

Сополимеры стирола и дивинилбензола с хромогенными группами для контроля окружающей среды

Н.П. Тарасова, директор, заведующая кафедрой, член-корр. РАН, д-р хим. наук

Т.А. Черкасова, ведущий научный сотрудник, канд.хим.наук

М.М. Кузотова, магистрант

М.А. Мизиев, аспирант

Кафедра ЮНЕСКО «Зеленая химия для устойчивого развития» Института химии и проблем устойчивого развития Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева (РХТУ), г. Москва

e-mail: tacherPUR@yandex.ru

Ключевые слова:

твёрдофазные индикаторы, макеты шкал, цветовоспроизведение, токсиметрия, контроль качества окружающей среды, экологический контроль, контроль биосферы.

В настоящее время используемые в России средства индикации в экспрессных методах анализа для контроля окружающей среды имеют большой разброс по точности определения вредных веществ. При внедрении новых средств визуальной индикации необходимо экспериментально показать, что они пригодны для решения предполагаемых задач с минимальной погрешностью результатов анализа концентрации ионов загрязняющих и опасных веществ. В статье рассмотрены твёрдофазные цветные индикаторы многократного использования на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащие в своей структуре хромогенные группы, и оценена возможность их использования на практике после оцифровки цвета и оценки точности методик экспрессного анализа на ряде водных объектов для выявления их токсико-экологического состояния.

1. Методы экспрессного анализа содержания вредных веществ

В настоящее время в практике экспрессного анализа количественного содержания различных веществ в окружающей среде широко востребованы малогабаритные устройства, работающие на источниках питания (аккумуляторах, батарейках), рассчитанных на 100–400 ч работы. Однако малогабаритные рН-метры имеют ряд недостатков, сокращающих область их применения. Использование электрода с пластиковой мембраной не позволяет проводить измерение в горячих растворах, в агрессивных средах, органических растворителях, а также они должны в дальнейшем утилизироваться как отработавшие приборы.

Для выпускаемых в широком ассортименте комплектов для экспрессного анализа различных ионов

на бумажном носителе характерен большой разброс погрешности при определении вредных веществ. Для бумаг одноразового использования погрешность составляет 5–50%, а для трубок с наполнителем, пропитанным индикатором, 5–20% [1]. Для желатиновых пленок, модифицированных металлоиндикатором, относительная погрешность тест-определения суммы металлов по визуальной шкале не превышает 30% [2]. Описан метод определения суммарного количества в воде Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II) и Zn(II), основанный на сочетании сорбционно-спектроскопического и визуально-тестового методов с использованием реагентной индикаторной бумаги с ковалентно закрепленным формазаном [3]. Формально производными неизвестного в свободном виде формазана являются соединения с общей формулой $R^1N=N-CR^2=N-NHR^3$ [3].

В ряде работ для создания тест-полосок используется целлюлоза, обработанная эпихлоргидрином и далее селективным реагентом, в том числе формаза-ном. Однако целлюлоза как природный полимер имеет характерные для них недостатки: неустойчивость к воздействию микроорганизмов и высокая стоимость [4, 5]. Тем не менее, на этой основе разработаны реагентные бумажные тесты для определения ионов алюминия, нитрит-иона и пероксида водорода в природных и технологических объектах. При этом РИБ-Алюминий-Тест по чувствительности на три порядка превосходит индикаторные полоски фирмы МЕРСК (Германия) — МЕРСКОQUANT ALUMINIUM — TEST [6]. В настоящее время для внедрения новых средств визуальной индикации объектов окружающей среды (ОС) необходимо иметь экспериментальное доказательство того, что эти средства пригодны для решения предполагаемых задач, не нанесут вреда окружающей среде и дешевле известных и вышеупомянутых средств.

