

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ДУБОВИЙ ВІТАЛІЙ ПЕТРОВИЧ

УДК 543.42:543.05:543.33: 54.064

ДИСЕРТАЦІЯ

НОВІ АНАЛІТИЧНІ ФОРМИ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ Cu(II) З
ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛЮ
ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ В АНАЛІЗІ

102 Хімія

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ В.П. Дубовий

Науковий керівник: Снігур Денис Васильович, кандидат хімічних наук

Одеса – 2021

АНОТАЦІЯ

Дубовий В.П. Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2021.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню умов взаємодії Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх екстракційного вилучення для розробки екстракційно-фотометричних, зокрема мікроекстракційних та міцелярно-екстракційних методик визначення Cu(II) в об'єктах різної природи.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну і практичну значимість отриманих результатів.

У **першому розділі** представлено огляд літератури, в якому розглянуто форми існування іонів Купруму у водних розчинах, їх реакційну здатність та особливості взаємодії з неорганічними та органічними лігандами. Відмічено, що незважаючи на численність лігандів, здатних до взаємодії з іонами Купруму(I, II), та запропонованих на їх основі аналітичних форм, одним із напрямків, що продовжує розвиватись, залишається пошук нових, більш ефективних органічних реагентів із покращеними хіміко-аналітичними характеристиками.

Відзначено, що на даний час спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектроскопія залишаються одними з найбільш доступних і простих методів визначення слідових кількостей Купруму(II), а чутливість визначення може бути суттєво збільшена за рахунок попереднього концентрування. Причому в якості методу для ефективного концентрування мікрокількостей Купруму(II) раціонально розглядати міцелярну екстракцію.

Коротко узагальнено інформацію щодо можливостей міцелярно-екстракційного концентрування фазами на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин. Показано, що для інтенсифікації міцелярно-екстракційного вилучення мікрокомпонентів запропоновано ультразвукове та мікрохвильове опромінення, проте можливості хімічного ініціювання утворення міцелярної фази мало досліджені.

У **другому розділі** описано умови та основні етапи експериментальних досліджень, охарактеризовано обладнання та апаратура, які використані у роботі, наведені вихідні речовини та методики приготування їх розчинів.

У **третьому розділі** досліджено комплексоутворення в системах «Купрум(II)–ДОХ» та встановлено, що взаємодія компонентів супроводжується батохромним зсувом смуги світлопоглинання до $\lambda=480$ нм, $\lambda=540$ нм та $\lambda=560$ нм для ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно. Встановлені хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії у розчинах: $\text{Cu(II):ДМДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,1$; $\epsilon_{480} = 0,5 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):МФДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,5$; $\epsilon_{540} = 3,0 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):ДФДОХ} = 1:2$, ($\text{pH}_{\text{опт}} 5,0$; $\epsilon_{560} = 3,5 \cdot 10^4$). Запропоновано схему реакції, згідно з якою комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а похідні ДОХ вступають у реакцію у формі відповідної ангідрооснови.

Показано, що введення фенільних замісників у положення 2 та 4 бензопірилієвого циклу реагентів при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального рН взаємодії, збільшення молярного коефіцієнта світлопоглинання та контрастності реакцій, а також призводить до утворення більш міцних комплексів: $\lg\beta$ складає 9,0; 9,4 та 10,1 для комплексів з ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно.

На прикладі комплексу Купруму(II) з МФДОХ показано можливість та оптимізовані умови екстракційного вилучення. Показано, що найбільш повно комплекс екстрагується ізоаміловим спиртом, а рівновага екстракції встановлюється протягом 45-60 с, а розраховані коефіцієнт розподілу (D) і ступінь екстракційного вилучення (R) відповідно складають 61 і 92%. Загалом

найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Купруму (II) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні нові аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Cu(II).

Четвертий розділ. Оптимізовано умови екстракційного вилучення комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію складу 1:2, що утворюється в розчині при рН 4,5. Показано, що найкращим екстрагентом є ізоаміловий спирт, а екстракційна рівновага досягається протягом 1 хвилини при співвідношенні органічної і водної фаз 1:5. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Cu(II) в інтервалі 0,02-0,96 мкг/мл з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, яка характеризується високою чутливістю (LOD = 0,007 мкг/мл) і відносною простотою та була апробована при аналізі вод різних категорій.

