

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ДАЛЬНЕВОСТОЧНОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ

УДК 504.53, 681.2:001.92

№ госрегистрации: 01200964108

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Директор филиала
чл.-корр. РАН
Кульчин Ю.Н.



ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

по теме:

Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области нанокompозитных оптических материалов и сенсоров на их основе в центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)»

Шифр 2009-07-5.2-00-09-002

Государственный контракт от 18 ноября 2009 г. № 02.552.11.7076

в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (мероприятие Программы 5.2)

Этап 3

Создание и испытания образцов и методик. Проведение дополнительных исследований, обобщение и оценка результатов исследований.

(заключительный)

Научный руководитель,
чл.-корр. РАН, профессор

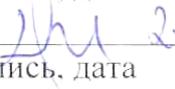
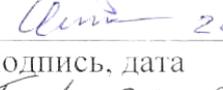
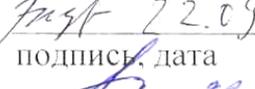
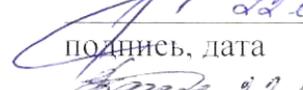
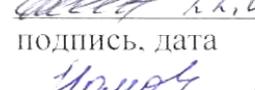
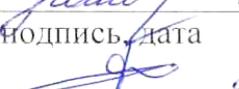
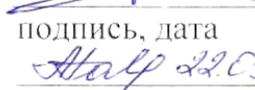
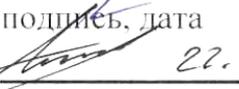
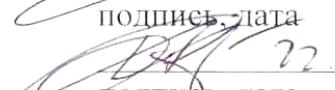
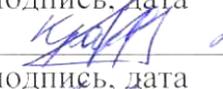
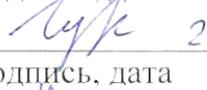
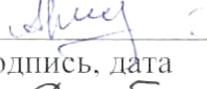
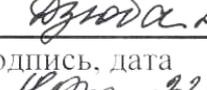
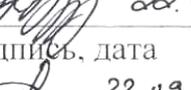
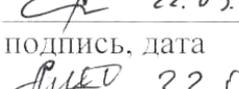
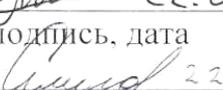
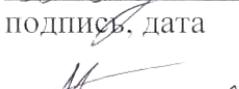
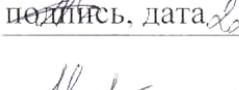
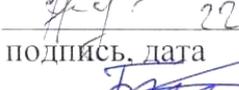
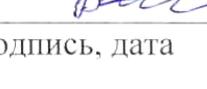
Кульчин Ю.Н.

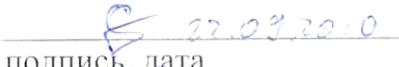
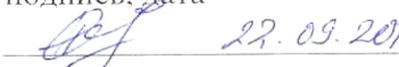
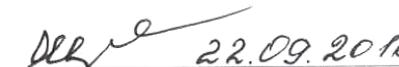
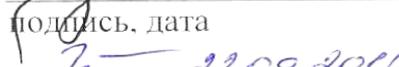
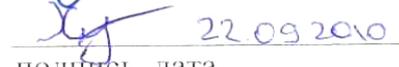
подпись, дата

Владивосток

2010

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель, чл.-корр. РАН, зав. лаб., д.ф.-м.н.	 22.09.2010	Кульчин Ю.Н. (Введение, раздел 1, Заключение)
Исполнители темы г.н.с., д.ф.-м.н.	 22.09.10	Витрик О.Б. (раздел 2)
г.н.с., д.ф.-м.н.	 22.09.2010	Дзюба В.П. (раздел 1)
в.н.с., д.х.н.	 22.09.10	Шапкин Н.П. (раздел 1)
в.н.с., д.ф.-м.н.	 22.09.2010	Безвербный А.В. (раздел 3)
зав. лаб., к.т.н.	 22.09.2010	Вознесенский С.С. (разделы 1-8)
с.н.с., к.т.н.	 22.09.2010	Гамаюнов Е.Л. (раздел 1)
с.н.с., к.т.н.	 22.09.2010	Номоконова Н.Н. (раздел 1)
с.н.с., к.ф.-м.н.	 22.09.2010	Ромашко Р. В. (раз- дел 2)
м.н.с., к.ф.-м.н.	 22.09.10	Галкина А.Н. (раздел 2)
м.н.с., к.ф.-м.н.	 22.09.10	Ланцов А.Д. (раздел 2)
с.н.с.	 22.09.10	Дышлюк А.В. (раз- дел 2)
м.н.с.	 22.09.10	Ким А.Ю. (раздел 2)
м.н.с.	 22.09.2010	Краева Н.П. (раздел 3)
м.н.с.	 22.09.2010	Гурбатов С.О. (раз- дел 3)
м.н.с.	 22.09.2010	Кучмижак А.А (раз- дел 2)
м.н.с.	 22.09.2010	Дзюба И.В. (раздел 1)
инж.-программист	 22.09.2010	Кажура А.Н. (разде- лы 6,8)
инженер	 22.09.2010	Миличко В.А. (раз- дел 1)
инж.-программист	 22.09.2010	Жижченко А.Ю. (раздел 2)
инж.-программист	 22.09.2010	Амосов А.В. (разде- лы 6,8)
м.н.с.	 22.09.2010	Коротенко А.А. (раз- дел 1)
инженер	 22.09.2010	Непомнящий А.В. (раздел 1)
м.н.с.	 22.09.10	Безрук М.Н. (раздел 2)

инженер-электроник	 подпись, дата	Симаков Е.А. (раздел 1)
лаборант	 подпись, дата	Попик А.Ю. (раздел 1)
техник	 подпись, дата	Тутов М.В. (раздел 1)
Соисполнители: Чл.-корр. РАН, зав. лаб., д.х.н. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Щипунов Ю. А. (введение, раздел 3, заключение)
н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Семилетова И. В. (раздел 3)
с.н.с., к.х.н. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Постнова И. В (раз- делы 3).
м.н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Карпенко Т. Ю. (раз- дел 3)
м.н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Крекотень А. В. (раздел 3)
м.н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Сарин С. В. (раздел 3)
м.н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Хлебников О. Н. (раздел 4)
м.н.с. ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Силантьев В. Е. (раздел 3)
н.с. информационно-аналитического отдела интеллектуальной собствен- ности ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Ляховская О.Н. (раз- дел 7)
Нормоконтролер, зав. отделом интеллектуальной соб- ственности ИХ ДВО РАН	 подпись, дата	Ивлешкина О. Н.

РЕФЕРАТ

Отчет 157 с., 46 рис., 5 табл., 57 источников, 7 приложений

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СЕНСОРЫ, ГАЗОВЫЕ СРЕДЫ, ХЕМОСЕНСОРНАЯ ЯЧЕЙКА, КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ, pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ.

Цель работы – использование научных приборов и оборудования, а также методов научных исследований, разработанных или освоенных центром коллективного пользования научным оборудованием при проведении поисковых научно-исследовательских работ в области нанокompозитных оптических материалов и сенсоров на их основе в центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)» для последующего дооснащения имеющегося специализированного научного оборудования, развития новых и совершенствования существующих методов выполнения измерений для обеспечения и развития исследований в форме коллективного пользования.

В результате проведенных исследований третьего этапа работ по государственному контракту разработан и испытан лабораторный образец мультисенсорной интегрально-оптической ячейки для анализа многосоставных газовых сред. Разработана методика проведения структурных исследований органических наноструктурированных объектов – полисахаридов пектинов и альгинатов и их комплексов в жидких средах с применением измерительных комплексов мало- и широкоугольной дифракции рентгеновского излучения. Создан и испытан лабораторный образец тонкопленочного сенсора, проявляющего чувствительность к ионам водорода. Выполнены междисциплинарные исследования аналитическими взаимоконтролирующими и взаимодополняющими методами по заказам организаций на базе имеющихся у ЦКП специализированных комплексов (лабораторий) или групп исследований. Обеспечена поставка специального оборудования и проведение пуско-наладочных работ. Проведена модернизация интернет-сайта ЦКП

За счет внебюджетных средств проведена технико-экономическая оценка рыночного потенциала полученных результатов. Изготовлены матрицы для сенсоров.

Результаты НИР могут быть использованы для проведения опытно-конструкторских и опытно-технологических работ, направленных на создание нелинейно-оптических устройств, преобразователей частоты, фотонных кристаллов, оптических сенсоров и других областей гражданского применения, а так же направленных на разработку функциональных биомиметических наноматериалов широкого применения.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Создание и испытание лабораторного образца мультисенсорной интегрально-оптической ячейки для анализа многосоставных газовых сред	12
1.1 Отработка методики создания интегрально-оптических волноводов	12
1.2 Исследование хемосенсорного отклика красителей метиленовой и ализариновой групп к газам, входящим в группу приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха	17
1.3. Количественная оценка сенсорного отклика и выявление порога чувствительности интегрально-оптических волноводов к загрязнителям атмосферного воздуха.....	25
1.4 Разработка лабораторного образца мультисенсорной ячейки для анализа многосоставных газовых сред	26
Выводы.....	28
2 Разработка методики проведения структурных исследований органических наноструктурированных объектов – полисахаридов пектинов и альгинатов и их комплексов в жидких средах с применением измерительных комплексов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения.....	30
3 Создание и испытание лабораторного образца тонкопленочного сенсора, проявляющего чувствительность к ионам водорода.	39
3.1 Красители и их конъюгаты на макромолекулах полисахаридов для оптических сенсоров	39
3.1.1 Подбор кислотно-основных красителей.....	39
3.1.2. Метод конъюгации красителей на макромолекулах полисахаридов.....	41
3.1.3 Полисахариды, использованные для конъюгации.....	42
3.1.4 Синтез конъюгированных красителей с полисахаридами	44
3.2 Спектральные свойства конъюгированных красителей.....	45
3.2.1 Характеристика спектральных свойств в водном растворе.....	45
3.2.2 Влияние конъюгации	47
3.3 Формирование нанокompозитной матрицы.....	52
3.3.1. Метод	52
3.3.2 Отработка метода формирования пленочного сенсорного покрытия на стеклянных пластинках	55
3.4 Изготовление и тестирование пленочных оптических сенсоров	63
3.4.1 Формирование нанокompозитной матрицы с иммобилизованными конъюгированными красителями.....	63
3.4.2 Изучение разработанных оптических тонкопленочных нанокompозитных сенсоров.....	65
4 Выполнение междисциплинарных исследований аналитическими взаимоконтролирующими и взаимодополняющими методами по заказам организаций на базе имеющихся у ЦКП специализированных комплексов (лабораторий) или групп исследований.	70
5 Обеспечение поставки специального оборудования и организация проведения пуско-наладочных работ.	87
6 Модернизация интернет-сайта ЦКП.....	88
7 Проведение технико-экономической оценки рыночного потенциала полученных результатов.	89
8 Изготовление матриц для сенсоров.	94
Заключение.....	95
Список использованных источников	97
Приложение А. Перечень аккредитованных лабораторий Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"	101
Приложение Б. Перечень аттестованных методик Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"	102

Приложение В. Справка о метрологическом обеспечении измерений Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"	109
Приложение Г. Перечень научного оборудования Центра коллективного пользования «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)» по состоянию на 20.10.2010 г.	111
Приложение Д. Информация о поставке и вводе закупленного оборудования в эксплуатацию	128
Приложение Е. Информация о центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов, мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛАМИ)»	143
Приложение Ж. Число организаций-пользователей ЦКП ЛаМИ за время выполнения проекта	156

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.1-2003 – Список использованной литературы

ГОСТ 7.32 – 2001 – оформление отчёта о НИР

ГОСТ 1.5—93 Государственная система стандартизации РФ. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов

ГОСТ 6.38—90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов

ГОСТ 7.1—84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.9—95 (ИСО 214—76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования

ГОСТ 7.12—93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила

ГОСТ 7.54—88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования

ГОСТ 8.417—81 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем отчете о НИР применяют следующие обозначения и сокращения:

ГСО - государственные стандартные образцы

ДВО РАН – Дальневосточное отделение Российской Академии Наук

ИАПУ – Институт автоматизации и процессов управления

КР – комбинационное рассеяние

МС – масс-спектрометрия

ЦКП – Центр коллективного пользования

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ИК – инфракрасный

УФ – ультрафиолетовый

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

М/ШУРР - мало- и широкоугловое рентгеновское рассеяние

СЭМ - сканирующий электронный микроскоп

Введение

Научно-исследовательская работа по теме «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области нанокompозитных оптических материалов и сенсоров на их основе в центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)» заключалась в разработке различных оптических сенсоров на основе чувствительных красителей, методик их изготовления и тестирования. Целью исследования являлось создание эффективных нанокompозитных оптических материалов и сенсоров для определения концентраций газов – основных загрязнителей атмосферы и pH водных растворов. Настоящий отчет является заключительным. Он включает основные экспериментальные результаты, полученные в ходе выполнения проекта, их обсуждение и технико-экономическую оценку рыночного потенциала полученных результатов.

На первом этапе проведены исследования интегрально-оптических сенсоров для детектирования состава газовой среды. Разработан корреляционный способ измерения массоразмерных и статистических характеристик ультрадисперсных коллоидных систем. Разработаны способы исследования полисахаридов пектинов и альгинатов в жидких средах. Проведен синтез полисахаридов с ковалентно прикрепленными pH-чувствительными красителями, изучению их кислотно-основных и спектральных свойств. Проведена иммобилизация красителей в силикатном нанокompозитном материале методом темплатного синтеза и изучению основных функциональных свойств, заключающемуся в спектральном отклике красителей на изменение pH. Синтезированы конъюгаты кислотно-основных красителей с полисахаридами, охарактеризованы их спектральные свойства в растворе, адаптирован метод их иммобилизации в нанокompозитной силикатной матрице, заключающийся в минерализации биополимеров, и проведено тестирование полученных сенсорных материалов.

В результате проведенных исследований второго этапа работ разработана базовая конструкция интегрально-оптической сенсорной ячейки, исследованы методы ввода и вывода излучения, системы регистрации выходных параметров, создан и исследован лабораторный образец интегрально-оптической хемосенсорной ячейки, получены характеристики детектирования односоставных газовых сред. Разработана методика исследования массоразмерных и статистических характеристик наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах с применением методов когерентной оптики. Доработана методология нанесения тонкопленочных силикатных покрытий с иммобилизованным сенсорным материалом, исследованы его характер и прочность закрепления в наноструктурированной матрице, сенсорные свойства, их взаимосвязь со структурой нанокompозитного материала. Проведены конкурсы на закупку оборудования. Заключены договоры с поставщиками оборудования. Модернизировано поло-

жение о ЦКП. За счет внебюджетных средств проведены патентные исследования. Модернизированы и введены в эксплуатацию новые помещения ЦКП.

За короткий промежуток времени был проведен большой объем исследований, включающих несколько стадий по разработке сенсорного материала. Были подобраны и изучены различные красители, разработан метод их конъюгации на макромолекулах полисахаридов и включения в силикатную нанокompозитную матрицу, оптимизированы рецептуры, отработана методика нанесения и охарактеризованы тонкослойные покрытия на стеклянных пластинках, включая адгезию с основой и спектральные свойства, изготовлены лабораторные образцы сенсоров и проведено тестирование их сенсорных свойств, определены основные параметры, характеризующие сенсорные материалы. Для выяснения структурной организации синтезированных материалов исследования проведены с помощью приборов, позволяющих выявить морфологические особенности строения на наноразмерном уровне. Поэтому в работе применялись такие современные методы как атомная силовая микроскопия с разрешением до нескольких нанометров и сканирующая электронная микроскопия с разрешением до десятков нанометров. Только их применение позволило выявить морфологию материалов, характер формирования и адгезии пленок к стеклянной подложке, что обусловило успешное решение задач, поставленных в проекте.

Целями данного, третьего, этапа являются:

Создание и испытание лабораторного образца мультисенсорной интегрально-оптической ячейки для анализа многосоставных газовых сред.

Разработка методики проведения структурных исследований органических наноструктурированных объектов – полисахаридов пектинов и альгинатов и их комплексов в жидких средах с применением измерительных комплексов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения.

Создание и испытание лабораторного образца тонкопленочного сенсора, проявляющего чувствительность к ионам водорода.

Выполнение междисциплинарных исследований аналитическими взаимоконтролирующими и взаимодополняющими методами по заказам организаций на базе имеющихся у ЦКП специализированных комплексов (лабораторий) или групп исследований.

Обеспечение поставки специального оборудования, и организация проведения пусконаладочных работ.

Модернизация интернет-сайта ЦКП.

За счет внебюджетных средств. Проведение технико-экономической оценки рыночного потенциала полученных результатов. Изготовление матриц для сенсоров.

В представленном отчете обобщены результаты исследований, полученные при выполнении всех трех этапов. Они показывают, что задачи, поставленные в проекте, были выполнены в полном объеме.

Основанием для проведения НИР, выполняемой в рамках федеральной целевой научно-технической программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», является государственный контракт от «18» ноября 2009 г. № 02.552.11.7076.

- **Исполнитель:** Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения Российской Академии наук (г. Владивосток).

- **Соисполнитель:** Институт химии Дальневосточного отделения Российской Академии наук (г. Владивосток)

1 Создание и испытание лабораторного образца мультисенсорной интегрально-оптической ячейки для анализа многосоставных газовых сред

Результаты исследования 2 этапа ГК показали, что, волновод, сформированный на натрий-силикатном стекле с нанесением слоя 0.01% спиртового раствора бриллиантового зеленого (БЗ), способен регистрировать пары аммиака в воздухе с необходимой степенью точности. Также было показано, что время срабатывания такого сенсора не превышает 6 секунд для предельно допустимой концентрации. При продувке чистым воздухом сенсор восстанавливается меньше чем за 10 секунд. При многократном воздействии аммиака различной концентрации ячейка остается работоспособной, что делает этот волновод перспективным для создания хемосенсорной интегрально-оптической ячейки.

На данном этапе ГК были поставлены и решены следующие задачи:

1. Отработаны методики создания интегрально-оптической хемосенсорной ячейки волноводов, включающей стадию нанесения красителя, стабилизации и релаксации волновода, а также расчет эффективных углов ввода светового излучения.
2. Исследован хемосенсорный отклик красителей метиленовой и ализариновой групп (Метиленовый красный (МК), Ализариновый красный (АК), Малахитовый зеленый (МЗ)) на газы, входящие в группу приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха, таких как: Cl_2 , SO_2 , NH_3 .
3. Произведена количественная оценка сенсорного отклика и выявлены пороги чувствительности интегрально-оптических волноводов к загрязнителям атмосферного воздуха.
4. Разработан и испытан лабораторный образец мультисенсорной ячейки для анализа многосоставных газовых сред

1.1 Отработка методики создания интегрально-оптических волноводов

В качестве подложек для создания хемосенсорной ячейки использовались пластины из натрий-силикатного стекла размером 35x15x3мм, одна из сторон которых обладает волноводными свойствами. Изучение топографии поверхности волновода проводилось с помощью атомно-силового микроскопа NanoDST (США). В качестве рабочего режима был выбран полуконтактный режим (Tapping mode). В результате получено изображение рельефа волноводной стороны (рисунок 1.1а,б). Площадь сканирования – 800x800 нм. Профиль скана приведен на рисунке 1.1в. Шероховатость поверхности имеет порядок 20–30 нм.

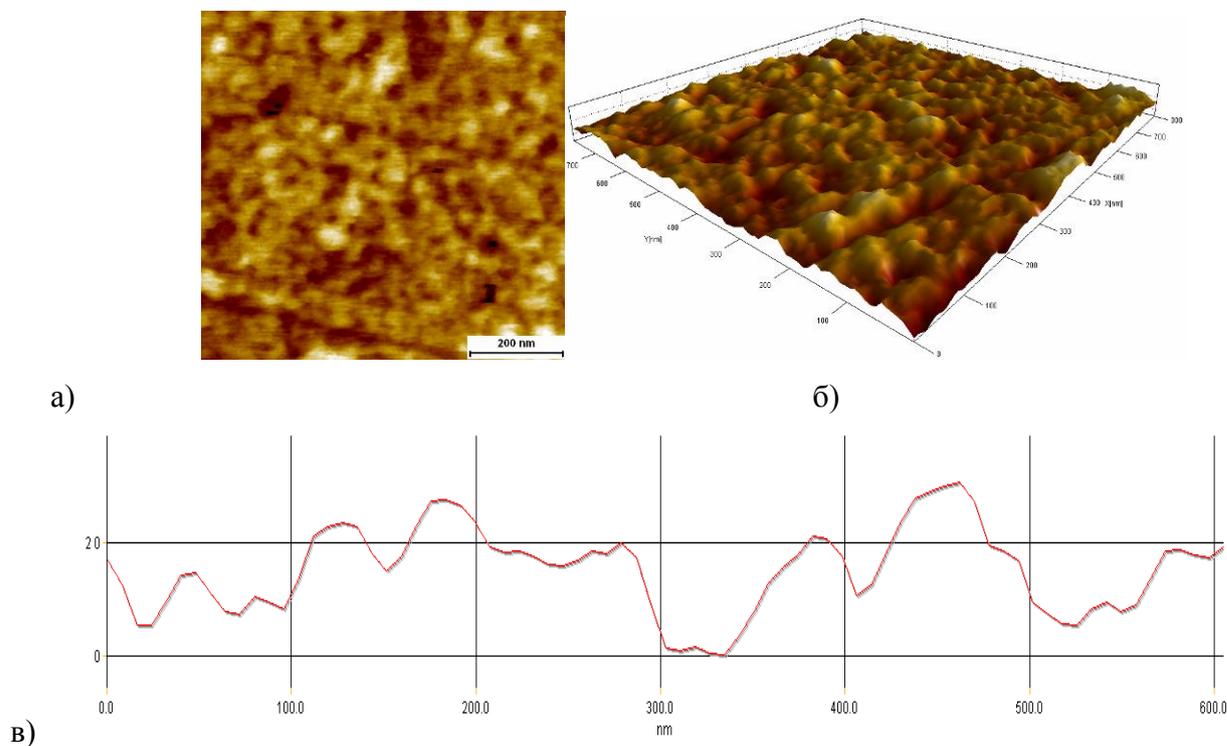


Рисунок 1.1 - Топография поверхности стеклянной подложки а) 2D-проекция, шкала 200 нм; б) 3D-проекция. в) профиль поверхности.

Параметры исходного волновода и образцов хемосенсорного элемента определялись для длин волн 633 нм и 532 нм. В качестве источников непрерывного излучения служили He-Ne – лазер ($\lambda=633$ нм) со средней мощностью излучения 10 мВт и твердотельный лазер с диодной накачкой $\lambda=532$ нм со средней мощностью излучения 20 мВт.

Количество волноводных мод и эффективный показатель преломления подложки из натрий-силикатного стекла измерялись методом призмного ввода на гониометрической установке. Призмы ввода и вывода сделаны из стекла ТФ-5 ($n_p=1.749853$). Угол призмы ввода составляет $59^{\circ} \pm 5''$. При такой установке призмы работают практически с параллельным воздушным зазором, при этом перепад толщины воздушного зазора на нижней грани призмы составляет примерно 0,1 мкм. Ошибка измерения угла ввода составляет $\pm 1'$, при этом ошибка определения эффективного показателя преломления составляет величину $\pm 2 \times 10^{-3}$. Потери волновода определялись методом сканирующего зонда. Полученные результаты приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Количество волноводных мод и эффективный показатель преломления волновода из натрий-силикатного стекла

Длина волны	Состояние поляризации	Номер моды	Эффективный показатель преломления	Потери, дБ/см	Показатель преломления

			ломления		
633	TE	0	1,53621	$4.13 \cdot 10^{-3}$	1,55387
		1	1,53286	$32 \cdot 10^{-3}$	
	TM	0	1,53587	$5.156 \cdot 10^{-3}$	
		1	1,53113	$23 \cdot 10^{-3}$	
532	TE	0	1,52239	$8.689 \cdot 10^{-3}$	1,55501
		1	1,52142	$14 \cdot 10^{-3}$	
		2	1,5184	$23 \cdot 10^{-3}$	
	TM	0	1,52215	$7.53 \cdot 10^{-3}$	
		1	1,51924	$12 \cdot 10^{-3}$	
		2	1,51703	$19 \cdot 10^{-3}$	

Показатель преломления используемого волноводного слоя определялся по методике [1] исходя из измеренных значений толщины плёнки и эффективного показателя преломления путём численного решения системы уравнений, для нулевой моды $M=0$.

$$\begin{cases} 2\pi Bh - M_i \pi = \varphi'_c + \varphi_s \\ n_f^2 = B^2 + N_i^2 \end{cases}$$

$$\varphi'_c = \varphi_c + \sin(2\varphi_c) + \sin(2\varphi_c) \cos(2\varphi_p) \exp(-4P_c s)$$

$$\varphi_c = \arctg\left(\frac{P_c}{B}\right) \quad \varphi_s = \arctg\left(\frac{P_s}{B}\right) \quad \varphi_p = \arctg\left(\frac{P_c}{\sqrt{n_p^2 - N_i^2}}\right)$$

$$P_c^2 = N_i^2 + n_c^2 \quad P_s^2 = N_i^2 + n_s^2$$

N_i - эффективный показатель преломления i -ой моды, M_i - порядок моды, h – толщина волновода, $n_c = 1$ – показатель преломления покровного слоя, $n_s = 1,5162$ - показатель преломления подложки, n_f - показатель преломления волноводного слоя, s – толщина зазора связи

На основании рассчитанных значений показателя преломления для волновода на натрий-силикатном стекле, а также исходя из способа ввода света в волновод при помощи призмного элемента связи были рассчитаны углы распространения излучения для рабочих длин волн ($\lambda=532\text{нм}$ и $\lambda=633\text{нм}$). Угол распространения излучения в волноводе составляет $78^{\circ}24'$ для $\lambda=532\text{нм}$ и $81^{\circ}35'$ для $\lambda=633\text{нм}$.

Поскольку разрабатываемый интегрально-оптический хемосенсор регистрирует изменение интенсивности выходного лазерного излучения, необходимо было подобрать чувстви-

тельный слой (краситель) с максимальным коэффициентом поглощения материала для выбранных рабочих длин волн ($\lambda=542$ нм и $\lambda=633$ нм). Значение коэффициента поглощения для готового образца хемосенсорного элемента определялось при помощи спектрофотометра Varian Cary 5000i. Для красителей «Ализариновый красный» и «Метиловый красный» максимум поглощения хемосенсорного слоя находится на длине волны 532 нм и 512 нм соответственно. В этом случае целесообразно применять источник излучения с длиной волны $\lambda=532$ нм, что соответствует длине волны твердотельного лазера с диодной накачкой. Для красителя «Малахитовый зеленый» с максимумами поглощения 424 нм и 618 нм источником излучения служит He-Ne лазер с длиной волны 633 нм.

Для нанесения индикаторов (красителей) на поверхности волновода использовался метод полива, что позволяло контролировать равномерное распределение индикатора по поверхности волновода. Для этого были приготовлены спиртовые растворы (этиловый спирт) необходимых концентраций красителей. Объем наносимого индикатора контролировался автоматическим микродозатором и составлял 10 мкл. Область ввода/вывода излучения красителем не покрывалась. Таким образом, длина чувствительного слоя составляла 35 ± 1 мм. После нанесения индикатора образцы высушивались в муфельной печи в течении часа при температуре 50° для удаления связанных с поверхностью остаточных молекул спирта. Количество волноводных мод и эффективный показатель преломления нанесенных красителей, измерялись как для исходного волновода. Результаты измерений представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Волноводные свойства нанесенных на волновод красителей

Название образца	об- Длина вол- ны, нм	Состояние по- ляризации	Номер мо- ды	Эффективный показатель пре- ломления	Потери, дБ/см
Малахитовый зеленый 0.1%	633	TE	0	1,53087	$18 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52765	
		TM	0	1,53026	$11.3 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52695	
Ализариновый красный 2%	532	TE	0	1,52669	$8.965 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52476	
			2	1,52283	
		TM	0	1,5266	$8.277 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52476	
			2	1,52274	
Метиловый красный 1%	532	TE	0	1,52721	$29 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52564	

			2	1,52327	
		TM	0	1,52756	$24 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52502	
			2	1,523	
Метиловый красный 10%	532	TE	0	1,52714	$20 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52564	
			2	1,52334	
		TM	0	1,52761	$17.3 \cdot 10^{-3}$
			1	1,52512	
			2	1,52323	

Толщина и характеристика поверхности нанесенного слоя красителя определялась при помощи метода атомно-силовой микроскопии. Показано, что на характеристики хемосенсорного слоя влияют химическая природа красителя и его концентрация. Так толщина хемосенсорного слоя залегает на глубину шероховатости волноводной подложки и составляет порядка 20-40 нм.

Очевидно, что характеристики интегрально-оптического хемосенсора определяются количеством сорбционных центров на поверхности чувствительного слоя. В свою очередь количество сорбционных центров на поверхности чувствительного элемента зависит от природы индикатора (красителя). Установлено, что для индикатора метиловый красный характерно образование 4-х сорбционных центров на мкм^2 , для малахитовый зеленый – около 30 сорбционных центров на мкм^2 , тогда как ализариновый красный образует сплошную плотную поверхность, состоящую из большого количества нанокристаллитов (рисунок 1.2).

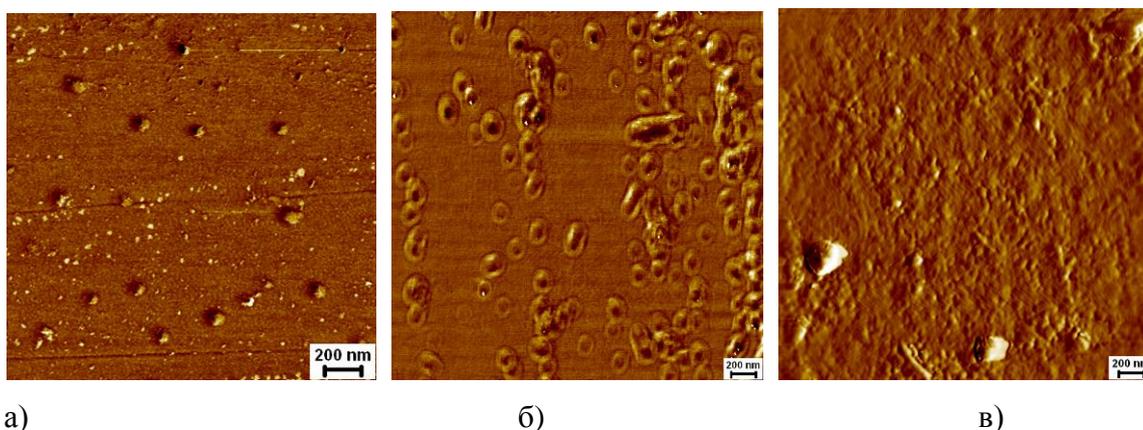


Рисунок 1.2 – АСМ-изображения поверхности стеклянного волновода с нанесенными красителями: а) метиловый красный 10%, б) малахитовый зеленый 0,1%, в) ализариновый красный 2%. Шкала 200 нм.

Установлено, что количество сорбционных центров на поверхности чувствительного элемента зависит от концентрации вносимого на поверхность красителя. На примере метилового красного показано, что увеличение концентрации красителя в 10 раз приводит к уменьшению количества сорбционных, а также увеличению их размеров за счет конгломерации нанокристаллитов (рисунок 1.3).

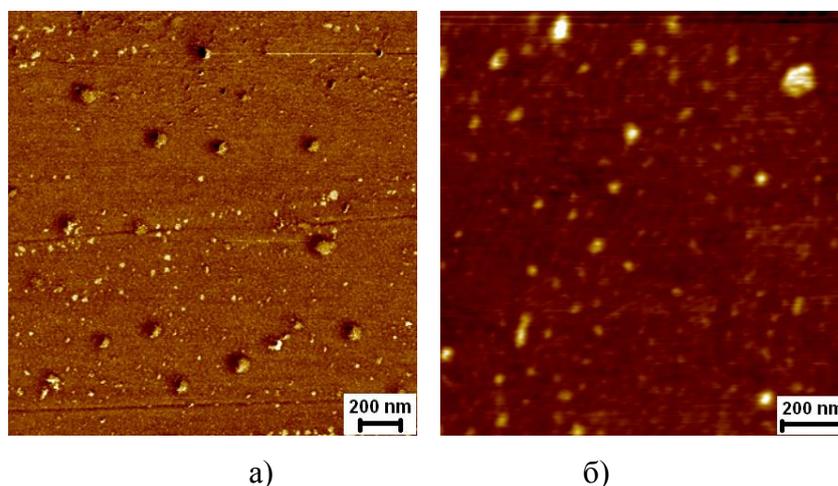


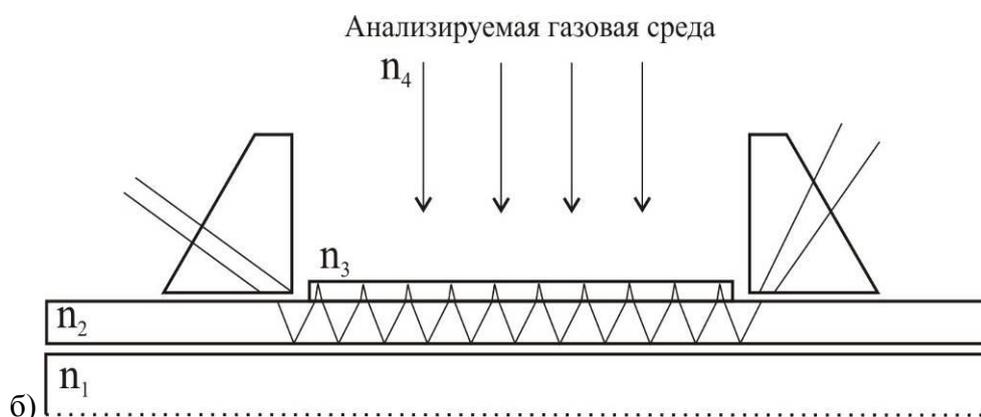
Рисунок 1.3 – АСМ-изображения поверхности стеклянного волновода с нанесенным красителем метиловый красный различной концентрации: а) 10%, б) 1%.

1.2 Исследование хемосенсорного отклика красителей метиленовой и ализариновой групп к газам, входящим в группу приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха.

Обычно плосковолноводный интегрально-оптический сенсор, используемый для определения концентрации газовой смеси, представляет собой двухслойную структуру: 1-ый слой, вдоль которого распространяется световая волна – волновод; 2-й – чувствительный слой, реагентная фаза с красителем, которая находится в непосредственном контакте с анализируемой (газовой) средой (рисунок 1.4а). [2. В нашем случае, интегрально-оптическая хемосенсорная ячейка представляет собой трехслойную структуру. Первый слой – стеклянная подложка с показателем преломления n_1 , на которой сформирован волноводный слой с показателем преломления n_2 ; третий – хемочувствительный слой, содержащий активный центры красителя (n_3), находящийся в непосредственном контакте с анализируемой газовой средой, с показателем преломления n_4 (рисунок 1.4 б).



а)



б)

Рисунок 1.4 – Принципиальная схема устройства плосковолноводных интегрально-оптических хемосенсорных ячеек: а) схема прохождения излучения через двухслойную структуру; б) схема прохождения излучения через трехслойную структуру.

При этом достигается эффект многократного полного внутреннего отражения света, основным условием для получения которого является выполнение отношения $n_4 < n_3 < n_1 < n_2$. При этом толщина чувствительного слоя должна быть меньше глубины проникновения волноводной моды в хемосенсорный слой. В таком случае поле волноводной моды проникает сквозь чувствительный слой и взаимодействует с молекулами реагента, физико- или хемосорбированными на его поверхности. Адсорбция, связанная со специфическими взаимодействиями адсорбата с адсорбционными центрами чувствительного слоя, вызывает изменение коэффициента поглощения и/или показателя преломления чувствительного слоя. Это приводит к изменению количества энергии поля волноводной моды поглощаемой чувствительным слоем и, соответственно, к изменению величины интенсивности излучения на выходе волновода.

Принципиальная схема установки регистрации оптического сигнала показана на рисунке 1.5.