Разработка методик экспрессного анализа с визуальной индикацией состояния объектов окружающей среды с низкими погрешностями определения содержания веществ актуальна и востребована. Единого подхода к построению цветовой шкалы нет. Для регистрации изменения цвета тестирующего средства используют такой параметр, как разные оттенки цвета (параметр разнооттеночности), но он оказался недостаточно точным для визуального наблюдения различия окраски соседних оттенков тест-образцов по цветовой шкале [7]. Показано, что этот параметр не универсален для различных твердых матриц (модифицированного пенополиуретана, реагентной индикаторной бумаги) и не применим для окрашенных прозрачных желатиновых пленок [8, 9]. Опыт проведенных исследований по построению цветовой шкалы показывает, что точность результата тест-анализа зависит от правильного цветовоспроизведения используемой цветовой шкалы. Определение параметров цвета диффузно отражающих объектов в любой из колориметрических систем связано с измерением их спектров отражения, что усложняет конструкцию колориметрических приборов и повышает их стоимость.

В данной работе для более точного измерения параметров цвета диффузно отражающих объектов сделана попытка добиться этого с применением колориметрической системы RGB, эффективно показавшей себя при разработке колориметрического датчика на основе трехэлементного RGB-фотодиода [10]. Эта аддитивная цветовая модель описывает способ синтеза цвета для цветовоспроизведения с последу-

ющей обработкой результатов эксперимента методом регрессионного анализа. Цель данной работы – оценить пригодность твердофазных цветных индикаторов на основе сополимера стирола и дивинилбензола для экспрессного метода контроля токсико-экологического состояния объектов окружающей среды с минимальной погрешностью результатов определения концентрации ионов загрязняющих и опасных веществ в водной среде.

2. Материалы и методы исследования

Для решения поставленной задачи были исследованы разрабатываемые нами сополимеры стирола и дивинилбензола, содержащие в своей структуре химически связанные индикаторы [11]. Они быстро регенерируются и могут быть использованы многократно без изменения своих свойств. Кроме того, они имеют яркую несмываемую окраску, стабильную и быструю обратимость цвета при изменении ионного состава в растворе, обладают химической и термической стабильностью (323–363К) в зависимости от реагента, иммобилизованного¹ на сополимере. Они могут быть использованы как самостоятельные средства индикации и как сенсорные элементы, отклик которых детектируется на твердой фазе.

Реагирование твердофазных цветных индикаторов на изменение ионного состава воды на примере модельных растворов и природных объектов проводили следующим образом: в колбу объемом 50 мл вносили 25 мл исследуемой воды и помещали $0,5 \text{ г} \pm 0,002 \text{ г}$ твердофазного индикатора, предварительно промытого дистиллированной водой до стабильной нейтральной или кислотной формы. Для измерения использовали индикатор с влажностью не ниже 20–30%, выдерживали 20 минут и делали измерения pH на pH-метре-иономере (модель ЭКОНИКС-ЭКС-ПЕРТ-001). Параллельно проводили измерения с использованием малогабаритных pH-метров рНer и Checker by HANNA. Фиксирование цвета полученных растворов проводили с помощью цифрового аппарата Panasonic Lumix (модель DMC-FZ1). Полученные параметры вводили в компьютер и по программе SNAGIT (версия 8.2.3 академическая версия Tech Smith) разлагали в системе RGB с последующей обработкой методом регрессионного анализа. Каждый цвет (красный, зеленый, голубой) изменялся в диапазоне 0–255. Содержание ионов металлов в модельных растворах и в исследуемой воде анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) в Центре коллективного пользования (ЦКП) РХТУ имени Д.И.Менделеева.

¹ Иммобилизованного — включенного в матрицу полимера.

Регенерацию² с переводом индикатора в H⁺ форму проводили 1%-м водным раствором HCl, выдерживая в нем 3–5 мин. Затем промывали дистиллированной водой до отсутствия Cl⁻-иона в промывных водах. (Промывку водой можно осуществить в колбе, в стакане с пористым фильтром и т.д.) На 500 мг индикатора расходовалось 10 мл 1%-го водного раствора HCl и около 250 мл воды.

При переводе индикатора в Na⁺-форму индикатор заливали 1%-м водным раствором NaOH и выдерживали 3–5 мин. Затем промывали дистиллированной водой до pH 6,5±0,2. На 500 мг индикатора расходовалось 10 мл раствора NaOH и 450–500 мл воды.

Для каждого индикатора были составлены шкалы с привлечением аддитивной цветовой модели RGB, описывающей способ синтеза цвета для цветоспроизведения в цифрах. Каждый опыт воспроизводили трижды с последующим расчетом стандартного отклонения.

