

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Хімічний факультет  
Кафедра аналітичної хімії

## Дипломна робота

магістра

на тему: «Спектрофотометричне визначення Cu (II) в реальних  
об'єктах з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-  
фенілбензопірилію»

«Spectrophotometric determination of Cu (II) in real objects using chloride 6,7-dihydroxy-2-methyl-4-phenylbenzopyrilium»

Виконала: студентка денної форми навчання  
спеціальності 102 Хімія

Демчук Ангеліна Валеріївна

Керівник: к. х. н., доц. Чеботарьов О. М. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Федько Н. Ф.

Рекомендовано до захисту:  
протокол засідання кафедри  
№ \_\_\_\_ від \_\_\_\_ червня 2018 р.

Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № \_\_\_\_  
протокол № \_\_\_\_ від « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2018 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії  
\_\_\_\_\_ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.  
(підпис)

Одеса – 2018

## РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню комплексоутворення Купруму(II) та хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за темою №145 (Державний реєстраційний номер 0115U001937) «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями».

Мета роботи: дослідження та оптимізація умов взаємодії Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію (МФДОХ), встановлення відповідних хіміко-аналітичних характеристик комплексу та його застосування для спектрофотометричного та екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II) в реальних об'єктах.

В результаті даної роботи оптимізовані умови утворення аналітичної форми Cu(II) з МФДОХом, обчислені хіміко-аналітичні характеристики комплексу та його застосування для спектрофотометричного та екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II) в реальних об'єктах.

Можлива область застосування: визначення мікрокількостей Cu(II).

*Ключові слова:* Купрум (II), солі бензопірилію, МФДОХ, комплексоутворення, спектрофотометрія, кольорометрія.

Кваліфікаційна робота складається з: 57 стор. машинописного тексту, 20 рисунків, 6 таблиць, та 105 використаних джерел літератури.

## ЗМІСТ

	Стр.
<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	7
<b>1.1</b> Гравіметричні методи.....	7
<b>1.2.</b> Титриметричні методи.....	8
<b>1.3.</b> Фотометричні методи.....	10
<b>1.4.</b> Електрохімічні методи.....	11
<b>1.5.</b> Інші методи.....	13
<b>1.6.</b> Хіміко-аналітичні характеристики о-діоксихроменолів та їх використання в аналізі.....	16
<b>1.7.</b> Кислотно-основні рівноваги о-діоксихроменолів у розчинах.....	18
<b>2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	24
<b>2.1. Застосовані реактиви, прилади, апаратура та об'єкти дослідження</b> .....	24
<b>2.2. Методики проведення експерименту</b> .....	25
<b>2.2.1.</b> <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію</i> .....	25
<b>2.2.2</b> <i>Методика визначення оптимального значення рН для утворення комплексів Купруму (II) з МФДОХом</i> .....	25
<b>2.2.3</b> <i>Методика визначення складу та стійкості комплексів Купруму (II) з МФДОХом методом ізомолярної серії (Остромисленського-Жоба)</i> .....	26
<b>2.2.4</b> <i>Методика визначення складу комплексів Купруму (II) з МФДОХом методом насичення за лігандом</i> .....	26
<b>2.2.5</b> <i>Методика визначення складу комплексу Купруму (II) з МФДОХом методом насичення за металом</i> .....	26
<b>2.2.6.</b> <i>Метод відношення нахилів Гарвея-Меннінга</i> .....	27
<b>2.2.7.</b> <i>Визначення молярного коефіцієнту світлопоглинання методом Клотца</i> .....	28

