA-TOP (MAZeT GmbH, Germany) (Fig. 4) as a digitizer that, in its turn, is connected to a laptop. The laptop runs software that among other things calculates the color difference dE in the RGB color space by the equation (3).

4.2. Colorimetric scale

In both computerized and non-computerized visual determination, in order to assign a content value to the given determined component (optode) it is necessary to have a *colorimetric scale* representing a set of *reference color samples*, luminosity of which corresponds to known values of concentration C_k , $k = 1, \dots, n$, where n is a number of the reference samples. The scales can be obtained by means of scanning the reference samples used at plotting the *calibration curves* under solid phase spectrophotometric determination. After capturing the sample colors by the computer and setting up the appropriate concentration values, a storage of the reference samples becomes to be not necessary. [21]

A formal statement of the DCA problem can be as follows. Let $A = \{a_1, a_2, \dots, a_n\}$ be a set of the work channel coordinates describing the reference sample colors (the *work channel* will be called the coordinate of a standard color system for which the calibration curve has a most slope), $C = \{c_1, c_2, \dots, c_n\}$ be a set of determined component concentration values as-signed to the reference color samples, and n be the number of reference samples. The colorimetric scale will be called the mapping

$$S = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \dots & a_n \\ c_1 & c_2 & \dots & c_n \end{pmatrix} \quad a \in A, c \in C$$

Let x_i be the determined component ($i = 1, \dots, m$, where m is a total number of determined components for the given analytic environment) and C_{x_i} be its sought content.

Then the DCA problem is to find a nearest by the reference sample color to the given optode, that is

$$C_{x_i} = \arg \min_{a \in A} D(a, a_{x_i}), \quad (2)$$

where $D(a, a_{x_i})$ is a distance function (color difference) between color of the optode and that of the reference sample.

In practice, the *color difference* dE can be computed in the RGB color space by the formula (see, for example, [21]):

$$D=dE= \sqrt{D_R^2 + D_G^2 + D_B^2}, \quad (3)$$

where $D_R = R_0 - R$, $D_G = G_0 - G$, $D_B = B_0 - B$;

- R_0, G_0, B_0 are color coordinates of samples after contact with a plain solution;
- R, G, B are color coordinates of samples after contact with the solution containing the substance under determination.



Figure 4. Evaluation Board for determining the color coordinates

So, metrological performance of the DCA method is not worse than that of the solid phase spectrophotometry. The colorimetric data enable effective computer implementation of the analytic method.

References

1. Gründler P. Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers. - Berlin; London: Springer, 2007. - 273 p.
2. Kattrall Robert W. Chemical sensors . - Scientific World , 2000 - p.87
3. IUPAC, Selectivity in Analytical Chemistry (IUPAC Recommendations 2000), 2001.
4. C. McDonagh, C.S. Burke, B.D. MacCraith, Optical Chemical Sensors, Chemical Reviews, vol. 108, no. 2, pp. 400-422, 2008.
5. R. Narayanaswamy, O.S. Wolfbeis (Eds.), Optical sensors. Industrial, Environmental and Diagnostic applications, Springer, 2004. - 421 p.
6. N. Kaur, S. Kumar, Colorimetric metal ion sensors, Tetrahedron 67 (2011) 9233-9264.
7. E. Kaneko. Development of visual analytical methods for trace determination. Analytical Sciences. 2004, vol. 20, pp. 247-254.
8. E. Hirayama, T. Sugiyama, H. Hisamoto, K. Suzuki. Visual and colorimetric lithium ion sensing based on digital color analysis. Analytical Chemistry. 2000, 72, pp. 465-474.
9. G. J. Mohr, Polymers for optical sensors, in: F. Baldini et al. (eds.), Optical Chemical Sensors, Springer, Netherlands, 2006, pp. 297-321.
10. I. Oehme, O.S. Wolfbeis, Optical sensors for determination of heavy metal ions, Microchim. Acta 126 (1997) 177–192.
11. I. Oehme, S. Prattes, O.S. Wolfbeis, G. J. Mohr, The effect of polymeric supports and methods of immobilization on the performance of an optical copper(II)-sensitive membrane based on the colourimetric reagent Zincon, Talanta 47 (1998) 595–604.
12. H.N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon and H. Tian, Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 79-93.

13. N.A. Gavrilenko, G.M. Mokrousov, The indicator sensitive material for determination of microquantities of substances. Patent 2272284 (RU), 2004.
14. N.A. Gavrilenko, N.V. Saranchina, Analytical properties of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol immobilized on a polymethacrylate matrix, *Journal of Analytical Chemistry*, 64 (2009) 226-230.
15. N.A. Gavrilenko, A.V. Sukhanov, O.V. Mokhova, Redox and acid-base properties of 2,6-dichlorophenolindophenol immobilized on a polymethacrylate matrix, *Journal of Analytical Chemistry*, 65 (2010) 17-20.
16. Zolotov A. Simplest means of analytical control // *Chem. Prom.* , 1997, № 6 - p.48- 56).
17. *Soros Educational Journal* number 8, 1998, p.68.
18. S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Silushkin, Method of determining amount of analysed substance from color scale, Patent 2428663 (RU), 2011.
19. S.V. Muravyov, N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S. V Silushkin, P.G. Ovchinnikov, Colorimetric scales for chemical analysis on the basis of transparent polymeric sensors, *J. Phys.: Conf. Ser.* 238 (1) (2010) 012051.
20. N.A. Gavrilenko, A.S. Spiridonova, S.V. Muravyov, Polymethacrylate optical sensors for chemical analysis, in: *Proceedings of the XX IMEKO World Congress, Busan, South Korea, 2012*, pp. 2075–2078.
21. Muravyov S.V., Gavrilenko N A. Spiridonova A.S., Silushkin S.V Digital color analysis for chemical measurements based on transparent polymeric optodes // *Proc. of the 9th Intern. Symp. on Measurement Technology and Intelligent Instruments (ISMTH-2009) Saint-Petersburg. Russia, 29 June-2 July 2009. - Saint-Petersburg 2009.- P. 138-141.*