3. Результаты и обсуждение

В табл.1 приведены результаты предварительной оценки точности измерения pH и кодов оцифрованного цвета RGB на примере индикатора ИП-ТС. Как видно, параметры точности замера pH и оттенков цвета достаточно корректны, что позволило составить макеты шкал «pH-цвет» для проведения исследования на натуральных объектах и провести апробацию полимерных индикаторов на воде различной природы. В табл. 2–4 приведены макеты шкал для твердофазных индикаторов: ИП-БФС, ИП-КК, ИП-ТС.

Практика использования индикаторов и макетов шкал показала, что устойчивость цвета в образцах разного оттенка сополимера стирола и дивинилбензола сохраняется не менее двух лет. Наиболее высокая контрастность цвета проявляется у индикатора ИП-КК. Замер pH и быстрое реагирование твердофазных индикаторов изменением цвета проходит за 1–2 мин.

Первичные исследования проводили на модельных растворах, состав воды которых подбирался аналогич-

Таблица 1

Параметры точности эксперимента на примере индикатора ИП-ТС

		pH											
Хср,	1,2	2,05	3,32	4,20	4,96	6,09	6,85	7,78	7,81	8,50	9,71		
ст. откл,	0,1	0,03	0,04	0,13	0,03	0,02	0,04	0,07	0,03	0,03	0,01		
% отн,	8,3	1,40	1,20	3,20	0,60	0,30	0,50	0,90	0,30	0,30	0,10		
Среднее значение цифровых кодов оттенков цвета R, G, B для произвольно выбранных значений pH													
		pH = 2,05			pH = 3,32			pH = 4,96			pH = 7,81		
Хср,	R	G	B	R	G	B	R	G	B	R	G	B	
	244	109	1,5	246	139	3,00	241	183	10	141	116	27	
ст. откл,	2,07	0,90	8,40	1,3	0,9	0,32	0,6	2,2	0,8	0,09	0,12	0,26	
% отн,	5,00	1,00	0,32	3,4	1,20	1,5	1,58	4,06	1,22	12,5	14,4	7,0	

Таблица 2

Макет шкалы «pH-цвет» для полимерного индикатора ИП-БФС

pH	7,2	5,5	2,3	1,8	1,4	1,0	0,5
Цвет ИП-БФС	темно-синий	темно-голубой	темно-зеленый	зеленый	светло-зеленый	цвет травы	бежевый

Таблица 3

Макет шкалы «pH-цвет» для полимерного индикатора ИП-КК

pH	0,3	1,1	1,5	2,2	3,1	5,9	8,2	9,0
Цвет ИП-КК	ярко-красный	ярко-оранжевый	оранжевый	светло-оранжевый	бежевато-оранжевый	бежевый	коричневый	темно-коричневый

Таблица 4

Макет шкалы «pH-цвет» для полимерного индикатора ИП-ТС.

pH	1,2	2,1	3,3	4,2	5,0	6,9	7,8	8,5	9,7
Цвет ИП-ТС	вишневый	ярко-оранжевый	оранжевый	светло-оранжевый	светло-оранжевый	бежевато-оранжевый	бежевый	светло-зеленый	зеленый

² Регенерация — перевод индикатора в нужную рабочую форму.

но воде подземных скважин. Также были проведены исследования на дистиллированной, водопроводной и речной воде. Взаимосвязь параметров «рН ~ R,G,B» была проверена методом регрессионного анализа по полученным экспериментальным данным.

Для индикатора ИП-ТС коэффициент корреляции равен 0,966 (7 экспериментальных точек); для ИП-БФС коэффициент корреляции для 6 экспериментальных точек равен 0,974; для ИП-КК — 0,940 (7 экспериментальных точек). Для построения шкалы с оценкой содержания ионов опасных веществ (в данной работе рассматривали ионы металлов) в исследуемой воде необходимо было определить взаимосвязь цифрового выражения цвета и токсикометрического параметра по формуле «цвет–качество воды». Выбранный нами токсикометрический параметр контроля биосферы (КБ), который ранее был предложен для санитарной оценки эффективности обеззараживания воды [12], позволяет оценить отклонение найденного содержания ионов в воде от их нормированных концентраций. Найденное количественное содержание ионов металлов в приготовленных модельных растворах и в воде различной природы позволило рассчитать параметр КБ и оценить качество воды. Интегральный показатель по найденным металлам складывался из показателей КБ для всех определенных этим методом ионов металлов и был рассчитан по формуле для каждого исследованного объекта:

$$\sum \text{КБ} = \sum_{i=1}^n C_i / \text{ПДК}_{\text{рыб.хоз. } i}$$

где: C_i — найденное содержание иона металла i в воде, мг/л; $\text{ПДК}_{\text{рыб.хоз. } i}$ — нормированная концентрация иона металла i в воде водоемов рыбохозяйственного назначения, мг/л [13].