Оптимізовано умови дисперсійної рідинної напівмікроекстракції для попереднього концентрування Cu(II) з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію: рН 5, максимум смуги поглинання 570 нм та змішаний екстрагент, що містить 1 мл хлороформу та 1 мл метанолу. В оптимальних умовах калібрувальний графік лінійним у діапазоні концентрації Cu(II) 4,32–65 мкг/л, а межа виявлення становить 1,29 мкг/л. Методику було апробовано при аналізі зразків гірських порід та водопровідної води.

Запропоновано нові ініціатори міцелярної екстракції за кімнатної температури. Показано, що натрієві (амонійні) солі ароматичних карбонових кислот (бензойної, о-, м- та п-толуїлових кислот) спричиняють спонтанне утворення міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для цілей аналітичного концентрування. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексів з хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію використано для подальшого

спектрофотометричного детектування Купруму(II), а розроблені методики було апробовано при аналізі зразків води.

У **п'ятому розділі** вперше показано принципову можливість поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з полумневою та електротермічною атомно-абсорбційною спектроскопією. Показано, що нові аналітичні форми на основі комплексів Купруму(II) з похідними хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію є зручними для розробки на їх основі комбінованих атомно-абсорбційних методик визначення мікрокількостей Купруму(II) після їх міцелярно-екстракційного концентрування за кімнатної температури.

Вивчено і оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію в хімічно-індуковану міцелярну фазу неіоногенного ПАР Тритону X-100. Градувальний графік для атомно-абсорбційного визначення Cu(II) з полумневою атомізацією лінійний в інтервалі концентрацій 5,0-213 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно складають 1,5 і 5,0 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі природних і питних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4%.

Досліджено і оптимізовано умови атомно-абсорбційного з електротермічною атомізацією визначення слідових кількостей Купруму(II) після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного вилучення у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Градувальний графік прямолінійний в інтервалі концентрацій 0,3-110 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно рівні 0,1 і 0,3 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі бутильованих мінеральних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5%.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: спектрофотометрія, Купрум(II), атомно-абсорбційна

спектрофотометрія, міцелярна екстракція, рідинна екстракція, комплексоутворення, поверхнево-активні речовини, аналіз води.

Список публікацій здобувача

- *праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. А.Н. Чеботарёв, **В.П. Дубовый**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах*. Укр. хим. журн. 2018. Т. 84(8). С.104-109
2. A.N. Chebotarev, **V.P. Dubovyi**, A.V. Demchuk, D.A. Barbalat, D.V. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories*. J. Water Chem. Technol. 2019. V. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068> (**Web of Science, Q4**)
3. A. Chebotarev, A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chimica Slovenica. 2020 V. 67(4). P. 1118-1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939> (**Scopus, Q3**)
4. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova *Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II)*. J. Serb. Chem. Soc. 2020. V. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S> (**Scopus, Q3**)

- *праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

5. **В.П. Дубовый**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах*. XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. 2018. С.72.
6. **V. Dubovyi**, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-*

phenylbenzopyrylium chloride in waters. Eastwest Chemistry Conference. 2018. Lviv. 2018. P-055.

7. **В. Дубовий**, О. Чеботарьов, А. Клочкова, Д. Снігур *Міцелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II)*. Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. “Аналітична хімія - методи та інструменти” Ужгород. 2019. С. 44.
8. **В.П. Дубовий**, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снігур *Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксибензопирилия*. Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції. Київ, 2020. С.62
9. **В.П. Дубовий**, А.О. Макарська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Атомно-абсорбційне визначення купруму(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2020. С. 13.
10. **В.П. Дубовий**, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2021. С. 14.

SUMMARY

Dubovy V.P. New analytical forms based on Cu(II) complexes with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium and their application in the analysis - Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of the Doctor of Philosophy in specialty 102 Chemistry, field of studies 10 Natural Science. – Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, 2021.