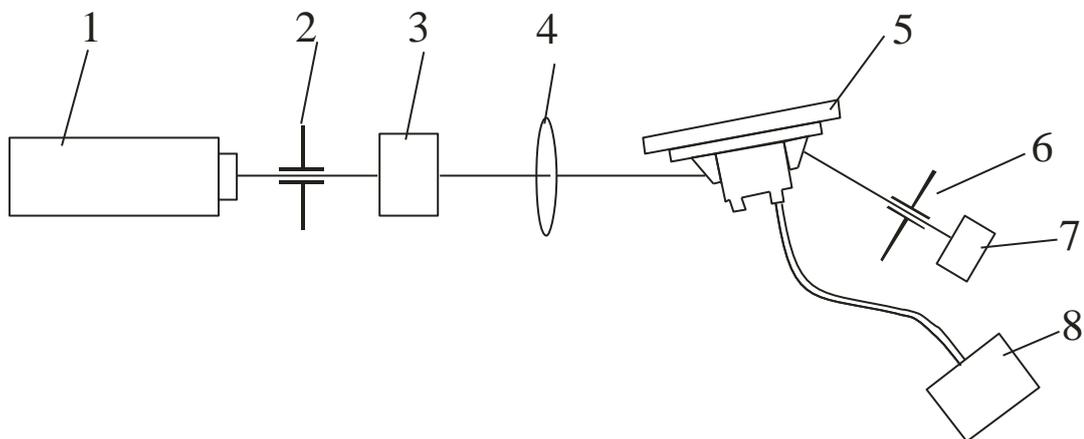
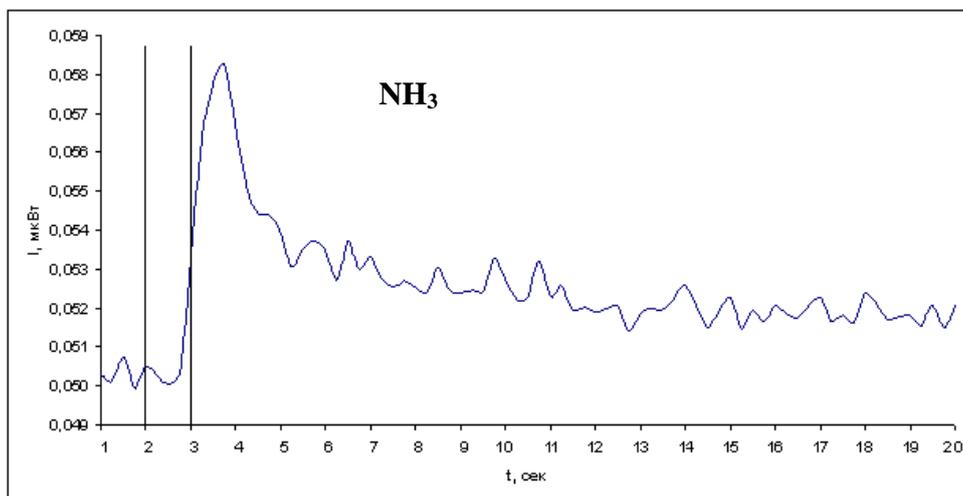


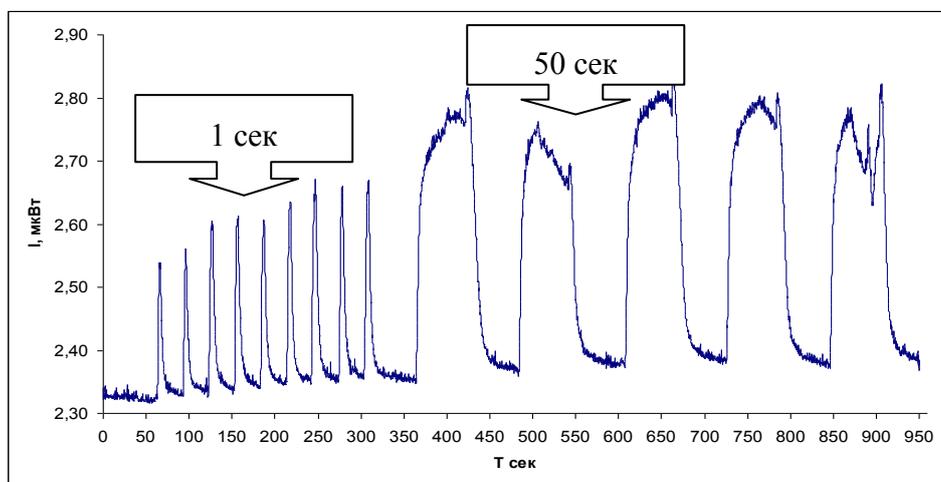
Рисунок 1.5 - Схема экспериментальной установки: 1 – источник излучения, 2, 6 – диафрагмы, 3 – поляризатор, 4 – фокусирующая линза ($F=100$ мм), 5 - хемосенсорная ячейка, 7 – фотоприемник, 8 – контрольный газоанализатор.

Согласно приведенной схеме эксперимента излучение заданной интенсивности ($\lambda=532$ нм и $\lambda=633$ нм) через диафрагму, поляризатор и фокусирующую линзу подавалось на поверхность призмы к хемосенсорному слою, через призму вывода регистрировали интенсивность выходного излучения, что, по сути, является откликом сенсорной ячейки на напуск газовой смеси. Призмы ввода и вывода изготовлены из стекла ТФ-5. Угол призмы ввода составляет $59^{\circ} \pm 5''$. При такой установке призмы работают практически с параллельным воздушным зазором, при этом перепад толщины воздушного зазора на нижней грани призмы составляет примерно $0,1$ мкм. Ошибка измерения угла ввода составляет $\pm 1'$. Газовоздушная смесь подавалась на ячейку с постоянной скоростью равной 382 мл/мин, концентрация газов (Cl_2 , SO_2 , NH_3) контролировалась с помощью газоанализатора и варьировалась в пределах от 1 до 17 мг/м³.

Результаты исследований показали принципиальную возможность использования красителей метиленовой и ализариновой групп в хемосенсорной интегрально-оптической ячейке. Так для красителей метиленовой группы (МК) отмечены быстрый оптический отклик (менее 1 сек), высокая чувствительность и многократная регенерация сенсорного слоя при напуске аммиака (рисунок 1.6 а,б) и диоксида серы (рисунок 1.7 а,б)

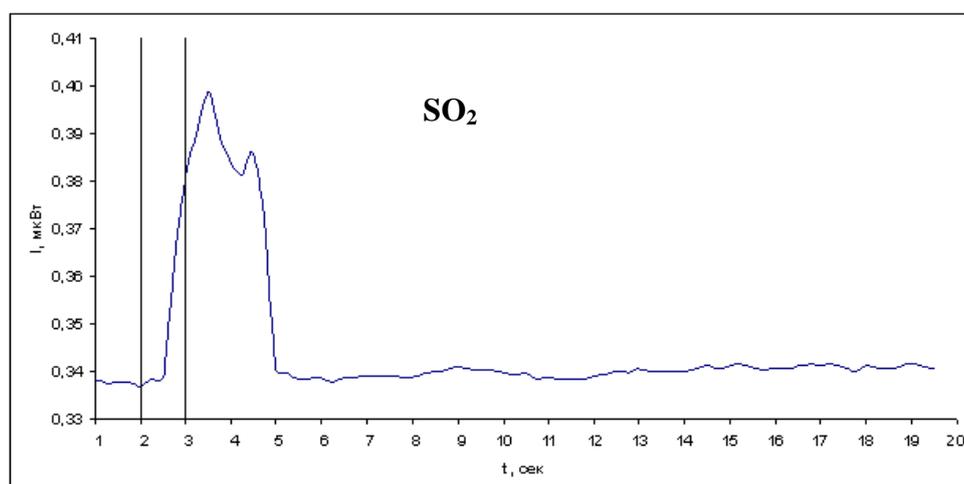


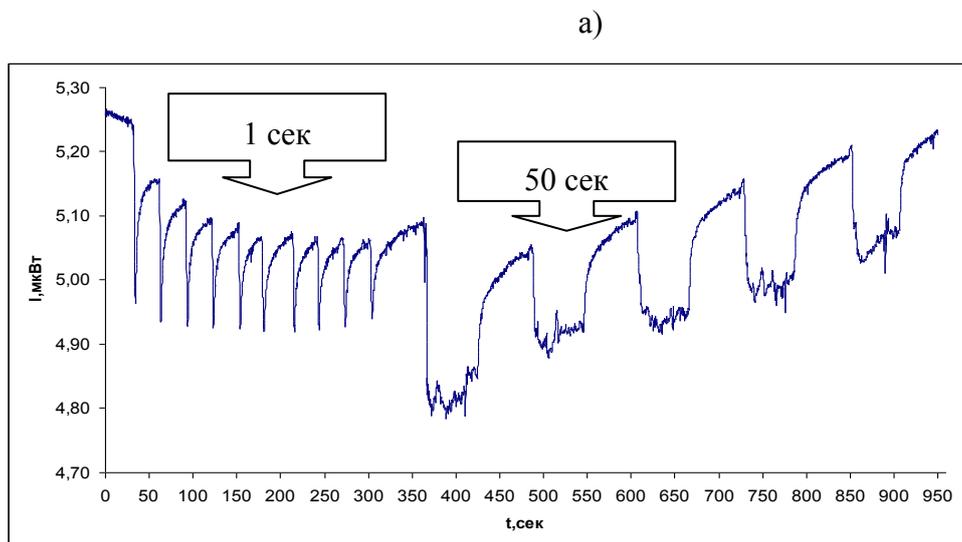
а)



б)

Рисунок 1.6 – Кинетические зависимости выходной мощности излучения при динамическом напуске аммиака на сенсорную ячейку, содержащую МК чувствительной слой: а) – единственный напуск; б) – последовательные напуски газа в интервалах напуска 1 секунда и 50 секунд.

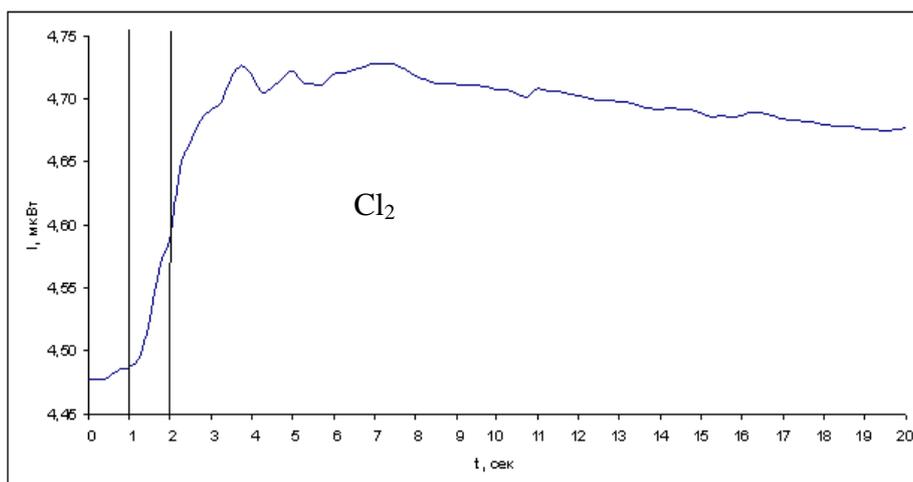




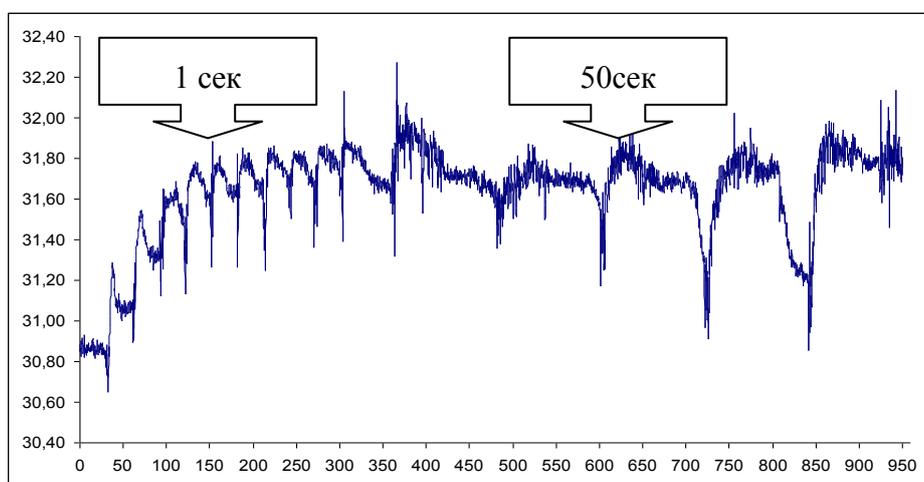
б)

Рисунок 1.7 – Кинетические зависимости выходной мощности излучения при динамическом напуске диоксида серы на сенсорную ячейку, содержащую МК чувствительной слой: а) – единичный напуск; б) – последовательные напуски газа в интервалах напуска 1 секунда и 50 секунд.

Хемосенсорный отклик красителей ализариновой группы (АК) показал хорошие результаты для детектирования аммиака (высокая чувствительность, быстрая регенерация), тогда как для хлора эти показатели несколько снижены, что объясняется различной природой взаимодействия газа с индикаторным слоем (рисунок 1.8). Для аммиака характерна физическая сорбция поверхностью сорбционными центрами красителя, когда при регенерации происходит десорбция молекул аммиака из сенсорного слоя и восстановление цвета. Величина выходной мощности сенсорной ячейки возвращается на первоначальный уровень. Для хлора, по всей видимости, имеет место хемосорбция, что приводит к увеличению времени релаксации сенсорного слоя, а также изменению природы самого красителя. При этом величина мощности выходного излучения не возвращается на первоначальный уровень. Кроме того, увеличение концентрации хлора в газовом потоке свыше 17 мг/м^3 не приводит к росту величины сенсорного отклика, т.к. происходит полное насыщение адсорбционных центров.



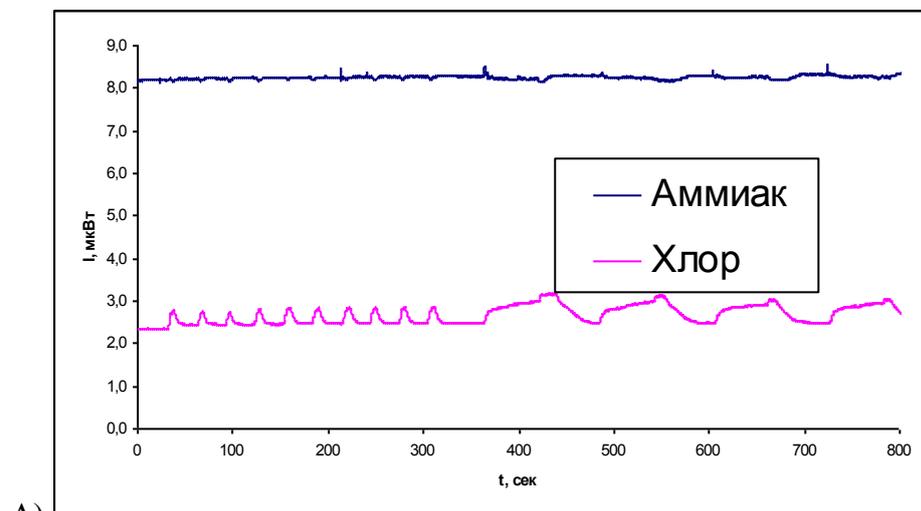
а)



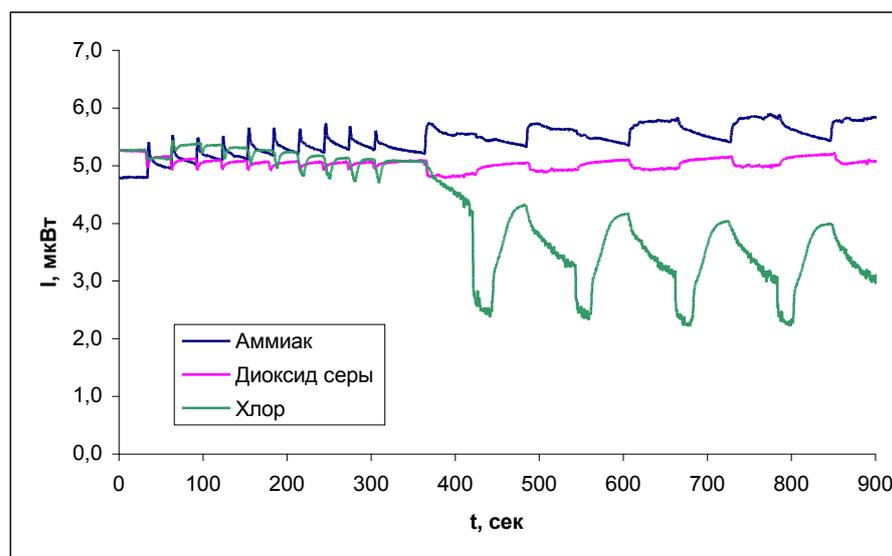
б)

Рисунок 1.8 – Кинетические зависимости выходной мощности излучения при динамическом напуске хлора на сенсорную ячейку, содержащую АК чувствительной слой: а) – единственный напуск; б) – последовательные напуски газа в интервалах напуска 1 секунда и 50 секунд.

Следует отметить, что чувствительность интегрально-оптической ячейки (разница выходной мощности излучения до и после напуска газа) определяется также количеством сорбционных центров в зоне взаимодействия с излучением. При увеличении концентрации раствора красителя от 1% до 10% происходит укрупнение и рост числа сорбционных центров на поверхности сенсорной ячейки, что приводит к большей разнице выходной мощности излучения до и после напуска газа в сенсорную ячейку. На динамической диаграмме это отражается в виде четко очерченных пиков изменения выходной интенсивности излучения (рисунок 1.9а,б).



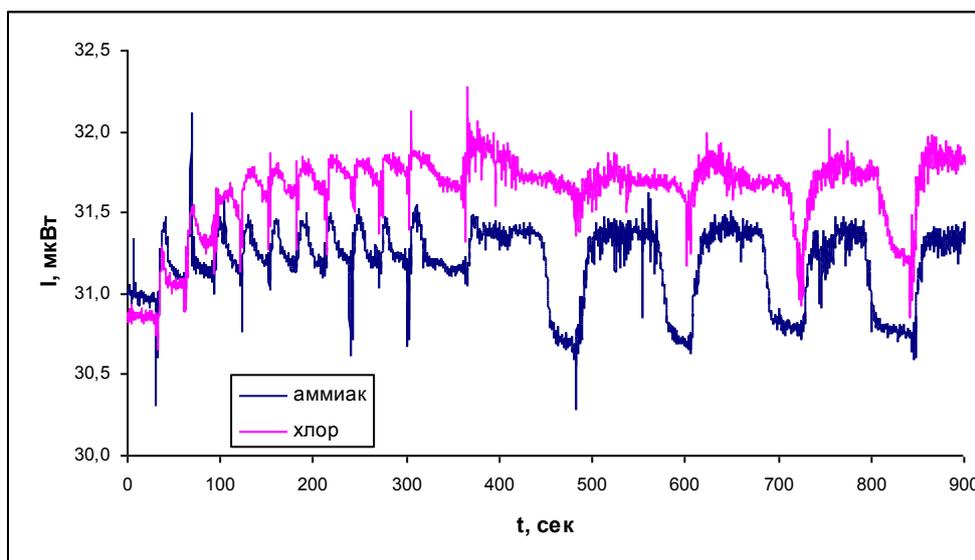
А)



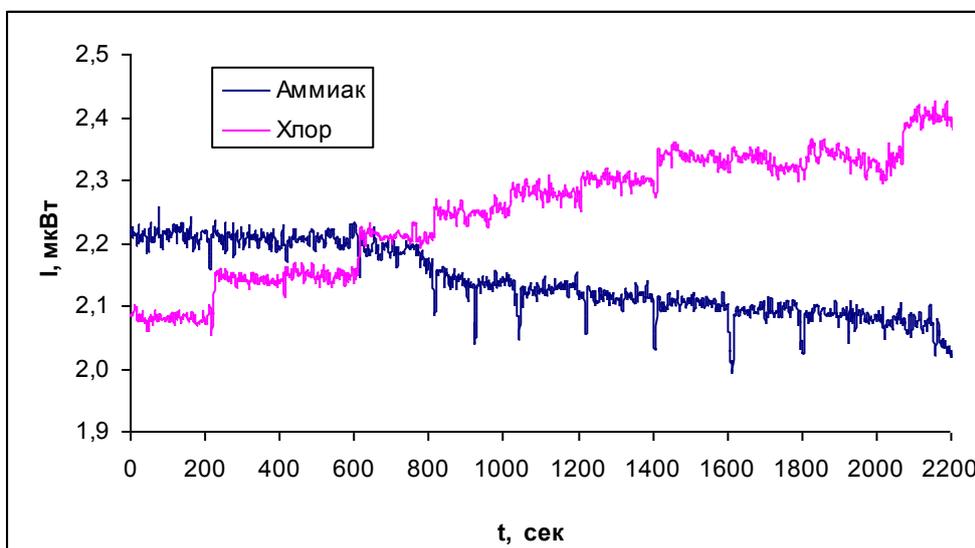
Б)

Рисунок 1.9 – Характеристики интегрально-оптической хемосенсорной ячейки при использовании лазерного пучка малой площади (7 мм^2): а) концентрация красителя МК 1%, б) концентрация красителя МК 10%

Другой метод увеличения чувствительности сенсора заключается в увеличении площади взаимодействия активных центров индикатора с лазерным лучом, что возможно достигнуть при расширении лазерного луча в плоскости взаимодействия с чувствительным слоем. Для этого в экспериментальной установке вместо фокусирующей линзы (рисунок 1.5, п.4) можно использовать цилиндрическую. На рисунке 1.10 приведены кинетические зависимости изменения мощности выходного излучения от продолжительности и количества напусков аммиака и хлора для сенсорной ячейки, содержащей в активном слое АК 2% с различной площадью взаимодействия лазерного излучения с поверхностью сенсорной ячейки.



а)



б)

Рисунок 1.10 – Характеристики интегрально-оптической хемосенсорной ячейки с концентрацией красителя АК 2% при площади взаимодействия пучка с поверхностью чувствительного слоя: а) 7 мм^2 , б) 280 мм^2 .

Экспериментально показано, что для площади взаимодействия активных центров индикатора с лазерным лучом равной 7 мм^2 , чувствительность интегрально-оптической хемосенсорной ячейки составляет $9,1 \cdot 10^{-7} \text{ мг/мм}^2$, тогда для площади взаимодействия 280 мм^2 этот показатель составляет $2,27 \cdot 10^{-8} \text{ мг/мм}^2$. Кроме того, необходимо отметить, что увеличение площади взаимодействия приводит к меньшей статистической погрешности, которая важна для качественной оценки сенсорного отклика и выявления порога чувствительности интегрально-оптического сенсора к напускаемым газам.

1.3. Количественная оценка сенсорного отклика и выявление порога чувствительности интегрально-оптических волноводов к загрязнителям атмосферного воздуха

Применение волноведущих структур оптического диапазона для индикации химических реагентов основано на том, что при контакте волновода с исследуемым объектом один из его слоев вступает в химическую реакцию с детектируемым химическим элементом [3]. При этом изменяется показатель преломления этого слоя, что приводит к изменению величины эффективного показателя преломления рабочей волноводной моды. Поскольку в данном случае поле волноводной моды взаимодействует с хемочувствительным слоем, должен выполняться закон поглощения света твердыми веществами:

$$I = Ie^{-kx},$$

где k – показатель поглощения хемосенсорного слоя, а x – его толщина, с той лишь разницей, что в этом выражении вместо толщины образца необходимо использовать оптическую длину многократного прохождения света в пленке, которая определяется по формуле:

$$I = Ie^{-kL},$$

где $L = (2N_x)/\cos\gamma$; N – число отражений света от границы хемосенсорный слой/воздух; γ – угол преломления света в хемосенсорном слое.

Для оценки числа полных внутренних отражений в сенсоре из соображений геометрической оптики получено соотношение:

$$N = L / \left(2d \cdot \operatorname{tg} \left[90^\circ - \arcsin \left(\frac{N_i}{n_2} \right) \right] \right)^{-1},$$

где L и d – длина и толщина волновода, n – показатель преломления материала волновода, N_i – эффективный показатель преломления для i -ой моды ($i=0, 1, 2, \dots$).

Коэффициент отражения для условия нарушенного полного внутреннего отражения равен:

$$R = I_{\text{погл}} / I_0 = \exp(-\alpha d_{\text{эфф}}),$$

$I_{\text{погл}}$ – интенсивность света, поглощенного за счет нарушенного полного внутреннего отражения, I_0 – интенсивность света, вошедшего в образец, α – натуральный показатель поглощения чувствительного слоя на аналитической длине волны, $d_{\text{эфф}}$ – глубина проникновения поля волноводной моды внутрь хемосенсорного слоя в момент отражения, для расчета которой приводится соотношение

$$d_{\text{эфф}} = \lambda / 4\pi \left(n_1^2 \cdot \sin^2 \theta - n_2^2 \right)^{1/2},$$

где n_1 и n_2 – показатели преломления материалов волновода и хемосенсорного слоя соответственно, θ – угол полного внутреннего отражения в волноводе, λ – аналитическая длина волны.

Рассчитана глубина проникновения поля волноводной моды внутрь хемосенсорного слоя и количество полных внутренних отражений в хемосенсорной ячейке. Данные представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристики трехслойной хемосенсорной ячейки

Длина волны лазерного излучения, λ нм	Число полных внутренних отражений в сенсоре, N	Глубина проникновения поля внутрь чувствительного слоя $d_{эфф}$, нм	Эффективный угол ввода излучения на поверхность волновода, град
532	$1,1 \cdot 10^5$	142,5	$78^{\circ}24'$
633	$0,84 \cdot 10^5$	484,4	$81^{\circ}35'$

Показано, что для трехслойной хемосенсорной ячейки количество полных внутренних отражений для длины волны $\lambda=633$ нм и угла ввода $81^{\circ}35'$ составляет $0,84 \cdot 10^5$ раз, тогда как для $\lambda=532$ нм и угла ввода $78^{\circ}24'$ - $1,1 \cdot 10^5$ раз соответственно. Поскольку глубина проникновения поля волноводной моды внутрь хемосенсорного слоя соизмерима с толщиной чувствительного слоя (красителя), то величина сенсорного эффекта будет максимальной.

1.4 Разработка лабораторного образца мультисенсорной ячейки для анализа многокомпонентных газовых сред

Используя полученные зависимости изменения оптического сигнала на выходе хемосенсорной ячейки, в случае использования цилиндрической линзы, возможно построение многоканальной измерительной системы для одновременной регистрации нескольких газов. Структурная схема такой системы приведена на рисунке 1.11. Излучение от источника (1), проходит через систему стабилизации пучка, состоящую из двух диафрагм (2) и поляризатора (3). Затем лазерный луч попадает на цилиндрическую линзу (4), фокусируется в линию таким образом, что максимум сфокусированного излучения приходится на область ввода. Приемником излучения служит ПЗС-матрица (6).

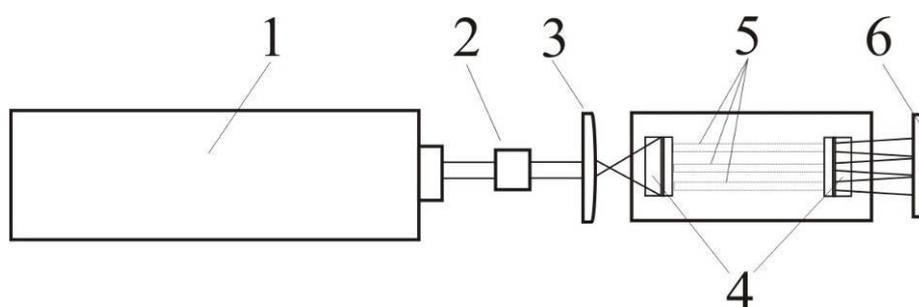


Рисунок 1.11 - Структурная схема многоканальной измерительной системы: 1 – источник излучения, 2 – блок стабилизации пучка, 3 – цилиндрическая линза, 4 – призмы ввода-вывода излучения, 5 – полосы индикатора, 6 – ПЗС-матрица.

Чувствительный слой хемосенсора состоит из нескольких полос различных индикаторов. Расстояние между полосами индикатора покрыто веществом с высоким коэффициентом поглощения. В результате чего в модовом спектре волновода появляются четкие зоны, отвечающие за каждую полосу индикатора. До напуска парогазовой смеси (ПГС) интенсивность излучения, прошедшего через полосы красителя будет засвечивать определенные зоны ПЗС-матрицы. В случае напуска парогазовой смеси произойдет изменение интенсивности излучения на пикселях, соответствующих прореагировавшим слоям индикатора (рисунок 1.12).

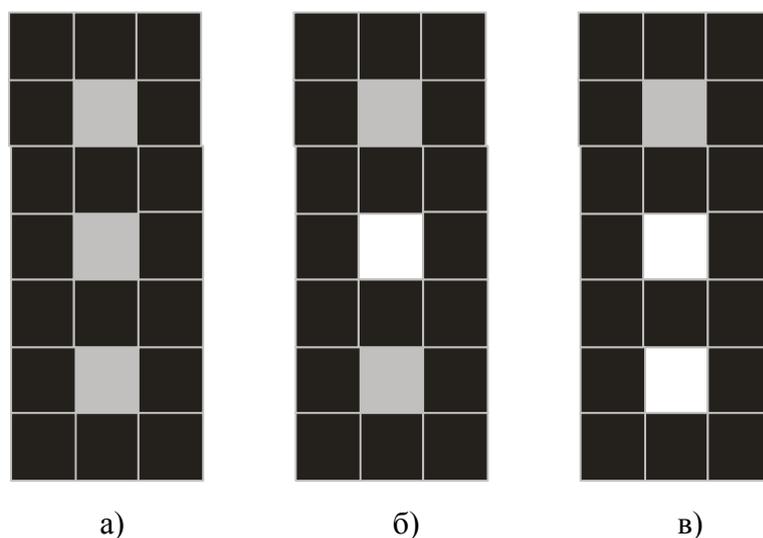


Рисунок 1.12 - Схематическое изображение сигналов, поступающих на ПЗС-матрицу. а) до напуска ПГС, б) после напуска при одном прореагировавшем красителе, в) после напуска при двух прореагировавших красителях.

Для красителей исследованных в данной работе отклик ячейки будет следующим. Допустим, что красители нанесены на волновод в следующем порядке (сверху вниз): Ализариновый красный, Метиловый красный 1%, Метиловый красный 10%. При последовательном напуске аммиака, хлора, диоксида серы и парогазовой смеси, содержащей диоксид серы и хлор, картина на ПЗС-матрице примет следующий вид (рисунок 1.13).

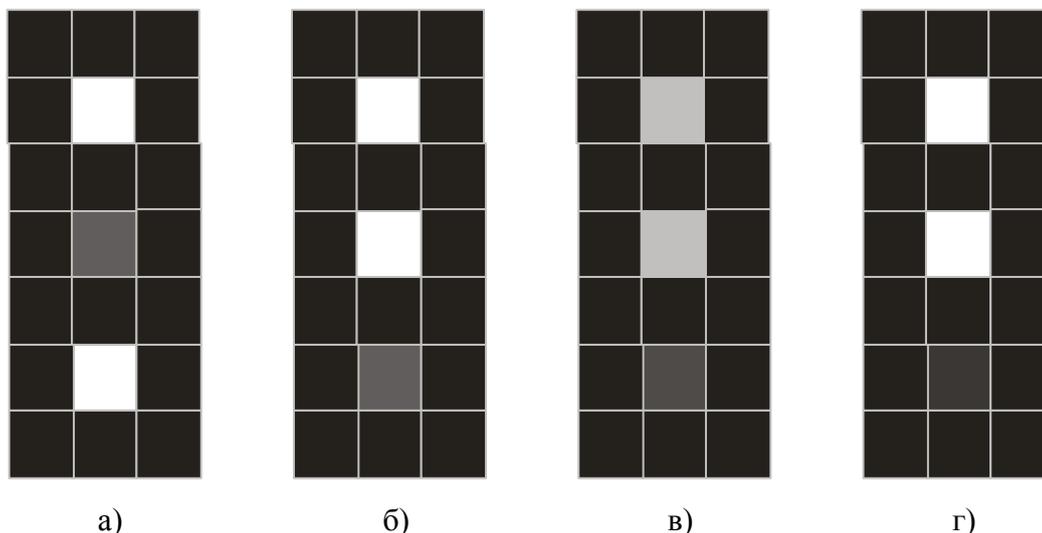


Рисунок 1.13 - Схематическое изображение сигналов, поступающих на ПЗС-матрицу.
 а) при напуске аммиака, б) при напуске хлора, в) при напуске диоксида серы, г) при напуске ПГС диоксид серы/хлор.

Следует отметить, что в случае напуска многокомпонентной газовой смеси и одновременном положительном отклике нескольких каналов на каждый компонент газовой смеси будет наблюдаться суммарный хемосенсорный отклик, что приведет к увеличению интенсивности сигнала на ПЗС-матрице. В результате чего при различных составах газовой смеси хемосенсорный отклик на каждый компонент смеси будет индивидуален.

Выводы

- 1 Исследован хемосенсорный отклик красителей метиленовой и ализариновой групп (Метиленовый красный (МК), Ализариновый красный (АК), Малахитовый зеленый (МЗ)) к газам, входящим в группу приоритетных загрязнителей атмосферного воздуха, таких как: Cl_2 , SO_2 , NH_3 .
- 2 Определена природа взаимодействия газ-индикатор в сенсорной ячейке. Показано, что характеристики интегрально-оптического хемосенсора определяются количеством сорбционных центров на поверхности чувствительного слоя, природой взаимодействия анализируемых газов с индикатором, площадью взаимодействия активных центров индикатора с лазерным лучом
- 3 Выявлен порог чувствительности интегрально-оптического хемосенсора, который зависит от площади взаимодействия лазерного луча с индикатором. Показано, что для малой площади взаимодействия (порядка 7 мм^2) чувствительность сенсора не превышает $9,1 \cdot 10^{-7} \text{ мг/мм}^2$. При увеличении площади взаимодействия чувствительность может достигать $2,27 \cdot 10^{-8} \text{ мг/мм}^2$.

- 4 На основе полученных экспериментальных данных построена многоканальная измерительная система для регистрации многосоставных газовых сред.

2 Разработка методики проведения структурных исследований органических наноструктурированных объектов – полисахаридов пектинов и альгинатов и их комплексов в жидких средах с применением измерительных комплексов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения.

В настоящий момент особое внимание широкого ряда отраслей промышленности, включая химическую, пищевую, а также фармацевтическую, приковано к разработке новых методов применения таких природных веществ как пектины и альгинаты, которые, как было показано в недавних исследованиях [4-5], вследствие своих выдающихся сорбционных и ионообменных свойств представляют перспективное направление в создании методов детоксикации тяжелых металлов в организме человека. При этом эффективность использования данных полисахаридов в качестве детоксикантов напрямую связана с особенностями не только их химического состава, но и структурными особенностями их организации, что обуславливает высокую значимость исследований, направленных на изучение их структурных характеристик. Таким образом, в настоящей главе рассматривается методика структурных исследований полисахаридов пектинов и альгинатов в жидких средах с использованием комплексов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения.

Начальным этапом структурных исследований указанных наноструктурированных объектов является подготовка экспериментальных образцов, которая осуществлялась следующим образом. Навески полисахаридов производства «Fluca-Auldrich» растворялись набуханием в половинном объеме дистиллированной деионизированной воде Millipore, отличающейся низким содержанием ионов металлов. Дальнейшее разбавление позволяло довести массовую концентрацию полисахаридов в образцах до необходимого значения, лежащего в диапазоне 0.1-0.5%. Данная концентрация позволяет пренебречь интерференционными эффектами между рассеянием растворителем и рассеянием неоднородностями [6], что имеет особую значимость при проведении исследований указанных растворов методами дифракции рентгеновского излучения. Кроме того, такая концентрация полисахаридов в выбранном растворителе позволяет обеспечить высокий контраст рассеяния рентгеновского излучения неоднородностями на фоне картины рассеяния растворителем [4], который представляет собой разницу между средней плотностью частицы (в общем случае) и плотностью растворителя

$$\Delta\rho = \frac{1}{V} \int_V [\rho(\vec{r}) - \rho_{\text{раств}}] d\vec{r} = \bar{\rho} - \rho_{\text{раств}}, \quad (1)$$

где V – общий объем исследуемого образца, \vec{r} – вектор, соединяющий точку регистрации рассеянного излучения с рассеивающим центром. При больших значениях $\Delta\rho$ исследуемых частиц их форма «видна» на фоне растворителя ясно, «контрастно». Поэтому контраст является

одной из важнейших характеристик образцов в малоугловых дифракционных исследованиях [6] и его выбор дает возможности получения дополнительной структурной информации.