Модельные системы, имитирующие подземные воды, отличались величиной рН, составом компонентов и показателем $\sum \text{КБ}$. Для консервирования растворы были приготовлены на дистиллированной

воде с добавлением 2 мл 35%-ной азотной кислоты. В табл. 5 приведены результаты исследования с рассчитанным показателем КБ для найденных значений концентраций ионов металлов в исследуемом модельном водном растворе №1. Во всех трех растворах наблюдали изменение цвета даже при незначительном изменении ионного состава. При этом все три индикатора изменяли свою окраску практически при одной величине рН = 2,2 ± 0,1. Рассчитанный показатель $\sum \text{КБ}$ для раствора №1 составил 878.

Для модельного раствора №2 показатель $\sum \text{КБ}$ равнялся 8,62, в составе которого методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) определено содержание ионов Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu, Zn и $\sum \text{КБ} = 9,38$ для раствора №3 состава Ca, Na, Cr, Fe, Zn, Cu, Pb. Как видно, по всем трем исследованным растворам чем ниже нормированный показатель иона металла, тем больше его содержание отклоняется от нормы и тем опаснее токсико-экологическое состояние этого раствора.

Таблица 5

Концентрация ионов металлов в модельном растворе №1

Катион	Анион	Нормированное значение ПДК _{рыб.хоз. i} мг/л	C _i иона металла, мг/л	Средне-квадратическое отклонение, %	Токсикометрический показатель качества воды КБ
Cu	SO ₄ ²⁻	0,001	0,387	0,16	387,3
Zn	SO ₄ ²⁻	0,01	0,441	0,40	44,06
Pb	NO ₃ ⁻	0,1	2,832	5,73	28,32
Ni	Cl ⁻	0,01	4,025	1,96	402,46
Co	SO ₄ ²⁻	0,1	0,216	3,45	2,16
Fe	NO ₃ ⁻	0,1	1,333	0,74	13,33
Cr	SO ₄ ²⁻	0,07	0,012	6,45	0,17

Результаты фиксирования цвета трех индикаторов при их контакте с модельной подземной водой приведены в табл. 6. Все три индикатора четко изменяли свой исходный цвет, цифровые коды RGB значительно менялись, подтверждая это.

Таблица 6

Изменение цвета индикаторов в модельном растворе №1

Исходный цвет индикатора		Цифровые коды оттенков цвета исходного индикатора			Цвет индикатора в растворе	Цифровые коды оттенков цвета индикатора после контакта с раствором		
		R	G	B		R	G	B
ИП-БФС	Светло-зеленый рН=1,4	164	164	20	Темно-зеленый рН=2,3	2	100	3
ИП-ТС	Вишневый рН=1,2	123	36	117	Темно-оранжевый рН=2,1	226	138	5
ИП-КК	Яркий красно-оранжевый рН=1,1	244	10	10	Светло-оранжевый рН=2,2	255	179	102

Возможность использования на практике твердофазных цветных индикаторов на основе сополимера стирола и ДВБ была проверена в экспрессном анализе суммарного содержания ионов металлов в воде различной природы. Результаты исследования московской водопроводной и речной воды (река Братовка, Северо-Западный административный округ г. Москва, район “Северное Тушино”) по сравнению с дистиллированной водой приведены в табл. 7.