2.2.8. Методика визначення складу комплексу Купруму (II) з МФДОХом методом зсуву рівноваги.....	28
2.2.9. Методика побудови градуєвального графіку.....	28
2.2.10. Вплив органічного розчинника на екстракцію комплексу МФДОХу з Купрумом (II) .....	29
2.2.11. Кінетика екстракції комплексу МФДОХу з Купрумом (II)...	29
2.2.12. Визначення оптимального співвідношення водної та органічної фази для екстракції комплексу МФДОХу з Купрумом (II).....	29
2.2.13. Визначення констант екстракції.....	30
2.2.14. Методика побудови градуєвального графіку для екстракційно-спектрофотометричного визначення Си (II) з МФДОХом	31
2.2.15. Методика пробопідготовки реальних об'єктів з Купрумом (II) .....	31
<b>2.3. Результати та їх обговорення.....</b>	<b>34</b>
2.3.1. Оптимізація умов комплексоутворення Купруму(II) з МФДОХ.....	34
2.3.2. Склад, стійкість та хімізм утворення комплексу Купруму(II) з МФДОХ.....	35
2.3.3. Хіміко-аналітичні характеристики комплексу Купруму(II) з МФДОХ.....	39
2.3.4. Спектрофотометричне визначення Купруму(II) з МФДОХ в фармацевтичних препаратах.....	41
2.3.5. Умови екстракційного вилучення комплексу Купруму(II) з МФДОХ.....	42
2.3.6. Екстракційно-спектрофотометричне визначення Купруму(II) з МФДОХ в водах різних категорій.....	44
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>46</b>
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>47</b>

## ВСТУП

Мідь є одним із елементів, який відіграє важливу роль у біологічних системах. Вона зустрічається природньо в багатьох овочах, м'ясі та зерні. У біологічних системах мідний лічильник діє на токсичність цинку, що свідчить про антагонізм Cu-Zn [1]. Спадкове захворювання, таке як хвороба Вільсона, виникає через надмірну кількість міді в організмі людини. Це призводить до фатальних наслідків, таких як пошкодження печінки. В якості забруднювача мідь викликає головний інтерес через високий ступінь токсичності.

Надмірна кількість міді у воді не тільки шкідлива для людей, але і для багатьох водних організмів. Мідь та її солі більш токсичні для деяких нижчих організмів, ніж для людей. [2]. Вона діє як основний кофактор у багатьох ферментах і відіграє ключову роль у поділі білків та клітин [3]. Найбільш серйозними захворюваннями є цироз та рак шкіри, поступове ослаблення структури кісток і зменшення росту, що в кінцевому підсумку призводить до повного розпаду всієї скелетної системи людини. Також спостерігається більш висока токсичність міді до морських та прісних вод [4].

Збільшення концентрації міді в навколишньому середовищі відбувається за рахунок промислових та побутових відходів, утилізації шахтних мийок, нафтопереробних заводів у водне середовище, звідки мідь потім надходить у харчові продукти. Рекомендації Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) рекомендують допустиму межу міді в питній воді 2,0 мг/л [5]. Згідно ГОСТу України ГДК міді для водоймищ господарсько-питного водопостачання 0,1 г/м<sup>3</sup>, ГДК для водоймищ рибогосподарського призначення – 0,005 г/м<sup>3</sup> (дод. 2 до “Правил приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України”, затверджених наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37).

Таким чином, необхідність визначення Купруму в природніх, біологічних і промислових об'єктах і значення її для аналітичної хімії робить дану роботу актуальною.

Мета роботи: дослідження та оптимізація умов взаємодії Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію, встановлення відповідних хіміко-аналітичних характеристик комплексу та його застосування для спектрофотометричного та екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II) в реальних об'єктах.

Завдання дослідження:

- оптимізувати умови комплексоутворення та встановити склад, стійкість і хімізм утворення комплексу хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію з Купрумом(II);

- обчислити основні хіміко-аналітичні характеристики нової аналітичної форми;

- дослідити умови екстракційного вилучення комплексу та оцінити його придатність для розробки екстракційно-спектрофотометричної методики визначення Купруму(II);

- розробити та апробувати методики спектрофотометричного та екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II) в реальних об'єктах із використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію.

