

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Дипломна робота
на здобуття ступеня вищої освіти магістр

на тему: «Міцелярно-екстракційне концентрування Купруму(II) для подальшого електротермічного атомно-абсорбційного визначення у мінеральних водах»

«Cloud point extraction preconcentration of Copper (II) for further electrothermal atomic absorption determination in mineral waters»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Макарська Анна Олександрівна

Керівник: к. х. н., доц. Снігур Д. В. _____
(підпис)

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

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від _____ 2021 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Щербакова Т. М.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2021 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О. Е.
(підпис)

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Дипломну роботу виконано на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І.І. Мечникова та присвячено дослідженню можливості поєднання низькотемпературної міцелярної екстракції із електротермічною атомно-абсорбційною спектрофотометрією й розробці відповідної комбінованої методики визначення слідових кількостей Купруму(II) в водах. Роботу виконано в межах наукових досліджень, які проводились за науковою темою кафедри № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначенням мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (ДР № 0115U001937).

Мета даної роботи полягає в дослідженні та оптимізації умов міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію для подальшого електротермічного атомно-абсорбційного визначення.

В представленій роботі розроблено методику міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію з подальшим електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням.

Можлива область застосування: визначення слідових кількостей Купруму(II) у водах різних категорій.

Ключові слова: міцелярна екстракція, Купрум(II), атомно-абсорбційна спектрофотометрія, аналіз води.

Дипломна робота складається з: 55 стор. машинописного тексту, 12 рис., 3 схем, 9 табл., 74 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

| | Стор. |
|---|-------|
| ВСТУП | 5 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ | 7 |
| 1.1. Стан і фізико-хімічні властивості поверхнево-активних речовин у водних розчинах | 7 |
| 1.2. Міцелярно-екстракційне концентрування в хімічному аналізі | 10 |
| 1.3. Синтез, властивості та застосування похідних 6,7-дигідроксибензопірилію..... | 13 |
| 1.4. Аналіз вибраних методів визначення мікрокількостей Купруму(II)..... | 19 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | 24 |
| 2.1. Застосовані реактиви, прилади та апаратура | 24 |
| 2.2. Методики проведення експерименту | 25 |
| 2.2.1. <i>Методика синтезу хлориду 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію</i> | 25 |
| 2.2.2. <i>Методика визначення оптимальної величини рН комплексоутворення Купруму (II) з МФДОХ</i> | 26 |
| 2.2.3. <i>Методика визначення складу комплексу Купруму (II) з МФДОХ методом Остромисленського-Жоба</i> | 26 |
| 2.2.4. <i>Методика визначення складу комплексу Купруму(II) із МФДОХ методом молярних відношень</i> | 27 |
| 2.2.5. <i>Методика визначення складу комплексу Купруму (II) з реагентом МФДОХ методом зсуву рівноваги</i> | 27 |
| 2.2.6. <i>Визначення молярного коефіцієнту світлопоглинання методом Клотца</i> | 28 |
| 2.2.7. <i>Вплив концентрації Тритону X-100 на утворення міцелярної фази</i> .. | 28 |
| 2.2.8. <i>Методика встановлення оптимальної концентрації амоній бензоату</i> | 29 |
| 2.2.9. <i>Методика встановлення оптимальної кількості реагенту для</i> | |

| | |
|--|----|
| <i>повного вилучення Купруму(II)</i> | 29 |
| <i>2.2.10. Побудова градуєвального графіку для атомно-абсорбційного визначення Купруму(II) після міцелярно-екстракційного концентрування</i> | 30 |
| <i>2.2.11. Методика електротермічного атомно-абсорбційного визначення Купруму(II) у мінеральній воді після міцелярно-екстракційного концентрування</i> | 31 |
| 2.3. Результати та їх обговорення | 31 |
| <i>2.3.1. Оптимізація умов взаємодії Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію у розчинах</i> | 31 |
| <i>2.3.2. Інтенсифікація утворення міцелярної фази за кімнатної температури</i> | 36 |
| <i>2.3.3. Оптимізація умов міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з МФДОХ</i> | 38 |
| <i>2.3.4. Особливості поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням аналітичного сигналу</i> | 42 |
| ВИСНОВКИ | 46 |
| ЛІТЕРАТУРА | 47 |

ВСТУП

Купрум та його сполуки широко розповсюджені в різних об'єктах навколишнього середовища. Контроль масової концентрації Купрму в питних та природних водах є особливо важливим та актуальним завданням. Розвиток промисловості призводить до забруднення природних вод, а сполуки Купрму(II) є одним з основних промислових забруднювачів, що належать до групи токсичних металів широкого спектра токсичної дії. В воді господарсько-питного призначення концентрація іонів Купрму(II) може перевищувати установлену граничну допустиму концентрацію за рахунок ерозії матеріалів трубопроводів. Відомо велике число методик визначення вмісту Купрму(II) за допомогою фізичних та фізико-хімічних методів аналізу, але вони часто володіють невисокою чутливістю і вибірковістю, вимагають застосування токсичних органічних екстрагентів, складної пробопідготовки та використання дорогого устаткування [1, 2].