Для дистиллированной воды показатель Σ КБ равен 3,4, для водопроводной воды (“Миусы”) – 30,0 и для речной (река Братовка, “Тушино”) – 20,0. Незначительное изменение в воде ионного состава четко отражается на изменении окраски индикатора. Для сравнения метода экспрессного замера рН воды различной природы были использованы рН-метры рНер и Checker by HANNA. Измеренные величины рН-метрами рНер by HANNA и ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ-001 показали лучшую сходимость результатов, в отличие от прибора Checker by HANNA, результаты замера которым были нестабильны. Индикатор ИП-БФС продемонстрировал

менее контрастную окраску по сравнению с индикаторами ИП-ТС и ИП-КК. В речной и водопроводной воде отмечено превышение нормированного содержания по цинку в 3,1 раза и по свинцу в 1,3 раза в соответствии с рассчитанными величинами КБ (табл. 7).

В табл. 8 приведены цвета индикатора и рассчитанный показатель. Переходы изменения окраски твердофазных цветных индикаторов заметно отличаются от окраски растворимых индикаторов. В то же время для твердофазных индикаторов характерно большее количество переходных смен окраски, что, по-видимому, связано со структурой сополимера, влияющей на бензоидно-хиноидную перегруппировку³ в различных средах. Известно, что пространственная структура трехмерной матрицы может определять как равновесные, так и кинетические и динамические свойства макропористых сополимеров [14]. Матрица сополимеров трехмерной структуры обуславливает ряд контролируемых характеристик: расстояние между узлами шивок, подвижность фрагментов между узлами, количество

Таблица 7

Найденное содержание ионов металлов в воде различной природы

Катион	Анион	Нормированное значение ПДК _{рыб.хоз.} мг/л	Найдено C_i иона металла, мг/л в воде:			Токсикометрический показатель качества воды, КБ		
			дистиллированная вода	водопроводная вода (Миусы)	вода реки Братовка (Тушино)	дистиллированная вода	водопроводная вода (Миусы)	вода реки Братовка (Тушино)
Cu	SO ₄ ²⁻	0,001	0,001	0,013	0,013	1,1	12,6	13,2
Zn	SO ₄ ²⁻	0,01	0,012	0,164	0,053	1,2	16,4	5,30
Pb	NO ₃ ⁻	0,1	0,0009	0,009	0,0074	0,009	0,09	0,07
Ni	Cl ⁻	0,01	0,0003	-0,0004	-0,002	0,03	0,04	0,19
Co	SO ₄ ²⁻	0,1	0,0001	-0,003	-0,003	0,001	0,03	0,03
Fe	NO ₃ ⁻	0,1	0,002	0,002	-0,001	0,02	0,02	0,01
Cr	SO ₄ ²⁻	0,07	0,004	0,007	0,007	0,06	0,10	0,09
Ca	Cl ⁻	180	0,462	49,03	75,0	0,003	0,30	0,40
Mg	CO ₃ ²⁻	40	0,013	15,08	20,4	0,0003	0,40	0,50

Таблица 8

Изменение цвета индикаторов и суммарный показатель КБ

Тип воды и исходная окраска индикаторов	Значения рН замеренные:			Σ КБ	Цвет индикатора после контакта с водой
	ЭКОНИКС-ЭКСПЕРТ-001	рНер by HANNA	Checker by HANNA		
Речная (Тушино), ИП-ТС (цвет вишневый)	7,78	7,70	6,73	19,8	Темно-бежевый
Водопроводная ИП-ТС (цвет вишневый)	8,03	7,90	6,69	29,9	Зеленый
Речная (Тушино), ИП-КК (ярко-оранжевый)	7,64	7,40	6,07	19,8	Светло-коричневый
Водопроводная ИП-КК (ярко-оранжевый)	8,13	7,90	6,18	29,9	Темный красно-коричневый
Речная (Тушино), ИП-БФС (темно-синий)	4,22	4,10	4,30	19,8	Сине-зеленый
Водопроводная ИП-БФС (темно-синий)	6,58	6,60	5,81	29,9	Синий

³ Бензоидно-хиноидная перегруппировка — ионизация раствора часто способствует образованию *хиноидной формы соединения*, что вызывает изменение окраски соединений.

Таблица 9

Оценка качества питьевой воды села Булунгу

Характеристика	Значение
Исходный цвет ИП-ТС	вишневый
pH воды	7,59
Цвет ИП-ТС в воде тестируемой индикатором	оранжевый
Время изменения цвета ИП-ТС при контакте с водой, мин	1–2
Время изменения цвета ИП-ТС при длительном контакте с водой, мин	1440 и далее без изменения
Токсико-метрический параметр Σ КБ	0,19

и размер пор, набухаемость, осмотическую и механическую прочность, а также расход реагентов на стадии регенерации, что важно для многократного использования полимерных индикаторов.