Для получения высокой степени гомогенности полисахаридов в растворе набухшие комки разбивались при помощи обработки в ультразвуковой мойке в течение 30 минут в режиме термостатирования. При этом образцы подвергались дегазации для удаления пузырьков воздуха из подготовленных растворов. Полученный раствор прогонялся через мембранный фильтр с размерами пор 20-100 нм. Это позволило получить набор образцов с различными линейными размерами исследуемых полисахаридов. Перед проведением экспериментальных исследований получившиеся растворы отстаивались в течение 24 часов для отделения возможного осадка.

Таким образом, подготовленные образцы полисахаридов – пектинов и альгинатов, представляют собой систему, состоящую из основной фазы – «растворителя» на основе дистиллированной деионизированной воды и вкраплений в данную матрицу неоднородностей – полисахаридов одного типа. Данная система, вследствие мер, предпринятых для достижения гомогенности исследуемых полисахаридов, является монодисперсной, что облегчает процесс извлечения количественной информации о структурных параметрах молекул исследуемых полисахаридов. В этом случае существует явная связь между интенсивностью рассеяния излучения образцом $I(s)_{обр}$ где $s = 4\pi \sin(\Theta/\lambda)$ – модуль вектора рассеяния, 2Θ – угол рассеяния, λ - длина волны излучения, и формфактором молекулы полисахарида $F^2(s)$. При существенном превышении среднего объема образца, приходящегося на одну частицу, над ее собственным объемом связь между $I(s)_{обр}$ и формфактором $F^2(s)$ системы из N частиц представляется как

$$I(s) = \langle N \rangle \langle F^2(s) \rangle, \quad (2)$$

В этом случае интенсивность малоуглового рассеяния пропорциональна усредненной по всем ориентациям интенсивности рассеяния одной частицей [6]. При различии в размерах исследуемых частиц (в данном случае молекул полисахаридов) выражение (2) представляется в следующем виде

$$I(s) = \langle N \rangle \cdot \int_0^\infty i_0(sR) D_N(R) m^2(R) dR, \quad (3)$$

где $i_0(sR)$ – усредненный по всем ориентациям и нормированный формфактор частицы, $D_N(R) dR$ – отвечает числу частиц в ансамбле, размеры которых заключены между R и $R + dR$, $m(R)$ – связывает выбранный эффективный размер с полной длиной рассеяния частицей.

Таким образом, зная формфактор одной частицы и измерив зависимость $I(s)$, можно определить функцию $D_N(R)dR$. Для случая высокой степени монодисперсности знание формфактора $F^2(s)$ дает возможность получения количественной информации о структурных параметрах исследуемых образцов полисахаридов, что связано с применением закона Порода [4]. При этом является возможным определять такие величины как радиус инерции, удельную поверхность молекул полисахаридов с различной электронной плотностью, а также величину контраста указанных молекул.

Получаемая экспериментально зависимость $I(s)$ представляет собой результат сложения интенсивностей излучения, рассеиваемого как неоднородностями – $I(s)_{\text{обр}}$, так и растворителем – $I(s)_{\text{раств}}$, что может быть представлено в виде

$$I(s) = V_{\text{обр}} \cdot I(s)_{\text{обр}} + (1 - V_{\text{обр}}) \cdot I(s)_{\text{раств}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{обр}}$ – объемная доля молекул образца в исследуемом растворе. Таким образом, для получения зависимости $I(s)_{\text{обр}}$ необходимо произвести вычитание зависимости $I(s)_{\text{раств}}$, измеренной для случая чистого растворителя, из зависимости $I(s)$, измеренной для случая исследуемого раствора полисахаридов.

После проведения операции вычитания полученная зависимость $I(s)_{\text{обр}} = I(s) - I(s)_{\text{раств}}$ позволяет сделать вывод о величине удельной поверхности раздела фаз образец – растворитель

$$\frac{S_0}{V_0} = \frac{\pi\varphi_1\varphi_2}{Q} \lim_{s \rightarrow \infty} [s^4 I(s)] \quad (5)$$

где S_0 – площадь поверхности частицы образца, V_0 – ее внутренний объем, φ_1 и φ_2 – объемные доли фаз ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), Q – инвариант Порода [7], пропорциональный полной энергии рассеяния и определяемый как

$$Q = \int_0^\infty s^2 I(s) ds \quad (6)$$

Последние исследования полисахаридов пектинов методами малоугловой дифракции рентгеновского и нейтронного излучения [8] показали, что на графике $I(s)_{\text{обр}}$ присутствуют области, соответствующие второму случаю уменьшения интенсивности пропорционально q^{-4} , где $q = 2\pi s$ (т.н. рассеивание Порода [7]). Этот эффект обусловлен рассеянием от поверхности объектов, объем которых значительно больше суммарного объема их составляющих. В этом случае можно сделать вывод о наличии в растворе полисахаридов квазисферических глобул, сформированных цепями молекул пектинов или альгинатов [8].

Учитывая, что молекулы полисахарида в растворе представляют собой квазисферические глобулы, становится возможным с достаточно высокой степенью точности определить радиус инерции указанной глобулы, который несет информацию о распределении общего количества рассеивающей материи относительно центра масс частицы. При этом для получения количественной информации о размерах неоднородностей необходимо регистрировать картины рассеяния рентгеновского излучения до $s \approx \frac{2\pi}{D}$, где D – максимальный размер неоднородности. Подсчет показывает, что для того, чтобы исследовать неоднородности размеров $1 \div 100$ нм, необходимо измерять интенсивность рассеяния до $s = 0.006 \div 6 \text{ нм}^{-1}$, или, при длине волны $\lambda = 0.154 \text{ нм}$, $2\theta = 0.08 \div 8^\circ$, что обеспечивается в настоящей работе.

Усредненная самосвертка плотности частицы, или т.н. корреляционная функция частицы, согласно [6] определяется как

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(s) \frac{\sin(sr)}{sr} s^2 ds \quad (7)$$

При разложении множителя $\frac{\sin(sr)}{sr}$ в подынтегральном выражении в ряд Маклорена

$$\frac{\sin(sr)}{sr} = 1 - \frac{s^2 r^2}{6} + \frac{s^4 r^4}{120} - \dots$$

и удержании двух первых членов, получим для начальной части кривой рассеяния

$$I(s) = I(0) \exp(-s^2 R_g^2/3), \quad (8)$$

где $I(0) = 4\pi \int_0^D r^2 \gamma(r) dr$, а $R_g^2 = \frac{1}{2} \int_0^D r^4 \gamma(r) dr / \int_0^D r^2 \gamma(r) dr$, а D - максимальный размер частицы в растворе [3]. Логарифмируя (8), имеем

$$\ln I(s) \approx \ln I(0) - s^2 R_g^2/3 \quad (9)$$

поэтому величину R_g можно определять из наклона прямолинейного участка зависимости $\ln I(s)$ от s^2 (график Гинье). При этом методика определения величины R_g из графика Гинье является одинаковой для всех используемых образцов.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась установка, структурная схема которой показана на рисунке 2.1. Рентгеновское излучение (K_α линии Cu с длиной волны $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), генерируемое источником (1), после прохождения коллимационной системы (2) Ncus System3 2D-point collimator (расхождение пучка излучения не превышает 0.4×0.9 мрад² при точечной коллимации пучка) рассеивалось образцом (3), находящимся в вакуумной камере. Рассеянное излучение регистрировалось измерительным комплексом на основе малошумящих широко- (4) и малоуглового (5) детекторов рентгеновского излучения HECUS PSD-50M (разрешение детекторов 1024 канала-пиксела с размером пиксела 54 мкм) в

диапазоне углов рассеяния 2θ равном $1-12^\circ$ для малоуглового детектора и $18-26^\circ$ для широкоуглового детектора, что соответствует диапазонам значений. Расстояние от образца до системы детекторов составляет 28.2 см. Сигналы детекторов после прохождения аналого-цифровых преобразователей (6) поступали для дальнейшей обработки в ЭВМ (7).

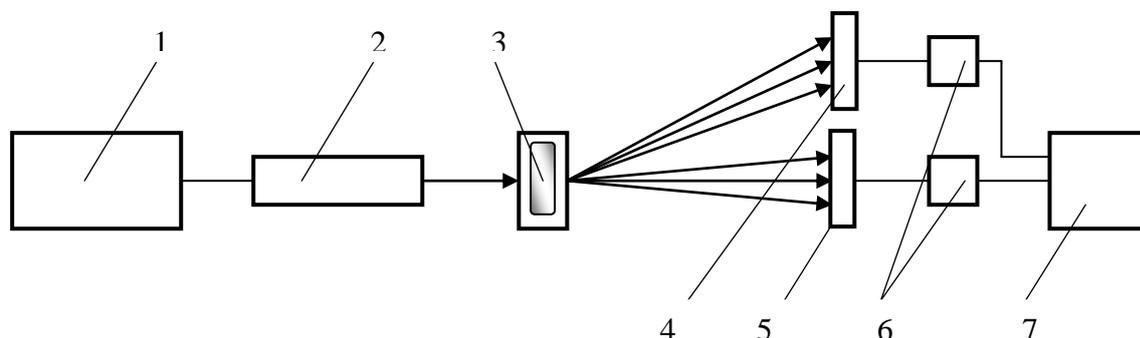
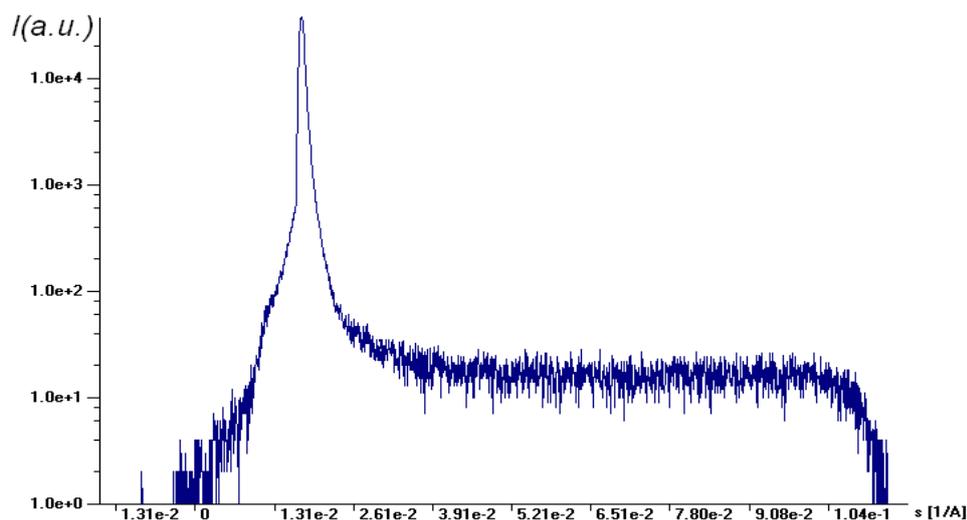


Рисунок 2.1 - Структурная схема экспериментальной установки: 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – коллимационная система, 3 – кювета с образцом, 4 – широкоугловой детектор рентгеновского излучения, 5 – малоугловой детектор рентгеновского излучения, 6 – АЦП, 7 – ЭВМ.

Скорость считывания информации системой детекторов достигает величины 10 мкс, что позволяет обеспечить обработку результатов измерений и извлечение информации о структурных особенностях наноструктурированных полисахаридов в режиме реального времени. Таким образом, на выходе детекторов формируется массив данных, представляемый в виде зависимости $I(s)$.

На рисунке 2.2 показан график зависимости $I(s)$, измеренный для подготовленного образца пектина в жидком растворе для малых (а) и широких (б) углов рассеяния, на рисунке 2.3 показана зависимость $I(s)_{\text{обр}}$, полученная при вычитании кривой рассеяния растворителя из кривой рассеяния системы растворитель – образец, измеренная для малых углов рассеяния излучения.



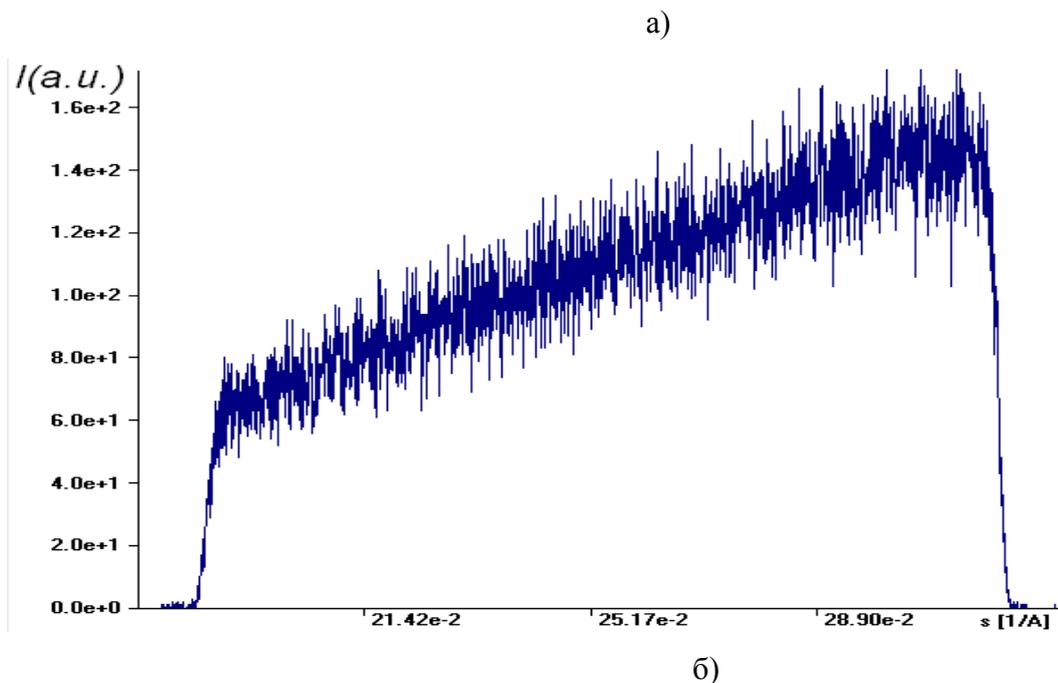


Рисунок 2.2 - Зависимость $I(s)$, измеренная в диапазоне малых (а) и широких (б) углов рассеяния излучения раствором пектина в воде.

На рисунке 2.3 показан график Гинье, использующийся для определения величины R_g . Стрелкой показан начальный участок кривой рассеяния, соответствующий области малых углов, наклон которой определяет величину R_g . При определении величины R_g на графике Гинье выделяется область, соответствующая минимальному углу наклона кривой $\ln I(s)$ к оси X и лежащая в области минимальных значений s^2 . Затем определяется значение R_g с применением выражения (9).

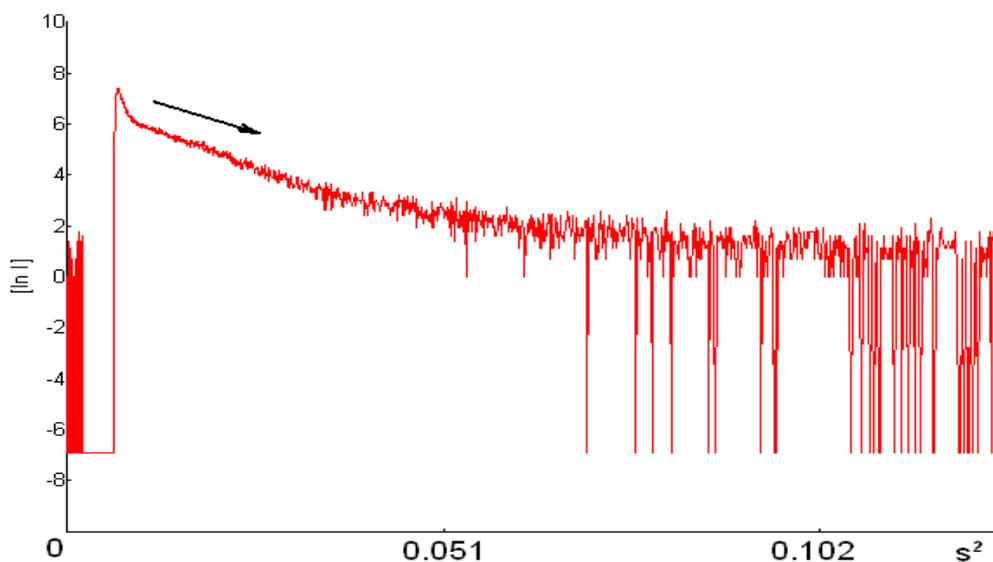


Рисунок 2.3 - График зависимости $\ln I(s^2)$, полученный для раствора пектина в воде.

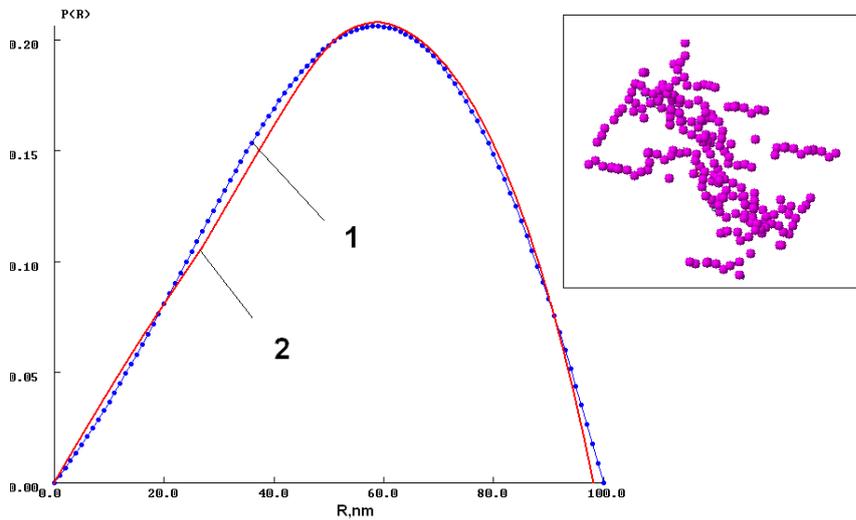
Завершающим этапом структурных исследований является построение модели молекулы полисахарида в растворе. Экспериментально измеренная зависимость $I(s)_{\text{обр}}$ обрабатывается при помощи программного обеспечения GNOM, основанного на применении алгоритмов, описанных в работе [9], восстанавливающей из одномерной кривой рассеяния функцию распределения по размерам исследуемых частиц в растворе $D_N(R)dR$ для случая полидисперсных систем, либо функцию распределения рассеивающей плотности $\rho(r)$ (т.н. функция распределения по расстояниям), количественно описывающей набор отрезков, соединяющих элементы объема частицы, для случая монодисперсных систем. Методика подготовки образцов полисахаридов для проведения структурных исследований подразумевает монодисперсность получившихся систем образец – растворитель. В последнем случае зависимость $\rho(r)$ является исходной для дальнейшего построения модели молекулы полисахаридов в растворе. Построение модели молекулы основано на использовании метода шаров, который базируется на модификации формулы Дебая (2), для чего исследуемый объем вещества разбивается на n одинаковых по форме областей, тогда

$$I(s)_{\text{обр}} = g(s) \sum_i^n \sum_j^n W_i W_j \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}}, \quad (10)$$

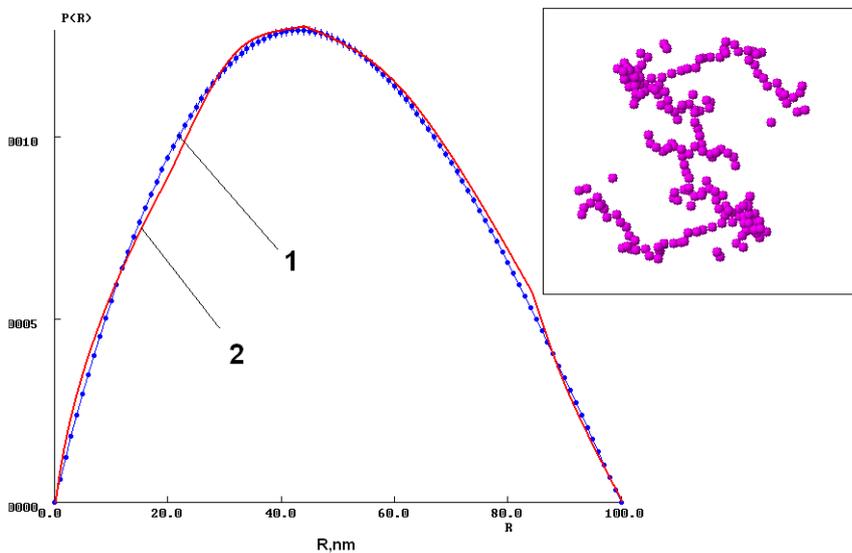
где $g(s)$ – усредненный по всем ориентациям формфактор области; W_i – вес (полная длина рассеяния) i -ой области. В качестве областей используют шары радиуса a с одинаковой рассеивающей плотностью, тогда

$$I(s)_{\text{обр}} = nF^2(sa) \left[1 + \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\sin(sr_{ij})}{sr_{ij}} \right] \quad (11)$$

При моделировании такой системы учитывается максимальный радиус рассеивающихся частиц (областей). Результаты указанного моделирования, проведенные с помощью программного обеспечения GASBOR [10], приведены на рисунке 2.4а,б.



a)



б)

Рисунок 2.4 – Результаты моделирования молекулы полисахарида пектина (а) и альгината (б) в растворе. 1 – график функции распределения рассеивающей плотности, полученной при обработке результатов измерений $I(s)_{обр}$, 2 – график смоделированной функции распределения рассеивающей плотности. На врезках показаны пространственные модели рассеивающей плотности вещества.

Необходимо отметить, что информация о структуре полисахаридов в жидких средах, полученная при помощи методов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения, не может считаться полной. В частности, примеры моделей молекул пектинов и альгинатов, приведенные на рис. 2.3а,б, являются одними из возможных моделей распределения электронной плотности в пространстве, которые хорошо соотносятся с результатами эксперимента.

Таким образом, предложенная в настоящей работе методика позволяет обеспечить выполнение следующих требований при проведении структурных исследований наноструктурированных полисахаридов - пектинов и альгинатов. Концентрация исследуемого полисахарида в жидкой гетерогенной среде, не менее 0.1% в диапазоне измерений размеров элементов структуры полисахаридов пектинов $1 \div 100$ нм. Методика дает возможность оценки удельной поверхности раздела фаз полисахаридов пектинов, а также предоставляет возможность проведения измерений в режиме реального времени.

3 Создание и испытание лабораторного образца тонкопленочного сенсора, проявляющего чувствительность к ионам водорода.

3.1 Красители и их конъюгаты на макромолекулах полисахаридов для оптических сенсоров

3.1.1 Подбор кислотно-основных красителей

Кислотно-основные красители применяются на протяжении длительного времени для самых разнообразных целей, включая и определение pH растворов. Поэтому имеется их огромное разнообразие. Список красителей с описанием основных свойств и областей применения можно, например, найти в обстоятельной монографии [12]. Все они являются низкомолекулярными соединениями. Их включение в состав матрицы оптического сенсора возможен, но красители легко вымываются в анализируемый водный раствор. Следствием такого вымывания является изменение характеристик во времени и быстрый выход из строя. Для устранения данной проблемы красители необходимо закрепить в матрице сенсора. Это можно сделать двумя основными способами. Молекулы красителя можно ковалентно присоединить к материалу сенсорной матрицы. Метод находит широкое применение. Он является основным и единственным, когда в качестве сенсорного материала используются твердые пористые материалы. Другой метод заключается в ковалентном присоединении (конъюгации) красителей к макромолекулам полимеров, которые затем включаются в сенсорную матрицу, формируемую *in situ* каким-либо способом. Широкое распространение для этих целей получили методы золь-гель химии (см., например, обзоры [13,14]). Они заключаются в формировании обычно оптически прозрачной силикатной матрицы в результате сшивки частиц золя в трехмерную сетчатую структуру. В ее порах закрепляются конъюгаты, которые затем либо не вымываются совсем, либо их выход оказывается очень замедленным, что практически не сказывается заметным образом на характеристиках сенсоров.

При выполнении настоящего проекта был применен второй подход. Сенсорную матрицу формировали методом золь-гель химии. Включение красителей осуществлялось на стадии затвердевания силиката. Для их закрепления в силикатной матрице применили конъюгацию к макромолекулам полисахаридов. Выбор биополимеров объясняется особенностями использованного золь-гель метода. Он был разработан исполнителями проекта. Полисахариды служат в качестве катализатора золь-гель процессов и темплата для образующегося силиката. Он осаждается на макромолекулах, что приводит к их плотному закреплению в силикатной матрице.

Для конъюгации применили метод, основанный на ковалентном присоединении кислотно-основных красителей к макромолекулам полисахаридов с помощью карбодиимида.

Его особенностью является осуществление реакции между карбоксильной группой и аминогруппой, приводящей к образованию пептидной связи -CO-NH. В таком случае конъюгаты кислотно-основных красителей могут быть получены только в том случае, если они будут содержать карбоксильную или аминогруппу, а полисахариды наоборот – или аминогруппу, или карбоксильную. Только при таком сочетании можно осуществить ковалентную сшивку, что накладывает существенное ограничение на применение карбодиимида, так как не все красители содержат указанные функциональные группы. Тем не менее, имеется достаточное их количество, удовлетворяющее указанному условию. В результате поиска, проведенного по литературе, был выявлен ряд перспективных красителей, которые применили для решения задачи, поставленной в проекте.

Структурные формулы изученных кислотно-основных красителей приведены на рисунке 3.1. Один из них - нейтральный красный, другой - метиловый красный, третий - ксиленоловый оранжевый, который был изучен в проекте на втором этапе. Как можно видеть, нейтральный красный содержит аминогруппу, тогда как метиловый красный и ксиленоловый оранжевый – карбоксильные группы. Они служили для конъюгации с соответствующими полисахаридами. Нейтральный красный может быть ковалентно присоединен с помощью карбодиимида только к веществам, содержащим карбоксильные группы, а метиловый красный и ксиленоловый оранжевый – к соединениям с аминогруппами.

а)



б)

в)

Рисунок 3.1 - Структурные формулы кислотно-основных красителей, использованных в проекте для конъюгации с полисахаридами. (а) Нейтральный красный ($C_{15}H_{17}N_4Cl$), (б) Метилоранжевый ($C_{15}H_{14}O_2N_3Na$) и (в) ксиленоловый оранжевый. Функциональные группы, по которым проводилась конъюгация, выделены жирным.

3.1.2. Метод конъюгации красителей на макромолекулах полисахаридов

Карбодиимиды находят широкое применение в химии белков. Они используются органическом синтезе не только в лаборатории, но и промышленности. Описанию свойств карбодиимидов и их многочисленным применениям посвящена отдельная монография [15], что само по себе является свидетельством важного значения реагента. Он обуславливает присоединение амин-содержащих соединений к веществам с карбоксильной группой. Конъюгация осуществлялась по методу, который сходен с подходом, изложенным в обзоре [16].

Получение конъюгатов красителей с полисахаридами в проекте проходило по реакции, осуществляемой в две стадии. На первой стадии добавленный карбодиимид присоединялся к карбоксильной группе, активируя ее. Это можно представить уравнением реакции (1):



где R_1 , R_2 и R_3 – атом водорода или остаток углеводорода.

Полученное соединение с активированной карбоксильной группой оказывается нестойким. Со временем может пройти перегруппировка с перемещением атома кислорода, как показано уравнением реакции (2).



Протекание реакции по данному пути осложняет получение конъюгатов. Если она доминирует то присоединение амин-содержащих соединений по карбоксильной группе оказывается невозможным.

Реакция, по которой получают конъюгаты, представлена уравнением (3):

(3)

В данном случае, как можно видеть, также происходит перегруппировка, но при этом осуществляется присоединение вещества, введенного в реакционную смесь, по аминогруппе. Карбодиимид также изменяется за счет присоединения кислорода, что приводит к его дезактивации.

Достоинством реакций (1) и (3) является то, что они протекают в мягких условиях в водных растворах [15,17]. Для их осуществления не требуется добавлять органические растворители или нагревать реакционные смеси. Единственное ограничение заключается в рН раствора, которое должно находиться в диапазоне от 5 до 7. Это условие, однако, не является неприемлемым для полисахаридов. Слабокислые среды для них, как и для большинства биополимеров, являются оптимальными. Поэтому конъюгация красителей с помощью карбодиимида была успешно осуществлена в их случае.

3.1.3 Полисахариды, использованные для конъюгации

Подбор полисахаридов для конъюгации кислотных красителей проводился в соответствии с критериями, указанными в разделах 1.1 и 1.2. Он не представлял большой проблемы, поскольку имеется как амин-содержащий, так и карбоксил-содержащие полисахариды. В качестве первого был взят хитозан, а второго - карбоксиметилцеллюлоза. Их структурные формулы приведены на рис. 2 и 3, соответственно.

Хитозан в настоящее время привлекает большое внимание исследователей, являясь одним из самых перспективных биополимеров [18-20]. Интересно, что в природе он отсутствует. Хитозан получают из хитина, который занимает второе место после целлюлозы по распространенности среди полисахаридов [20-23]. Свободные аминогруппы в хитине отсутствуют, так как они ацетилированы. Хитозан получается в результате деацетилирования хитина, что сразу приводит к появлению у полисахарида растворимости в воде. Обычно полное (100 %) освобождение аминогрупп не достигается. Часть из них остается в ацетилированном состоянии, как показано на рисунке 3.2. Их содержание может варьировать от 10 до 15 %. Если в макромолекуле хитозана находится менее 70 % аминогрупп, то он практически не растворяется в водном растворе. Полисахарид, использованный в проекте, был ацетилирован только

на 15 %. Поэтому он имел достаточно хорошую растворимость в воде, что важно для проведения конъюгации красителей по уравнениям реакции (1) и (3).

Рисунок 3.2 - Структурная формула хитозана. Показаны три остатка глюкозамина в полимерной цепи. Оба крайних остатка содержат свободные аминогруппы, а средний – ацетилирован как в исходном хитине.

Список полисахаридов с карбоксильными группами более обширен. Он включает такие хорошо известные вещества, как альгинат, гиалуронат, пектин, ксантан и карбоксиметилцеллюлозу [24]. Последняя в отличие от остальных является полусинтетическим полисахаридом [25], так как получается функционализацией целлюлозы, которая не растворяется в водном растворе. Введение карбоксильных групп приводит к растворению вследствие полиэлектролитного эффекта [26], обусловленного присутствием заряженных функциональных групп.

Карбоксиметилцеллюлоза была взята для конъюгации с амин-содержащим красителем, нейтральным красным. Выбор объясняется тем, что в ее макромолекуле содержится больше карбоксильных групп [25], чем в других, перечисленных выше полисахаридах. Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы показана на рисунке 3.3. Как видно из представленной формулы, к мономерному остатку глюкозы может присоединяться до трех карбоксильных групп. Ни альгинат, ни гиалуронат, пектин или ксантан не содержат -COOH группы в таком количестве. Большая плотность карбоксильных групп в макромолекуле облегчает конъюгацию красителей.

Рисунок 3.3 - Структурная формула карбоксиметилцеллюлозы. R может быть атомом водорода или карбоксильной группой, что определяется условиями карбоксилирования целлюлозы.

Карбоксиметилцеллюлоза, кроме того, является высокомолекулярным биополимером [25]. Молекулярная масса обычно находится в пределах 1000000 Да. Это имеет принципиальное значение для нас, так как конъюгированные соединения предполагается иммобилизовать в пленках. Высокомолекулярное соединение должно лучше закрепляться и с трудом вымываться.

3.1.4 Синтез конъюгированных красителей с полисахаридами

Как показано в предыдущих разделах, в настоящем проекте для получения конъюгатов красителей на макромолекулах полисахаридов с целью создания рН-чувствительных сенсоров были отобраны кислотнo-основные красители нейтральный красный, метиловый красный и ксиленоловый оранжевый (рисунок 3.1). Они были ковалентно присоединены к хитозану и карбоксиметилцеллюлозе. Поиск в литературе показал, что указанные полисахариды и их конъюгаты с красителями ранее не были использованы для создания оптических сенсорных материалов.

В соответствии с типом функциональных групп нейтральный красный был ковалентно присоединен к карбоксиметилцеллюлозе, а метиловый красный и ксиленоловый оранжевый – к хитозану. Соответствующие реакции представлены уравнениями (1) и (3). Синтез проводили в водном растворе при рН 6 и комнатной температуре. Вначале осуществляли активацию карбоксильных групп смешением карбодиимида с карбоксил-содержащим соединением в водном растворе. Это мог быть метиловый красный, ксиленоловый оранжевый или карбоксиметилцеллюлоза. Затем в реакционную смесь добавляли амин-содержащее соединение - нейтральный красный или хитозан, в зависимости от того был ли это раствор активированного полисахарида или красителя, соответственно. Смесь перемешивали на магнитной мешалке и оставляли на сутки. Для завершения реакций и выделения продукта добавляли ацетон. Это приводило к осаждению полисахаридов с конъюгированным красителем. Осадки отмывали до полного отделения красителя, не вступившего в реакцию. На завершающей стадии полученные конъюгаты высушивали. После этого они были готовы для включения в силикатную нанокompозитную матрицу. На рисунке 3.4 и 3.5 представлены структурные формулы синтезированных конъюгатов, соответственно, метилового красного и нейтрального красного с хитозаном и карбоксиметилцеллюлозой. Конъюгат ксиленолового оранжевого не показан, поскольку он схож с конъюгированным метиловым красным.

Рисунок 3.4 - Структурная формула конъюгата метилового красного с хитозаном.

Рисунок 3.5 - Структурная формула конъюгата нейтрального красного с карбоксиметилцеллюлозой.

3.2 Спектральные свойства конъюгированных красителей

3.2.1 Характеристика спектральных свойств в водном растворе

Результаты исследования спектральных характеристик конъюгированных красителей приведены на рисунках 3.6 – 3.8. На первом из них показан спектр поглощения раствора метилового красного, конъюгированного на хитозане, на втором - нейтрального красного, конъюгированного на карбоксиметилцеллюлозе, на последнем - ксиленолового оранжевого, ковалентно присоединенного к хитозану. В последнем случае (рисунок 3.8) можно видеть постепенное изменение спектров поглощения по мере смещения pH водного раствора. На представленных графиках имеется пересечение кривых, указывающее на наличие изобестической точки, характеризующей одинаковый мольный спектральный коэффициент поглощения красителя, находящегося в кислотной и основной формах. Для неконъюгированного ксиленолового оранжевого она находится при 479 нм, для конъюгированного (данные не показаны) - при 484 нм. Наблюдаемое небольшое смещение может быть обусловлено некоторыми структурными изменениями вещества, вызванными ковалентным присоединением к макромолеку-

лам полисахарида. Изобестическая точка в указанной области имеется также на спектрах, приведенных в статье [27]. Ее точное положение не указывается.

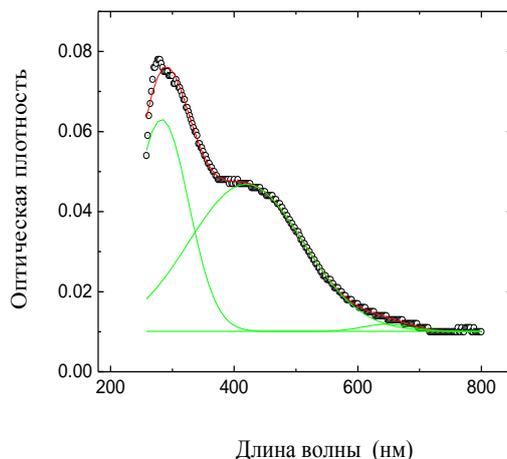


Рисунок 3.6 - Зависимость оптической плотности раствора конъюгата метилового красного с хитозаном от длины волны. Точками показан спектр, линиями – разложение на составляющие методом подгонки для определения длин волн, характеризующих спектральные свойства красителя.

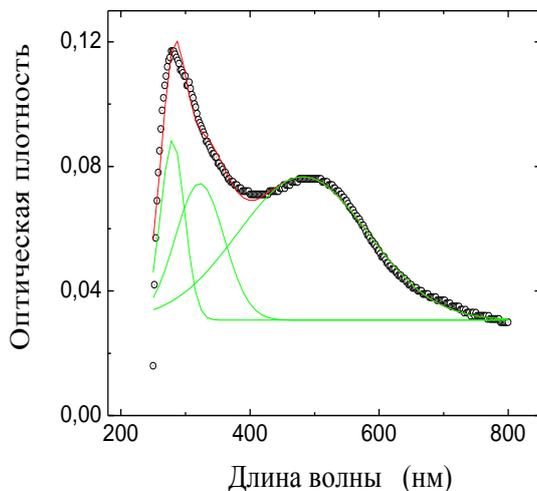


Рисунок 3.7 - Зависимость оптической плотности раствора конъюгата нейтрального красного с карбоксиметилцеллюлозой от длины волны. Точками показан спектр, линиями – разложение на составляющие для определения длин волн, характеризующих спектральные свойства красителя.