## ВИСНОВКИ

1. Виявлено, що  $\text{Cu(II)}$  утворює з реагентом 1 комплекс. При рН 4,5 у надлишку хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію утворюється комплекс складу  $\text{Cu(II):МФДОХ} = 1:2$  ( $\lambda = 540$  нм,  $\epsilon = 3,57 \cdot 10^4$ ,  $\beta = 2,56 \cdot 10^9$ ). Закон Бера виконується в діапазоні концентрацій  $\text{Cu(II)}$  0,038 - 1,8 мкг/мл.
2. Розроблено спектрофотометричну методику визначення  $\text{Cu(II)}$  у фармацевтичних препаратах з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію, яка характеризується чутливістю ( $\text{LOD} = 0,125$  мкг/мл;  $\text{LOQ} = 0,038$  мкг/мл), простотою та експресністю.
3. Оптимізовані умови екстракційного вилучення комплексу хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію з  $\text{Cu(II)}$ . Встановлено, що оптимальним співвідношенням органічної фази та води є співвідношенні 1:5. При цьому спостерігається коефіцієнт розподілу  $D = 60,96$ , при цьому досягається ступінь вилучення  $R=92,42\%$ .
4. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику визначення  $\text{Cu(II)}$  у водах різних джерел з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію та ізоамілового спирту в якості розчинника, яка характеризується високою чутливістю ( $\text{LOD} = 0,073$  мкг/мл;  $\text{LOQ} = 0,022$  мкг/мл) та відносною простотою.
5. Методики апробовані на лікарських засобах та водах різної природи та призначення.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N'', N'''-bis[(E)-5 (4-fluorophenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide / R. A.Nalawade, A. M. Nalawade, G. S. Kamble, M. A. Anuse. // *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2015. – №146. – С. 297–306.
2. Karthikeyan J. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper(II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones / J. Karthikeyan, P. P. Naik, A. N. Shetty. // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2011. – №176. – С. 419–426.
3. Spectrophotometric Determination of Cu<sup>2+</sup> and Monitoring of Hg<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> in some iranian vegetables Using 6-(2Naphthyl)-2,3-Dihydro-as-triazine-3-thione / F.Shamsa, M. B. Tehrani, H. Mehravar, E. Mohammadi. // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2013. – №12. – С. 9–13.
4. Venugopal B. Metal Toxicity in Mammals-2 / B. Venugopal, T. D. Luckey. – New York: Plenum Press, 1979. – 76 с.
5. Guidelines for drinking water quality 3rd ed. Incorporating the first and second addenda, World Health Organization, Geneva, 2008 Vol. 1, 335-336.
6. Крешков А. П. Определение металлов с применением платиновых электродов/ А. П. Крешков, С. С. Оленин. // *Центральная заводская лаборатория*. – 1954. – №20. – С. 404— 408.
7. Alfonsi B. Determination of copper, lead, tin and antimony by controlled-potential electrolysis : General method of analysis / B. Alfonsi. // *Analytica Chimica Acta*. – 1958. – №19. – С. 276–283.
8. Borun G. A. Determination of Macro Quantities of Copper in Steel. / G. A. Borun. // *Analytical Chemistry*. – 1962. – №34. – С. 720.