Проведенные исследования качества питьевой воды в другом регионе (Кабардино-Балкарская республика, село Булунгу) также позволяют оценить изменение ионного состава в исследуемой питьевой воде. Как видно по данным табл. 9, качество питьевой воды в этом месте значительно отличается от питьевой воды урбанизированных территорий. Можно ли считать сорбентами-концентраторами исследованные нами твердофазные цветные индикаторы, пока не ясно. Известно, что наиболее активно сорбируются свободные ионы металлов и их лабильные формы, а препятствуют адсорбции, как правило, процессы комплексообразования с природными органическими лигандами [15].

Индикаторы реагировали на любое изменение ионного состава в исследованной воде различной природы, на которой был проведен эксперимент. Элюция ионов, сконцентрированных в твердофазном индикаторе азотной кислотой, не показала присутствия ионов металлов в элюате (определялись методом ААС), возможно, из-за меньшей чувствительности способа атомизации в используемом приборе или слабого концентрирования.

Заключение

На питьевой воде, модельных и натуральных объектах было показано, что незначительное изменение

Литература

1. Патент RU 2489715 Способ определения монометиланилина в автомобильном бензине индикаторным тестовым средством (опубл. 2013). Островская В.М., Сергеев С.М., Шарапа О.В. Опубликовано 10.08.2013.
2. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П. и др. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля. // Вестник

Харьковского национального университета. 2005. № 669. Химия. Вып.13(36). С. 67–82.

3. Решетняк Е.А., Шевченко В.Н., Островская В.М. и др. Индикаторная бумага для определения суммарного содержания тяжелых металлов в водных средах. // Вода: химия и экология. 2015. №2. С. 65–71. Рубрика: Аналитические методы и системы контроля качества воды.

ние ионного состава растворов влияет на изменение окраски исследуемого индикатора, на величину токсико-метрического показателя КБ и на pH. Оцифровка оттенков цвета индикаторов позволила повысить точность тест-шкал и значительно снизить погрешность визуальной индикации объекта. Легкая и простая регенерация индикаторов позволяет использовать их многократно. Оттенки цвета сохраняются в течение двух лет. Вероятно, каждая твердофазная органическая или неорганическая основа с нанесенным тем или иным способом индикатором в соответствии с литературными источниками действительно требует индивидуального подхода к построению шкал для каждого целевого использования. Твердофазные цветные индикаторы на основе гранульных сополимеров стирола и дивинилбензола благодаря подвижности своей бензоидно-хиноидной системы могут быть рекомендованы как самостоятельное средство индикации и как сенсорные элементы, отклик которых детектируются на твердой фазе.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки №5.2598.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

Обозначения

- АО – административный округ
 ИП-БФС – индикатор полимерный с иммобилизованным бромфеноловым синим
 ИП-КК – индикатор полимерный с иммобилизованным крезоловым красным
 ИП-ТС – индикатор полимерный с иммобилизованным тимоловым синим
 ДВБ – дивинилбензол
 КБ – показатель контроля биосферы
 Σ КБ – суммарное значение показателей КБ для определяемого элемента
 ОС – окружающая среда
 РИБ – реагентная индикаторная бумага
 СЗ – Северо-Западный округ
 ЦКП – Центр коллективного пользования