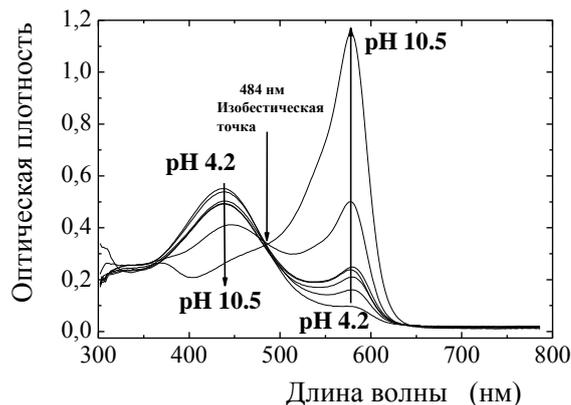


Рисунок 3.8 - Спектры поглощения раствора ксиленолового оранжевого, ковалентно присоединенного к хитозану. Измерения проведены при разных значениях pH водного раствора. Концентрация полисахарида с конъюгированным красителем – 0.01 мас. %. Пояснения даются в тексте.

Из представленных экспериментальных результатов можно видеть, что красители сохранили свои спектральные свойства, включая их зависимость от содержания ионов водорода в среде (рисунок 3.8). Возникает вопрос, в какой степени они сохранились и отразилась ли конъюгация на них. Детальный анализ спектральных характеристик и влияние конъюгации рассматривается в следующем разделе.

3.2.2 Влияние конъюгации

Влияние конъюгации на спектральные свойства рассматриваются на примере метилового красного. Результаты приведены на рисунке 3.9. Спектры поглощения даются для красителя в свободном и конъюгированном состояниях как для кислотной, так и основной форм без детализации спектрального перехода. Следует отметить, что в рассматриваемом случае и случае нейтрального красного (данные не приводятся) изобестическая точка не выявляются. Это находится в соответствии с исследованиями, проведенными в работах [28-30].

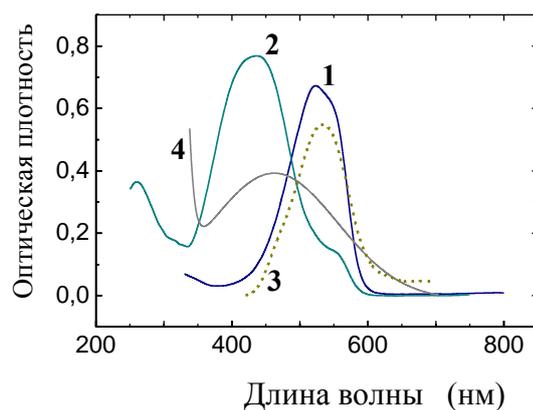


Рисунок 3.9 - Спектры поглощения растворов метилового красного (кривые 1 и 2) и его конъюгата (кривые 3 и 4), снятые в водных растворах со следующими значениями pH: 3.1 (1), 4.4 (3), 6.1 (2), 8.4 (4). Концентрация метилового красного – 0.5 мас. %, хитозана с конъюгированным метиловым красным – 0.1 мас.%. Спектры, представленные кривыми 1 и 3, относятся к кислотной форме красителя, кривыми 2 и 4 – к основной.

Значения полос поглощения, полученные после обработки всех измеренных спектров разложением на субкомпоненты по функциям Гаусса (показано на рис. 3.6 и 3.7), сведены в таблицу 3.1. В ней также представлены литературные данные, взятые из работ [12,27,29,31,32]. Следует отметить, что только в статье [27] использовали специальную программу для обработки спектров ксиленолового оранжевого, которая позволила определить точное положение полос. В остальных цитированных работах нет указаний, как проводилось их определение. По всей видимости, это делалось визуально, что порой приводит к существенным ошибкам, поскольку спектры включают несколько наложенных пиков, выявляющихся в виде плечей (см. рис. 3.6 и 3.7). Из сопоставления наших результатов с литературными данными можно видеть удовлетворительное согласие по основным полосам поглощения. Это говорит о их достоверности.

Таблица 3.1 Характеристика кислотно-основных красителей, исследованных в работе

Краситель	Диапазон pH изменения окраски	pK _a	Значение максимума полосы поглощения λ _{ма} (нм)	Ссылка
Ксиленоловый оранжевый (динат-	6.4–10.4, желтая –	2.6, 6.4, 6.5, 10.5,	580 нм	[30]

риевая соль 3,3'- бис[N,N- бис(карбоксиметил))аминометил]-о- крезолсульфонаф- талины)	оранжево- красная	12.3		
	--	5.0; 6.0; 7.9; 9.6; 11.7	pH 0.2: 436 нм , ¹ 271 нм; pH 13.7 – 583 нм , 370 нм, 296 нм	[26]
	--	--	pH 4.2: 435 нм ; pH 8.6: 586 нм , 459 нм	Наши данные
	--	--	pH 4.2: 433 нм , 586 нм; pH 10.5: 582 нм , 478 нм, 354 нм	Конъюгированный краситель, наши данные
	--	--	pH 4.4: 444 нм , 583 нм. pH 9.1: 588 нм , 563, 466.	Конъюгированный краситель в сили- катной матрице, на- ши данные
Метилловый крас- ный (2-карбокси-4'- (диметилами- но)азобензол)	4.4–6.2, Красная - желтая	5.06, 2.3, 2.5, 4.95	437 nm, 410 nm, 493 nm	[30]
	4.5-6.2, Красная - желтая	4.9	515 нм, 420 нм	[28]
	--	--	pH 3.2: 496 нм, 528 нм , 559 нм pH 6.1: 545 нм, 453 нм , 392 нм, 316 нм, 290 нм;	Наши данные
	--	--	pH 4.4: 533 нм , 470 нм; pH 8.4: 462 нм	Конъюгированный краситель, наши данные
Нейтральный крас- ный (3-амино-7- диметиламино-2- метилфеназин гид-	6.8–8.0, красная – желтая	6.7, 7.4	540 нм, 533 нм, 544 нм, 529 нм, 454 нм	[30]
	--	--	~ 530 нм (кислая	[12]

рохлорид)			область), ~455 нм (щелочная область)	
	--	--	~520 нм (кислая область), ~450 нм (щелочная область) Red shift after immobilization	[31]
	--	--	pH 3.2: 537 нм , 491 нм, pH 8.4: 452 нм , 530 нм	Наши данные
	--	--	pH 6.0: 499 нм ; pH 8.4: 411 нм	Конъюгированный краситель, наши данные

¹ Максимумы полос с наибольшим поглощением выделены жирным.

Анализ полученных спектров, приведенных на рис. 3.9, и сопоставление значений найденных полос поглощения, сведенных в таблице 3.1, показал, что ковалентное присоединение красителей к макромолекулам полисахаридов отразилось на их спектральных свойствах, который в разных случаях проявился в различной степени. Для более наглядного представления результатов построена диаграмма, показанная на рисунке 3.10. На ней можно видеть положение полос поглощения для исходных красителей и их конъюгатов, находящихся как в кислотной, так и в основной формах. Из диаграммы хорошо видно, что наименьшие изменения произошли в случае ксиленолового оранжевого. Различия в положении полос поглощения для двух рассматриваемых случаев составляют 2 и 4 нм. Более значительные сдвиги можно видеть в случае метилового красного. При этом эффект более выражен для основной формы красителя, чем для кислотной. Батохромные смещения составили 9 и 5 нм, соответственно. Наибольшие изменения в спектральных свойствах вызвало ковалентное присоединение нейтрального красного к карбоксиметилцеллюлозе. Гипсохромные смещения полос поглощения при переходе от неконоъюгированного к конъюгированному красителю достигают 38 и 41 нм. Значительный эффект конъюгации отмечен также в работах [28,31], в которых краситель был присоединен к агарозе и триацетатцеллюлозе с помощью эпихлоргидрина и формальдегида, соответственно. Это указывает на достоверность полученных результатов и хорошее согласие с литературными данными.

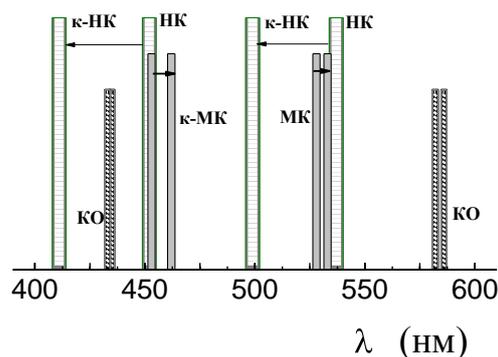


Рисунок 3.10 - Диаграмма, показывающая характер смещения (стрелки) полос поглощения при переходе от красителей к их конъюгатам. Обозначения: КО – Ксиленоловый оранжевый, МК и к-МК – Метиловый красный и его конъюгированная форма, соответственно, НК и к-НК – Нейтральный красный и его конъюгированная форма, соответственно.

Воздействие ковалентного присоединения красителей на их спектральные свойства, как и различие в эффектах, вполне понятно. Молекулы метилового красного и нейтрального красного пришиваются к макромолекулам полисахаридов, соответственно, по карбоксильной и аминогруппе (рис. 3.1), которые являются ауксохромами, оказывающими непосредственное воздействие на распределение зарядов в хромофоре. Их химическая модификация используется для регулирования спектральных характеристик красителей, включая интенсивность поглощения и окраску. В литературе можно найти различные примеры. В частности, перевод аминогруппы в амидную в молекулах антрахиноновых красителей приводит к гипсохромному сдвигу величиной в 50-55 нм [33]. Аналогичный эффект, но несколько меньше по величине, наблюдается при конъюгации нейтрального красного (рис. 3.10). Отсутствие значительного воздействия на спектральные свойства ксиленолового оранжевого в наших исследованиях объясняется ковалентной пришивкой по карбоксильным группам, которые не являются ауксохромами. Они связаны с хромофором не прямо, а опосредовано через аминогруппы (рис. 1).

Модификация ауксохромов приводит не только к сдвигу полос поглощения (рис. 3.5), но также, как отмечается в [33], к изменению интенсивности поглощения. Данный эффект проявился при конъюгации метилового красного и нейтрального красного к макромолекулам полисахаридов. Если обратиться к спектрам, приведенным на рис. 3.4, то можно отметить заметное снижение интенсивности поглощения по сравнению с исходными красителями. Это следует отнести к негативному воздействию конъюгации. Для достижения уровня спектральных характеристик конъюгированных красителей, который был бы приемлем для создания сенсоров, требуется использовать их повышенные концентрации. Собственно, так обычно и

делается, когда разрабатываются оптические сенсоры для измерения pH водных растворов (см., например, [28,29,31]).

В этом отношении ксиленоловый оранжевый имеет несомненное преимущество. Ауксохромными группами в его молекуле являются аминогруппы. Карбоксильные группы связаны с ними через две метиленовые группы (рис. 3.1В). Отсутствие непосредственной связи предполагает минимальное воздействие на них при ковалентной пришивке красителя к макромолекулам полисахаридов. Исследования полностью подтвердили сделанное предположение. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рис. 3.10 и табл. 3.1. Положение полос поглощения, как можно видеть, осталось практически на том же самом месте. Различия в положении полос поглощения для кислотной и основной форм составляют 2 и 4 нм, соответственно. Данные смещения находятся на уровне ошибки измерения.

Другой важный результат, полученный при изучении спектральных характеристик ксиленолового оранжевого, заключается в том, что интенсивность поглощения также изменилась незначительным образом. Практически она осталась на том же самом уровне. Проведенное детальное исследование и анализ полученных результатов позволил выбрать конъюгат ксиленолового оранжевого в качестве перспективного материала для создания оптических сенсоров.

3.3 Формирование нанокompозитной матрицы

3.3.1. Метод

Нанокompозитная матрица выполняет важную функцию в оптическом сенсоре. Она служит для включения оптически активного компонента, проявляющего чувствительность к концентрации ионов водорода в окружающем растворе, и предотвращении его вымывания в этот раствор, что позволяет достичь стабильности характеристик сенсора во времени и продолжительного срока эксплуатации. К числу важных требований, предъявляемых к материалу, относится также оптическая прозрачность. Кроме того, он не должен быть окрашен в видимой части спектра, в которой обычно поглощает свет большинство из кислотно-основных красителей. Все в совокупности в существенной степени ограничивает число материалов, которые были бы приемлемы для изготовления нанокompозитной матрицы.

В последнее время все большее распространение для изготовления оптических сенсоров получает силикат, формируемый методом золь-гель химии [34-38]. Он представляет собой стеклообразный материал, обладающий оптической прозрачностью в видимом диапазоне и отсутствием окраски. Метод позволяет изготавливать сенсоры различной формы, наносить силикат на различные подложки, включая стеклянные. Он осуществляется в две стадии [39-41]. На первой стадии формируется золь, который представляет собой наночастицы, диспергированные в растворе. При создании подходящих условий происходит их сшивка в трехмер-

ную сетчатую структуру, которая приводит к желированию системы. Переход золя в гель отражено в названии метода. При добавлении в раствор золя каких-либо веществ, они оказываются включенными в поры сетчатой структуры после проведения второй стадии.

а)

б)

Рисунок 3.11 - Структурные формулы прекурсоров силиката: А - тетраakis(2-гидроксиэтил)ортосиликат (ТГЭОС). Использован в проекте для иммобилизации конъюгированных красителей и разработки сенсоров; Б - тетраэтоксисилан (ТЕОС). В настоящее время широко применяется для проведения золь-гель процессов.

Для включения конъюгированных красителей с полисахаридами в силикатную матрицу в проекте применен метод, разработанный авторами. Он основан на применении нового прекурсора [42-44]. На рис. 3.11А представлена его структурная формула. Там же приводится формула прекурсора, который в настоящее время применяется для проведения золь-гель процессов (рис. 3.11Б). Он представляет собой эфир ортокремниевой кислоты, в которой водород замещен на остатки этилового спирта [39,40,45,46]. Прекурсор хорошо известен под аббревиатурой ТЕОС, что означает тетраэтоксисилан или тетраэтил-ортосиликат.

Отличие нового прекурсора от ТЕОС, как можно видеть из сопоставления структурных формул на рис. 3.11, заключается в остатках органического вещества, присоединенного к атому кремния. Вместо остатков этилового спирта, в его молекуле находятся остатки этиленгликоля. В соответствии с правилами химической номенклатуры его химическое название будет тетраakis(2-гидроксиэтил)ортосиликат, что позволяет предложить сокращение ТГЭОС. Этиленгликоль, входящий в состав, хорошо совместим с биополимерами. Эксперименты, проведенные с полисахаридами, показали, что ТГЭОС не вызывал их осаждение или фазового расслоения в ходе формирования гибридного нанокompозитного материала [42-44]. При смешении с прекурсором происходило образование гомогенной смеси, отсутствие осадка и формирование гомогенного гибридного материала даже в тех системах, в которых количество ТГЭОС достигало 60 мас. %. Данный факт свидетельствует о его хорошей биосовместимости.

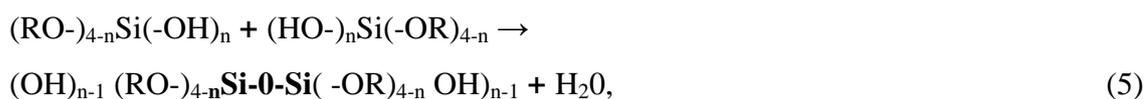
Отсутствие осаждения или фазового расслоения имеет важное значение для получения оптически прозрачных материалов.

Синтез осуществляется в результате протекания многочисленных реакций. Они начинаются при контакте прекурсора с водой. Это приводит к его гидролизу. Молекулы растворителя атакуют молекулу ТГЭОС или ТЕОС, что приводит к нуклеофильному замещению алкокси-группы -OR на гидроксильную группу -OH. Это можно представить уравнением:



где R – остаток этилового спирта или этиленгликоля, а $n \leq 4$. Результатом замещения является образование силанольной (-ных) группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$.

Силанольные группы, образовавшиеся при гидролизе, вступают в последующие реакции конденсации. Существуют две основные возможности их протекания [39,40,45,46]. Конденсация может проходить по механизму превращения гидроксильного мостика в кислородный через реакцию обмена гидроксильной группы на окси-группу или через реакцию между алкокси- и гидроксильными группами. В первом случае реакция идет с участием двух силанольных групп. В ходе реакции гидрооксолиганд обменивается на «оксо» [40]:



что приводит к формированию димера, в котором два атома кремния соединены силоксановой связью **Si-O-Si**. Второй путь реализуется через включение как силанольной, так и алкокси-групп. Это может быть представлено следующей основной реакцией [40]:



В результате ее протекания образуется димер с силоксановой связью. Если в молекуле имеются другие силанольные группы, то димер вступает в дальнейшие реакции конденсации. Это приводит к образованию полимерной цепочки, которая может быть линейной, разветвленной или циклической. Все они, как правило, присутствуют в макромолекуле поликремниевой кислоты, сформировавшейся в ходе реакций (4) – (6).

Наличие в молекуле прекурсора остатков этиленгликоля делает ее гидрофильной и способной формировать водородные связи. Он сам, а также продукты его гидролиза осаждаются на биомолекулах, что приводит к их минерализации [43,44,47,48]. Подход характеризуется универсальностью. С его помощью можно провести минерализацию любых биополимеров и в самых разных условиях - в широком диапазоне pH и ионной силы растворов, а также при низких температурах. Это было показано на широком круге полисахаридов [42-44]. В результате минерализации формируется гибридный нанокompозит, в котором биомолекулы окружены силикатной оболочкой. Она обуславливает включение биополимеров в неорганическую матрицу и предотвращает их вымывание во внешний раствор. Данный подход был

применен для изготовления сенсорных материалов с конъюгированными кислотно-основными красителями с полисахаридами.

3.3.2 Отработка метода формирования пленочного сенсорного покрытия на стеклянных пластинках

Нанесение устойчивого покрытия предполагает его прочное сцепление с основой. Поэтому состояние поверхности, наличие на ней функциональных групп, взаимодействия с ними имеют первостепенное значение. Стеклообразные пластинки представляют собой алюмосиликаты. В их поверхностном слое, как схематично показано на рис. 3.12, содержатся гидроксильные группы, часть которых диссоциирована, что обуславливает появление отрицательных зарядов [46]. Аллюмосиликат имеет сходное строение, но в его случае находится больше отрицательно заряженных атомов кислорода за счет замещения Si^{4+} на Al^{3+} . Такой состав поверхностного слоя предопределяет тип веществ, которые могут быть нанесены на поверхность силикатных и алюмосиликатных материалов. Они должны нести положительно заряженные функциональные группы, а также группы, которые бы могли образовывать водородные связи. Наиболее подходящим для этой цели является хитозан (рис. 3.2), который содержит как аминогруппы, так и гидроксильные группы. Первые могут связываться с поверхностью подложки за счет электростатических взаимодействий, вторые – водородных связей.

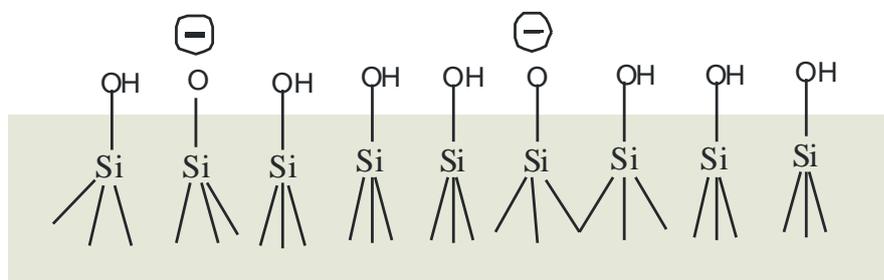


Рисунок 3.12 - Схематичное изображение поверхностного слоя силиката.

Подготовка поверхности подложки. Анализ литературы показал, что нанесение покрытий непосредственно на стеклянные подложки, как правило, не проводится. Это объясняется тем, что состав и свойства поверхности могут варьировать от образца к образцу. Поэтому трудно добиться удовлетворительной воспроизводимости результатов. Удобнее работать с материалами, имеющими определенный состав поверхностного слоя. С этой целью проводится его обработка тем или иным образом.

Силикатные и алюмосиликатные материалы обрабатывают прекурсорами силиката, содержащими ковалентно присоединенные органические группы. Довольно большое распространение получил (3-аминопропил)триэтоксисилан (см., например, обзор [49]). Его струк-

турная формула показана на рис. 3.13. Как и обычные силаны (3-аминопропил)триэтоксисилан гидролизуется при введении в водный раствор по уравнению:



При этом отщепляются только три этоксигруппы с образованием силанольных групп Si-OH. Заместитель 3-аминопропил остается, так как присоединен ковалентно к атому кремния.

Образующееся после гидролиза соединение вступает в реакции конденсации с силанольными группами на поверхности силиката по уравнению:

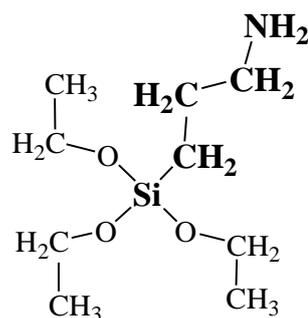


Рисунок 3.13 - Структурная формула (3-аминопропил)триэтоксисилана, использованного в проекте для обработки поверхности подложки перед нанесением органо-неорганического покрытия.

В результате такой обработки на поверхности появляются аминогруппы. Схематично структура сформированного поверхностного слоя на алюмосиликате показана на рис. 3.14. Аминогруппы обуславливают заряде поверхности положительно. Поскольку обработка силиката или алюмосиликата проводится в идентичных условиях, это позволяет получить материалы с воспроизводимыми поверхностными свойствами. Кроме того, регулируется число аминогрупп и, соответственно, плотность зарядов. Это имеет важное значение для прочного сцепления покрытия с подложкой.

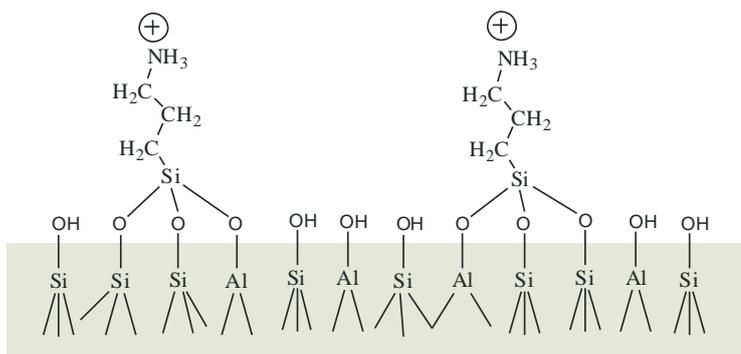


Рисунок 3.14 - Схематичное изображение поверхностного слоя алюмосиликата после обработки (3-аминопропил)триэтоксисиланом.

Толщина покрытия. Последующая обработка поверхности подложки позволяет нанести слои как полимера, так и силиката различной толщины. Это регулируется концентрацией веществ и временем проведения процесса. Проведенные эксперименты показали, что имеется критическая толщина для каждого слоя. При ее превышении начинается отслаивание покрытия. Оно наблюдалось в случае поливинилового спирта и силиката, которые были изучены подробнее других веществ.

В качестве примера рассмотрим данные по формированию силикатной пленки на слюде. Была приготовлена серия образцов, в ряду которых менялась толщина покрытия. Когда оно не превышало 1 мкм, поверхность пленки была однородной, без видимых признаков отслаивания. Необычные образования в виде выпуклых кругов с полосами обнаружались на покрытиях в несколько мкм. Они хорошо видны на левом снимке рис. 3.15. Изучение при большем увеличении (см. правый снимок на рис. 3.15) выявило, что полосы представляют собой разрывы в силикатной пленке. Поэтому был сделан, на наш взгляд, обоснованный вывод, что сферические образования вызваны отслаиванием покрытия от основы.

В ходе аналогичного исследования, проведенного с поливиниловым спиртом (данные не приводятся), разрывы в покрытии не обнаруживались, так как пленки получают механически прочнее и эластичнее силиката, который относится к числу хрупких материалов. Вместо этого отслаивание начиналось с торцов. Пленки отрывало от основы, что приводило к закручиванию в трубочки. Возникновение стягивающего напряжения вызвано высыханием покрытий после нанесения в результате испарения растворителя. Это приводит к сокращению полимерных пленок. Возникающие латеральные силы тем больше, чем толще образцы. Проведенное экспериментальное исследование позволило установить, что оптимальной для покрытий является толщина в 100-300 нм. При этом композитное покрытие, состоящее из ряда слоев, может превышать критический параметр, но его отслаивание не происходит.

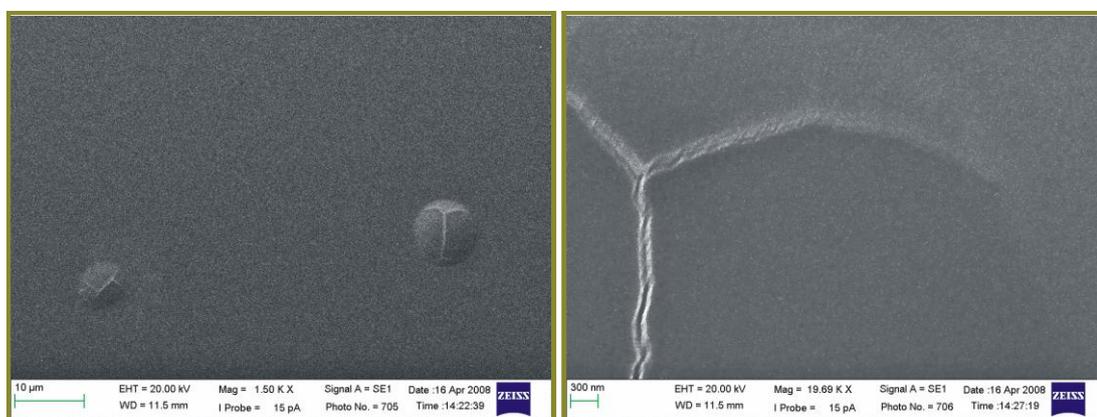


Рисунок 3.15 - Микрофотографии образца, приготовленного нанесением слоя силиката методом золь-гель химии на поверхность слюды. Толщина слоя составляет 2-3 мкм. Правое

изображение показывает увеличенное изображение одного из сферических образований на левом снимке. Микрофотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Формирование пленки из полиэлектролитного комплекса. Поверхность слюды, предварительно обработанную (3-аминопропил) триэтоксисиланом, покрывали чередующимися слоями противоположно заряженных полисахаридов. Такой метод в литературе получил название «слой-за-слоем» (layer-by-layer) [50,51]. Он основывается на формировании полиэлектролитных комплексов (ПЭК). К числу достоинств ПЭК относится то, что комплексообразование приводит к потере растворимости соединений практически во всех типах растворителей, включая воду [26,52]. Последняя не проникает в пленки из ПЭК, сформированных даже из гидрофильных веществ, вследствие резкого возрастания гидрофобности [52]. Для разрабатываемых покрытий это означает резкое снижение проницаемости по воде и их набухаемости.

Полиэлектролиты, нанесенные на подложки, не образуют сплошного покрытия. В нем имеются отверстия и щели, достигающие значительных размеров. Отмечается присутствие кластеров и формирование островных структур [53,54]. Такая морфология задается первичным слоем полиэлектролита, при нанесении которого проявляется электростатическое отталкивание между макромолекулами и отдельными сегментами цепей, что приводит к их рыхлой упаковке в слое. Когда наносится последующий слой, то противоположно заряженные макромолекулы концентрируются в тех же областях за счет электростатического притяжения. Дефектность покрытия ПЭК исключается только к восьмому слою пары полиэлектролитов, последовательно наносимых друг за другом [54].

Описанное поведение полностью подтвердилось при изучении морфологии покрытий с помощью атомной силовой микроскопии. На рис. 3.16 слева представлено изображение поверхности свежесплавленной слюды. Она является идеально гладкой. Присутствие каких-то видимых дефектов не выявляется. Такая морфология характерна для слоистых алюмосиликатов. Правое изображение представляет поверхность слюды после нанесения покрытия из чередующихся слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана. Как можно видеть, заполнение поверхности ПЭК, образованного противоположно заряженными полимерами, происходит неоднородно. Оно включает кластеризацию. Отверстия и щели зарастают только в многослойной пленке из чередующихся слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана или других пар полиэлектролитов.

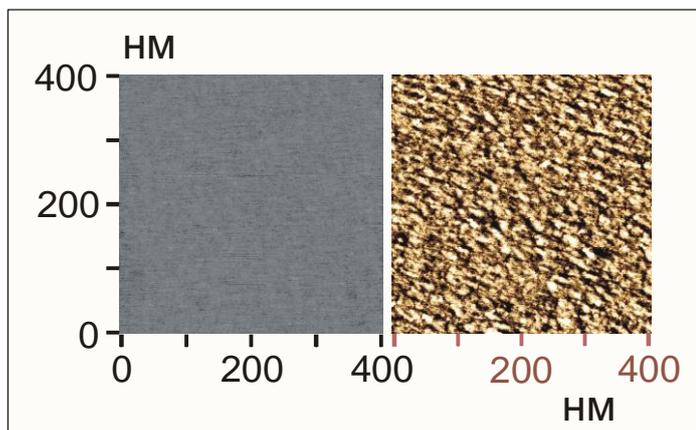


Рисунок 3.16 - Изображения поверхности слюды до нанесения покрытий (слева) и после нанесения чередующихся двух слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана (справа). Изображения получены с помощью атомной силовой микроскопии. Площадь сканирования 400x400 нм.

Органо-неорганическое нанокompозитное сенсорное покрытие. Следующая составляющая пленки имела органо-неорганический состав. Она была изготовлена из чередующихся слоев силиката и полимера. При этом силикатные слои формировали методом, разработанным авторами проекта. Особенность разработанного способа заключалась в том, что обработка проводилась при комнатной температуре, исключая нагревание и применение кислот или щелочей. В его основу был положен метод, разработанный ранее в Институте химии ДВО РАН. Силикат формируется с помощью нового прекурсора, в молекуле которого находятся не остатки спирта, как в широко используемом тетраэтоксисилане, а этиленгликоля [42,43]. Их структурные формулы приведены на рис. 3.11. Замена этанола на этиленгликоль приводит к значительному изменению свойств прекурсора. В частности, реакции гидролиза и конденсации начинают катализироваться полисахаридами и поливинилового спирта. Следствием такого катализа является резкое ускорение процессов и отсутствие зависимости от pH растворов, как это имеет место в случае ТЭОС.

Важное значение имеет тот факт, что замена заместителя в молекуле прекурсора сопровождается сменой механизма процессов. Вместо образования частиц золя и их последующего объединения в трехмерную сетчатую структуру, молекулы ТГЭОС в исходном состоянии и частично гидролизованные сорбируются на макромолекулах полисахаридов за счет формирования водородных связей между гидроксильными группами [44,47]. Последующие реакции поликонденсации протекают с участием сорбированных молекул, что приводит к формированию неорганической оболочки, окружающей биомолекулы. Резонно предположить, что протекание процессов по такому механизму должно привести к закрытию дефектов образующимся силикатом и привести к прочному закреплению иммобилизованных конъюгатов красителей.

На рис. 3.17 приведены изображения поверхности слюды с нанесенными слоями полиэлектролитного комплекса, сформированного карбоксиметилцеллюлозой и хитозаном, до и после обработки в растворе ТГЭОС, показанные слева и справа, соответственно. Из сопоставления двух снимков достаточно хорошо выявляется, что проведение золь-гель процесса привело к заметному изменению морфологии покрытия. Оно заключается в значительном увеличении размера кластеров. Мы считаем, что это вызвано образованием силикатных оболочек вокруг молекул полисахаридов и их слиянием в областях контакта. При этом происходит заращивание промежутков между макромолекулами, что приводит к уменьшению или даже полному исчезновению дефектов в покрытии. Соответственно, должны более прочно закрепиться макромолекулы и уменьшиться набухаемость в воде.

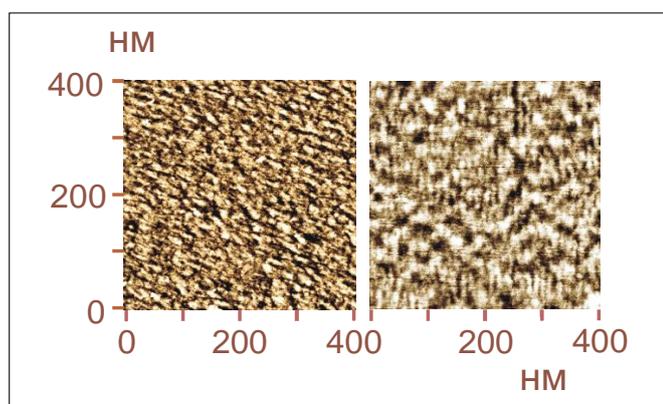


Рисунок 3.17 - Изображения поверхности слюды с покрытием из чередующихся двух слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана до обработки (левое)) и после обработки прекурсором силиката (правое). Изображения получены с помощью атомной силовой микроскопии. Площадь сканирования 400x400 нм.

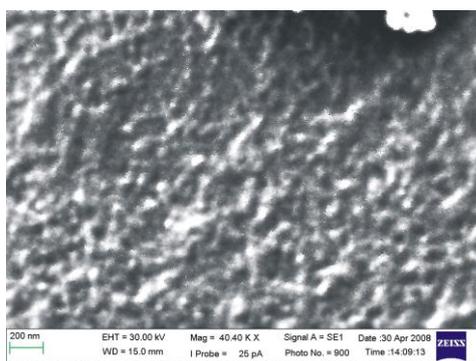


Рисунок 3.18 - Поверхность покрытия на слюде, сформированного обработкой прекурсором диоксида титана последовательно нанесенных слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана. Изображение получено с помощью сканирующей электронной микроскопии. Увеличение 40 000 раз.

Альтернативный метод формирования органо-неорганической пленки заключается в применении прекурсора диоксида титана. В последнее время TiO_2 приобретает важное значение при изготовлении сенсорных материалов [37,55,56]. Он аналогичным образом гидролизуется при контакте с водой, а образующиеся продукты вступают в реакции конденсации, приводящие к образованию неорганического полимера по уравнениям, сходным с (4) - (6). Отличительной особенностью процессов является их скорость. Реакции гидролиза и конденсации протекают несравненно быстрее, чем в случае с прекурсором силиката. Все же их удается направить таким образом, чтобы диоксид титана осаждался на макромолекулах полисахаридов [57].

Рисунок 3.18 представляет поверхность покрытия, полученного обработкой прекурсором диоксида титана пленки из поливинилового спирта хитозана с карбоксиметилцеллюлозой. Следует отметить достаточно хорошее морфологическое сходство между образцами на изображениях, полученных с помощью атомной силовой микроскопии (см. рис. 3.17) и сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.15). Можно также заметить, что при переходе от исходной поверхности полисахаридов (рис. 3.17, слева) к поверхности, покрытой TiO_2 , наблюдается некоторое увеличение размера кластеров. Происходит также резкое уменьшение числа отверстий и щелей. Это указывает на зарастивание дефектов образующимся диоксидом титана. Поэтому данный метод можно рассматривать как альтернативу формирования нанокompозитных силикатных слоев.

В серии экспериментов были сформированы смешанные органо-неорганические пленки, составленные из силиката и диоксида титана. В качестве примера служит рис. 3.19. На нем можно видеть изображения поверхности покрытия на слюде, сформированного из полиэлектролитного комплекса хитозана с карбоксиметилцеллюлозой и обработанного вначале ТГЭОС, а затем прекурсором диоксида титана. Последний наносился не на силикат, а на промежуточный слой из поливинилового спирта. На рис. 3.19 представлено два изображения одной и той же поверхности, полученные сканированием на разной площади. Видно, что покрытие получилось достаточно однородное. Кластеры отсутствуют. На поверхности хорошо различимы возвышения и впадины, представленные светлыми и темными тонами, соответственно (рис. 3.19А), но переход между ними плавный. Значительные дефекты отсутствуют даже на изображении, полученном при сканировании на площади 60×60 нм (рис. 3.19Б).