9. Parameters determination for modelling of copper electrodeposition in through-silicon-via with additives / [Y. Wang, X. Deng, X. Ren та ін.]. // *Microelectronic Engineering*. – 2018.(In Press, Accepted Manuscript)
10. Крешков А. П. Основы аналитической химии / А. П. Крешков. – Москва: Химия, 1971. – 456 с.
11. Смех Е. В. Определение меди в углеродистых и низколегированных сталях методом внутреннего электролиза / Е. В. Смех, А. М. Найговзен. // *Заводская лаборатория*. – 1940. – №11. – С. 1318.
12. Жданов А. К. Амперометрическое титрование меди рубеоновой кислотой / А. К. Жданов, В. А. Хадеев, О. И. Вякозина. // *Заводская лаборатория*. – 1955. – №21. – С. 913.
13. Determination of copper in solutions of uranyl sulfate by internal electrolysis / [O. Menis, D. Manning, R. Ball та ін.]. – Oak Ridge, Tenn.: Oak Ridge National Laboratory, 1956. – 11 с.
14. Mittal R. Estimations with hypovanadous salts / R. Mittal, R. Mehrotra. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 1963. – №196. – С. 169–171.
15. Hohnstedt L. Aqueous Sodium Borohydride Chemistry. The Colnage Metals, Copper, Silver, and Gold. / L. Hohnstedt, B. Miniatas, S. Concetta. // *Analytical Chemistry*. – 1965. – №37. – С. 1163–1164.
16. Подчайнова В. М. Методы определения меди / В. М. Подчайнова. – Свердловск: Metallurgizdat, 1947. – 156 с.
17. Singh K. Determination of silver, platinum or gold and copper in ternary mixtures with potassium thiocarbonate / K. Singh, R. Gupta, P. Bhatia. // *Analyst*. – 1982. – №107. – С. 832–836.
18. Ackermann G. Zur gravimetrischen und volumetrischen Kupferbestimmung mit Reinecke-Salz / G. Ackermann, W. Kaden. // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1965. – №214. – С. 88–94.
19. Borrel M. Analyse thermogravimétrique des principaux oxinates métalliques / M. Borrel, R. Pâris. // *Analytica Chimica Acta*. – 1950. – №4. – С. 267–285.

20. Мустафин И. С. Ассортимент реактивов на медь / И. С. Мустафин, Н. С. Фрумина. – Москва: НИИТЭХИМ, 1969. – 78 с.
21. Bark L. Some vicinal dioximes as gravimetric reagents / L. Bark, D. Brandon. // *Talanta*. – 1969. – №16. – С. 497–502.
22. Pirtea T. Mikrogravimetrische Bestimmungsmethoden für Kupfer und Zink in Gegenwart anderer Elemente / Th. Pirtea. // *Microchimica Acta*. – 1962. – №5. – С. 813–817.
23. Fabre P. Determination of Copper and Zinc in Brass: Two Basic Methods / P. Fabre, O. Reynes. // *Journal of Chemical Education*. – 2010. – №87. – С. 836–837.
24. Wilson W. The determination of copper using the silver reductor / W.J. Wilson. // *Analytica Chimica Acta*. – 1956. – №15. – С. 12–14.
25. Singh R. Titrimetric Determination of Copper Using Diphenylthiovioluric Acid / R. Singh, N. Banerjee. // *Current Science*. – 1960. – №29. – С. 223–224.
26. Hiltner W. Beiträge zur Systematik eines potentiometrischen Analysenganges / W. Hiltner, W. Gittel. // *Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1934. – №99. – С. 97–105.
27. Burriel F. Nouveau dosage volumétrique du cuivre au moyen du dichromate / F. Burriel, F. Lucena. // *Analytica Chimica Acta*. – 1948. – №2. – С. 230–240.
28. Parks T. Determination of Copper and Iron in Oils by Amperometric Titration / T. Parks, L. Lykken. // *Analytical Chemistry*. – 1950. – №22. – С. 1503–1505.
29. Човнык Н. Г. Исследование реакций осаднения ферроцианидов тяжелых металлов амперометрическим путем / Н. Г. Човнык, Г. А. Клейбс. // *Журнал аналитической химии*. – 1948. – №3. – С. 303–313.
30. Човнык Н. Г. Исследование реакций осаждения ферроцианидов никеля цинка и меди амперометрическим путем / Н. Г. Човнык, Н. Н. Кузьмина. // *Журнал аналитической химии*. – 1949. – №4. – С. 96–102.
31. Амперометрическое определение некоторых основных компонентов электролитов гальванических ванн / Н. Човнык, Н. Кузьмина, А. Галкина, Б. Старик. // *Заводская лаборатория*. – 1949. – №15. – С. 517–522.