Купрум(II) в більшості природних, біологічних й промислових об'єктах, зазвичай, існує в ультрамалих кількостях, що вимагає його попереднього концентрування. Серед сучасного арсеналу методів розділення й концентрування, на нашу думку, особливе місце посідає міцелярна екстракція, оскільки дозволяє поєднати простоту, високу ефективність та є екологічно безпечною альтернативою класичній рідинній екстракції, що задовольняє вимогам тренду сьогодення – «зеленій хімії». До того ж міцелярна екстракція легко поєднується з найбільш поширеними в лабораторній практиці спектроскопічними методами аналізу: спектрофотометрією, атомно-абсорбційною спектроскопією та іншими [3-8].

Мета роботи: дослідження та оптимізація умов міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію для подальшого електротермічного атомно-абсорбційного визначення.

Завдання дослідження:

1. Вивчити умови утворення аналітичної форми на основі комплексу Купрму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію;

2. Оптимізувати умови хімічного ініціювання та утворення міцелярної фази нейногенної ПАР тритону X-100 за кімнатної температури;
3. Вивчити особливості вилучення Купруму(II) в збагачену ПАР фазу у вигляді комплексу із хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію;
4. Розробити методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Купруму(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування, встановити її хіміко-аналітичні характеристики;
5. Апробувати запропоновану методику для визначення Купруму(II) в бутильованих столових мінеральних водах.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено взаємодію Купруму(II) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилієм у водних розчинах та встановлено, що при рН 4,5 утворюється один помірно міцний комплекс ($K_{ст} = 2,56 \cdot 10^9$) складу 1:2 із максимумом світлопоглинання 540 нм та молярним коефіцієнтом світлопоглинання 35725. Встановлено, що комплексоутворювачем є двозарядний катіону Купруму, а реагент координується у формі ангідрооснови.
2. Вивчено процес міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) в хімічно-індуковану міцелярну фазу нейногенної ПАР Тритону Х-100. Встановлено, що введення в систему 0,1 моль/л бензоату амонію суттєво знижує температуру помутніння та ініціює утворення міцелярної фази вже за кімнатної температури. Виявлено, що розшарування фаз відбувається при центрифугуванні при 2000 об./хв впродовж 5 хвилин.
3. Визначені оптимальні умови утворення міцелярної фази та вилучення комплексу Купруму(II) з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію: 0,4 об.% тритону Х-100, 0,1 моль/л амоній бензоату, рН 4,5. Показано можливість поєднання міцелярно-екстракційного концентрування із подальшим електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням для визначення мікрокількостей Купруму. Встановлено основні аналітичні характеристики запропонованої комбінованої методики: лінійність градууювального графіку 0,31-127 мкг/л, межі виявлення та визначення відповідно складають 0,09 та 0,31 мкг/л.
4. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію з подальшим електротермічним атомно-абсорбційним детектуванням апробовано при аналізі зразків водопровідної та мінеральної бутильованої води. Правильність методики було перевірено порівнянням з результатами альтернативного методу, а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 4,8 %. Розроблена методика є простою, чутливою та екологічно безпечною.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с..
2. Неудачина Л.К. Применение поверхностно-активных веществ в анализе / Ю.С. Петрова, Л.К. Неудачина // Издательство Уральского университета - 2017. –71 с.
3. Доронин С.Ю. Мицеллярная экстракция поверхностно-активными веществами – как способ концентрирования органических соединений /Р.К. Чернова, С.Ю. Доронин // Бутлеровские сообщения. 2014. - Т.40. №12. – С. 94-102 .
4. Вережников В. Н. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ / В. Н. Вережников, И. И. Гармашева, М. Ю. Крысин // – СПб. : Лань, 2015. – С. 17-20.
5. Frankewich R. P. Evaluation and optimization of the factors affecting nonionic surfactant mediated phase separations / W. L. Hinze, R. P. Frankewich // Anal. Chem. - 1994. - Vol.66. №7. - P. 944-954.
6. Merino F. Mixed aggregate-based acid-induced cloud-point extraction and ion-trap liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of cationic surfactants in sewage sludge / F. Merino, S. Rubio, D. Perez-Bendito // Journal of Chromatography A. – 2003. - Vol. 998, No. 1-2. – P.143-154.
7. Xiao J.-X. Cloud point phenomenon in aqueous mixtures of cationic-anionic surfactants / G.-X. Zhao, J.-X. Xiao // Chinese Journal of Chemistry. - 1994. -Vol.12. №6. - P.552-554.
8. Yu Z. The physicochemical properties of aqueous mixtures of cationic-anionic surfactants. II. Micelle growth pattern of equimolar mixtures. / G. Zhao, Z. Yu. // Journal of Colloid and Interface Science. - 1989. - Vol.130. №2. - P.421-431.
9. Minuth T. Pilot scale processing of detergentbased aqueous two-phase systems. / T. Minuth, H. Gieren, U. Pape, H.C. Raths, J. Thömmes, M.R. Kula // Biotech. and Bioeng. - 1997. - Vol.55. №2. - P.339-347.
10. Штыков С.Н. Мицеллы и микроэмульсии в разделении и концентрировании / С. Н. Штыков, И. Ю. Горячева, Л. С. Штыкова // Журн. аналит. химии. – 2009. – Т. 58, № 7. – С. 732–733.