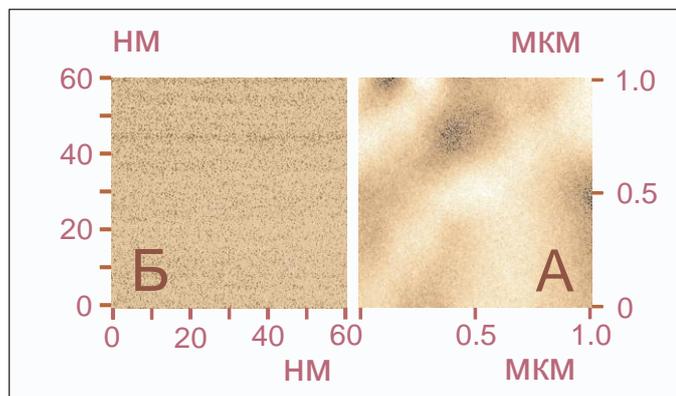


Рисунок 3.19 - Изображения поверхности нанокompозитного покрытия, полученного последовательным нанесением чередующихся слоев карбоксиметилцеллюлозы и хитозана на слюду, обработкой ПЭК прекурсором силиката, нанесением слоя ПВС и завершающей обработкой прекурсором диоксида титана. Изображения получены с помощью атомной силовой микроскопии. Площадь сканирования 1000x1000 (А) и 60x60 нм (Б).

Необходимо заметить, что конъюгаты красителей получены на полисахаридах – хитозане и карбоксиметилцеллюлозе. Соответственно, они могут служить для формирования полиэлектролитного комплекса в качестве его компонента. Исследование показало, что конъюгаты встраиваются в покрытие, а затем они закрываются силикатом или диоксидом титана, как описано выше. При этом получается сенсорный материал, изменяющий окраску при изменении рН водных растворов.

Иммобилизация красителей, конъюгированных на полисахаридах, происходит в результате минерализации биомакромолекул силикатом. Механизм процессов был изучен ранее и описан в ряде статей [42-44,48,58]. Реакции 4 - 6 катализируются полисахаридами. Прекурсор и продукты его гидролиза формируют водородные связи с гидроксильными группами, что приводит к их нуклеации на макромолекулах. Последующие реакции конденсации, приводящие к образованию силиката, осуществляются между сорбированными молекулами. В результате, макромолекулы оказываются заключенными в силикатную оболочку, которая препятствует их вымыванию из неорганической матрицы. Согласно механизму, предложенному в цитированных работах, оболочки в местах контакта сливаются, что приводит к формированию сетчатой структуры, обуславливающей желирование раствора. Микрофотография на рис. 3.20, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии, позволяет получить представление о морфологических особенностях образующихся нанокompозитных материалов. При такой структурной организации удастся добиться плотного закрепления макромолекул полисахаридов и, соответственно, конъюгированных красителей.

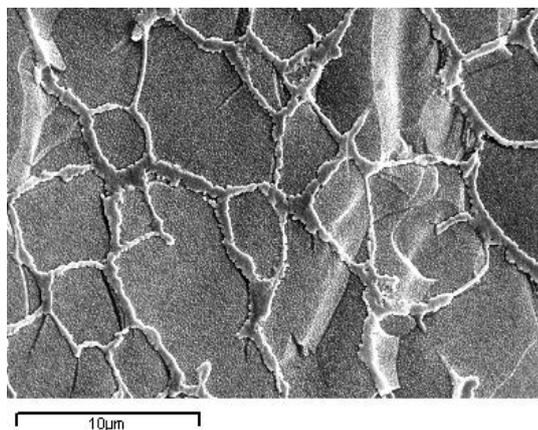


Рисунок 3.20 - Изображение образца нанокompозитного материала, синтезированного добавлением прекурсора силиката (10 мас.%) в раствор хитозана концентрации 1 мас.%. Перед съемкой образец был заморожен с помощью жидкого азота, верхнюю часть скололи и покрыли слоем золота толщиной в несколько нм.

Представляется важным обратить внимание на достаточно рыхлую сетчатую структуру нанокompозитного материала. Это имеет позитивное значение для быстрого действия сенсорного материала. Если раствор легко проникает и обменивается внутри, соответственно, при смене pH происходит быстрое изменение спектральных характеристик.

3.4 Изготовление и тестирование пленочных оптических сенсоров

3.4.1 Формирование нанокompозитной матрицы с иммобилизованными конъюгированными красителями

Стадии изготовления тонкопленочного нанокompозитного оптического сенсора, проявляющего чувствительность к ионам водорода в водных растворах, иллюстрируются схематичным рисунком на рис. 3.21. Оптическая компонента готовится из кислотно-основного красителя и полисахарида (стадия А). В водном растворе без нагрева и добавления кислот или щелочей краситель ковалентно присоединяется к макромолекулам биополимера (стадия Б). После конъюгации проводится подготовка продукта реакции к включению в нанокompозитную матрицу. Конъюгат очищается от примеси красителя, не вступившего в реакцию, и высушивается (стадия В). Для проведения иммобилизации готовится исходный раствор. Он включает конъюгированный кислотно-основной краситель и прекурсор силиката ТГЭОС (стадия Г). Исходный раствор готовится непосредственно перед его нанесением на стеклянную пластинку. Концентрации компонентов были подобраны в результате предварительных экспериментов. На стадии Д раствор, включающий конъюгированный краситель и прекурсор ТГЭОС, наносится на стеклянную пластинку, поверхность которой предварительно подготовлена, как описано в разделах выше. Пластинка помещается в эксикатор во влажную атмосферу, чтобы исключить испарение воды и высушивание нанесенного слоя. Это приведет к

остановке процесса формирования нанокompозитного тонкопленочного покрытия с иммобилизованным красителем. Время перехода пленки в твердое состояние (желирование) может составлять от 10 минут до нескольких часов, что определяется концентрациями прекурсора силиката и полисахарида, вводимого для катализа реакций (4) - (6). Нанесение покрытия осуществляется несколько раз, чтобы получить пленку требуемой толщины и добиться хорошей адгезии к основе. Стадия Е представляет собой тестирование оптических свойств изготовленного сенсора. Пластика помещается в кювету с водным раствором и снимается спектр поглощения. Измерения проводятся при разных значениях рН для построения калибровочного графика. В соответствии с ним затем будет определяться концентрация (рН) ионов водорода в тестируемых растворах.

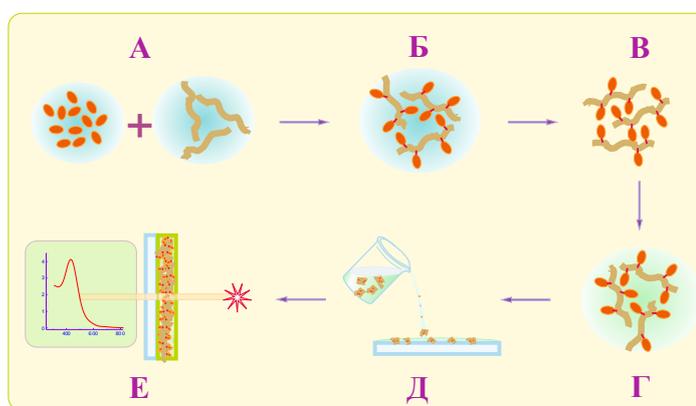


Рисунок 3.21 - Схематичное изображение стадий изготовления тонкопленочного нанокompозитного оптического сенсора. А. Приготовление исходных растворов кислотно-основного красителя и полисахарида для проведения конъюгации. Б. Синтез конъюгированного красителя с помощью карбодиимида (реакции 1 и 2, раздел 1.2). В. Очистка и высушивание синтезированного конъюгата. Г. Приготовление исходного раствора для нанесения покрытия на стеклянную пластинку. Д. Формирование тонкопленочного покрытия на поверхности предварительно подготовленной стеклянной пластинки. Е. Тестирование оптических свойств изготовленного сенсорного элемента в водном растворе.

В ходе выполнения проекта были опробованы разные варианты изготовления оптических сенсоров. В качестве основы брались стеклянные пластины и пластинки слюды, которые прозрачны в видимой части спектра и имеют хорошие механические свойства. В частности, слюда менее хрупкая, чем стекло, и ее можно изгибать. Подробно свойства слюды были рассмотрены в отчете за второй этап. В результате тестирования различных подложек для нанесения оптически активного слоя был разработан следующий метод, удобный для применения как в лабораторных, так и полевых условиях. Тонкопленочное сенсорное покрытие наносится на одну из стенок стандартной кюветы, применяемой для спектрофотометрических измере-

ний. Достоинство предложенного метода в том, что исследуемый раствор заливается в кювету, которая затем помещается в спектрофотометр. Измерения осуществляются стандартным образом без переделки прибора и изготовления дополнительных приспособлений. При использовании перистальтического насоса можно легко проводить смену раствора и создать проточный режим.

3.4.2 Изучение разработанных оптических тонкопленочных нанокompозитных сенсоров

После изготовления нанкомпозитных сенсорных материалов было проведено тестирование их оптических свойств. Для примера на рис. 3.22 показаны спектры поглощения конъюгата нейтрального красного, измеренные сразу после иммобилизации в нанокompозитной силикатной матрице и через три дня.

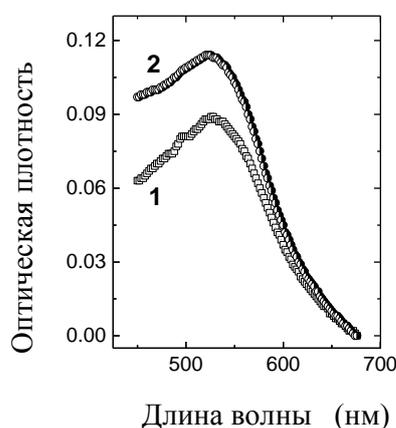


Рисунок 3.22 - Спектры поглощения конъюгата нейтрального красного на карбоксиметилцеллюлозе, иммобилизованного в силикатной матрице. Измерения проведены через 1 час (1) и 3 дня (2) после проведения иммобилизации.

Как можно видеть из сопоставления с рис. 3.7, положение полос практически осталось на том же самом месте. Это говорит о том, что оптические характеристики конъюгированного красителя значительным образом не изменились после иммобилизации. Следует отметить тот факт, следующий из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 3.21, что со временем не происходит смещение полосы. Более того, поглощение возрастает. Поскольку в тонкослойном покрытии происходит так называемый процесс старения силиката в результате формирования дополнительных ковалентных сшивок [39,40,45], это указывает на то, что более прочное закрепление нейтрального красного в силикатной матрице способствует оптической активности. Аналогичное изменение характеристик отмечено в случае конъюгатов и других кислотно-основных красителей, изученных в настоящем проекте. На этом основании можно сделать вывод о со-

вместимости иммобилизованных конъюгатов и оптимизации условий проявления их оптических свойств.

Сопоставление спектров, представленных на рис. 3.7 и рис. 3.22 показывает, что, хотя смещение полос практически не произошло, интенсивность поглощения заметно уменьшилась. Ухудшение спектральных характеристик нейтрального красного произошло вначале при его конъюгации, а затем при иммобилизации. Все в совокупности сказалось отрицательным образом на оптических свойствах.

Более выраженный эффект потери активности и менее удовлетворительные результаты были получены с конъюгатом метилового красного на хитозане. Экспериментальные данные приведены на рис. 3.23.

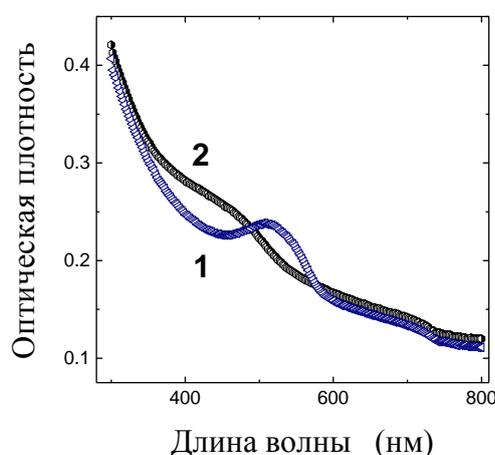


Рисунок 3.23 - Спектры конъюгата метилового красного на хитозане, иммобилизованного в силикатной матрице. Значения рН водных растворов: 3,0 (1) и 7,0 (2).

Иммобилизованный конъюгированный кислотно-основной краситель был изучен при разных значениях рН водного раствора, когда он находился в кислотной и основной формах, имеющих разную окраску. Из спектров, представленных на рис. 3.23 видно, что небольшое поглощение имеется только для кислотной формы красителя (кривая 1). В случае основной формы на кривой 2 пик практически отсутствует. Конъюгат метилового красного был взят в концентрации, в которой он показывал удовлетворительные оптические характеристики до иммобилизации в силикатной матрице. Из представленных данных следует, что после включения в нанокompозит он практически потерял свою оптическую активность. Для достижения приемлемого уровня поглощения необходимо увеличить концентрацию красителя в нанокompозитной матрице, но при введении дополнительных количеств полисахарида в исходный раствор, из которого формируется тонкослойное покрытие, резко возрастает вязкость, что создает проблемы с перемешиванием и получением однородной композиции. Кроме того, ускоряются реакции (4) - (6). Смесь может желироваться быстрее, чем будет перемешана и на-

несена на подложку. При той концентрации, при которой он иммобилизуется, аналитически приемлемый сигнал получить не удастся. Причина заключается в том, что данный кислотно-основной краситель проявляет меньшую оптическую активность. Для достижения уровня поглощения света, сопоставимого с тем, который получается с нейтральным красным, требуется приготовить более концентрированные растворы метилового красного. При иммобилизации в силикатной матрице - особенно в тонких пленках - содержание красителей оказывается небольшим. Соответственно, оптическая активность оказывается недостаточно высокой для детектирования.

Ухудшение оптических характеристик метилового красного и нейтрального красного при конъюгации на макромолекулах полисахаридов, обусловлено воздействием на ауксохромные группы, по которым происходило ковалентное присоединение. Это не наблюдалось в случае ксиленолового оранжевого, у которого карбоксильные группы, служащие для конъюгации (рис. 3.1), отделены от аминогрупп, являющихся ауксохромами. Важно, что включение его конъюгата на хитозане в силикатную матрицу методом темплатного синтеза также не отразилось на оптических характеристиках. Спектры поглощения конъюгированного ксиленолового оранжевого, иммобилизованного в тонкопленочном силикатном нанокompозите, представлены на рис. 3.24. На графике приведен ряд кривых, соответствующих разным концентрациям красителя, а также кислотной и основной формам т. е. находящимся в растворах с разными значениями pH водного раствора. Значения полос поглощения, найденные из их разложения на субкомпоненты, сведены в табл. 3.1. Из их сопоставления с данными для свободного красителя и его конъюгата в водном растворе можно видеть, что полоса поглощения для основной формы ксиленолового оранжевого практически осталась на том же самом месте, тогда как для кислотной формы имеется заметный батохромный сдвиг, составляющий 9-11 нм. Это указывает на небольшое воздействие силикатной матрицы на спектральные свойства только одной из форм красителя. Данный результат находится в согласии с выводами других исследователей, изучавших спектральные свойства иммобилизованных красителей [29,59].

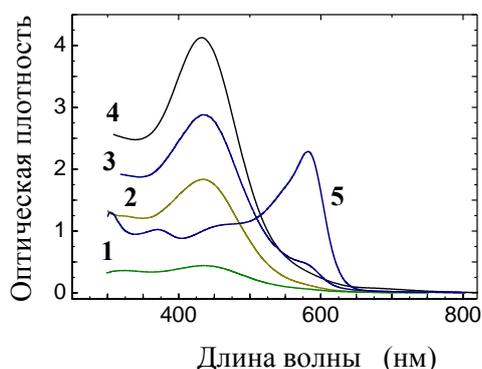


Рисунок 3.24 - Спектры поглощения конъюгата ксиленолового оранжевого, находящегося в нанокompозитной силикатной матрице. Значения рН растворов: 4.4 (1-4) и 9.1 (5). Концентрации хитозана с конъюгированным красителем: 1 – 0.001, 2, 5 – 0.0045, 3 – 0.0075, 4. – 0.01 мас. %.

На рис. 3.24 приведены кривые 1-4, измеренные при разных концентрациях иммобилизованного конъюгата ксиленолового оранжевого при рН 4.4. Из сопоставления положения максимумов видно, что оптическое поглощение сенсорного материала практически возрастает линейно. Следует отметить высокую оптическую активность нанокompозита, наблюдающуюся при небольших концентрациях иммобилизованного полисахарида, ковалентно соединенного с красителем. Отсюда следует, что конъюгированный ксиленоловый оранжевый обладает вполне приемлемыми оптическими свойствами и может найти применение в качестве сенсорного материала.

Сделанный вывод подтверждается также тестированием рН чувствительности красителя. Результаты приведены на рис. 3.25 в виде зависимости поглощения на длине волны 580 нм от рН водного раствора. Видно, что в диапазоне рН, в котором происходит переход от кислотной к основной форме красителя, происходит резкое, линейное изменение поглощения. Полученный график с полным основанием может рассматриваться в качестве калибровочного. Смещение рН на 0,1-0,2 единицы, как следует из рис. 3.25, вполне может быть определено спектрофотометрически. Соответственно, такую же чувствительность имеет полученный сенсорный материал. Полученный результат отвечает требованиям технического задания данного проекта. На этом основании можно сделать вывод, что поставленная цель была успешно достигнута.

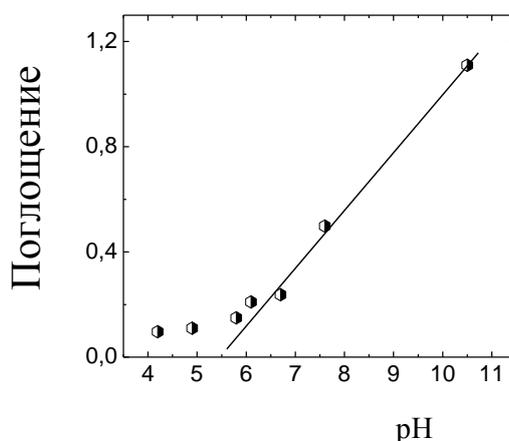


Рисунок 3.25 - Оптическое поглощение конъюгата ксиленолового оранжевого от рН водного раствора. Измерения проведены при длине волны 580 нм, при котором наблюдается максимальная оптическая активность красителя.

Важное значение для практического использования разработанных материалов имеет продолжительность их работы и стабильность характеристик во времени. Сжатые сроки выполнения проекта не позволили провести исследования в полном объеме и определить необходимые параметры. Получены только предварительные результаты.

Экспериментальное изучение в первую очередь было направлено на выяснение закрепления конъюгированного красителя в силикатной матрице. Вымывание приводит к постепенному понижению оптического поглощения и, как результат, отсутствию стабильности и воспроизводимости характеристик во времени. Исследование проведено с тремя кислотнo-основными красителями, показанными на рис. 3.1. Оно показало, что свободные красители достаточно легко и быстро переходят из нанокomпозитной силикатной матрицы в окружающий водный раствор. Здесь ничего удивительного нет. Результат находится в полном согласии с тем, что наблюдали другие исследователи. Низкомолекулярные соединения свободно диффундируют в мезопористом материале. В случае иммобилизации конъюгированных красителей, ковалентно связанных с макромолекулами полисахаридов, вымывание практически не наблюдалось. Для выяснения данного вопроса синтезированные нанокomпозитные материалы с включенными конъюгатами помещали в водный раствор, который периодически тестировали с помощью спектрофотометра. Появление окраски, указывающего на выход красителя из силикатной матрицы, наблюдалось в начальный период времени. Процесс постепенно замедлялся и через 2-3 дня полностью прекращался. За этот период времени выходила лишь небольшая часть красителя. Возможно, это были свободные молекулы, несвязанные с полисахаридом, или конъюгат, находящийся в поверхностном слое и плохо закрепленный в нанокomпозите. Большая часть конъюгированного красителя осталась в силикатной матрице, что свидетельствует о прочном закреплении. Периодическое измерение оптического поглощения показало, что характеристики достаточно стабильны во времени и хорошо воспроизводятся.

4 Выполнение междисциплинарных исследований аналитическими взаимоконтролирующими и взаимодополняющими методами по заказам организаций на базе имеющихся у ЦКП специализированных комплексов (лабораторий) или групп исследований.

Работа ЦКП ЛаМИ в первую очередь направлена на обеспечение научно-методического и приборного сопровождения исследований в области живых систем, нанотехнологий и наноматериалов, рационального природопользования, физики океана и атмосферы, океанологии и морской биологии, которые проводятся в рамках федеральных целевых программ (ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса" на 2007-2012 годы, ФЦП "«Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, ФЦП "Мировой океан"), программ научных исследований Российской академии наук и ее отделений. В реализации работ по мероприятиям данных программ принимают активное участие институты ДВО РАН, СО РАН, высшие учебные заведения региона Дальнего Востока, научно-производственные предприятия и организации. Уникальность ЦКП ЛаМИ состоит в том, что он расположен на границе океана и суши, где формируются уникальные климатические условия, океан является местом обитания морских организмов, являющимися источником биологического и биоминерального сырья - предметом внимания институтов ДВО РАН и университетов, а также других организаций. Услуги, оказываемые организациям в 2010 г. приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1. Услуги, оказываемые ЦКП ЛаМИ организациям в 2010 г.

№ п.п	Услуги, оказываемые организациям в 2010 г.	Безвозмездные/на возмездной основе
1	Использование уникальных научных приборов.	Безвозмездные/на возмездной основе
2	Использование оригинальных методов аналитических исследований и средств измерения.	Безвозмездные/на возмездной основе
3	Комплексные исследования и анализ нано- и микро-структуры поверхностных слоев, отдельных наноструктурированных биоминералов и нанокomпозитов, наносистем органических и неорганических материалов.	Безвозмездные/на возмездной основе
4	Флуоресцентные методы исследований конденсированных материалов, многослойных систем и пленок.	Безвозмездные/на возмездной основе

5	Исследование спектральных, оптических и нелинейно-оптических характеристик, структуры и состава конденсированных материалов, в том - числе природных биоминералов и биомиметических структур и материалов.	Безвозмездные/на возмездной основе
6	Мониторинг атмосферного аэрозоля и озона в регионах СНГ посредством сети лидарных станций (CIS-LiNet). Измерения вертикального распределения атмосферного аэрозоля в диапазоне высот от 500 м до 14 км.	Безвозмездные/на возмездной основе
7	Анализ структуры и динамики радиационно-активных компонентов атмосферы и их влияние на состояние фитопланктонных сообществ.	Безвозмездные/на возмездной основе
8	Изучение динамики экологических систем. Натурные измерения пространственно – временного распределения полей концентрации хлорофилла «А» в верхнем слое Океана.	Безвозмездные/на возмездной основе
9	Проведение подспутниковых измерений; натурные измерения концентрации основных химических элементов, входящих в состав морской воды и клетки фитопланктона; исследование состояние фотосинтетического аппарата клеток фитопланктона.	Безвозмездные/на возмездной основе
10	Разработка физико-математических моделей, методов изучения и мониторинга состояния твердых тел и деформируемых сплошных сред.	Безвозмездные/на возмездной основе
11	Исследования свойств пленок, содержащих соединения редкоземельных металлов, с использованием лазерного флуориметра, обеспечивающего высокое временное и спектральное разрешение.	Безвозмездные/на возмездной основе
12	Определение элементного состава морской воды и кле-	Безвозмездные/на воз-

	ток фитопланктона с помощью лазерной искровой спектроскопии.	мездной основе
13	Лидарное зондирование атмосферного аэрозоля с целью исследования вертикального распределения атмосферного аэрозоля до высот порядка 40 км.	Безвозмездные/на возмездной основе
14	Экспериментальные исследования с использованием оптико-волоконных систем измерения деформаций в предразрушающей области нагружения для прогнозирования формирования и развития очагов геодинамических явлений разрушения сильно сжатых массивов горных пород.	Безвозмездные/на возмездной основе
15	Экспериментальные исследования влияния трансграничного переноса пылевого аэрозоля на экологическое состояние окраинных морей Дальневосточного региона.	Безвозмездные/на возмездной основе
16	Исследование оптических свойств природных наноструктур.	Безвозмездные/на возмездной основе
17	Исследование вертикальной структуры атмосферного аэрозоля над акваторией залива Петра Великого в период пылевых бурь в северном Китае и Монголии.	Безвозмездные/на возмездной основе
18	Повышение квалификации молодых специалистов в области использования методов обработки спутниковой информации и исследовании воздействия процессов различной природы на фитопланктонные сообщества.	Безвозмездные/на возмездной основе
19	Повышение квалификации молодых специалистов в области разработки волноводных методов исследования оптических характеристик нанофазных материалов различной размерности.	Безвозмездные/на возмездной основе

20	Повышение квалификации молодых специалистов в области лидарного зондирования атмосферы.	Безвозмездные/на возмездной основе
21	Исследование состояния ожоговых больных по микроциркуляции крови в капиллярах конъюнктивы глаза.	Безвозмездные/на возмездной основе
22	Исследования методами сканирующей электронной микроскопии структуры, морфологии и химического состава широкого класса биологических и биомиметических материалов, значимых для различных областей фундаментальной и прикладной науки.	Безвозмездные/на возмездной основе
23	Исследование процессов взаимодействия лазерного излучения с нелинейными оптическими средами и разработка физических принципов построения новых когерентно-оптических информационно-измерительных и диагностических систем	Безвозмездные/на возмездной основе
24	Исследование процессов взаимодействия лазерного излучения с микроструктурированными, слоистыми и сплошными оптическими и нелинейно-оптическими средами и материалами	Безвозмездные/на возмездной основе
25	Разработка функциональных элементов на основе оптических и нелинейно-оптических сред и материалов и методов диагностики	Безвозмездные/на возмездной основе

В период выполнения настоящей НИР в ЦКП ЛаМИ выполнялись исследования на уникальном оборудовании ЦКП для ряда организаций, перечень которых приведен в приложении Г.

В рамках мероприятий ФЦП и других научных проектов с использованием оборудования и исследователей ЦКП ЛаМИ в отчетный период выполнялись исследования в соответствии с основными направлениями его деятельности, как показано в табл. 4.2.

Таблица 4.2. Проводимые и сопровождаемые ЦКП научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы

№ п.п	Наименование темы НИР	Наименование программы (тематический план)	Заказчик
1	Разработка технологии биосинтеза силикатеинов и их аналогов в растительных клетках с целью получения новых неорганических материалов.	Целевая комплексная программа фундаментальных научных исследований ДВО РАН на период 2008–2012 г.г. "Получение, исследование и моделирование биогенных и биомиметических наноструктурированных материалов"	Биолого-почвенный институт ДВО РАН
2	Изучение процесса биосилификации у растений.	-""-	Биолого-почвенный институт ДВО РАН
3	Изучение морфо-функциональной организации и физико-химических свойств кремний-органических, хитин-содержащих и других биоминералов морских организмов.	-""-	Институт биологии моря ДВО РАН
4	Культивируемые клетки морских беспозвоночных животных: регуляция процессов их роста и направленной дифференцировки. Криосохранение.	-""-	Институт биологии моря ДВО РАН
5	Разработка современных методов культивирования морских микродорослей с целью получения высококачественного сырья для нанотехнологий.	-""-	Институт биологии моря ДВО РАН
6	Разработка новых наносистем доставки лекарственных средств на основе природных полимеров.	-""-	Институт биологии моря ДВО РАН
7	Создание гликопротеиновых хемо- и механоиндуцирующих наномате-	-""-	Институт биологии моря ДВО

	риалов, направляющих дифференцировку стволовых клеток человека и животных.		РАН
8	Клонирование генов морских губок из различных таксонов, участвующих в процессе биосилификации и создание технологии получения биомиметических наноматериалов.	-""-	Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН
9	Синтез, исследование и применение принципиально новых наноразмерных сорбционных материалов для селективной сорбции и локализации радионуклидов цезия, стронция и кобальта.	-""-	Институт химии ДВО РАН
10	Разработка методов и подходов, обеспечивающих получение на основе модифицированных полимеров наноразмерных покрытий биомедицинского назначения, обладающих антиадгезивными и антибактериальными свойствами.	-""-	Институт химии ДВО РАН
11	Формирование биоинертных или биосовместимых композитных покрытий на металлах и сплавах с использованием наноструктурированных материалов.	-""-	Институт химии ДВО РАН
12	Получение нанокompозитных силикатов с заданной структурой и функциями на матрицах из биополимеров по золь-гель технологи, включая разработку новых биомиметических подходов к их формированию, синтез, изучение свойств, структуры и создание функциональных материалов.	-""-	Институт химии ДВО РАН

13	Исследование химической активности наноструктур и определение перспектив их использования для задач катализа.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
14	Разработка технологий искусственного получения упорядоченных наноструктур адсорбатов на поверхности и в объеме полупроводниковых кристаллов с использованием процессов атомной самоорганизации.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
15	Исследование наноструктурированных объектов биологического происхождения с квазипериодическим пространственным распределением оптических характеристик как перспективных материалов нанофотоники.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
16	Модификация фазового состояния и исследование особенностей морфологии и оптических свойств наноструктурированных объектов биологического происхождения - спикул стеклянных губок.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
17	Разработка низкопороговых нелинейно-оптических нанофазных материалов на основе слоистых гетерогенных сред с наночастицами.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
18	Разработка технологии изготовления многослойных волноводных нанокompозитных структур методом гидротитической поликонденсации и исследование их физико-оптических свойств.	-""-	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
19	Исследование оптических свойств микро- и наноструктурированных	Программа Президиума РАН № 27 «Основы фун-	Институт автоматизации и процессов

	объектов биологического и биомиметического происхождения как перспективных материалов нанофотоники	даментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»	управления ДВО РАН
20	Низкопороговые диэлектрические нелинейно-оптические нанофазные материалы на основе гетерогенных сред для задач нанофотоники.	Программа Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
21	Исследование наноструктурированных фотонно-кристаллических и функциональных структур на основе кремнийорганических полимеров	Программа Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
22	Разработка подходов к созданию биомиметических материалов для элементов фотоники на основе исследования структуры, элементного состава и оптических свойств наноструктурированных биогенных силикатов - спикул стеклянных губок.	Программа Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
23	Измерение микрофизических параметров и элементного состава наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах лазерно-оптическим экспресс-методом.	Программа Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
24	Разработка эпитаксиальных слоистых световедущих структур на основе кремнийорганических материалов.	Программа отделения нанотехнологий и информационных технологий РАН «Фундаментальные проблемы развития эпитаксиальных технологий наноструктур»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
25	Разработка физических принципов создания устройств на основе нано-	Программа Фундаментальных исследований	Институт автоматизации и процессов

	фазных нелинейно-оптических сред для управления излучением полупроводниковых лазеров	ОФН РАН «П.7. Физические и технологические исследования полупроводниковых лазеров, направленные на достижение предельных параметров»	управления ДВО РАН
26	Адаптивные фильтры на основе ортогональных динамических голограмм для сверхвысокочувствительных лазерных сенсорных систем.	Программа ОФН РАН П.6. Нелинейно-оптические методы и материалы для создания лазерных систем нового поколения	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
27	Исследование процессов распространения интенсивных фемтосекундных импульсов в биологических микроструктурированных волокнах на основе соединений кремния с целью создания перспективных генераторов суперконтинуума	Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 9 «Экстремальные световые поля и их приложения»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
28	Разработка и комплексные исследования новых типов волоконно-оптических систем мониторинга температурных и деформационных полей на основе фотоиндуцированных волноводных структур с модулированным показателем преломления.	Интеграционные проекты ДВО РАН с научными учреждениями СО РАН, УрО РАН, СО РАМН, Дальневосточного научно-методического центра РАСХН»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
29	Биологические и биомиметически синтезированные наноструктурированные кремний-содержащие материалы для нанофотоники	Интеграционные проекты ДВО РАН с научными учреждениями СО РАН, УрО РАН, СО РАМН, Дальневосточного научно-методического центра РАСХН»	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН

30	Оптоволоконный погружной спектрометр для мониторинга морских вод методом лазерной флуоресценции	Инновационные проекты ДВО РАН	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
31	Анализатор массоразмерных характеристик и концентрации наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах	Инновационные проекты ДВО РАН	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
32	Разработка универсальной голографической системы неразрушающего исследования амплитудно-фазовых объектов	ДВО РАН Раздел III	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
33	Разработка и исследование физических принципов интерферометрической ближнепольной оптической микроскопии с применением зонда на основе волоконно-оптического резонатора Фабри-Перо	ДВО РАН Раздел III	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
34	Разработка волоконно-оптического метода дистанционного мониторинга деформаций изгиба в природных и техногенных объектах, в том числе в крупноразмерных конструкциях и сооружениях	ДВО РАН Раздел III	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
35	Разработка адаптивного волоконно-оптического измерительного преобразователя угла отклонения от вертикали и азимутального направления наклона	ДВО РАН Раздел III	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
36	Исследование нелинейно-оптических кристаллов и гетерофазных нанокompозитов и разработка на их основе адаптивных измерительных систем.	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН

		естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	
37	Проблемно-ориентированные исследования физических, структурных, оптических и нелинейно-оптических характеристик биоминеральных структур и их искусственных аналогов. Разработка методов и аппаратуры исследования состояния биологических и техногенных объектов	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
38	Разработка волоконно-оптических методов дистанционного и неразрушающего мониторинга процессов деформирования и разрушения оболочек и сред.	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
39	Разработка и исследование физических принципов организации оптоэлектронных систем 3D-мониторинга деформационных процессов в крупномасштабных объектах природного и техногенного происхождения	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
40	Исследование динамики пространственного распределения радиационно-эффективных компонентов атмосферы и верхнего слоя океана в переходной зоне материк-океан	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН

		конденсированных сред естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	
41	Исследование процессов нелинейно-оптического взаимодействия лазерного излучения с конденсированными средами.	Базовое бюджетное финансирование. Тема: Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред естественного и искусственного происхождения. № гос. рег. 0120. 852340	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
42	Исследование процессов взаимодействия когерентного излучения с объектами нанометровых размеров с использованием системы полупроводниковый лазер - волноводный оптический микрорезонатор	Программа отделения физических наук РАН "Когерентное оптическое излучение полупроводниковых соединений и структур"	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
43	Векторное взаимодействие низкокогерентных волн малой мощности в полупроводниковых кристаллах теллурида кадмия	Программа отделения физических наук РАН "Нелинейная оптика уникальных оптических систем"	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
44	Разработка физических основ элементной базы оптоэлектронных информационно-измерительных систем на волоконно-оптических брэгговских дифракционных решетках.	Интеграционный проект ДВО РАН СО РАН	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
45	Влияние магнитного поля на распространение поляризованного излучения в оптических волокнах	Интеграционный проект ДВО РАН УрО РАН	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
46	Разработка методов и аппаратурных средств оперативного мониторинга	ФЦП «Исследования и разработки по приоритет-	Институт автоматизации и процессов

	атмосферы, гидросферы и состояния морских экосистем с использованием УСУ «Лазерных методов исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды	ным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы». ГК № 02.518.11.7152	управления ДВО РАН
47	Исследование фотогальванического эффекта в неполярных пьезоэлектриках для регистрации ультракоротких световых импульсов	ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. ГК №02.740.11.5073	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН Университет г. Куопио (Финляндия)
48	Исследование процессов взаимодействия лазерного излучения с нелинейными оптическими средами и разработка физических принципов построения новых когерентно-оптических информационно-измерительных и диагностических систем 1. Экспериментальное исследование двух- и трехволнового взаимодействия световых пучков на динамических диффузионных голограммах, формируемых в ортогональной геометрии в кубических фоторефрактивных кристаллах в условиях анизотропной дифракции. 2. Исследование структурных и функциональных особенностей волноводов в запредельных режимах возбуждения с экстремально низким значением приведенной частоты, а также исследование и компьютерное моделирование процессов ампли-	ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. ГК № 02.740.11.0226	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток. Дальневосточный государственный технический университет (ДВПИ им. В.В.Куйбышева), г.Владивосток. Морской государственный университет им. Г.И.Невельского, г.Владивосток

	<p>тудной модуляции фундаментальной направляемой моды в таких волноводах.</p> <p>3. Исследование фемтосекундного лазерно-индуцированного пробоя в атмосфере и биологических объектах (фитопланктон в морской воде) для разработки метода фемтосекундной эмиссионной спектроскопии.</p> <p>4. Исследование и математическое моделирование взаимодействия лазерного излучения с экспериментальными образцами жидких гетерогенных сред на основе TiO_2, SiO_2 и Fe_2O_3 наноразмерных объектов и их конгломератов.</p> <p>5. Исследование физических принципов регистрации динамических деформаций при помощи волоконных брэгговских решеток с применением спектральной полосовой фильтрации, а также при помощи волноводных структур с локально модифицированным диаметром световедущей сердцевины.</p> <p>6. Экспериментальные исследования процессов распространения фемтосекундного лазерного излучения в нормальной атмосфере, дистиллированной и морской воде, микроструктурированных природных оптически прозрачных средах и синтезированных биомиметических материалах в зависимости от параметров лазерного излучения.</p>		
--	---	--	--

	<p>7. Исследование процессов распространения плазменных фронтов в нормальной атмосфере и особенностей формирования эмиссионных спектров в области взаимодействия плазменных фронтов, при возбуждении оптического пробоя лазерными импульсами с различной длиной волны и длительностью.</p> <p>1. Разработка физических принципов организации и создание макета адаптивного волоконно-оптического сенсора на основе одномодового и многомодового волоконного световода и динамических ортогональных голограмм, формируемых в фото-рефрактивном кристалле в результате двух- и трехволнового взаимодействия.</p> <p>2. Создание и экспериментальное исследование макета адаптивного волоконно-оптического измерительного преобразователя абсолютного углового положения с использованием стандартного телекоммуникационного одномодового волоконно-световода для формирования регистрируемого светового пучка, а также трех приемных волоконных световодов в качестве трех пространственно разнесенных измерительных каналов.</p> <p>4. Изучение процессов образования и взаимодействия плазменных фронтов, определение устойчивых режимов генерации плазмы оптиче-</p>		
--	---	--	--

	<p>ского пробоя для разработки методов управления движением плазменного факела и лазерной абляции.</p> <p>5. Определение предельно обнаружимых концентраций химических элементов в морской воде и клетках на основе фемтосекундного возбуждения лазерной плазмы и временной селекции регистрируемого сигнала при измерении в нормальной атмосфере.</p> <p>6. Разработка методик исследования массоразмерных и динамических характеристик наноразмерных объектов и их конгломератов в жидких гетерогенных средах на основе спекл-корреляционного анализа дифракционной картины рассеянного лазерного излучения.</p> <p>7. Построение теоретической модели распространения фемтосекундного излучения в сплошных и микроструктурированных средах и нанокompозитных материалах.</p> <p>8. Разработка и исследование макетов распределенных волоконно-оптических измерительных преобразователей изгибных деформаций на основе волоконных световодов, работающих в волноводном режиме с экстремально низким значением приведенной частоты.</p> <p>9. Создание и экспериментальное исследование макетов волоконно-оптических измерительных преобразователей вибраций на основе воло-</p>		
--	---	--	--

	конных брэгговских решеток и волноводных структур с локально модифицированным диаметром световедущей сердцевины.		
49	Интерферометрические методы дистанционного мониторинга 1-D и 2-D полей деформации природных и техногенных объектов	РФФИ 08-02-00064-а	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
50	Исследование особенностей амплитудно-фазовой модуляции световых пучков в волоконных световодах для разработки методов удаленного мониторинга природных и техногенных объектов	РФФИ 08-02-92213-ГФЕН_а	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
51	Разработка новых принципов демультимплексирования сигналов брэгговских рефлексов в волоконных световодах	РФФИ 09-02-98504-р_восток_а	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
52	Исследование природных биоминералов и синтетических нанофазных гетеросистем как основы создания оптических биомиметических наноматериалов	РФФИ 09-02-98506-р_восток_а	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН
53	Разработка новых методов прогнозирования критических состояний протяженных природных и техногенных объектов с использованием средств волоконной оптики	РФФИ 09-08-98524-р_восток_а	Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН

5 Обеспечение поставки специального оборудования и организация проведения пуско-наладочных работ.