32. Сонгина О. А. Амперометрическое титрование / О. А. Сонгина, В. А. Захаров. – Москва: Химия, 1979. – 304 с.
33. Kalvoda R. Some new polarometric titrations / R. Kalvoda, J. Zýka. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1950. – №15. – С. 630–638.
34. Дятлова Н. М. Комплексоны / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова. – Москва: Химия, 1970. – 416 с.
35. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / В. М. Иванов. – Москва: Наука, 1982. – 129 с.
36. Complexometric and argentometric titrations using thread-based analytical devices / [P. Jaružamrus, N. Malahom, S. Puchum та ін.]. // Talanta. – 2018. – №183. – С. 228–236.
37. Selective complexometric determination of copper in ores and alloys using 2,2'-bipyridyl as masking agent / [B. Narayana, N. Bhat, K. Bhat та ін.]. // Microchemical Journal. – 2000. – №64. – С. 221–225.
38. Selig W. The complexometric microdetermination of divalent copper and cobalt / W S. Selig. // Microchemical Journal. – 1989. – №40. – С. 328–330.
39. Poonia N. Separation and identification of copper and cadmium / N. Poonia, H. Gupta. // Journal of Chemical Education. – 1964. – №41. – С. 439.
40. Stella R. Use of Copper (II) Ion-Selective Electrode and Gran's Plots in the Sequential Complexometric Determination of Copper (II), Zinc (II) and Iron (III) / R. Stella, M. Ganzerli, P. Borroni. // Analytical Letters. – 1984. – №17. – С. 433–445.
41. Rechnitz G. Non-Aqueous Titrations Using A New Solid—Membrane Cupric Ion Electrode / G. Rechnitz, N. Kenny. // Analytical Letterst. – 1969. – №2. – С. 395–402.
42. Rechnitz G. Complex Formation Studies with Cupric Ion-Selective Membrane Electrodes / G. Rechnitz, Z. Lin. // Analytical Letters. – 1967. – №1. – С. 23–27.
43. Belcher R. The determination of copper by complexometric titration with ethylenediaminetetraacetic acid / R. Belcher, D. Gibbons, T. West. // Analytica Chimica Acta. – 1955. – №13. – С. 226–229.

- 44.Шумар С. В. Комплексонометрическое дифференцированное определение меди (II) и цинка (II) с использованием математической модели процесса / С. В. Шумар, М. А. Гавриленко, Е. А. Кузьмина. // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – №326. – С. 71–78.
- 45.Rudometkina T. Photometric determination of macroquantities of nickel and copper in natural and industrial objects in the form of ethylenediaminetetraacetates / T. Rudometkina, V. Ivanov. // Moscow University Chemistry Bulletin. – 2011. – №3. – С. 204–208.
- 46.Helbig W. Elektrochemische Methoden in der Ultramikroanalyse / W. Helbig. // Zeitschrift für analytische Chemie. – 1969. – №245. – С. 359–362.
- 47.Martin A. (Ethylenedinitrilo) tetraacetic Acid Titration of Metal Ions. Polarized Mercury Electrodes / A. Martin, C. Reilley. // Analytical Chemistry. – 1959. – №31. – С. 992–1001.
- 48.Nikelly J. Amperometric Titrations of Micromolar Solutions / J. Nikelly, W. Cooke. // Analytical Chemistry. – 1956. – №28. – С. 243–245.
- 49.Vorlíček J. Amperometry with two polarisable electrodes—VI Chelometric determination of copper / Vorlíček. // Talanta. – 1965. – №12. – С. 671–676.
- 50.Underwood A. Simutaneous Titration of Iron and Copper with Ethylenediaminetetraacetic Acid / A. L. Underwood. // Analytical Chemistry. – 1953. – №25. – С. 1910–1912.
- 51.Moradi R. Extraction and Simultaneous Determination Ions Copper and Cobalt by Spectrophotometric and Chemometrics Methods / R. Moradi, S. Jameh-Bozorghi, A. Niazi. // APCBEE Procedia. – 2012. – №3. – С. 65–69.
- 52.Selective complexometric determination of copper in ores, alloys and complexes using DL-penicillamine as the masking agent / B.Narayana, K. Bhat, N. Sreekumar, C. Nambiar. // Chemical Analysis : Polish journal devoted to all branches of analytical chemistry. – 2003. – №5. – С. 869–874.
- 53.Spakowski A. Isoquinoline as Reagent in Inorganic Analysis / A. Spakowski, H. Freiser. // Analytical Chemistry. – 1949. – №21. – С. 986–989.