11. Favre-Réguillona A. Cloud point extraction: an alternative to traditional liquid–liquid extraction for lanthanides (III) separation. / A. Favre-Réguillona, M. Draye, G. Lebuzzita, S. Thomas, J. Foosa, G. Coteb, A. Guya // *Talanta*. -2004. - Vol.63. №3. - P.803-806.
12. Saitoh T. Concentration of hydrophobic organic compounds and extraction of protein using alkylammoniosulfate zwitterionic surfactant mediated phase separations (cloud point extractions) / W.L. Hinze, T. Saitoh, // *Anal. Chem.* -1991. - Vol.63. №21. - P.2520-2525.
13. Чернова Р.К. Електростатичні та гідрофобні взаємодії у системі синтетичний харчовий барвник Е133 – цетилпіридиній хлорид – Н₂О / Р. К. Чернова, О. В. Варигіна, К.В. Стрелькова // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. - 2016. - Т.16, вып. 4. – С. 382-388.
14. Волков В. А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы / В. А. Волков // – СПб.: Лань. – 2015. – 256.
15. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына // – Л.: Химия - вид.3. 2010. - 256 с.
16. Дорошук В.О. Міцелярна екстракція міді моно карбоновими кислотами у фазу ПАР за температури помутніння / В.О. Дорошук, С.О. Лелюшок, С.А. Куліченко // *Вісник Київ. ун-ту. Хімія*. –2003. - Вип. 39. – С. 12-16.
17. Куліченко С.А. Міжфазовий розподіл аліфатичних амінів у міцелярно-екстракційній системі при температурі помутніння / С.А. Куліченко, В.О. Дорошук С.О. Лелюшок // *Доповіді національної академії наук України*. - 2007.- №8- С. 133-137.
18. Куліченко С.А. Мицелярно-экстракционное концентрирование кобальта и никеля в виде аминокарбоксилатных комплексов / С.А. Куліченко, В.А. Дорошук, С.А. Лелюшок, Н.А. Гонта // *Химия и технология воды*. - №2 -2007. - с.171-181.
19. Дорошук В.А. Антикооперативное влияние гидрофобности карбоновых кислот и аминов на мицелярную экстракцию аминокарбоксилатов никеля / В.А.

Дорощук, С.А. Куличенко, С.А. Лелюшок // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. - 2009. - Т. 52, №. 9. - С. 50-53.

20. Куличенко С.А. Мицеллярно-экстракционное концентрирование серебра с тиазолилазореагентами в фазу неионного ПАВ при температуре помутнения / С.А. Куличенко, В.А. Дорощук, С.А. Лелюшок, О.Ю. Сопильняк, В.Б. Ищенко // Журн. аналит. хим. - 2007. –Т.62, №10. –С. 1045-1050.
21. Лелюшок С.О. Міцелярна екстракція карбоксилатних комплексів кобальту й нікелю / С.О. Лелюшок, Н.А. Головащ, В.О. Дорощук, С.А. Куличенко // Вісник Київ. ун-ту. Хімія. –2006. - Вип. 43. – С. 25-28.
22. Лелюшок С.О. Концентрування катіонних ПАВ фазами неионних ПАВ за температури помутнення / С.О. Лелюшок, В.О. Дорощук, С.А. Куличенко // Вісник Київ. ун-ту. Хімія. –2005.- Вип. 42. –С. 25-28.
23. Лелюшок С.О. Закономірності розподілу алифатичних амінів у мицеллярно-екстракційних системах при температурі помутнення / С.О. Лелюшок, С.А. Куличенко, В.О. Дорощук // Вісник Київ. ун-ту. Хімія. –2007. - Вип. 45. – С. 12-15.
24. Лелюшок С.О. Фазоутворення у розчинах неионної ПАВ ОП-7 у присутності алифатичних амінів при температурі помутнення / С.О. Лелюшок, С.А. Куличенко В.О. Дорощук // Укр. хим. журн. -2011. –Т.77, №4. –С.110-114.
25. Лелюшок С.О. Вплив поверхнево-активних речовин на атомно-абсорбційне визначення важких металів з полуменевою атомізацією / С.О. Лелюшок, М.В. Іщенко, В.О. Дорощук, С.А. Куличенко // Вісник Київ. ун-ту. Хімія. –2008. - Вип. 47. –С. 44-46.
26. Kulichenko S.A. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase / S.A .Kulichenko, V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok // Talanta. –2003. –Vol.59, №4. –P.767-773.
27. Doroschuk V.O. Flame atomic absorption determination of manganese (II) in natural water after cloud point extraction / V.O. Doroschuk, S.O. Lelyushok, V.B. Ishchenko, S.A. Kulichenko // Talanta –2004. –Vol.64, №4. – P.853-856.