Для выполнения работ по контракту были обеспечены поставки и проведены пуско-наладочные работы специального оборудования.

1. Для создания и исследования характеристик интегрально-оптических сенсоров, связанных с необходимостью ввода и регистрации лазерного излучения, обладающего высокой стабильностью параметров луча и гауссова распределения мощности излучения в его сечении, заключен контракт № 07/09-07оа от 10 февраля 2010 г. на поставку лазерного комплекса на основе твердотельных модулей Melles Griot (США) различной мощности и длины волны.

Государственный контракт № 07/09-07оа от 10 февраля 2010 г. на поставку оборудования и справка о постановке на бухгалтерский учет приведены в Приложении Д.

2. Для работы с тонкими пленками и покрытиями наноразмерной толщины в режиме реального времени, изучения условий формирования и изменения во времени тонкопленочного сенсора, включая такие параметры, как толщина, механические свойства, абсорбция и десорбция веществ, вымывание компонентов был заключен контракт на поставку микровесов кварцевых Q-Sense E1 компании Biolin Scientific (Швеция).

Государственный контракт № А5-09-К от 19 января 2010 г. на поставку оборудования для Института химии ДВО РАН и справка о постановке на бухгалтерский учет приведены в Приложении Д.

6 Модернизация интернет-сайта ЦКП

Информация о ЦКП «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов, мониторинга окружающей среды» представлена в глобальной сети по адресам:

<http://www.iacp.dvo.ru/russian/structure/centres.html>, http://www.febras.ru/coll_centers/3.pdf

Модернизированная информация о ЦКП приведена в Приложении Е.

Кроме того, информация о ЦКП вошла в состав каталога журнала «Российские нанотехнологии».

7 Проведение технико-экономической оценки рыночного потенциала полученных результатов.

Проведенный обзор показал, что до настоящего времени на российском рынке представлены только электрохимические датчики определения концентрации ионов водорода в водных средах. Они базируются на ион-селективном электроде из стеклянной мембраны. Их недостатки достаточно хорошо известны [11]. Измерения обычно занимают продолжительное время из-за медленного установления ионообменного равновесия на ион-селективной мембране. Нарекания вызывает также воспроизводимость результатов измерения. Электроды имеют большие размеры и их миниатюризация сопряжена со значительными трудностями. Данных по оптическим сенсорам, которые позволяют устранить ряд проблем, не встретилось. На российском рынке в настоящее время они отсутствуют, но уже появились на зарубежных в индустриально развитых странах. Судя по научно-технической литературе и патентному исследованию, проведенному на первом и втором этапах выполнения проекта, имеется достаточно большое количество перспективных разработки, но они в основном находятся на уровне лабораторных образцов. Можно ожидать, что в ближайшее время на рынке появится широкий ассортимент оптических сенсоров самого разного назначения. Поэтому выполнение данного проекта следует признать своевременным. Следует отметить, что для изготовления оптических сенсорных материалов был применен оригинальные методы как конъюгации красителей, так и иммобилизация их в силикатной нанокompозитной матрице. Исследование не копирует известные разработки, а является полностью оригинальным.

Анализ рынка рН-сенсоров в России показал, что практически каждая компания, которая занимается поставками или продажей лабораторного оборудования, предлагает приборы для измерения концентрации ионов водорода в водных растворах. Это не означает, что все они их производят. Большинство компаний, особенно мелких, занимается просто перепродажей. Реальных производителей на самом деле не очень много. Хорошо известны во всем мире такие брэнды как Orion и Beckman (США), Mettler-Toledo (Швейцарии) или Radiometer (Дании). Radiometer первая разработала и стала продавать рН-электроды в 1936 году. Несколько позже была создана компания Beckman в США. Они до настоящего времени остаются ведущими в мире, сохраняя свои позиции за счет постоянного улучшения и совершенствования продукции.

В России разработкой и продажей рН-электродов занимаются главным образом две ведущие компании - "Эконикс-Эксперт" (С.-Петербург) и НПО "Измерительная техника" (г. Москва). Они были созданы в советское время и продолжают активно работать на рынке в настоящее время. Некоторые российские компании используют их продукцию, но не всегда

об этом сообщается. Примером может служить филиал «САМАРАРЫБИНФОРМа», который предлагает 6 моделей серийно выпускаемых анализаторов «КиТ». Они создали только измерительный блок, который комплектуется рН-электродами НПО "Измерительная техника".

Примеры современных приборов (рН-метров) для измерения концентрации водорода в водных растворах представлены на рис. 7.1 и 7.2. Базовая комплектация включает электронный блок - собственно рН-метр - для обработки электрического сигнала, а также сенсор, в качестве которого служит стеклянный электрод. Он представляет собой ионообменную мембрану, изготовленную из специального - часто халькогенидного - стекла. Схематический рисунок на рис. 7.3 поясняет устройство современного рН-электрода. Он включает не только сенсор для определения концентрации ионов водорода, а также электрод сравнения, объединенные в одном корпусе. Такой электрод называется комбинированным.



Рисунок 7.1 - Современный рН-метр в комплекте с комбинированным рН-электродом и держателем. Производится компанией Orion (США).



Рисунок 7.2 - рН-метр модели "Эксперт-рН", выпускаемый российской компанией "Эконикс-Эксперт" (С.-Петербург). Является одной из лучших моделей, применяемой в пи-

щевой промышленности. Отмечен золотой медалью "Аналитические методы измерений и приборы в пищевой промышленности». Рядом с измерительным блоком с правой стороны находится комбинированный стеклянный электрод и датчик температуры.

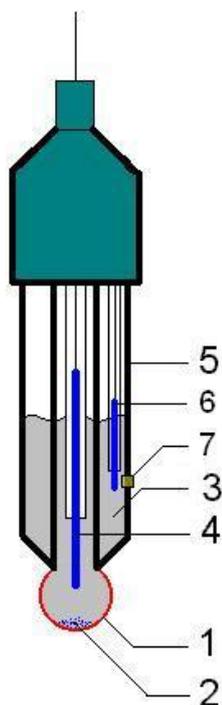


Рисунок 7.3 - Схематический рисунок комбинированного рН-электрода.

1. Сенсорная часть электрода, изготовленная из специального стекла.
2. Соль для установления равновесного потенциала с хлорсеребряным электродом внутри стеклянного электрода.
3. Внутренний раствор; обычно 0.1М HCl.
4. Хлорсеребряный электрод.
5. Корпус электрода из непроводящего стекла или пластмассы.
6. Электрод сравнения, в качестве которого часто используется хлорсеребряный электрод.
7. Мембрана из керамики или капилляр, заполненный асбестом или кварцевым волокном. Обеспечивает контакт с внешним раствором.

Использование второго электрода объясняется электрохимическим принципом измерения рН растворов. На мембране, селективной к ионам водорода, которая находится в водном растворе, генерируется разность потенциалов ΔE в соответствии с разницей в концентрациях H^+ ионов по обе ее стороны. Это описывается уравнением:

$$\Delta E = K - (2.303RT/F) \log(C),$$

где K - константа, учитывающая все остальные скачки потенциалов, R - газовая постоянная, T - абсолютная температура, F - постоянная Фарадея, C - концентрация ионов водорода в анали-

зируемом растворе. Как следует из уравнения изменение потенциала пропорционально логарифму концентрации ионов водорода. Для того, чтобы ее измерить, необходимо составить электрохимическую цепь, схематично показанную на рис. 7.4. В соответствии с рис. 7.4 базовая комплектация должна включать: 1. pH-электрод, 2. электрод сравнения, 3. pH-метр. Для проведения точных измерений требуется добавить датчик температуры, так как скачок потенциалов на ионоселективной мембране, как видно из уравнения, зависит от температуры. Ее вариации могут значительным образом исказить показания.

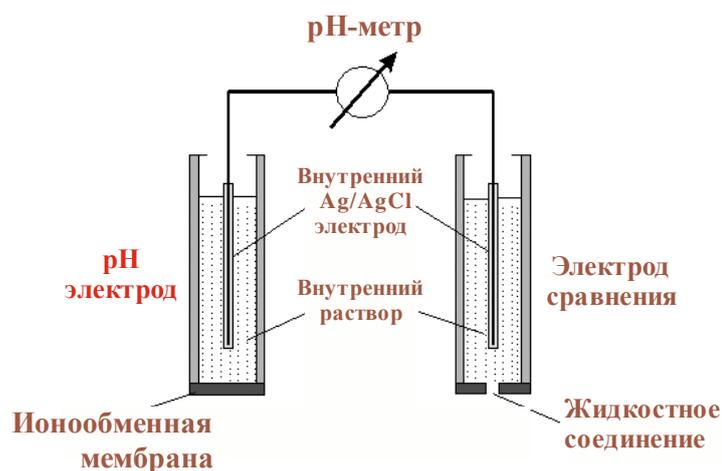


Рисунок 7.4 - Схематический рисунок, поясняющий принцип измерения концентрации ионов водорода в водных растворах с помощью ионоселективного электрода (pH-электрода).

Анализ цен на pH-метры и pH-электроды показал, что они могут варьировать самым значительным образом. Это определяется компанией-производителем. Как обычно за бренд надо платить больше. Кроме того, приборы делаются разного уровня по качеству и дополнительных функций, что также находит отражение в цене. Варьирует значительным образом и комплектация. Например, на сайте компании Орион (США), являющейся одной из ведущих по производству pH-метров и сенсоров, находится несколько сот наименований самых разных приборов и комплектующих. Такое положение объясняется почти 80 летней историей производства, начиная с момента появления первых pH-метров на рынке. Разработано большое количество различных вариантов приборов и электродов, предназначенных для самых разных нужд. При таком положении практически невозможно сделать полный анализ всех цен. Для этого требуется дать более полное описание принципов измерения pH и потенциометрии для пояснения использования тех или иных устройств.

Цены на недорогие стеклянные pH-электроды находятся в диапазоне 1200-1500 руб. Например, компания "Нико Аналит" (г. Москва) поставляет модель ЭС-10601 за 1200 руб. Следует принять во внимание, что к такому электроду необходимо приобретать также электрод сравнения. Поэтому более оправдано приобретение комбинированного электрода. Цена возрастает и может варьировать в диапазоне от 1400 до 7000 руб. Так, указанная компания

"Нико Аналит" поставляет комбинированные электроды типа ЭСК – 10601 и ЭСК-10301 по цене 1460 руб, а ЭЛИТ-401-О - за 5400 руб.

Для проведения измерений с электрохимическими рН-электродами требуется приобрести также рН-метр. Выбор моделей очень большой, как и разброс в ценах. Недорогие приборы отечественного производства могут стоить около 10000 руб. К примеру модель рН-410 компании "Нико Аналит" поставляется за 11700 руб, а в комплекте с комбинированным рН-электродом - за 11600 руб.

Поиск и запросы в компании по поводу производства оптических сенсоров показал, что они на российском рынке пока отсутствуют. На зарубежных сайтах была найдена одна компания Fluorometrix (США). Она была создана в 2001 году, а первую продукцию стала выпускать в 2004 г. Сенсоры предназначены для контроля параметров биотехнологических процессов. Оптические сенсоры поставляются по 12 штук по цене 100-140 американских долларов. Это составляет, приблизительно, 300 руб за сенсор, если не учитывать таможенные сборы и НДС.

Сопоставление с рН-электродами показывает, что оптические сенсоры получаютс я раза в 3-4 дешевле в сравнении с самыми дешевыми моделями. Это указывает на экономическую целесообразность их разработки.

Оценочный расчет себестоимости оптического сенсора, созданного по результатам проекта.

Один сенсор включает стеклянную пластинку с нанесенным нанокompозитным силикатным слоем массой до 0,2 гр. Для его изготовления требуется:

1. *Тетраэтоксисилан* для синтеза прекурсора силиката тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат, 0,25 гр – 11 руб.

2. *Этиленгликоль* для синтеза прекурсора силиката тетракис(2-гидроксиэтил)ортосиликат, 0,2 гр - 1 руб.

3. Краситель *ксиленовый оранжевый* для синтеза конъюгата, 0,001 гр - 12 руб.

4. *Хитозан* для конъюгации красителя, 0,001 гр - 2 руб.

Себестоимость одного оптического сенсора с учетом только химических реагентов составляет порядка 26 рублей. Если принять во внимание потребление воды, электричества, накладные расходы и зарплату персонала, то ориентировочно цена может возрасти до 100-200 руб. В любом случае она не будет выше цены оптического сенсора, производимого компанией Fluorometrix (США), а это означает, что он будет дешевле стеклянного рН-электрода, используемого в настоящее время.

Проведенная оценка показывает, что имеются хорошие рыночные перспективы для разрабатываемого оптического сенсора.

8 Изготовление матриц для сенсоров.

Для проведения исследований в рамках данного проекта использованы два типа матриц для внедрения хемосенсорного материала.

В первом случае, в качестве подложек для создания хемосенсорной ячейки использовались пластины-матрицы из натрий-силикатного стекла размером 35x15x3мм, одна из сторон которых обладает волноводными свойствами и смачивается растворами использованных красителей.

Во втором случае, использовалась нанокompозитная матрица, которая выполняет важную функцию в оптическом сенсоре. Она служит для включения оптически активного компонента, проявляющего чувствительность к анализируемому реагенту, и предотвращения его вымывания в раствор, что позволяет достичь стабильности характеристик сенсора во времени и продолжительного срока эксплуатации. К числу важных требований, предъявляемых к материалу матрицы, относится также оптическая прозрачность. Кроме того, он не должен быть окрашен в видимой части спектра, в которой обычно поглощает свет большинство из кислотно-основных красителей. Все в совокупности в существенной степени ограничивает число материалов, которые были бы приемлемы для изготовления нанокompозитной матрицы.

Для изготовления матриц были привлечены внебюджетные средства исполнителя. Информация о расходах приведены в отчетной документации «Распределение внебюджетных расходов по видам работ, произведенных при выполнении этапа №3 государственного контракта от 18 ноября 2009 г. № 02.552.11.7076»

Заключение

Представленный заключительный отчет по выполнению плана работ по теме «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области нанокompозитных оптических материалов и сенсоров на их основе в центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)» содержит обобщающие результаты исследований по разработке сенсоров и сенсорных материалов на основе красителей. Данный отчет включает материалы, полученные по результатам выполнения трех этапов.

Первый этап был посвящен решению взаимосвязанных задач, имеющих принципиальное значение для выполнения всего проекта в целом:

1. Исследование интегрально-оптических сенсоров для детектирования состава газовой среды.
2. Исследование корреляционного способа измерения массоразмерных и статистических характеристик ультрадисперсных коллоидных систем.
3. Разработка способов исследования полисахаридов пектинов и альгинатов в жидких средах.
4. Синтез полисахаридов с ковалентно прикрепленными рН-чувствительными красителями, изучению их кислотно-основных и спектральных свойств.
5. Имобилизация красителей в силикатном нанокompозитном материале методом темплатного синтеза и изучению основных функциональных свойств, заключающемся в спектральном отклике красителей на изменение рН.

В результате проведенного экспериментального исследования синтезированы конъюгаты кислотно-основных красителей с полисахаридами, охарактеризованы их спектральные свойства в растворе, адаптирован метод их имобилизация в нанокompозитной силикатной матрице, заключающийся в минерализации биополимеров, и проведено тестирование полученных сенсорных материалов.

В результате проведенных исследований второго этапа работ по государственному контракту разработана базовая конструкция интегрально-оптической сенсорной ячейки, исследованы методы ввода и вывода излучения, системы регистрации выходных параметров, создан и исследован лабораторный образец интегрально-оптической хемосенсорной ячейки, получены характеристики детектирования односоставных газовых сред. Разработана методика исследования массоразмерных и статистических характеристик наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах с применением методов когерентной оптики. Доработана методология нанесения тонкопленочных силикатных покрытий с имобилизованным сенсорным материалом, исследованы его характер и прочность закрепления в наноструктурированной матри-

це, сенсорные свойства, их взаимосвязь со структурой нанокompозитного материала. Проведены конкурсы на закупку оборудования. Заключены договоры с поставщиками оборудования. Модернизировано положение о ЦКП. За счет внебюджетных средств проведены патентные исследования. Модернизованы и введены в эксплуатацию новые помещения ЦКП.

В рамках выполнения третьего, заключительного этапа были доработаны методики изготовления сенсорных материалов на основе нанокompозитных силикатных матриц с иммобилизованными конъюгатами кислотно-основных красителей, изготовлены лабораторные образцы и проведено их тщательное тестирование. Все в совокупности позволило успешно решить поставленные задачи и выполнить план работ в соответствии с техническим заданием.

Сенсорные материалы на основе нанокompозитных материалов представляют собой сложные устройства, состоящих из несколько частей. Их изготовление включает формирование структурных элементов наноразмерного уровня. Это предопределяет использование методов и приборов, которые обеспечивают контроль и визуализацию наноструктур. В ходе выполнения проекта было применено соответствующее оборудование. Оно включало атомную силовую микроскопию с разрешением до нескольких нанометров и сканирующую электронную микроскопию с разрешением до десятков нанометров. Указанные приборы позволили контролировать изготовление нанокompозитов на всех стадиях изготовления.

Стратегия создания сенсорных материалов на основе нанокompозитных силикатных матриц с иммобилизованными конъюгатами кислотно-основных красителей включала следующие основные стадии:

1. Подбор подходящих кислотно-основных красителей и полисахаридов
2. Конъюгация красителей на макромолекулах углеводов с помощью реагента химии белков, выбор лучших конъюгатов.
3. Иммобилизация конъюгированных красителей в нанокompозитных силикатных матрицах методом темплатного синтеза.
4. Формирование тонкопленочных покрытий на стеклянных пластинах.
5. Изготовление сенсорных элементов. Исследование и выбор лучшего сенсорного материала.
6. Изготовление и тестирование лабораторных образцов.

Указанная стратегия, намеченная в самом начале выполнения проекта, позволила в короткие сроки справиться с рядом сложных проблем, возникших в ходе его выполнения и разработать сенсорный элемент с удовлетворительными характеристиками для определения pH водных растворов согласно требованиям технического задания. Тестирование изготовленного лабораторного образца показала, что он не уступает аналогичным сенсорным материалам, описанным в литературе. Техничко-экономическая оценка выявила хороший рыночный потенциал полученных результатов.

Список использованных источников

1. Интегральная оптика. Под ред. Т. Тамира. СПб.: Политехника, 1994.
2. Соборовер Э.И., Бакулин П.А. Исследование сенсорного эффекта в плосковолноводном оптическом химическом газовом сенсоре // Датчики и системы, 2000 (3) . с. 11-17]
3. Соборовер Э.И., Зубков И.Л. Плосковолноводный оптический химический сенсор для мультисенсорной системы мониторинга атмосферного мониторинга // Микросистемная техника, 2004 (12) с. 38-41].
4. Хотимченко М. Ю. , Ленская К. В., Петракова М. Ю., Хотимченко Ю. С., Ковалев В. В. Ртутьсвязывающая активность пектина, выделенного из морской травы *Zostera marina* // Биология моря, 2006, том 32, № 5, с. 367-370
5. Назарова И. В. , Шевченко Н. М., Ковалев Б. М., Хотимченко Ю. С., Иммуномодулирующие свойства полисахаридов из красных водорослей: влияние на систему комплемента // Биология моря, 1998, том 24, № 1, с. 50-53.
6. Feigin L.A. & Svergun D.I. (1987). Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. NY: Plenum Press
7. Guinier A., Fournet G. Small-Angle Scattering of X-rays., - N.Y.: Wiley, 1955.
8. Schmidt, F. Cousin, C. Huchon, F. Boué, M. Axelos, Spatial structure and composition of polysaccharide-protein complexes from Small Angle Neutron Scattering // Biomacromolecules, 2009, vol.10, p. 1346-1357.
9. Svergun, D.I., Petoukhov, M.V. & Koch, M.H.J. Determination of domain structure of proteins from X-ray solution scattering. Biophys. (2001) J. 80, 2946-2953.
10. Svergun, D.I., Volkov, V.V., Kozin, M.B. and Stuhrmann, H.B. New developments in direct shape determination from small-angle scattering. 2. Uniqueness. Acta Crystallogr. (1996) A52, 419-426
11. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. - М. : Техносфера, 2005. - 336с.
12. Sabnis R. W. Handbook of acid-base indicators. - Boca Raton, Fl. : CRC Press, 2008. – 398 p.
13. Brasuel M., Kopelman R., Philbert M. A., Aylott J. W., Clark H., Kasman I., King M., Monson E., Sumner J., Hu X., Hoyer M., Miller T. J., Tjalkens R. PEBBLE nanosensors for real time intracellular chemical imaging. In : Optical biosensors : Present and future / Eds. Ligler F. S., Taitt C. A. R. London : Elsevier Science BV, 2002. P. 497-536.
14. Jeronimo P. C. A.; Araujo A. N.; Montenegro M. C. B. S. Optical sensors and biosensors based on sol-gel films // Talanta. – 2007. – V. 72.-P. 13-27.
15. Ulrich H. Chemistry and technology of carbodiimides. – Chichester : Wiley, 2007. – 294 p.

16. Hennink W. E., van Nostrum C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels // *Adv. Drug Delivery Rev.* - 2002. - V. 54. - P. 13-36.
17. Khor E. Chitin : A biomaterial in waiting // *Curr. Opin. Solid. State. Mat. Sci.* - 2002. - V. 6. - P. 313-317.
18. Tharanathan R. N., Kittur F. S. Chitin -The undisputed biomolecule of great potential // *Crit. Rev. Food Sci. Nutrition.* - 2003. - V. 43. - P. 61-87.
19. Kurita K. Chitin and chitosan : Functional biopolymers from marine crustaceans // *Marine Biotechnol.* - 2006. - V. 8. - P. 203-226.
20. Muzzarelli R. A. A. Chitin. – Oxford : Pergamon Press, 1977. – 573 p.
21. Roberts G. A. F. Chitin chemistry. - Basingstoke, Hampshire,UK : MacMillan Press, 1992. – 352 p.
22. Rinaudo M. Chitin and chitosan : Properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* - 2006. - V. 31. - P. 603-632.
23. Rinaudo M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials // *Polym. Int.* - 2008. - V. 57. - P. 397-430.
24. Stelzer G. I., Klug E. D. Carboxymethylcellulose. In : *Handbook of water-soluble gums and resins* / Eds. Davidson R. L. - New York : McGraw-Hill Book Company, 1980. - P. 4-1-4-28.
25. Dautzenberg H., Jaeger W., Kotz J., Philipp B., Seidel C. Polyelectrolytes : Formation, characterization and applications. –Munich : Hanser, 1994. – 357 p.
26. Balderas-Hernandez P., Ramírez-Silva M. T., Romero-Romo M., Palomar-Pardave M., Roa-Morales G., Barrera-Diaz C., Rojas-Hernandez A. Experimental correlation between the pK_a value of sulfonphthaleins with the nature of the substituents groups // *Spectrochim. Acta A.* - 2008. - V. 69. - P. 1235-1245.
27. Kostov Y., Tzonkov S., Yotova L., Krysteva M. Membranes for optical pH sensors // *Anal. Chim. Acta.* - 1993. - V. 280. - P. 15-19.
28. Jurmanovic S., Kordic S., Steinberg M. D., Steinberg I. M. Organically modified silicate thin films doped with colourimetric pH indicators methyl red and bromocresol green as pH responsive sol-gel hybrid materials // *Thin Solid Films.* - 2010. - V. 518. - P. 2234-2240.
29. Hashemi P., Zarjani R. A. A wide range pH optical sensor with mixture of Neutral Red and Thionin immobilized on an agarose film coated glass slide // *Sens. Actuat. B: Chem.* - 2008. - V. 135. - P. 112-115.
30. Hashemi P., Zarjani R. A., Abolghasemi M. M., Olin A. Agarose film coated glass slides for preparation of pH optical sensors // *Sens. Actuat. B: Chem.* - 2007. - V. 121. - P. 396-400.
31. Goicoechea J., Zamarreno C. R., Matias I. R., Arregui F. J. Optical fiber pH sensors based on layer-by-layer electrostatic self-assembled Neutral Red // *Sens. Actuat. B: Chem.* - 2008. - V. 132. - P. 305-311.

32. Hunger K. Industrial dyes. Chemistry, properties, applications. – Weinheim : Wiley-VCH, 2003. - 427 p.
33. Rickus J. L., Dunn B., Zink J. I. Optically based sol-gel biosensor materials. In : Optical biosensors : Present and future / Eds. Ligler F. S., Taitt C. A. R. - London : Elsevier Science BV, 2002. - P. 427-456.
34. Gupta R., Chaudhury N. K. Entrapment of biomolecules in sol-gel matrix for applications in biosensors : Problems and future prospects // Biosensors Bioelectronics. - 2007. - V. 22. - P. 2387-2399.
35. Kandimalla V. B., Tripathi V. S., Ju H. X. Immobilization of biomolecules in sol-gels : Biological and analytical applications // Crit. Rev. Anal. Chem. - 2006. - V. 36. - P. 73-106.
36. Tripathi V. S., Kandimalla V. B., Ju H. Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules // Sens. Actuat. B: Chem. - 2006. - V. 114. - P. 1071-1082.
37. Brinker C. J., Scherer G. W. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing. – Boston : Academic Press, 1990. – 908 p.
38. Pierre A. C. Introduction to sol-gel processing. – Boston : Kluwer, 1998. – 394 p.
39. Помогайло А. Д. Гибридные полимер-неорганические наноконпозиты // Усп. хим. – 2000. – Т. 69. – С. 60-89.
40. Shchipunov Y. A. Sol-gel derived biomaterials of silica and carrageenans // J. Colloid Interface Sci. - 2003. - V. 268. - P. 68-76.
41. Shchipunov Y. A., Karpenko T. Y., Krekoten A. V. Hybrid organic-inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Composite Interfaces. - 2005. - V. 11. - P. 587-607.
42. Shchipunov Y. A. Entrapment of biopolymers into sol-gel-derived silica nanocomposites. In : Bio-inorganic hybrid nanomaterials / Eds. Ruiz-Hitzky E., Ariga K., Lvov Yu. M. - Weinheim : Wiley-VCH Verlag , 2007. - P. 75-117.
43. Hench L. L. Sol-gel silica. Properties, processing and technology transfer. - Westwood, New Jersey, USA : Noyes Publications, 1998. – 168 p.
44. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. - М. : Академкнига, 2004. – 208 с.
45. Shchipunov Y. A., Kojima A., Imae T. Polysaccharides as a template for silicate generated by sol-gel processes // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - V. 285. - P. 574-580.
46. Shchipunov Y. A., Karpenko T. Y., Krekoten A. V., Postnova I. V. Gelling of otherwise nongelable polysaccharides // J. Colloid Interface Sci. - 2005. - V. 287. - P. 373-378.
47. Wight A. P., Davis M. E. Design and preparation of organic-inorganic hybrid catalysts // Chem. Rev. - 2002. - V. 102. - P. 3589-3614.

48. Sukhishvili S. A., Kharlampieva E., Izumrudov V. Where polyelectrolyte multilayers and polyelectrolyte complexes meet // *Macromolecules*. - 2006. - V. 39. - P. 8873-8881.
49. Wang Y., Angelatos A. S., Caruso F. Template synthesis of nanostructured materials via layer-by-layer assembly // *Chem. Mater.* - 2008. - V. 20. - P. 848-858.
50. Зезин А. Б., Кабанов В. А. Новый класс комплексов водорастворимых полиэлектролитов // *Усп. хим.* - 1982. - Т. 51. - С. 1447-1483.
51. Picart C., Lavalle P., Hubert P., Cuisinier F. J. G., Decher G., Schaaf P., Voegel J. C. Build-up mechanism for poly(L-lysine)/hyaluronic acid films onto a solid surface // *Langmuir*. - 2001. - V. 17. - P. 7414-7424.
52. Picart C., Elkaim R., Richert L., Audoin T., Arntz Y., Cardoso M. D., Schaaf P., Voegel J. C., Frisch B. Primary cell adhesion on RGD-functionalized and covalently crosslinked thin polyelectrolyte multilayer films // *Adv. Func. Mater.* - 2005. - V. 15. - P. 83-94.
53. Zhang T., Tian B., Kong J., Yang P., Liu B. A sensitive mediator-free tyrosinase biosensor based on an inorganic-organic hybrid titania sol-gel matrix // *Anal. Chim. Acta.* - 2003. - V. 489. - P. 199-206.
54. Doong R. A., Shih H. M. Glutamate optical biosensor based on the immobilization of glutamate dehydrogenase in titanium dioxide sol-gel matrix // *Biosensors Bioelectron.* - 2006. - V. 22. - P. 185-191.
55. Shchipunov Y. A., Postnova I. V. One-pot biomimetic synthesis of monolithic titania through mineralization of polysaccharide // *Colloid. Surf. B.* - 2009. - V. 74. - P. 172-177.
56. Shchipunov Y. A., Karpenko T. Y. Hybrid polysaccharide-silica nanocomposites prepared by the sol-gel technique // *Langmuir*. - 2004. - V. 20. - P. 3882-3887.
57. Belhadj M. O., Grosso D., Sanchez C., Livage J. // An optical fiber pH sensor based on dye doped mesostructured silica // *J. Phys. Chem. Solids.* - 2004. - V.65. - P. 1751-1755

Приложение А. Перечень аккредитованных лабораторий Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"

N п/п	Аккредитованная лаборатория	Направления научных исследований
1	Лаборатория лазерной оптики и спектроскопии	<p>Использование методов лазерной спектроскопии для исследования конденсированных сред, включая разработку новых лазерных технологий исследования.</p> <p>Исследование взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами.</p>
2	Лаборатория прецизионных оптических методов измерения	<p>Исследование оптических свойств природных и искусственных наноструктур, исследование взаимодействия лазерного излучения с наноструктурами.</p> <p>Разработка физических методов неразрушающего исследования процессов, протекающих в деформируемых сплошных средах, принципов и средств мониторинга в реальном масштабе времени сопровождающих их физических полей.</p>
3	Лаборатория физических методов мониторинга природных и техногенных объектов	<p>Разработка физических методов мониторинга природных и техногенных объектов.</p> <p>Комплексные исследования физических, структурных, оптических и нелинейно-оптических характеристик природных и биомиметических наноматериалов.</p>
4	Лаборатория лазерных методов исследования веществ	<p>Изучение процессов взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом</p> <p>Исследование динамических процессов в океане и атмосфере методами лазерного зондирования</p>

Приложение Б. Перечень аттестованных методик Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"

1. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
2. ГОСТ 4151-72. Вода питьевая. Метод определения общей жесткости.
3. ГОСТ 4245-72. Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов.
4. ГОСТ 4386-89. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов.
5. ГОСТ 4388-72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди.
6. ГОСТ 4389-82. Вода питьевая. Методы определения содержания сульфатов.
7. ГОСТ 23268.0-91. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Правила приемки и методы отбора проб.
8. ГОСТ 23268.5-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов кальция и магния.
9. ГОСТ 23268.6-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов натрия.
10. ОСТ 23268.7-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов калия.
11. ГОСТ 23268.11-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов железа.
12. ГОСТ 23268.13-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов серебра.
13. ГОСТ 23268.14-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения ионов мышьяка.
14. ГОСТ 23268.18-78. Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Метод определения фторид-ионов.
15. ГОСТ 27384-2002. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.
16. ГОСТ Р 51209-98. Вода питьевая. Метод определения содержания хлорорганических пестицидов газожидкостной хроматографией.
17. ГОСТ Р 51212-98. Вода питьевая. Методы определения содержания общей ртути беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрией.
18. ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атом-

ной спектрометрии.

19. ГОСТ Р 51310-99. Вода питьевая. Метод определения содержания бенз(а) пирена.
20. ГОСТ Р 51392-99. Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией.
21. ГОСТ Р 51797-2001. Вода питьевая. Метод определения содержания нефтепродуктов.
22. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96. «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод хроматографическим методом ВЭЖХ»
23. М-03-505-119-03. Методика количественного химического анализа. Определение металлов (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn) в питьевых, минеральных, природных и сточных водах и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом.
24. А.Н. Курский, Г.Н. Киреева, А.В. Мандругин. Атомно-абсорбционное определение платины, палладия и родия в ультраосновных породах. НСАМ: Утв. ВИМСом от 11.11.93 № 404-С. - М.: 1995.-11 с.
25. С.М. Анисимов, В.В. Недлер. Пробирно-спектральное определение платины, палладия, родия и золота в сульфидных медно-никелевых рудах. НСАМ: Утв. ВИМСом от 1.04.80 № 170-С.-М.: Б. и., 1980.-20с.
26. Г.А. Валл, Л.П. Поддубная, В.Г. Торгов, И.Г. Юделевич. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение золота с органическими сульфидами. НСАМ: Утв. ВИМСом от 22.06.87 № 237-С. - М.: Б. и., 1987. - 12 с.
27. Л.Ф. Толкачёва, Г.И. Парамонова. Количественное пробирно-спектральное определение платины, палладия и золота в горных породах с сульфидной медно-никелевой минерализацией. НСАМ: Утв. ВИМСом от 24.07.90 № 325-С. - М.: Б. и., 1990. – 12 с.
28. Л.Н. Фишкова, Э.П. Здоровая, Н.Н. Попова. Пробирно-атомно-абсорбционное определение малых содержаний золота в минеральном сырье. НСАМ: Утв. ВИМСом от 1.06.79 №162-С. – М.: Б. и., 1979. - 13 с.
29. И.И. Назаренко, И.В. Кислова. Атомно-абсорбционное определение золота, серебра и палладия в минеральном сырье после совместного их концентрирования. НСАМ: Утв. ВИМСом от 1.04.83 №199-ХС. – М.: Б. и., 1983. - 12 с.
30. Т.В. Пучкова, А.Н. Курский, А.В. Мандругин, С.И. Шварцман. Атомно-абсорбционное определение золота, платины и палладия в комплексных редкометалльно-ванадиевых рудах. НСАМ: Утв. ВИМСом от 11.11.93 №405-С. – М.: Б. и., 1995. – 10 с.
31. Р.С. Рубинович, Н.Я. Золотарева. Химико-спектральное определение платиновых металлов и золота в сульфидных медно-никелевых рудах. НСАМ: Утв. ВИМСом от 1.08.77 №146-С. – М.: Б. и., 1977. - 14 с.