54. Vydra F. Kompleksometrische titrationen (chelatometrie) XLII. Einige weitere reaktionen des fluoreszein-komplexons. Die bestimmung von kupfer und mangan / F. Vydra, R. Příbyl, J. Körbl. // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1959. – №24. – С. 2623–2627.
55. Суворовская Н. А. Технический анализ в цветной металлургии / Н. А. Суворовская, В. И. Титов, В. М. Бродская. – Москва: Металлургиздат, 1957. – 568 с.
56. Hamza A. Detection and semiquantitative determination of cadmium and copper using polyurethane foam loaded with selective reagents / A. Hamza, A. Farag, A. Al-Herthani. // Microchemical Journal. – 1985. – №32. – С. 13–17.
57. Meites L. Idometric Determination of Copper / Meites. // Analytical Chemistry. – 1952. – №24. – С. 1618–1620.
58. Scaife J. Iodometric Estimation of Copper in Presence of Citrate / J F Scaife. // Analytical Chemistry. – 1957. – №29. – С. 1224–1225.
59. Čaderský I. Determination of  $\mu\text{g}$  amounts of copper(II) by constant-current coulometric iodometry / Čaderský. // Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie. – 1969. – №244. – С. 122–123.
60. Bard, A. Coulometric titration of copper(II) with electro-generated chromium(II) / A. Bard, A. Petropoulos. // Analytica Chimica Acta. – 1962. – №27. – С. 44–49.
61. Musha S. Determination of Copper by Means of a Shortcircuit Limited Potential Coulometry. / S. Musha, I. Niwa. // Nippon kagaku zasshi. – 1957. – №78. – С. 1672–1676.
62. Rao A. Conductometric determination of Cd, Co, Cu, Ni and Zn and simultaneous determination of Cu-Cd, Cu-Co, Cu-Ni, Cu-Zn and Cd-Ni, Co-Ni, Zn-Ni / A. Rao, B. Puri. // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1970. – №252. – С. 375–376.
63. Иванчев Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – 450 с.
64. Органические реагенты для спектрофотометрического определения меди / Подчайнова В. Н. – Уральский политехнический институт, 1984. – 38 с.