4. Патент RU 2284520 Реагентная индикаторная бумага для определения алюминия (опубл.2006). Островская В.М., Золотов Ю.А., Цыганков А.В., Прокопенко О.А., Маньшев Д.А.
5. Цыганков А.В. Диссертация, к.х.н., код специальности ВАК: 02.00.02, специальность: Аналитическая химия, год защиты:2010, канд.хим наук, 119 с.
6. Решетняк Е.А., Никитина Н.А. Влияние материала носителя на предел обнаружения при визуальном тестировании // Вестник Харьковского национального университета. Химия. 2007. Т.15 (38), № 770. С.119–125.
7. Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа. // Методы и объекты химического анализа. 2011. Т. 6. № 4. С. 188-197.
8. Васенко А.Г., Верниченко А.А., Верниченко-Цветков Д.Ю. Некоторые аспекты построения оценочных шкал экологических классификаций поверхностных вод // Экосистемы, их оптимизация и охрана. 2013. Вып.8. С. 146–153.
9. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. Вып. 5. С.411–428.
10. Белов Н.П., Грисимов В.Н., Яськов А.Д. Лабораторный спектрометр для исследования коэффициента отражения и определения параметров цветности диффузно отражающих объектов / Известия вузов / Приборостроение. 2010. № 7. С. 74–78.
11. Авт. свид. SU №1392073, (опубл. 1988). Сшитый сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий хромогенную группу в качестве рН-индикатора среды для визуального контроля. Ягодин Г. А., Черкасова Т. А., Лейкин Ю. А. и др. БИ № 16 от 30.04.88, с.120.
12. Беспаятных Г.П., Кротов Ю.А. Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник — Л.: 1985. С. 465–466.
13. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водных объектах рыбохозяйственного значения от 09.02.2010 г. Федеральное агентство по рыболовству. Номер регистрации № 16326.
14. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов / Ю.А. Лейкин. — М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. — 413 с.
15. Линник П.Н. Содержание лабильной фракции металлов в поверхностных водах как важный элемент при оценке их потенциальной токсичности // Гидробиологический журнал. — 2010. — Т.46, № 6, с. 90–105.

References

1. Ostrovskaya V.M., Sergeev S.M., Sharapa O.V. *Sposob opredeleniya monometilanilina v avtomobil'nom benzene indikatornym testovym sredstvom* [A method for determining monomethylaniline in automotive gasoline indicator test tool]. Patent RU, no. 2489715, 2013. (in Russian)
2. Reshetnyak E.A., Nikitina N.A., Loginova L.P. et. *Protoliticheskie i komplekssoobrazuyushchie svoystva indikatorov v srede zhelatinovogo gelya* [Protolytic and complexing properties of the indicators in the medium gelatin gel]. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta* [Bulletin of Kharkiv National University]. 2005, I. 669. *Khimiya* [Chemistry], I. 13(36), pp. 67–82. (in Russian)
3. Reshetnyak E.A., Shevchenko V.N., Ostrovskaya V.M. et. *Indikatornaya bumaga dlya opredeleniya summarnogo soderzhaniya tyazhelykh metallov v vodnykh sredakh* [Test paper for the determination of the total content of heavy metals in aquatic environments]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2015, I. 2, pp. 65-71. (in Russian)
4. Ostrovskaya V.M., Zolotov Y.A., Tsygankov A.V., Prokopenko O.A., Man'shev D.A. *Reagentnaya indikatornaya bumaga dlya opredeleniya alyuminiya* [The reagent test paper for the determination of aluminum]. PatentRU, no. 2284520, 2006. (in Russian).
5. Tsygankov A.V. *Test-sredstva dlya opredeleniya alyuminiya, nitrata i peroksida vodoroda na osnove tsellyuloznykh nositeley s kovalentno zakreplennymi khromogennymi reagentami*. Kand. Diss. [Test means for the determination of aluminum nitrate and hydrogen peroxide based on cellulosic carrier with covalently fixed chromogenic reagents. Cand. Diss]. Moscow, 2010. 119 p.
6. Reshetnyak E.A., Nikitina N.A. *Vliyanie materiala nositelya na predel obnaruzheniya pri vizual'nom testirovanii* [The impact of the support material to the limit of detection by visual testing]. *Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo universiteta* [Bulletin of Kharkiv National University]. 2007, V. 15(38), I. 770, pp. 119–125. (in Russian)
7. Reshetnyak E.A., Choline Y.V., Shevchenko V.N. *Postroenie tsvetovykh shkal dlya vizual'noy kolorimetrii* [Construction of color scales for visual colorimetry]. *Metody iob'yektyk himicheskogo analiza* [Methods and objects of chemical analysis]. 2011, V.6, I. 4, pp. 188–197. (in Russian)
8. Vasenko A.G., Vernichenko A.A., Vernichenko-Tsvetkov D.Y. *Nekotorye aspekty postroeniya otsenochnykh shkal ekologicheskikh klassifikatsiy poverkhnostnykh vod* [Some aspects of building environmental rating