32. Г.А. Сидоренко, В.П. Борискин, Н.С. Масалович. Классификация по категориям точности методов фазового анализа минерального сырья и допустимые погрешности при их реализации. НСОММИ: Утв. ВИМСом от 2.12.93 №36. – М.: Б. и., 1993. - 6 с.
33. Н.Ю. Бунакова, В.М. Захаренко. Определение золота, платины, палладия, родия, иридия и рутения атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией после концентрирования их на комплексообразующем сорбенте в твёрдых веществах минерального происхождения. НСАМ: Утв. ВИМСом от 11.11.93 №430-Х. – М.: Б. и., 1993.
34. Е.М. Гельман, В.М. Микаэлян, Т.С. Лунина. Атомно-абсорбционное определение платины и палладия в минеральном сырье. НСАМ: Утв. ВИМСом от 16.05.90 N 353-ХС. – М.: Б. и., 1997.-15 с.
35. Управление качеством аналитических и минералогических исследований при проведении геологического картирования. Общие положения и требования. НСАМ: Утв. ВИМСом от 19.11.97 №73. – М.: Б. и., 1997.- 6с.
36. Г.А. Сидоренко, Л.И. Тайчикова, Н.Г. Беляевская. Управление качеством минералогических работ. Организация контрольно-диспетчерской службы по минералогическим анализам. НСОММИ: Утв. ВИМСом от 22.12.94 №38. М.: Б. и., 1995. 19 с.
37. ПНД Ф 14.1:2.5-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС.
38. ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектрометрии
39. ПНД Ф 16.1.38-02 Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в пробах почвы методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии
40. ПНД Ф 12.13.1-03 Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения).
41. ЦВ 1.12.52-2002 «А» ФР.1.31.2004.01041 Качество воды. Методика выполнения измерений содержания нефтепродуктов. Метод газовой хроматографии.
42. ПНД Ф 14.1:2.62-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и очищенных сточных водах методом колоночной хроматографии со спектрофотометрическим окончанием.
43. ПНД Ф 14.1:2:4.204-04 Методика выполнения измерений массовой концентрации хлорорганических пестицидов и полихлорированных бифенилов (ПХБ) в питьевых, природных и сточных водах методом газовой хроматографии
44. ПНД Ф 14.1:2:4.57-96 Методика выполнения измерений массовых концентраций бензола, толуола, ксилолов, стирола, этилбензола в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии

45. ПНД Ф 12.13.1-2000 Методические рекомендации по проверке качества химических реактивов, используемых при выполнении количественного химического анализа.
46. РД 52.10.556-95 Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси
47. ПНД Ф 14.1:2:4.134-98 Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов (кадмия, меди, свинца, никеля, хрома, кобальта, железа, марганца, цинка, алюминия и титана) в пробах питьевой, природной и сточной вод атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.
48. ПНД Ф 14.1:2:4.136-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (методом «холодного пара») в питьевой, природной и сточной водах и атмосферных осадках
49. ПНД Ф 14.1:2:4.137-98 Методика выполнения измерений массовой концентрации магния, кальция и стронция в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии
50. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 Методика выполнения измерений массовых концентраций железа, кобальта, марганца, меди, никеля, серебра, хрома, и цинка в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии
51. ПНД Ф 14.1:2:4.140-98 Методика выполнения измерений массовых концентраций бериллия, ванадия, висмута, кадмия, кобальта, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, хрома в питьевых, природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии
52. ПНД Ф 14.1:2:4.59-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца и цинка в питьевых, природных и сточных водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии после проточного сорбционного концентрирования
53. ПНД Ф 14.1:2.20-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации ртути в природных и очищенных сточных водах методом беспламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.
54. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02 Методика выполнения измерений валового содержания меди, кадмия, цинка, свинца, никеля и марганца в почвах, донных отложениях и осадках сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии
55. ПНД Ф 16.1:2.3:3.10-98 Методика выполнения измерений содержания ртути в твердых объектах методом атомно-абсорбционной спектроскопии (метод «метод холодного пара»)

56. ПНД Ф 14.1:2:4.70-96 Методика выполнения измерений массовой концентрации полициклических ароматических углеводородов в пробах питьевых, природных и сточных вод хроматографическим методом ВЭЖХ
57. РД52.10.243-92 Руководство по химическому анализу морских вод
58. РД-50-674-88 Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа
59. РД 52.10.556-95 Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси.
60. РД 52.18.191-89 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
61. ГОСТ 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»
62. ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77) «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»
63. ГОСТ 1770-74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия»
64. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
65. ГОСТ 17.1.5.01-80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость.
66. ГОСТ 28168-89 Почвы. Отбор проб.
67. ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
68. ГОСТ Р 51232-98 Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества
69. ГОСТ Р 8.563-96 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методика выполнения измерений».
70. ГОСТ 8.315-97 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения»
71. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000 «Общие требования к компетенции испытательных и калибровочных лабораторий»
72. ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.
73. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.
74. ГОСТ Р 8.000-2000 Государственная система обеспечения единства измерений. Основные положения

75. ГОСТ Р 8.589-2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды. Метрологическое обеспечение. Основные положения
76. ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений
77. ГОСТ Р ИСО 5725- 1 -2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1 . Основные положения и определения
78. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений
79. ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений
80. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений
81. ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений
82. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике
83. МУ НСАМ № 75 «Контроль качества химических реактивов», М., 1997.
84. МУ НСАМ № 80 «Внутренний лабораторный контроль воспроизводимости и точности результатов количественного химического анализа»
85. НСАМ 155-ХС Атомно-абсорбционное пламенно-фотометрическое определение меди, цинка, кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудах и технологических растворах
86. НСАМ 215-ХС Атомно-абсорбционное пламенно-фотометрическое определение бария после соосаждения его с сульфатом свинца
87. НСАМ 341-ХС Атомно-абсорбционное определение токсичных металлов в почвах и донных отложениях
88. МИ 2377-98 «ГСИ. Разработка и аттестация методик выполнения измерений»
89. МИ 2334-2002 Смеси аттестованные. Общие требования к разработке
90. МИ 2336-2002 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

91. МИ 2335-2003 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
92. МИ 2336-2000 «ГСИ. Характеристики погрешности результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания»
93. МИ 2247-93 «ГСИ. Метрология. Основные термины и определения»
94. МИ 2600-2000 Проверка пригодности к применению в лаборатории реактивов с истёкшим сроком хранения по результатам внутрिलाбораторного контроля точности измерений
95. ПР 50.2.006-02 «ГСИ. Порядок проведения поверки средств измерений». — М., 2002. —8с. Новая редакция.
96. Объемное и удельное сопротивления высокоомных кристаллических диэлектриков и полупроводников. Методика выполнения измерений.
97. Методика локального анализа фазового состава многокомпонентных систем (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).
98. Методика локального анализа содержания кислорода в сложных оксидах (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).
99. Методика измерения локальных электрохимических характеристик и наноструктур в жидких средах (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).
100. Методика изготовления стандартного образца для анализа распределения содержания кислорода по площади образца (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).
101. Методика дифференцирования элементов наноструктуры от артефактов при работе с предельными разрешениями в атомно-силовом микроскопе (НИФХИ им. Л.Я. Карпова).
102. Микротвердость материалов. Методика выполнения измерений микротвёрдости с помощью микротвердомера ПМТ-3.
103. Линейные размеры элементов топологии микрорельефа поверхности твердотельных материалов. Методика выполнения измерений с помощью растровых электронных микроскопов.
104. Метрические параметры поверхности. Методика выполнения измерений с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47.

Приложение В. Справка о метрологическом обеспечении измерений Центра коллективного пользования "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"

Метрологическое обеспечение ЦКП «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды» определяется требованиями к лабораториям, претендующим на аккредитацию в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров):

1) Наличие в лаборатории аттестованных или стандартизированных методик выполнения измерений состава и свойств проб объектов измерений, в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 «ГСИ. Методики выполнения измерений» изложены требования к разработке, аттестации и применению МВИ». Метрологическое обеспечение входящих в состав ЦКП аккредитованных лабораторий включает использование 104 аттестованных методик (см. Приложение Б). Библиотека методик постоянно расширяется, в том числе за счет самостоятельно разработанных:

1. Методика измерения концентрации элементов, входящих в водные растворы (в частности концентрации элементов в морской воде и клетках фитопланктона) основанная на использовании калибровочных спектров ЛИС водных растворов с известными концентрациями элементов.
2. Методика измерения концентрации хлорофилла «А» по спектрам лазерной индуцированной флуоресценции.
3. Спектральные показатели конденсированных сред в диапазоне длин волн 190 - 1200 нм. Методика выполнения измерений.
4. Измерение оптических нелинейных и спектральных показателей биоминеральных структур. Методика выполнения исследований с помощью фемтосекундного лазера.
5. Ориентация на плоскости и позиционирование микроструктур панцирей диатомей. Методика использования оптического микроскопа NIKON ECLIPSE 90i с микроманипуляторной системой.
6. Получения оцифрованных изображений структурированных биоминералов и биомиметических материалов и выполнение измерений по трем координатам. Методика использования цифрового видеомикроскопа высокого разрешения HIROX KH-7700.
7. Особенности исследования образцов биоминералов. Методика использования сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-3400N.
8. Методика локального анализа фазового состава многокомпонентных систем.
9. Методика локального анализа содержания кислорода в сложных оксидах.

10. Методика измерения локальных электрохимических характеристик и наноструктур в жидких средах.
11. Методика изготовления стандартного образца для анализа распределения содержания кислорода по площади образца.
12. Методика дифференцирования элементов наноструктуры от артефактов при работе с предельными разрешениями в атомно-силовом микроскопе.
13. Методика газожидкостной хроматографии для анализа реакционной смеси процесса жидкофазного фотохлорирования п-ксилола (ПКС)
14. Методика измерений газопроницаемости эластомерных материалов методом газовой хроматографии
15. Методика спектрального анализа, разработанная для метода эмиссионной спектроскопии, адаптированная для измерения концентрации элементов, входящих в состав твердых тел, методом лазерной искровой спектроскопии (ЛИС).
16. Методика определения концентрации измеряемых компонент атмосферы по спектрам комбинационного рассеяния для измерения газового состава атмосферы с использованием КР лидара, разработанная в Институте оптики атмосферы СО РАН и аттестованной Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский НИИ физико-технических измерений» (Дальстандарт г. Хабаровск).
17. Структурные исследования органических наноструктурированных объектов – полисахаридов пектинов и альгинатов и их комплексов в жидких средах. Методика использования измерительных комплексов мало- и широкоугловой дифракции рентгеновского излучения.
18. Методика исследования массоразмерных и статистических характеристик наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах с применением методов когерентной оптики.

2) Все средства измерений ЦКП соответствуют требованиям, предъявляемым к средствам измерений нормативными документами в области обеспечения единства измерений (см. Приложение Б). Средства измерения обеспечены аттестованными методиками поверки.

3) В ЦКП функционирует система обеспечения качества результатов работ, которая включает в себя контроль правильности применения нормативной документации, проведение процедур внутреннего контроля качества результатов аналитических работ.

4) Подбор и подготовка персонала, способного с заданным качеством решать задачи, связанные с проведением аналитических работ.

Приложение Г. Перечень научного оборудования Центра коллективного пользования «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)» по состоянию на 20.10.2010 г.

№ п/п	Наименование единицы оборудования	Марка	Фирма-изготовитель	Страна	Год выпуска	Балансовая стоимость (тыс. руб.)	Назначение, технические характеристики	Решаемые задачи	Наличие сертификата и других признаков метрологического обеспечения (+/-)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Оптический параметрический генератор с накачкой импульсным твердотельным Nd:YAG лазером, с модулем удвоения частоты для получения генерации в ультрафиолетовом диапазоне.	VIBRANT B LD 355-UV	Orotek,	США	2007	4070	Исследования оптических свойств наноматериалов в широком спектре перестройки лазера, включая УФ диапазон. Перестраиваемый, оптический параметрический генератор, с компьютерным управлением, накачиваемый третьей гармоникой импульсного Nd:YAG –лазера на длине волны 355 нм, с частотой следования импульсов -10 Гц, и длиной импульсов – 5 нс. Максимальная энергия – 25 мДж, расхождение луча – менее 2 мрад. Диапазон варьирования длины волны: 400 – 2400 нм с ОРО модулем и	Выполнение междисциплинарных исследований аналитическими взаимоконтролирующими и взаимодополняющими методами по заказам организаций на базе имеющихся у ЦКП специализированных комплексов	+

							210 – 400 нм с UV модулем.		
2	Комплекс регистрации и обработки слабых оптических сигналов	Andor	Andor Technology,	Великобритания	2007	6130	Спектральные исследования конденсированных сред и биологических объектов. Скорость ПЗС камеры – 2.5, 1, 0.05 (МГц) Линейность - 1(%) Разрядность – 16 бит Тип объектива камеры – кварцевое стекло, AR – покрытие.	- -	+
3	Твердотельный лазер	CFR200	Quantel,	Франция	2007	1314	Оптические и спектральные исследования конденсированных сред и биологических объектов. Максимальная частота повторения импульсов не менее - 20 Гц; энергия в импульсе не менее: на 1064 нм - 50 мДж; на 532 нм - 70 мДж; на 355 нм - 40 мДж; длительность импульс - 9 ± 2 нс; расходимость луча – менее 1.5 мрад; стабильность энергии импульса - 3 %; диаметр луча - 6 мм; рабочая температура - 10 – 40 °С	- -	+

4	Установка высокоскоростной регистрации оптических спектров	HSS	L.O.T.-Oriell gmbh,	Германия	2007	3280	Спектральные исследования быстропротекающих переходных процессов в техногенных и биологических наноструктурах. Общая характеристика: Диаметр 18мм Рабочие пиксели: 690X256 Усиление слабого света: 1:1 Фактический размер пикселя: 26 мкм Рабочая площадь: 18X6.7 мм Линейность: 1% Показания шума: 8@31 кГц Пик QE: 42% Спектральный диапазон: 350-920нм Введение задержки: около 35 нм ICCD включает в себя устройства: Генератор задержек (DDG) Система охлаждения (около -35С) Система управления через программное обеспечение	- -	+
5	Аппаратурный комплекс для измерения гидрофизических и биооптических параметров морской воды	CTD SBE-19 plus	Seabird,	США	2007	1843,684	Измерения гидрофизических и биооптических параметров морской воды. Зонд на базе CTD SBE-19 plus (Seabird), с стандартными датчиками: - глубины (давления), рабочий диа-	- -	+

						<p>пазон 0 - 600 м., точность 0.1 % от полной шкалы, стабильность 0.004 % от полной шкалы в месяц;</p> <p>- температуры, рабочий диапазон от -5 до +35 °С, точность 0.005 °С, стабильность 0.0002 °С в месяц;</p> <p>- солености (проводимости), рабочий диапазон 0 – 9 См/м, точность 0.0005 См/м, стабильность 0.0003 См/м в месяц;</p> <p>укомплектованный дополнительными датчиками:</p> <p>LI-193SA (фирма LICOR) для измерения фото-активной радиации PAR (photo activity radiation) (или его аналог), рабочая глубина 0 - 350 м, точность ± 5 %, нелинейность менее 1 %, стабильность ± 2 % в год; разброс чувствительности при углах падения излучения до ± 90° от нормали менее 4 %;</p> <p>Wet Star, прокачиваемый флуориметр для измерения концентрации хлорофилла “А” (фирма Wet Labs) (или его аналог), рабочая глубина 0 - 600 м, диапазон измерений 0.03 - 75</p>		
--	--	--	--	--	--	--	--	--

							мкг/л, чувствительность не хуже 0.03 мкг/л; Wet Star, прокачиваемый флуориметр для измерения содержания РОВ(или его аналог), рабочая глубина 0 - 600 м, диапазон измерений 0 - 250 ppb, чувствительность не хуже 0.100 ppb		
6	Аппаратурный комплекс	LI-840	Licor,	США	2007	256,316	Измерения концентрации CO ₂ в H ₂ O. Диапазон измерений CO ₂ 0 – 3000 ppm, H ₂ O 0 – 80 ppt; - шум сигнала при концентрации 370 ppm CO ₂ менее 1 ppm, при концентрации 10 ppt H ₂ O менее 0.01 ppt - диапазон рабочих температур от - 20 до +45 °С; - автоматическая компенсация влияния температуры и давления; - коррекция измерений CO ₂ по измерениям H ₂ O; дополнительно укомплектованный источником питания, насосом (скорость прокачки до 1 л/мин) и комплектом ЗИП	- -	+

7	Фемтосекундный лазер	Millennia PRO	Newport,	США	2007	11931,279	Исследование быстропротекающих переходных процессов в техногенных и биологических наноструктурах. Частота повторения импульсов 75 МГц; энергия в импульсе не менее - 8 нДж; длительность импульса - менее 35 фс; диапазон перестройки 710- 980 нм; стабильность энергии импульса - 3 %; диаметр луча - 6 мм; рабочая температура - 10 – 40 °С	- -	+
8	Лазерный аналитический комплекс для спектральных исследований конденсированных сред и биологических объектов		ИАПУ ДВО РАН,	Россия	2006	14017,819	Спектральные исследования конденсированных сред и биологических объектов	- -	+
	1.Оптический многоканальный анализатор спектра, DiCAM PRO камера, спектрограф SP-150		L.O.T.-Oriel gmbh,	Германия	2002	2537,669	Рабочий диапазон спектра 220 -1000 нм; минимальное время регистрации – 3 нс; разрешение – не менее 0.1 нм; дифракционные решетки -1200 и	- -	+

							2400 нм.		
	2.Эксимерный лазер,	LPX21oi	Lambda Phys-ic,	Германия	2004	8287,643	Длина волны излучения – 248 нм; максимальная частота повторения - 100 Гц; энергия в импульсе -	- -	+
	3.Оптические столы с оптическими и оптомеханическими наборами.		ООО «ВИ-КОН»,	Россия	2006	2216,107	Система виброизоляции	- -	+
	4. Твердотельный лазер	Brilliant Ultra	Quantel,	Франция	2006	976,400	Максимальная частота повторения импульсов - 20 Гц; энергия в импульсе не менее: на 532 нм - 30 мДж; на 355 нм - 16 мДж; длительность импульса- 7 ± 2 нс; расходимость луча – менее 1.5 мрад; стабильность энергии импульса - не хуже 5 %; диаметр луча - 2.8 мм; рабочая температура- 10 – 40 0С	- -	+
9	Лазерный комплекс для зондирования атмосферы и океана:		ИАПУ ДВО РАН,	Россия	2006	6383	Лидарное зондирование атмосферы и океана. Измерения динамических характеристик атмосферы. Экологический мониторинг, изучения механизмов обмена воздушных масс между тропосферой и страто-	- -	+

							сферой, обеспечивающих канал дальнего транспорта пылевого аэрозоля, а также для измерения концентрации хлорофилла «а» и растворенного органического вещества в поверхностном слое морской воды.		
	1. Лидарный комплекс для измерения динамических характеристик атмосферы		ЦФП ИОФ-РАН,	Россия	2006	5760			+
	2. Малогабаритный лазерный флуориметр		ТОИ ДВО РАН,	Россия	2006	248		- -	+
	3. Судовой лидар		ТОИ ДВО РАН,	Россия	2006	375		- -	+
10	Сканирующий электронный микроскоп	НІТАСНІ ТМ-1000	Hitachi,	Япония	2008	3416,800	Сканирующий электронный микроскоп с изменяемым давлением в камере образца (до 200Па), для широкого спектра аналитических задач. Разрешение микроскопа до 30 нм, увеличение до 10000 раз. Низковакуумный режим работы позволяет оперативно исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем, в том числе биологические и полимерные материалы, стекла, нефтематеринские породы и т.д.	- -	+

11	Рентгеновская система малоуглового и широкоуглового рассеяния	Hecus S3-MICRO	Hecus X-Ray Systems GmbH,	Австрия	2008	18500	Исследования распределения наноразмерных неоднородностей – наночастиц или нанополостей – в объеме исследуемого объекта.	- -	+
12	Сканирующий электронный микроскоп с EDX и WDX детекторами.	HITACHI S-3400N	HITACHI,	Япония	2008	21922,056	Сканирующий электронный микроскоп с изменяемым давлением в камере образца (до 270Па) и аналитическими приставками для определения химического состава для широкого спектра аналитических задач. Разрешение микроскопа 3 нм глубокий вакуум и 4 нм, при 270 Па. Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем, в том числе биологические и полимерные материалы, стекла, нефтематеринские породы и т.д.	- -	+
13	Универсальный цифровой видеомикроскоп высокого разрешения	HIROX KH-7700	HIROX,	Япония	2008	3678	Видеомикроскоп является уникальным современным прибором Hi-End класса и имеет широкие функциональные возможности. Максимальное рабочее увеличение 7000 раз. Прибор предназначен для получения оцифрованных изображений объек-	- -	+

							тов и выполнения измерений по трем координатам для работы программ математического моделирования свойств микроструктурированных объектов.		
14	УФ-ИК спектрофотометр	Varian Cary 5000	Varian,	Нидерланды	2008	4895,706	Измерение спектральных характеристик материалов и систем. Имеет два наклонных монохроматора Littroy 2 x 40 см, две двухсторонние дифракционные решетки, высокоточный фотоумножитель R928, охлаждаемый БЛИК детектор на основе PbS, дейтериевый и галогенный (вольфрам) источники света, ртутную лампу для калибровки, оптику Шварцшильда. Оптический диапазон измерений в пределах 175 - 3300 нм. Фотометрический диапазон -8 A0. Независимый контроль режимов и возможность линейного сканирования БЛИК диапазона в обратных сантиметрах. Широкие возможности прибора обеспечиваются за счет применения разнообразных приставок для анализа как жидких, так и твердых образцов: многоцветный блок, про-	- -	+

							точные кюветы, приставки для анализа твердых образцов, для измерения суммарной флуоресценции, для сканирования пленок, для измерения прямого и диффузного отражения.		
15	Приборный комплекс для исследования объектов методом полного внутреннего отражения с системой двух наноманипуляторов для трехмерного перемещения объектов.	Nikon Eclipse 90i	Nikon Instech Co., Ltd.,	Япония	2008	3498	<p>Исследования биомиметических гибридных материалов.</p> <p>Регистрация изображения производится с помощью цветной охлаждаемой цифровой камеры, разрешение 12,7 Мпкс. Микроскоп поддерживает наблюдение объектов в светлом поле, темном поле, с помощью метода Дифференциального интерференционного контраста Номарского (ДИК) как в проходящем, так и в отраженном свете. Микроскоп имеет моторизованный револьверный держатель на 6 объективов:</p> <p>- Объектив с увеличением 4х, числовой апертурой не менее 0,10, рабочим расстоянием не менее 17,0 мм с классом коррекции aberrаций не ниже планполуапохроматического, парфокальное расстояние не менее 55мм.</p>	- -	+

						<p>- Объектив с увеличением 10х, числовой апертурой не менее 0,3, рабочим расстоянием не менее 16 мм с классом коррекции aberrаций не ниже планполуахроматического, парфокальное расстояние не менее 55мм.</p> <p>- Объектив с увеличением 40х, числовой апертурой 0,6, увеличенным рабочим расстоянием не менее 3,7, которое может варьироваться в диапазоне не менее 1 мм, с коррекцией толщины покровного стекла в диапазоне 0-2мм, парфокальное расстояние не менее 55мм.</p> <p>- Объектив большого рабочего расстояния 50х с увеличением 50х, полуахроматической коррекции для наблюдения в отраженном свете по методу светлого и темного поля с числовой апертурой 0.55 и рабочим расстоянием 9.8 мм, парфокальное расстояние не менее 55мм.</p> <p>- Объектив большого рабочего расстояния с увеличением 100х, планполуахроматической коррекции</p>		
--	--	--	--	--	--	---	--	--

						<p>для наблюдения в отраженном свете в светлом и темном поле с числовой апертурой 0.80 и рабочим расстоянием 3.5 мм парфокальное расстояние не менее 55мм.</p> <p>- Объектив для отраженного света с увеличением x100 с числовой апертурой не менее 0,95, рабочим расстоянием не менее 0,35 мм с классом коррекции aberrаций не ниже планахроматического, парфокальное расстояние не менее 55мм.</p> <p>Комплекс позиционирования микро- и наноструктур включает в себя также систему наноманипуляторов для трехмерного перемещения объектов на базе системы прецизионной манипуляции, совмещенной с оптическим микроскопом. Система наноманипуляторов обладает следующими характеристиками:</p> <p>Максимальное перемещением 25 мм. разрешение перемещения с шагом не более 4 нм.</p> <p>Минимальный шаг линейного перемещения не превышает 1 нм по осям</p>		
--	--	--	--	--	--	---	--	--

						<p>X,Y и 10 нм по оси Z.</p> <p>Смещение при долговременной работе не превышает 2 нм за 1 час (при 20°C).</p> <p>Повторяемость (позиционирования) при одностороннем подходе 4 нм.</p> <p>Повторяемость (позиционирования) при двунаправленном подходе не более 5 мкм.</p> <p>Трехмерное позиционирование джойстиком.</p>		
--	--	--	--	--	--	--	--	--

16	Спектральный эллипсо- метрический комплекс	ЭЛЛИПС- 1891 САГ	ЗАО Научно- производст- венная ком- пания «ЦЕНТР НАНОТЕХ- НОЛОГИЙ», г. Новоси- бирск,	Россия	2008	1550	Предназначен для оптических иссле- дований поверхности тонких пленок, основанных на анализе амплитудно- фазовых изменений в отраженной волне. Комплекс обладает уникаль- ными техническими характери- стиками и позволяет производить изме- рения толщины тонких пленок с прецизионной точностью: - спектральный диапазон – 350-1000 нм - спектральное разрешение – 3 нм - время измерения одного спектра – 15 сек - гониометр с фиксированным набо- ром углов в диапазоне 45-700 - стабилизированный ксеноновый источник излучения - малогабаритная вакуумная камера для температурных измерений	- -	+
17	Прибор для изготовления микропипеток, волокон- но-оптических датчиков и нано-распыляющих кончи- ков (пуллер)	P-2000	Sutter Instrument,	США	2008	629,944	Изготовление микропипеток, воло- конно-оптических датчиков и нано- распыляющих кончиков	- -	+

18	Установки анализа структуры поверхности Nano DST	Nano DST	Pacific Nanotechnology	США	2008	17240	Атомно-силовой микроскоп с системой виброизоляции. Система сканирования – двухсканерная. z-скан > 0.01 нм ху-скан > 1.8 нм	- -	+
19	Лазерный комплекс на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой	Melles Griot	Melles Griot	США	2010	2350	Ввод лазерного излучения, обладающего высокой стабильностью параметров луча и гауссова распределения мощности излучения в его сечении различной мощности и длины волны 85 BCA 015-230 (15 мВт, 473 нм), 85 GCB 020-230 (20 мВт, 532 нм), 56 RCS 01/HV (44 мВт, 408 нм), 56 RCS 04/HS (28 мВт, 638 нм), 56 RCS 05/HV (36 мВт, 442 нм), 56 RCS 08/HS (75 мВт, 658 нм), 57 ICS 010/S (25 мВт, 785 нм)	- -	+
20	Микровесы кварцевые	Q-Sense E1 QE 401	Q-Sense AB (Biolin Scientific)	Швеция	2010	3505	Предназначены для изучения формирования, модификации и механических свойств однослойных и многослойных наноразмерных пленочных структур в режиме реального времени. С помощью данного прибора можно определять кинетику образования и растворения пленок, вымывания компонентов, толщину	- -	+

						<p>слоев, изменение массы и структуры, адсорбцию веществ, степень сшивки, набухания и деградации слоев. Набор ячеек позволяет проводить измерения в проточном режиме, с контролем влажности и температуры, а также под микроскопом.</p> <p>Технические характеристики:</p> <p>Макс. чувствительность по массе в жидкостях: 0.5 нг/см²</p> <p>Макс. разрешение: 200 точек/s</p> <p>Частотный диапазон: 1-70 MHz</p> <p>Площадь кристалла сенсора: 14 мм².</p> <p>Объем измерительной ячейки: 40 мкл.</p>		
	ИТОГО					132911.604		

Приложение Д. Информация о поставке и вводе закупленного оборудования в эксплуатацию

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 07/09-07оа
НА ПОСТАВКУ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИАПУ ДВО РАН**

г. Владивосток

«10» февраля 2010 г.

Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук (статус государственного учреждения) (далее ИАПУ ДВО РАН), именуемый в дальнейшем «Заказчик», в лице директора чл.-корр. РАН Кульчина Юрия Николаевича, действующего от имени Российской Федерации и на основании Устава, с одной стороны, и **Общество с ограниченной ответственностью «ЕвроЛэйз»** (далее ООО «ЕвроЛэйз»), именуемое в дальнейшем «Исполнитель», в лице руководителя проектов Попковой Натальи Васильевны, действующей на основании доверенности №29/01 от 08.07.2009 г., с другой стороны, в соответствии с заявкой Поставщика, результатами рассмотрения заявок на участие в открытом аукционе ОА-07-2009 на право заключения контракта на поставку лазерного комплекса на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой для ИАПУ ДВО РАН (протокол № ИАПУ/ОА-07-РЗ/2009 от «22» января 2010 года) заключили государственный контракт (далее – Контракт) о нижеследующем:

1. Предмет государственного контракта

1.1. Поставщик обязуется поставить **лазерный комплекс на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой** (далее по тексту – Оборудование).

1.2. Состав, наименование, количество, качество и цена Оборудования определяются в соответствии с Приложением № 1, являющимся неотъемлемой частью настоящего контракта.

2. Стоимость контракта и порядок расчетов

2.1. Общая стоимость контракта составляет **2350000 (Два миллиона триста пятьдесят тысяч) рублей**, в том числе НДС (18%) 358474,58 руб.

В общую стоимость контракта включены стоимость Оборудования, стоимость лицензий на программное обеспечение, монтаж, наладка, таможенные платежи, полный пакет документации (включая электронный вариант), НДС, а также иные сборы, налоги и платежи, установленные законодательством РФ.

Стоимость контракта определена Протоколом о согласовании цены контракта (Приложение №2).

2.2. Стоимость контракта не может быть изменена в течение всего периода действия контракта.

2.3. Поставка Оборудования по контракту осуществляется без авансирования

2.4. Оплата Оборудования производится безналичным расчетом, в рублях, в течение 10 дней после поставки Оборудования и подписания товарной накладной.

3. Порядок и сроки поставки

3.1. Поставщик обязуется поставить Оборудование в течение 15 недель со дня заключения государственного контракта.

3.2. Доставка Оборудования Заказчику осуществляется по адресу: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, д.5.

3.3. Стоимость доставки входит в стоимость Оборудования.

3.4. При приеме Оборудования Заказчик проверяет его соответствие сведениям, указанным в транспортных и сопроводительных документах (включая настоящий Контракт) по наименованию, количеству, комплектности и качеству.

3.5. По окончании сдачи-приемки Оборудования Заказчик составляет акт сдачи-приемки Оборудование. Дата подписания Заказчиком акта является датой поставки Оборудования.

3.6. Если при приемке Оборудования будет выявлена необходимость проведения доработок или изменения отдельных условий технического задания, то по требованию Заказчика эти работы производятся по дополнительному соглашению с указанием срока их выполнения и стоимости.

4. Гарантии качества

4.1. Поставщик гарантирует соответствие качества Оборудования стандартам и требованиям государственного стандарта, обязательным условиям, устанавливаемым настоящим контрактом и требованиям технической документации.

4.2. К обязательным условиям относятся требования к качеству продукции, обеспечиваемые ее безопасностью для жизни и здоровья населения, охрану окружающей среды, совместимость и взаимозаменяемость.

4.3. Оборудование, поставляемое по Контракту, подлежащее в соответствии с законами Российской Федерации обязательной сертификации, должно иметь сертификат и знак соответствия, выданные или признанные уполномоченным на то органом, и являющиеся неотъемлемой частью настоящего контракта.

4.4. Поставщик гарантирует нормальную работу поставляемого Оборудования в течение ... месяцев с момента его получения Заказчиком.

4.5. Гарантийные обязательства распространяются на изделия, эксплуатация которых производилась в соответствии с требованиями эксплуатационной документации. В остальных случаях ремонт изделий осуществляется за отдельную плату.

5. Ответственность сторон

5.1. Стороны несут ответственность за невыполнение или ненадлежащее выполнение обязательств по настоящему контракту и обязаны возместить другой стороне убытки, вызванные таким неисполнением или ненадлежащим исполнением.

5.2. За нарушение сроков оказания услуг Заказчик вправе потребовать от Поставщика уплатить пени в размере 1/300 действующей на день уплаты неустойки ставки рефинансирования Центрального банка Российской Федерации за каждый день просрочки.

Поставщик освобождается от уплаты пени, если докажет, что просрочка исполнения указанного обязательства произошла вследствие непреодолимой силы или по вине Заказчика.

5.3. За нарушение сроков оплаты Поставщик вправе потребовать от Заказчика уплатить пени в размере 1/300 действующей на день уплаты неустойки ставки рефинансирования Центрального банка Российской Федерации за каждый день просрочки.

Заказчик освобождается от уплаты пени, если докажет, что просрочка исполнения указанного обязательства произошла вследствие непреодолимой силы или по вине Поставщика.

5.4. Уплата пени не освобождает Сторону - виновника от выполнения обязательств по настоящему контракту.

6. Обстоятельства непреодолимой силы (форс-мажор)

6.1. Ни одна из сторон не несет ответственности перед другой стороной за неисполнение обязательств по настоящему контракту, обусловленное действием обстоятельств непреодолимой силы, т.е. чрезвычайных и непредотвратимых при данных условиях обстоятельств, возникших помимо воли и желания сторон и которые нельзя предвидеть или избежать, в том числе объявленная или фактическая война, гражданские волнения, эпидемии, пожары, землетрясения, наводнения и другие природные стихийные бедствия.

6.2. Свидетельство (документы), выданное соответствующей торгово-промышленной палатой или иным компетентным органом, является достаточным подтверждением наличия и продолжительности действия непреодолимой силы.

6.3. Сторона, которая не исполняет своего обязательства вследствие действия обстоятельств непреодолимой силы, должна незамедлительно известить другую сторону о таких обстоятельствах

и их влиянии на исполнение обязательств по настоящему контракту.

6.4. Если обстоятельства непреодолимой силы действуют на протяжении 3 последовательных месяцев, то настоящий контракт может быть расторгнут любой из сторон направления письменного уведомления другой стороне.

7. Урегулирование разногласий

7.1. Все разногласия, возникающие при исполнении настоящего контракта, стороны будут стараться разрешить путем переговоров. При не достижении соглашения дело передается в Арбитражный суд Приморского края с обязательным соблюдением претензионного порядка.

8. Прочие условия

8.1. Любая договоренность между сторонами, влекущая за собой новые обстоятельства, не предусмотренные настоящим контрактом, считается действительной, если она подтверждена сторонами в письменной форме в виде дополнительного соглашения.

8.2. В случае изменения юридического адреса либо банковских реквизитов стороны обязуются немедленно уведомлять о таком изменении.

9. Срок действия контракта

9.1. Контракт вступает в силу со дня подписания и действует до полного исполнения сторонами своих обязательств по контракту.

9.2. Контракт составлен в двух экземплярах, по одному для каждой стороны, и имеющих одинаковую юридическую силу.

10. Юридические адреса, банковские реквизиты сторон

Поставщик: Общество с ограниченной ответственностью «ЕвроЛэйз»

ИНН 7705254568 КПП 770501001

Юридический адрес: 115035, Г. Москва, Космодамианская наб., д.40-42, стр. 3 (пом. ТАРП.ЦАО)

Фактический адрес: 117312, г. Москва, ул. Губкина, д.14, офис 80

Тел.: (495) 9382100, (499) 1242889 Тел.(факс): (495) 9375264

Р/с 40702810500320003510 в ОАО «ОТП Банк»

К/с 30101810000000000311

БИК 044525311

ОКАТО 45286560000

Заказчик: Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН (статус ГУ),

ИНН 2539007627 КПП 253901001

Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

Тел.: (4232)310926 Факс: (4232)310452

Управление Федерального казначейства по Приморскому краю

(ОФК 33 ИАПУ ДВО РАН статус ГУ л/с 03201452950)

р/с с 40503810300001000002 в ГРКЦ ГУ Банка России по Приморскому краю

БИК 040507001

ОКАТО 05401000000

Заказчик

Директор ИАПУ ДВО РАН
И.А. Бушуев



И.А. Бушуев

Поставщик

Руководитель проектов
ООО «ЕвроЛэйз»



Н.В. Попкова

Приложение №1
к государственному контракту № 07/09-07оа
от 10 февраля 2010 г.