65. Bard A. Electroanalysis and Coulometric Analysis / A. J. Bard. // Analytical Chemistry. – 1964. – №36. – С. 70–79.
66. Бырько В. М. Дитиокарбаматы / В. М. Бырько // Аналитические реагенты / В. М. Бырько. – Москва: Наука, 1984. – С. 341.
67. Bode H. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthylthiocarbamate in der Analyse / Bode. // Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. – 1954. – №143. – С. 182–195.
68. Sunouchi K. Rapid determination of microamounts of iron and copper in pure tin / K. Sunouchi, A. Iwata. // Bunseki kagaku. – 1971. – №20. – С. 889–891.
69. Çaglar Y. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction 7. procedure for the spectrophotometric determination of copper using 8,3-dimethylamino rhodanine as a chelating agent in natural waters / Y. Çaglar, E. T. Saka. // Karbala International Journal of Modern Science. – 2017. – №3. – С. 185–190.
70. Babayeva K. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine / K. Babayeva, S. Demir, M. Andaca. // Journal of Taibah University for Science. – 2017. – №11. – С. 808–814.
71. Lavrik N. Determination of Absorption Coefficients for Complexes of Humic Acid 1S102H with Copper Ions in the Spectral Range 210–350 nm / N. L. Lavrik. // Journal of Applied Spectroscopy. – 2014. – №81. – С. 873–876.
72. Babayeva K. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine / K. Babayeva, S. Demir, M. Andac. // Journal of Taibah University for Science. – 2017. – №11. – С. 808–814.
73. Eylem C. C. Simultaneous determination of copper and zinc in brass samples by PCR and PLS1 methods using a multiple ion-selective electrode array / C. C. Eylem, M. Taştekin, A. Kenar // Talanta. – 2018. – №183. – С. 184–191.
74. Determination of copper in biodiesel samples using CdTe-GSH quantum dots as photoluminescence probes / [A. Lima, S. Rodrigues, M. Korn та ін.]. // Microchemical Journal. – 2014. – №117. – С. 144–148.

75. Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on *Moringa oleifera* husks / [S. Do Carmo, F. Damásio, V. Alves та ін.]. // *Microchemical Journal*. – 2013. – №110. – С. 320–325.
76. de Sousa J. Polyurethane foam functionalized with phenylfluorone for online preconcentration and determination of copper and cadmium in water samples by flame atomic absorption spectrometry / J. de Sousa, M. Couto, R. Cassella. // *Microchemical Journal*. – 2018. – №138. – С. 92–97.
77. Electrochemical determination of copper ions in spirit drinks using carbon paste electrode modified with biochar / [P. Oliveira, A. Lamy-Mendes, E. Rezende та ін.]. // *Food Chemistry*. – 2015. – №171. – С. 426–431.
78. Flow injection determination of trace amounts of copper based on its catalytic effect on the oxidation of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine by cumene hydroperoxide / [Y. Sekine, I. Shitanda, M. Itagaki та ін.]. // *Microchimica Acta*. – 2010. – №170. – С. 113–119.
79. Gumennyi N. New indicator reaction for the determination of ultralow concentrations of copper by the kinetic method / N. Gumennyi, V. Zinchuk. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2008. – №63. – С. 300–303.
80. Tian Y. Stannum film electrode for square wave voltammetric determination of trace copper(II) / Y. Tian, H. Luo, N. Li. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – №16. – С. 529–533.
81. Совместное вольтамперометрическое определение железа и меди в кормах и кормовых добавках / [В. Дерябина, Г. Слепченко, Х. Линь та ін.]. // *Достижения науки и техники АПК*. – 2013. – №1. – С. 23–25.
82. Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples / N. Goudarzi, M. Chamjangali, E. Vatankhahan, A. Amin. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – №69. – С. 1061–1065.

- 83.Şatıroğlu N. Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry / N. Şatıroğlu, Ç. Arpa. // *Microchimica Acta*. – 2008. – №162. – C. 107–112.
- 84.Radushev. A. Extraction-photometric determination of N',N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper / A. Radushev., V. Vaulina, V. Gusev. // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2010. – №65. – C. 814–815.
- 85.Extraction and Determination of Copper(II) in Seafood Using an Acetone-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Aqueous Two-Phase System / Y.Liu, J. Fan, W. Ma, C. Fu. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – №81. – C. 807–811.
- 86.Amlani A. Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis / A. Amlani, Z. Turel. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – №144. – C. 27–33.
- 87.Daugherty K. X-Ray Fluorescence Spectrometric Analysis of the Copper(II) and Mercury(II) Complexes of 6-Chloro-2-methoxy-9-thiolacridine. / K. Daugherty, R. Robinson, J. Mueller. // *Analytical Chemistry*. – 1964. – №36. – C. 1098–1100.
- 88.Pournaghi-Azar M. Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylaceton) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel / M. Pournaghi-Azar, H. Dastango. // *Microchemical Journal*. – 2000. – №64. – C. 187–194.
- 89.Liu Y. Nanometer titanium dioxide immobilized on silica gel as sorbent for preconcentration of metal ions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. / Y. Liu, P. Liang, L. Guo. // *Talanta*. – 2005. – №68. – C. 25–30.
- 90.Zhong W. Determination of Pb (Lead), Cd (Cadmium), Cr (Chromium), Cu (Copper), and Ni (Nickel) in Chinese tea with high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / W. Zhong, T. Ren, L. Zhao. // *Journal of Food and Drug Analysis*. – 2016. – №24. – C. 46–55.
- 91.The use of tetragonal star-like polyaniline nanostructures for efficient solid phase extraction and trace detection of Pb(II) and Cu(II) in agricultural products, sea foods