28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. Чеботарьов О.М. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). / О. М. Чеботарьов О. М., С. В. Топоров, Д. В. Снігур, Д.О. Барбалат // Вісник Одеського національного університету. Хімія. – 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 73-88.

36. 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.
37. Полуэктов Н.С. Смешанные комплексы ионов редкоземельных элементов с орто-диоксихроменоломи и 2-теноилтрифторацетоном и их использование в анализе / Н.С. Полуэктов, М. А. Санду, Р.С. Лауэр // Журн. аналит. химии. – 1970. – т.25, № 5. – С. 899 – 903.
38. Чеботарёв А.Н. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Vi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Д.А. Барбалат, К.В. Плюта, А.С. Койчева // Вопр. хим. и хим. технол. – 2017. – Т.1 (110). – С. 36-42.
39. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения / В. М. Иванов. – Москва: Наука, 1982. – 129 с.
40. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 711 с.
41. Sunouchi K. Rapid determination of microamounts of iron and copper in pure tin / K. Sunouchi, A. Iwata. // Bunseki Kagaku. – 1971. – №20. – С. 889–891.
42. 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.
43. 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. Demirb, M. Andaca. // Journal of Taibah University for Science. – 2017. – №11. – С. 808–814.

44. 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.
45. 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.
46. 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.
47. 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.
48. 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.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.

53. 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.
54. 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.
55. 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.
56. 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. – С. 107–112.
57. 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. – С. 814–815.
58. Extraction and Determination of Copper(II) in Seafood Using an Acetone-(NH₄)₂SO₄ Aqueous Two-Phase System / Y. Liu, J. Fan, W. Ma, C. Fu. // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2014. – №81. – С. 807–811.
59. Amlani A. Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis / A. Amlani, Z. Turel. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1999. – №144. – С. 27–33.
60. 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. – С. 1098–1100.
61. 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. – С. 187–194.

62. 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. – С. 25–30.
63. 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. – С. 46–55.
64. 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.
65. Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design / H. Ebrahimzadeh, M. Behbahani, Y. Yamini, A. Asgharinezhad. // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – №73. – С. 23–29.
66. 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.
67. Булатов М. И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Москва: Химия, 1985. – 432 с.
68. Шлефер Г. Л. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах / Г. Л. Шлефер. – Москва: Химия, 1964. – 381 с.
69. Назаренко В. А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В. А. Назаренко, В. П. Антонович, Е. М. Невская. – Москва: Атомиздат, 1979. – 192 с.
70. Seeger T.S. Feasibility of dispersive liquid–liquid microextraction for extraction and preconcentration of Cu and Fe in red and white wine and determination by flame atomic absorption spectrometry / Seeger T.S., Rosa, F.C., Bizzi, C.A., Dressler, V.L.,

Flores, E.M.M., Duarte, F.A. // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. – 2015. – V. 105. – P. 136–140.

71. Goudarzi N. 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. – V. 69. – P. 1061–1065.
72. Khayatian G. Development of ultrasound-assisted emulsification solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of iron and copper in water, food and rock samples / G. Khayatian, S. Hassanpoor // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2013. – V. 10. – P. 113–121.
73. Farajzadeh M.A. Optimization of dispersive liquid–liquid microextraction of copper (II) by atomic absorption spectrometry as its oxinate chelate: Application to determination of copper in different water samples / M.A. Farajzadeh, M. Bahram, B.G. Mehr, J.A. Jönsson. // *Talanta*. – 2008. – V. 75. – P. 832–840.
74. Tokman N. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer / N. Tokman, S. Akman, C. Ozeroglu. // *Talanta*. – 2004. – V. 63. – P. 699–703.