1. Лазерный комплекс на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой (наименования моделей указаны в Таблице №1, в соответствии с заявленными характеристиками), производства Melles Griot, США, (1 шт.)

56 RCS 0001/HV Длина волны (нм): 408	Выходная мощность (мВт) Коэффициент эллиптичности луча Диаметр луча (1/e ²) Расходимость в дальней зоне (1/e ²) M ² Поляризация Модуляция ширины полосы пропускания:	>44 <1.1:1 0.7 мм <1.2 мрад <1.2 Линейная > 100:1 Аналоговая: 5 МГц Высокоскоростная: 300 МГц
56 RCS 05/HV Длина волны (нм): 442	Выходная мощность (мВт) Диаметр луча (1/e ²) Расходимость в дальней зоне (1/e ²) M ² Поляризация Модуляция ширины полосы пропускания:	>36 1.1 мм <0.8 мрад <1.2 Линейная > 100:1 Аналоговая: 5 МГц Высокоскоростная: 300 МГц
85 BCA 015-230 Длина волны (нм): 473	Выходная мощность (мВт) Коэффициент эллиптичности луча Диаметр луча (1/e ²) Расходимость в дальней зоне (1/e ²) M ² Поляризация Стабильность точки луча	15 <1.1:1 0.67 ± 0.05 мм <1.2 мрад <1.2 Линейная > 100:1 <20 мкрад
85 GCB 020-230 Длина волны (нм): 532	Выходная мощность (мВт) Коэффициент эллиптичности луча Диаметр луча (1/e ²) Расходимость в дальней зоне (1/e ²) M ² Поляризация Стабильность точки луча	20 <1.1:1 1,1 ± 0.2 мм <1.25 мрад <1.2 Линейная > 100:1 <20 мкрад
56 RCS 08/HS Длина волны (нм): 658	Выходная мощность (мВт) Диаметр луча (1/e ²) Расходимость в дальней зоне (1/e ²) M ² Поляризация Модуляция ширины полосы пропускания:	>75 0.7 мм <1.6 мрад <1.2 > 100:1 Аналоговая: 5 МГц Высокоскоростная: 300 МГц
57 ICS 010/S Длина волны (нм): 785	Выходная мощность (мВт) M ² Поляризация Стабильность точки луча Модуляция ширины полосы пропускания: МГц Волоконный вывод излучения	25 <1.2 > 50:1 <1мкрад/°C Аналоговая: 5 МГц Высокоскоростная: 300 МГц
Совместимость с модулями питания	Melles Griot 56IMA020, 56IMA021, 56IMA022	

Гарантийный срок работы комплекса – 12 месяцев со дня поставки.

2. Срок поставки товара: в течение 15 недель со дня подписания государственного контракта.

Общая стоимость контракта: 2350000 (Два миллиона триста пятьдесят тысяч) рублей, в том числе НДС (18%) 358474,58 руб.

В общую стоимость контракта включены стоимость Оборудования, стоимость лицензий на программное обеспечение, монтаж, наладка, таможенные платежи, полный пакет документации (включая электронный вариант), НДС, а также иные сборы, налоги и платежи, установленные законодательством РФ.

Заказчик

Директор ИАПУ ДВО РАН
чл.-корр. РАН



Ю. Н. Кульчин

Поставщик

Руководитель проектов
ООО «ЕвроЛэйз»



Н.В. Попкова

ПРОТОКОЛ
о согласовании цены контракта на поставку лазерного комплекса
на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой

г. Владивосток, ул. Радио, 5

25 января 2010 года

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, именуемый далее Заказчик, и ООО «ЕвроЛэйз», именуемое далее Поставщик, провели согласование цены контракта на поставку лазерного комплекса на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой по результатам открытого аукциона ОА-07-2009 и пришли к следующему соглашению:

установить цену контракта 2350000 (Два миллиона триста пятьдесят тысяч) рублей, в том числе НДС (18%) – 358474,58 руб.

Заключить контракт на поставку лазерного комплекса на основе твердотельных лазерных модулей для ИАПУ ДВО РАН с учетом согласованной сторонами цены контракта.

Данное соглашение составлено в двух экземплярах по одному для каждой из сторон, вступает в силу с момента подписания обеими сторонами и является обязательным для обеих сторон.

Заказчик

Директор ИАПУ ДВО РАН
чл.-корр. РАН



Ю.Н. Кульчин

Поставщик

Руководитель проектов
ООО «ЕвроЛэйз»



Н.В. Попкова



Учреждение Российской академии наук
ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ПРОЦЕССОВ УПРАВЛЕНИЯ
Дальневосточного отделения РАН
ИАПУ ДВО РАН

Радио ул., д. 5, Владивосток, 690041
Тел./факс (4232) 310439, 310452 E-mail: director@iacp.dvo.ru <http://www.iacp.dvo.ru>
ОКПО 02698217, ОГРН 1022502127878 ИНН/КПП 2539007627/253901001

БУХГАЛТЕРСКАЯ СПРАВКА

ИАПУ ДВО РАН сообщает, что **Лазерный комплекс на основе твердотельных лазерных модулей с диодной накачкой** находится на балансе учреждения с 26.05.2010г.

Инвентарный номер 21010400001059. Балансовая стоимость 2350000 руб. (два миллиона триста пятьдесят тысяч рублей).

Главный бухгалтер



Т.Б. Капустина

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № А5-09-К
НА ПОСТАВКУ
МИКРОВЕСОВ КВАРЦЕВЫХ**

Институту химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

г. Владивосток

«19» января 2010 г.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН), именуемый в дальнейшем «Заказчик», в лице заместителя директора института Гнеденкова Сергея Васильевича, действующего от имени Российской Федерации, и, на основании Доверенности б/н от 11 января 2009 года, с одной стороны и Закрытое акционерное общество «Валтекс-НТ», именуемый в дальнейшем «Поставщик», в лице Генерального директора Пеньшина Станислава Львовича, действующего на основании Устава, с другой стороны, заключили настоящий Государственный контракт (далее Контракт) о нижеследующем:

1. Предмет Контракта.

1.1. По настоящему Контракту Поставщик обязуется передать, а Заказчик оплатить и принять микровесы кварцевые (далее Оборудование), на условиях, предусмотренных настоящим Контрактом.

1.2. Наименование Оборудования, его количество и стоимость содержатся в Спецификации поставки (Приложение №1), а технические и функциональные характеристики, комплектность указаны в Технической спецификации (Приложение №2), которые являются неотъемлемой частью настоящего Контракта и полностью соответствуют требованиям аукционной документации и заявке участника размещения заказа, с которым заключается контракт.

1.3. Гарантийные обязательства на Оборудование, поставляемое по настоящему Контракту, составляет 12 месяцев.

2. Цены и порядок расчетов.

2.1. Сумма настоящего Контракта указана в соответствии с результатами рассмотрения заявок на участие в аукционе Протокол №А 5-09-п от 30 декабря 2009 года и согласно ч. 12 ст. 35 №94-ФЗ «О размещении заказов на поставки товаров, выполнение работ, оказание услуг для государственных и муниципальных нужд» Стороны пришли к соглашению уменьшить сумму контракта до **3 505 000,00 руб. (Три миллиона пятьсот пять тысяч рублей 00 копеек)**, в том числе НДС 18%, в сумме **534 661,02 руб. (Пятьсот тридцать четыре тысячи шестьсот шестьдесят один рубль 02 копейки)**.

2.2. Оплата продукции будет осуществлена путем перечисления денежных средств Заказчика на расчетный счет Поставщика по факту поставки, в течение 5-ти банковских дней с момента подписания акта приемки-передачи микровесов кварцевых, после предоставления Поставщиком оригиналов документов, необходимых для оплаты.

2.3. Цена продукции на период действия Контракта является фиксированной и пересмотру не подлежит, кроме случаев когда цена государственного контракта может быть снижена по соглашению сторон без изменения предусмотренных контрактом количества товаров и иных условий исполнения государственного контракта.

2.4. Цена контракта включает в себя доставку товара Заказчику, оплату налогов, таможенных сборов и прочих необходимых выплат, т.е. является окончательной.

3.Сроки, транспорт и иные условия поставки.

3.1. Поставщик обязуется поставить Заказчику Оборудование в течение 2-х месяцев с момента заключения контракта по адресу: Россия, Приморский край, г. Владивосток, проспект

paid"/"Поставка с оплатой пошлин" означает, что продавец считается выполнившим свои обязанности с момента предоставления покупателю товара, очищенного от таможенных пошлин, необходимых для ввоза, и неразгруженным с перевозочного средства, прибывшего в согласованный пункт назначения. На продавца возлагаются все расходы и риски, связанные с такой передачей товара, включая оплату, если потребуется, иных сборов - ану "duty". (сюда входит ответственность за выполнение таможенных формальностей и за риски, которые могут возникнуть в этот период, а также оплата таможенных пошлин, налогов и иных сборов), взимаемых при ввозе товара в страну назначения.)

3.2. Поставщик имеет право досрочной поставки Товара, предупредив Заказчика за сутки до предполагаемой даты поставки. Товар поставляется на условиях DDP на склад Заказчика. Датой поставки считается дата отметки в накладной, уполномоченного специальной доверенностью представителя Заказчика, о получении Товара.

3.3. Заказчика имеет право отказаться от получения Товара, поставка которого просрочена, предупредив об этом в письменном виде Поставщика.

3.4. В момент доставки Товара на склад Заказчика стороны совместно производят осмотр доставленного Товара проверяют комплектность, имеющиеся механические и иные повреждения, наличие необходимой документации. Результаты осмотра отражаются в накладной, подписываемой сторонами. В случае обнаружения недостатков, сторонами составляется двусторонний Акт, в котором отражаются выявленные недостатки.

3.5. В случае отказа Заказчика от переданного Товара, он, уведомив Поставщика в письменной форме, принимает меры для сохранности Товара. Поставщик обязан в течение 5-ти дней забрать Товар или иным образом им распорядиться.

3.6. В случае просрочки поставки Товара, недопоставки, Заказчик имеет право требовать с Поставщика уплаты неустойки в размере 1% от стоимости Оборудования, но не менее 1/300 ставки рефинансирования Центробанка РФ за каждый день просрочки обязательства.

4. Упаковка

4.1. Продукция должна отгружаться в упаковке, соответствующей характеру поставляемой продукции и способу транспортировки. Упаковка должна предохранять груз от всякого рода повреждений, утраты товарного вида и коррозии при перевозке его морским, железнодорожным, автомобильным и авиатранспортом с учетом возможных перегрузок в пути и длительного хранения.

В случае необходимости упаковка должна быть приспособлена к перегрузке кранами и (или) погрузчиками.

4.2. Поставщик несет ответственность за всякого рода порчу продукции до приемки его Заказчиком вследствие некачественной упаковки или несоблюдения инструкции по хранению.

4.3. Продукция должна отгружаться в упаковке, соответствующей характеру поставляемой продукции и способу транспортировки. Упаковка должна предохранять груз от всякого рода повреждений, утраты товарного вида и коррозии при перевозке его морским, железнодорожным, автомобильным и авиатранспортом с учетом возможных перегрузок в пути и длительного хранения.

4.4. Поставщик несет ответственность за всякого рода порчу продукции до приемки его Заказчиком вследствие некачественной упаковки или несоблюдения инструкции по хранению.

4.5. Если при распаковке грузов обнаруживается недопоставка товара или его частей, что подтверждается актом, подписанным Поставщиком и Заказчиком. Поставщикставляет отсутствующие позиции в максимально короткий срок от даты получения акта.

5. Форс-мажор.

5.1. Стороны освобождаются от ответственности за невыполнение обязательств по настоящему Контракту в случае, если это невыполнение вызвано форс-мажорными

установленные сроки выполнения обязательств, указанных в Контракте, переносятся на срок, в течении которого действуют форс-мажорные обстоятельства.

5.2. Сторона, для которой создавалась невозможность исполнения обязательств по Контракту, обязана известить в письменной форме другую сторону о наступлении и прекращении вышеуказанных обстоятельств не позднее десяти дней с момента их наступления.

5.3. Если эти обстоятельства будут длиться более четырех месяцев, стороны встретятся, чтобы обсудить, какие меры следует принять. Однако, если в течение последующих двух месяцев стороны не смогут договориться, тогда каждая из сторон вправе аннулировать Контракт при условии, что стороны вернут друг другу все материальные и денежные активы, полученные ими в связи с действием настоящего Контракта.

6. Расторжение Контракта, споры и разногласия.

6.1. Настоящий Контракт может быть расторгнут по соглашению сторон или по решению суда.

6.2. Все споры и разногласия между сторонами разрешаются в установленном законом порядке в Арбитражном суде г. Владивостока.

6.3. Стороны обязуются отвечать на претензии исходящие из выполнения настоящего Контракта в срок не более 10 дней. Адресом, по которому направляется претензия или иная информация, является адрес стороны, указанный в разделе «8» настоящего Контракта. В случае изменения местоположения стороны, она обязана в 3-х дневный срок уведомить об этом другую сторону.

7. Заключительные положения.

7.1. Настоящий Контракт вступает в силу с момента подписания, и действует до полного выполнения сторонами своих обязательств, но не более чем до 30 апреля 2010 года, что не освобождает Поставщика от исполнения гарантийных обязательств.

7.2. Контракт составлен в двух экземплярах, по одному для каждой из сторон.

7.3. Во всем, не предусмотренным настоящим Контрактом стороны руководствуются действующим законодательством.

7.4. В счетах выставляемых Поставщиком, по настоящему Контракту, должна быть обязательная ссылка на данный Контракт.

8. Адреса и реквизиты сторон.

Заказчик:

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, пр-кт 100-летия
Владивостока 159.
ИНН/КПП 2539007698/253901001
л/с 03201453000 в УФК по Приморскому
краю (ОФК 33, Институт химии ДВО РАН)
БИК 040507001
Р/с 40503810300001000002 в ГРКЦ ГУ Банка
России по Приморскому краю г. Владивосток

Поставщик:

ЗАО «Валтекс-НТ»
125167, г. Москва, Старый Зыковский
проезд, д. 5, помещение IV.
ИНН/КПП 7714729232/771401001
Р/с 40702810300300147002 в ЗАО КБ
«Ситибанк»
г. Москва, БИК 044525202,
к/с 30101810300000000202, ОКПО 84814937

От Заказчика :

Зам. директора
Института химии ДВО РАН


М.П.



От Поставщика:

Генеральный директор
ЗАО «Валтекс-НТ»


Пеньшин /

**Спецификация поставки
микровесов кварцевых
для Института химии ДВО РАН**

№ п/п	Наименование продукции (марка, модель и т.п.)	Кол-во, ед.изм.	Стоимость, руб. (с НДС)	Общая стоимость, руб. (с НДС)
1	Микровесы кварцевые QCM-D E в комплекте с перистальтическим насосом, программным обеспечением, установочным комплектом, комплектом для работы с жидкостями, кварцевыми сенсорами : Кат. № QE 401	1 компл.	2 822 500,00	2 822 500,00
2	Модуль проточный открытый : Кат. № QCM 501	1 шт.	124 270,00	124 270,00
3	Модуль влажности проточный : Кат. № QHM 401	1 шт.	151 895,00	151 895,00
4	Сенсоры кварцевые с золотым покрытием, 5 шт/уп : Кат. № QSX 301	2 уп.	17 954,00	35 908,00
5	Сенсоры кварцевые с покрытием SiO ₂ , 5 шт/уп : Кат. № QSX 303	2 уп.	28 716,00	57 432,00
6	Очиститель УФ/озон : Кат. № ESA 006	1 шт.	220 938,00	220 938,00
7	Блок нагреваемого держателя образца : Кат. № ESA 003	1 шт.	92 057,00	92 057,00
Итого :				3 505 000,00

Стоимость поставляемой продукции составляет 3 505 000,00 руб. (Три миллиона пятьсот пять тысяч рублей 00 копеек), в том числе НДС 18%, в сумме 534 661,02 руб. (Пятьсот тридцать четыре тысячи шестьсот шестьдесят один рубль 02 копейки).

От Заказчика :

От Поставщика:

Зам. директора
Института химии ДВО РАН


М.П. 

Генеральный директор
ЗАО «Валтерс-НТ»

 / С.П. Пеньшин /

**Техническая спецификация
на поставку микровесов кварцевых
для Института химии ДВО РАН**

Общие требования.

Кварцевые микровесы для жидких сред на основе технологии QCM-D с возможностью измерения диссипации энергии. Предназначены для наблюдения в режиме реального времени за сверхмалым изменением массы образца (в пределах нанogramмов), а также изучения структурных и вязкоэластических свойств образца. Позволяют оценить межмолекулярные взаимодействия, процессы адсорбции и молекулярного распознавания, процесс переноса фаз между сопряженными слоями, структурные изменения в ультратонких пленках и монослоях и их вязкоупругие свойства.

Технические требования.

1. Принцип измерений основан на импедансном и диссипативном анализе характеристик пьезоэлектрического кварцевого кристалла.
2. Возможность измерений в жидкой и газовой фазах.
3. Количество пьезоэлектрических сенсоров: 1.
4. Объем над сенсором: 40 мкл.
5. Минимальный объем образца: 300 мкл.
6. Температурный диапазон измерительной камеры: 18 – 45 °С.
7. Стабильность поддержания температуры: ± 0,02 °С.
8. Температурный контроль: при помощи программного обеспечения.
9. Возможность чистки: все части проточной ячейки, соприкасающиеся с жидкой средой, должны быть легко разбираемыми с возможностью их очистки в ультразвуковой ванне.
10. Сенсорные кристаллы: 5 МГц, диаметр 14 мм, полированные, с АТ-срезом, золотыми электродами.
11. Простота установки сенсорных кристаллов в проточной ячейке: наличие.
12. Диапазон частот: 1 – 70 МГц, возможность измерения до 13-го обертона, 65 МГц для кристалла 5 МГц.
13. Скорость измерений: 200 измерений в секунду.
14. Максимальная чувствительность по массе в жидкости: 0,5 нг/см².
15. Типовая чувствительность по массе в жидкости: 1,8 нг/см².
16. Максимальная чувствительность по диссипации в жидкости: 0,04х10⁻⁶.
17. Типовая чувствительность по диссипации в жидкости: 0,1х10⁻⁶.
18. Среднеквадратичная величина уровня шума для жидкости: 0,04 Гц.
19. Наличие программного обеспечения: моделирование данных по вязкости, эластичности, толщине, кинетическим константам: наличие
20. Размеры: 18х36х21 см (электронный блок), 5х10х15 см (измерительная камера).
21. Вес: 9 кг (электронный блок), 1 кг (измерительная камера).

Комплектация.

1. Электронный модуль для камеры с одним сенсором - 1 шт.
2. Измерительная камера - 1 шт
3. Проточный модуль для 5МГц кварцевых сенсоров - 1 шт

5. Программное обеспечение для получения данных - 1 шт.
6. Программное обеспечение для анализа данных - 1 шт.
7. Установочный комплект - 1 шт.
8. Комплект для работы с жидкостями - 1 шт.
9. Насос перистальтический – 1 шт.
10. Документация на прибор (в том числе перевод инструкции по эксплуатации на русский язык)
11. Модуль проточный открытый – 1 шт.
12. Модуль влажности проточный – 1 шт.
13. Очиститель УФ/озон – 1 шт.
14. Блок нагреваемого держателя образца – 1 шт.
15. Сенсоры кварцевые с золотым покрытием, 5 шт/уп – 2 уп.
16. Сенсоры кварцевые с покрытием SiO₂, 5 шт/уп – 2 уп.

<p>От Заказчика :</p> <p>Зам. директора Института химии ДВО РАН</p> <p> М.П. </p>	<p>От Поставщика:</p> <p>Генеральный директор ЗАО «Валтекс-НН»</p> <p> М.П.  П. Пеншин /</p>
--	--



Российская академия наук
Дальневосточное отделение
Учреждение Российской академии наук
ИНСТИТУТ ХИМИИ

пр. 100-лет Владивостоку, 159, г. Владивосток, 690022, Россия.
Тел., факс: (4232) 312590, 311889, 313801 E-mail: chemi@ich.dvo.ru
ИНН 2539007698 КПП 253901001

20.09.10 г. № 16145/617
на № _____ от _____

СПРАВКА

На балансе Учреждения Российской академии наук Института химии ДВО РАН числятся:

1. микровесы кварцевые QCM-D E, балансовой стоимостью 3 505 000-00 (Три миллиона пятьсот пять тысяч рублей) 00 копеек, принят на учет 01.04.2010г.

Зам. директора

Главный бухгалтер



В.Д. Тулупов

Е.С. Рамусь

Приложение Е. Информация о центре коллективного пользования научным оборудованием «Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов, мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛАМИ)»

**ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД,
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
И МОНИТОРИНГА
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
(ЦКП ЛаМИ)
Владивосток**





Лазерные методы исследования
конденсированных сред, биологических
объектов и мониторинга окружающей среды
ИАПУ ДВО РАН ♦ ТОИ ДВО РАН



Руководитель:

член-корр. РАН, д.ф.-м.н.
Куличин Юрий Николаевич

Заместитель руководителя:

к.т.н. *Вознесенский Сергей Серафимович*

Контакты: Тел. (4232)310439

тел. /факс (4232)317595

E-mail: director@iacp.dvo.ru

vss@iacp.dvo.ru

Адрес: 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5

Создан согласно постановлению Президиума ДВО РАН от 26.06.2006 г. № 63 на базе Института автоматки и процессов управления и Тихоокеанского океанологического института ДВО РАН.

В составе Центра лаборатории:

- прецизионных оптических методов измерения,
- физических методов мониторинга природных и техногенных объектов,
- лазерных методов исследования вещества,
- лазерной спектроскопии.

Основные
направления
исследований
и научно-
технические
задачи

- Лазерные и спектральные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды.
- Сопряженные микроскопические исследования морфологии и структуры, а также физико-химических свойств изучаемых объектов. Исследование морфо-функциональных, физико-химических и оптических свойств наноструктур природного и техногенного происхождения.
- Разработка и использование лазерных технологий для исследования атмосферы и океана:
Лидарное зондирование атмосферы;

- Лазерная флуориметрия морской воды и фитопланктона.
- Лазерно-искровая спектроскопия конденсированных сред.
 - Генерация звука лазерным излучением.
 - Исследование пространственно-временной динамики лазерной плазмы.
 - Исследование взаимодействия лазерного излучения с биологическими объектами.
 - Разработка новых лазерных методов создания наноматериалов.
 - Использование методов лазерной спектроскопии для исследования конденсированных сред, разработка новых лазерных технологий исследования.
 - Разработка физических методов неразрушающего исследования процессов, протекающих в деформируемых сплошных средах, принципов и средств мониторинга в реальном времени сопровождающих их физических полей.

Метрологическое обеспечение входящих в состав ЦКП аккредитованных лабораторий включает использование 95 аттестованных методик. Библиотека методик постоянно расширяется, в том числе за счет самостоятельно разработанных и адаптированных. С помощью таких методик решаются следующие задачи:

- Измерение концентрации элементов, входящих в водные растворы (в частности концентрации элементов в морской воде и клетках фитопланктона), с использованием калибровочных спектров лазерной искровой спектроскопии (ЛИС) водных растворов;
- Измерение концентрации хлорофилла «а» по спектрам лазерной индуцированной флуоресценции;
- Измерение спектральных показателей конденсированных сред в диапазоне длин волн 190–1200 нм;
- Измерение оптических нелинейных и спектральных показателей биоминеральных структур с помощью фемтосекундного лазера;
- Ориентация на плоскости и позиционирование микроструктур панцирей диатомей с использованием оптического микроскопа NIKON ECLIPSE 90i с микроманипуляторной системой;
- Получение оцифрованных изображений структурированных биоминералов и биомиметических материалов и выполнение измерений по трем координатам с помощью

Основные
методы и методики
исследований

цифрового видеомикроскопа высокого разрешения HIROX KH-7700;

- Измерение концентрации элементов, входящих в состав твердых тел, методом лазерной искровой спектроскопии (адаптирована стандартная методика спектрального анализа);
- Измерение газового состава атмосферы с использованием лидара комбинационного рассеяния (адаптирована аттестованная методика определения концентрации измеряемых компонент атмосферы по спектрам комбинационного рассеяния, разработанная в Институте оптики атмосферы СО РАН);
- Локальный анализ фазового состава многокомпонентных систем; содержания кислорода в сложных оксидах;
- Измерение локальных электрохимических характеристик и наноструктур в жидких средах;
- Изготовление стандартного образца для анализа распределения содержания кислорода по площади образца;
- Дифференцирование элементов наноструктуры от артефактов при работе с предельными разрешениями в атомно-силовом микроскопе.

Участие в приоритетных научных и научно-образовательных программах и проектах

Материальные и научные ресурсы ЦКП ЛаМИ используются для поддержки исследований по более чем 40 научным и научно-образовательным программам и проектам. В том числе:

- ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы». ГК 02.552.11.7076 «Проведение поисковых научно-исследовательских работ в области нанокompозитных оптических материалов и сенсоров на их основе в центре коллективного пользования научным оборудованием "Лазерные методы исследования конденсированных сред, биологических объектов и мониторинга окружающей среды (ЦКП ЛаМИ)"».
- ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы». ГК 02.740.11.0226 «Исследование процессов взаимодействия лазерного излучения с нелинейными оптическими средами и разработка физических принципов построения новых когерентно-оптических информационно-измерительных и диагностических систем»

- Программа фундаментальных исследований Президиума РАН № 27 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов». Проекты:
«Исследование оптических свойств микро- и наноструктурированных объектов биологического и биомиметического происхождения как перспективных материалов нанофотоники»; «Низкопороговые диэлектрические нелинейно-оптические наноплазменные материалы на основе гетерогенных сред для задач нанофотоники»; «Исследование наноструктурированных фотонно-кристаллических и функциональных структур на основе кремнийорганических полимеров»; «Разработка подходов к созданию биомиметических материалов для элементов фотоники на основе исследования структуры, элементного состава и оптических свойств наноструктурированных биогенных силикатов – спликул стеклянных губок»; «Измерение микрофизических параметров и элементного состава наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах лазерно-оптическим экспресс-методом».
- Программа Президиума РАН № 9 «Экстремальные световые поля и их приложения». Проект «Исследование процессов распространения интенсивных фемтосекундных импульсов в биологических микроструктурированных волокнах на основе соединений кремния с целью создания перспективных генераторов суперконтинуума».
- Программа Отделения нанотехнологий и информационных технологий РАН «Фундаментальные проблемы развития эпитаксиальных технологий наноструктур». Проект «Разработка эпитаксиальных слоистых световедущих структур на основе кремнийорганических материалов».
- Программы Отделения физических наук РАН. III.6. «Нелинейно-оптические методы и материалы для создания лазерных систем нового поколения». Проект «Адаптивные фильтры на основе ортогональных динамических голограмм для сверхвысокочувствительных лазерных сенсорных систем»; III.7. «Физические и технологические исследования полупроводниковых лазеров, направленные на достижение предельных параметров». Проект «Разработка физических принципов создания устройств на основе наноплазменных нелинейно-оптических сред для управления излучением полупроводниковых лазеров».
- Интеграционные проекты ДВО РАН с научными учреждениями Сибирского отделения РАН, Уральского отделения РАН:
«Разработка и комплексные исследования новых типов волоконно-оптических систем мониторинга температурных и

деформационных полей на основе фотоиндуцированных волноводных структур с модулированным показателем преломления»;

«Биологические и биомиметически синтезированные наноструктурированные кремний-содержащие материалы для нанофотоники».

- Целевая комплексная программа ДВО РАН на 2008–2012 гг. «Получение, исследование и моделирование биогенных и биомиметических наноструктурированных материалов» – 18 проектов.
- Гранты РФФИ и Президента Российской Федерации. Проекты:
 - РФФИ 08-02-00064-а «Интерферометрические методы дистанционного мониторинга 1-D и 2-D полей деформации природных и техногенных объектов»;
 - РФФИ 09-02-98504-р_восток_а «Разработка новых принципов демультимплексирования сигналов брэгговских рефлексов в волоконных световодах»; РФФИ 09-02-98506-р_восток_а «Исследование природных биоминералов и синтетических нанофазных гетеросистем как основы создания оптических биомиметических наноматериалов»; РФФИ 09-08-98524-р_восток_а «Разработка новых методов прогнозирования критических состояний протяженных природных и техногенных объектов с использованием средств волоконной оптики».
- Инновационные проекты ДВО РАН: «Оптоволоконный погружной спектрометр для мониторинга морских вод методом лазерной флуоресценции»; «Анализатор массоразмерных характеристик и концентрации наноразмерных объектов в жидких гетерогенных средах».
- Проекты по конкурсу ДВО РАН, раздел III – 6 проектов.
- Поддержка исследований базового бюджетного финансирования по теме: «Оптические исследования и моделирование сплошных и наноструктурированных конденсированных сред естественного и искусственного происхождения» (№ гос. рег. 0120.852340). Проекты по 5 разделам.

Организации – пользователи Центра

Учреждения ДВО РАН:

- Институт автоматизации и процессов управления, Владивосток
- Тихоокеанский океанологический институт, Владивосток
- Институт химии, Владивосток
- Институт биологии моря, Владивосток
- Тихоокеанский институт биоорганической химии, Владивосток
- Биолого-почвенный институт, Владивосток

Лазерные методы исследования конденсированных сред...

- Институт геологии и природопользования, Благовещенск
- Институт космофизических исследований и распространения радиоволн, Петропавловск-Камчатский
- Медицинское объединение ДВО РАН

Другие учреждения и вузы

- Лимнологический институт СО РАН, Новосибирск
- Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск
- Центр Научного приборостроения ИОФ РАН, г. Троицк Московской обл.
- Дальневосточный государственный университет, Владивосток
- Дальневосточный государственный технический университет, Владивосток
- Морской государственный университет им. Г.И. Невельского, Владивосток
- Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет, Владивосток
- Владивостокский государственный медицинский университет, Владивосток
- Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск
- Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга, Петропавловск-Камчатский
- Дальневосточный окружной медицинский центр Росадрова, Владивосток
- Тихоокеанский научно-исследовательский рыбохозяйственный центр «ТИНРО-Центр» (Госкомрыболовства России), Владивосток

28 единиц аналитического оборудования:

Сканирующие электронные микроскопы – 2,
Оптические микроскопы – 2,
Источники когерентного излучения (лазеры) – 7,
в том числе 3 лидара,
Атомно-силовой микроскоп – 2,
Спектрометры – 2,
Рентгеновская система малоуглового и широкоуглового рассеяния,
УФ-ИК спектрофотометр,
Газоанализатор,
Эллипсомер,
Пуллер,
Оптические столы – 9.

Приборный парк

Лазерные методы исследования конденсированных сред...

Лазерный комплекс для зондирования атмосферы и океана

1. Лидарный комплекс для измерения динамических характеристик атмосферы.



Лидар комбинационного рассеяния



Стратосферный аэрозольный лидар



Озонный лидар



2. Малогабаритный лазерный флуориметр



3. Судовой лидар

Лазерные методы исследования конденсированных сред...



Оптический параметрический генератор VIBRANT B LD 355-UV



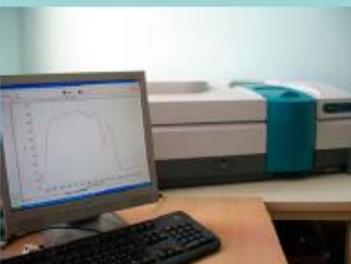
Комплекс регистрации и обработки слабых оптических сигналов



Фемтосекундный лазер Millennia PRO



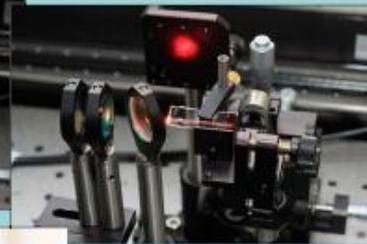
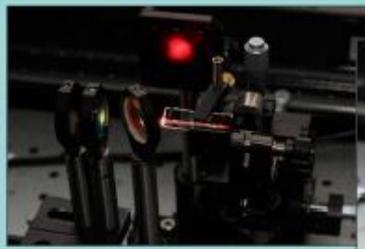
Рентгеновская система малоуглового и широкоуглового рассеяния Hecus S3-MICRO



УФ-ИК спектрофотометр Varian Cary 5000

Лазерные методы исследования конденсированных сред...

Лазерный аналитический комплекс для спектральных исследований конденсированных сред и биологических объектов





Сканирующий электронный микроскоп
TM-1000



Сканирующий электронный микроскоп
HITACHI S-3400N с EDS и WDS детекторами



Универсальный цифровой
видеомикроскоп высокого разрешения
HIROX KH-7700



Спектральный эллисометрический
комплекс «ЭЛЛИПС-1891 САГ»

Лазерные методы исследования конденсированных сред...

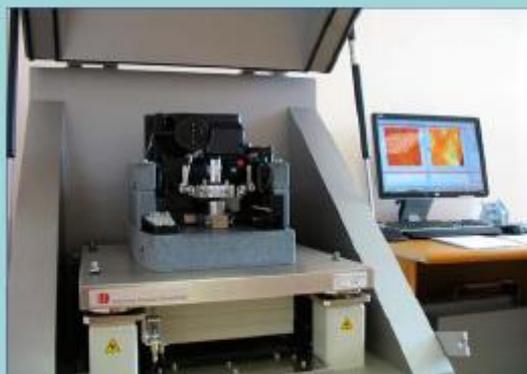


Приборный комплекс для исследования объектов методом полного внутреннего отражения Nikon Eclipse 90i с системой двух наноманипуляторов для трехмерного перемещения объектов



Прибор для изготовления микропипеток, волоконно-оптических датчиков и нанораспыляющих кончиков (пуллер) P-2000

Установка анализа структуры поверхности (атомно-силовой микроскоп) NanoDST



Приложение Ж. Число организаций-пользователей ЦКП ЛаМИ за время выполнения проекта

1 этап (2009 год)

1. Институт химии ДВО РАН
2. Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского.
3. Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН
4. Дальневосточный государственный университет
5. Институт биологии моря ДВО РАН
6. ФГУП «ТИНРО-Центр»
7. Дальневосточный государственный технический университет, Структурное подразделение ДВГТУ «КАРЭ»

2-3 этап (2010 год)

1. Институт химии ДВО РАН
2. Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского.
3. Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН
4. Дальневосточный государственный университет
5. Владивостокский государственный медицинский университет
6. Дальневосточный окружной медицинский центр Росздрава
7. Медицинское объединение ДВО РАН
8. Институт биологии моря ДВО РАН
9. ФГУП «ТИНРО-Центр»
10. Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет
11. Дальневосточный государственный технический университет, Структурное подразделение ДВГТУ «КАРЭ»
12. Институт лазерной физики СО РАН
13. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
14. Биолого-почвенный институт ДВО РАН
15. Тихоокеанский институт биоорганической химии ДВО РАН
16. Лимнологический институт СО РАН
17. Институт космофизических исследований и распространения радиоволн ДВО РАН
18. Центр физического приборостроения ИОФ РАН
19. Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга

Всего за 2009- 2010 гг.

1. Институт химии ДВО РАН

2. Морской государственный университет им. адмирала Г.И. Невельского.
3. Тихоокеанский океанологический институт ДВО РАН
4. Дальневосточный государственный университет
5. Владивостокский государственный медицинский университет
6. Дальневосточный окружной медицинский центр Росздрава
7. Медицинское объединение ДВО РАН
8. Институт биологии моря ДВО РАН
9. ФГУП «ТИНРО-Центр»
10. Дальневосточный государственный технический рыбохозяйственный университет
11. Дальневосточный государственный технический университет, Структурное подразделение ДВГТУ «КАРЭ»
12. Институт лазерной физики СО РАН
13. Дальневосточный геологический институт ДВО РАН
14. Биолого-почвенный институт ДВО РАН
15. Тихоокеанский институт биорганической химии ДВО РАН
16. Лимнологический институт СО РАН
17. Институт космофизических исследований и распространения радиоволн ДВО РАН
18. Центр физического приборостроения ИОФ РАН
19. Камчатский государственный университет им. Витуса Беринга