- and water samples / [M. Behbahani, Y. Bide, M. Salarian та ін.]. // Food Chemistry. – 2014. – №158. – С. 14–19.
92. Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design / H. Ebrahimpour, M. Behbahani, Y. Yamini, A. Asgharinezhad. // Reactive and Functional Polymers. – 2013. – №73. – С. 23–29.
93. Application of a New Functionalized Nanoporous Silica for Simultaneous Trace Separation and Determination of Cd(II), Cu(II), Ni(II), and Pb(II) in Food and Agricultural Products / H. Behbahani, M. Salarian, M. Amini, S. Bagheri. // Food Analytical Methods. – 2012. – №6. – С. 1320–1329.
94. Неницеску К.Д. Органическая химия / Пер. с рум. Л. Бырлэдяну; под. ред. М.И. Кабачника / К.Д. Неницеску – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 862 с.
95. Танцюра Г. Ф. ИК-спектры о-діоксихроменолов и их комплексов / Г. Ф. Танцюра, Н. Л. Оленович // Украинский химический журнал. – 1981. – т. 47, - №1. – С. 105-107.
96. Кононенко Л.И. Фотометрическое определение германия при помощи о-діоксихроменолов / Л.И. Кононенко, Н.С. Полуэктов // Журнал аналитической химии. – 1960. – т. 15, № 1. – С. 61 – 67.
97. Танцюра Г.Ф. Фотометрическое определение индия с применением хлорида 6,7-діокси-2-фенил-4-карбоксибензопирилия / Г.Ф. Танцюра, Н.Л. Оленович, Е.В. Стамикосто / Одесский государственный университет. – Одесса, 1979. – 4 с. – Деп. В НИИТЭХИМ, г. Черкассы, № 2979/79.
98. Оленович Н.Л. Спектрофотометрические характеристики и константы ионизации некоторых о-діоксихроменолов / Н.Л. Оленович, А.А. Базилевич, В.А. Назаренко, Г.Ф. Танцюра // Журнал аналитической химии. – 1975. – т. 30, №.8. – С. 1611 – 1614.
99. Оленович Н.Л. Определение спектрофотометрических характеристик и констант ионизации некоторых производных о-діоксихроменолов / Н.Л.

- Оленович, З.Г. Галанец, Г.Ф. Танцюра, О.П. Менщикова // Украинский химический журнал – 1977. – т.43, №12. – С. 1327 – 1329.
100. Prasad K. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi // Talanta. – 1996. – v.43. – P.1187 – 1206.
101. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат, А. С. Михайлова. // Український хімічний журнал. – 2016. – №82. – С. 44–51.
102. Снигур Д. В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / Д. В. Снигур, А. Н. Чеботарёв, Е. В. Бевзюк. // Вестник МГУ. Серия "Химия". – 2017. – №58. – С. 193–198.
103. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Москва: Химия, 1985. – 432 с.
104. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах / Г. Л. Шлефер. – Москва: Химия, 1964. – 381 с.
105. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – Москва: Атомиздат, 1979. – 192 с.