- scales classification of surface water]. *Ekosistemy, ikh optimizatsiya i okhrana* [Ecosystems, their optimization and security]. 2013, I. 8, pp. 146-153. (in Russian)
9. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Khimicheskaya tsvetometriya: vozmozhnosti metoda, oblasti primeneniya i perspektivy [Chemical colorimetry: possibilities of the method, scope and perspectives]. *Uspekhi khimii* [Russian chemical Reviews]. 2001, V. 70, I. 5, pp. 411-428. (in Russian)
 10. Belov N.P., Grisimov V.N., Yaskov A.D. Laboratornyy spektrometr dlya issledovaniya koeffitsienta otrazheniya i opredeleniya parametrov tsvetnosti diffuzno otrazhayushchikh ob"ektov [Laboratory spectrometer for the study of the reflection coefficient and determination of color parameters of diffusely reflecting objects]. *Izvestiya vuzov/Priborostroyeniye* [Proceedings of the universities / Instrumentation]. 2010, I. 7, pp. 74-78. (in Russian)
 11. Yagodyn G.A., Cherkasova T.A., Leikin Y.A. et. Sshityy sopolimer stirola i divinilbenzola, sodержashchiy khromogennuyu gruppu v kachestve pH-indikatora srede dlya vizual'nogo kontrolya [Crosslinked styrene divinylbenzene copolymer containing group as a chromogenic pH-indicator for visual environment control]. Inventor's Certificate-SUno. 1392073, 1988, 120 p. (in Russian)
 12. Bepamyatnov G.P., Krotov Y.A. Predel'no-dopustimyye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v okruzhayushchey srede [Maximum allowable concentration of environmental chemicals]. Leningrad, 1985, pp. 465-466
 13. *Normativy kachestva vody vodnykh ob"ektov rybo-khozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativy predel'no-dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodnykh ob"ektakh rybo-khozyaystvennogo znacheniya ot 09.02.2010* [Water Quality Standards fishery water bodies, including the standards of maximum permissible concentrations of harmful substances in the water bodies of fish-economic importance. 09.02.2010]. Federal Fishery Agency, I. 16326
 14. Leikin Y.A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy sinteza polimernykh sorbentov* [Physical and chemical bases of synthesis of polymeric sorbents]. Moscow, BINOM. Knowledge Lab Publ., 2011. 413 p.
 15. Linnik P.N. Soderzhanie labil'noy fraktsii metallov v poverkhnostnykh vodakh kak vazhnyy element pri otsenke ikh potentsial'noy toksichnosti [The content of labile metal fractions in surface waters as an important element in the assessment of their potential toxicity]. *Gidrobiologicheskii zhurnal* [Hydrobiological journal]. 2010, V. 46, I. 6, pp. 90-105. (in Russian)

Copolymers of Styrene and Divinyl Benzene with Chromogenic Groups for Environment Control

N.P. Tarasova, Doctor of Chemistry, Correspondent Member of Russian Academy of Science, Director, Head of Chair, UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", Institute of Chemistry and Sustainable Development Problems, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

T.A. Cherkasova, Ph.D. in Chemistry, Leading Researcher, UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", Institute of Chemistry and Sustainable Development Problems, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

M.M. Kugotova, Master's Student, UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", Institute of Chemistry and Sustainable Development Problems, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

M.A. Miziev, Postgraduate Student, UNESCO Chair "Green Chemistry for Sustainable Development", Institute of Chemistry and Sustainable Development Problems, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

Now used in Russia means of indication in express analysis methods for environment control have a wide dispersion on hazardous substances determination accuracy. In case of visual indication's new means implementation it is necessary to show experimentally that they are suitable for the solution of expected tasks with a minimum error for results of polluting and dangerous substances' ions concentration analysis. Reusable solid-phase color indicators based on styrene and divinyl benzene copolymers containing chromogenic groups in their structure have been considered in this paper and these solid-phase color indicators practical use possibility assessment after color digitization, and express analysis techniques accuracy assessment on a number of water objects for identification of their toxico-ecological condition has been carried out.

Keywords: solid-phase indicators, scales simulations, color reproduction, toxicometry, environment quality control, ecological control, biosphere control.