The dissertation is devoted to the study of the conditions of the interaction of Cu(II) with some derivatives of 6,7-dihydroxybenzopyrylium and their extraction for the development of extraction-photometric, in particular microextraction and micellar-extraction methods for the determination of Cu(II) in objects of different nature.

In the **introduction** the relevance of the topic is substantiated, the goal and objectives of the research are formulated, the scientific novelty and practical significance of the obtained results are noted.

The **first section** presents a literature review in which the forms of existence of copper ions in aqueous solutions, their reactivity and features of interaction with inorganic and organic ligands are considered. It is noted that despite the numerous ligands capable of interacting with Copper(I, II) ions and the analytical forms presented on their basis, the search for new, more efficient organic reagents with improved chemical-analytical characteristics remains one of the directions that continues to develop.

It is noted that currently spectrophotometry and atomic absorption spectroscopy remain one of the most accessible and simple methods of the determination of trace quantities of Copper(II), and the sensitivity of the determination can be significantly increased by pre-concentration. Moreover, it is rational to consider micellar extraction as a method for efficient concentration of trace amounts of copper(II).

The information about the possibilities of micellar extraction concentration by phases based on non-ionic surfactants is summarized briefly. It is shown that

ultrasonic and microwave irradiation have been proposed to intensify micellar extraction of microcomponents, but insufficient attention has been paid to the possibilities of chemical initiation of micellar phase formation.

The **second section** describes the conditions and the main stages of the experimental studies, describes the equipment and apparatus used in the work, gives the initial materials and methods for preparing of their solutions.

The **third section** investigates the complexation in the systems "Copper (II) - DOC" and it was found that the interaction of components is accompanied by the bathochromic shift of the light absorption band $\lambda = 480$ nm, $\lambda = 540$ nm and $\lambda = 560$ nm for DMDOC, MPhDOC and DPhDOC, respectively. The chemical-analytical characteristics of the interaction products in solutions: Cu(II):DMDOC = 1:2, (pH_{opt} 4.1; $\epsilon_{480} = 0.5 \cdot 10^4$); Cu(II):MPhDOC = 1:2, (pH_{opt} 4.5; $\epsilon_{540} = 3.0 \cdot 10^4$); Cu(II):DPhDOC = 1:2, (pH_{opt} 5.0; $\epsilon_{560} = 3.5 \cdot 10^4$). The probable chemistry of the interaction has been proposed according to which Cu^{2+} cation acts as a the complexing agent, and DOC derivatives react in the form of the corresponding anhydrobase.

It was shown that the introduction of phenyl substituents at positions 2 and 4 of the benzopyrylium cycle of reagents in the transition from DMDOC to DPhDOC leads to an increase in the optimal pH of the interaction, an increase of molar absorption coefficient and reactions contrast, and also leads to the formation of stronger complexes: $\lg\beta$ are 9.0; 9.4 and 10.1 for complexes with DMDOC, MPhDOC and DPhDOC respectively.

The possibility and optimized conditions of extraction are shown by the example of the Copper(II) complex with MPhDOC. It is shown that the complex is most fully extracted with isoamyl alcohol, and the extraction equilibrium is established within 45-60 s, and the calculated distribution coefficient (D) and the degree of extraction (R) are 61 and 92% respectively. In general, Copper(II) complexes with MPhDOC and DPhDOC are the most intensely colored, and the corresponding new analytical forms on their basis seem to be effective for the development of combined spectroscopic methods for determination of trace

amounts of Cu(II).

The **fourth section**. The conditions of extraction of the Copper(II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride of 1:2 composition formed in solution at pH 4.5 are optimized. It is shown that the best extractant is isoamyl alcohol, and the extraction equilibrium is reached within 1 minute at a ratio of organic and aqueous phases 1:5. The extraction-spectrophotometric method for the determination of Cu(II) in the range of 0.02-0.96 $\mu\text{g/mL}$ using 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride, which is characterized by high sensitivity (LOD = 0.007 $\mu\text{g/mL}$) and relative simplicity and has been tested in the analysis of waters of various categories.

The conditions of dispersion liquid semi-microextraction for pre-concentration of Cu(II) using 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride were optimized: pH 5, maximum absorption band 570 nm and mixed extractant containing 1 ml of chloroform and 1 ml of methanol. Under optimal conditions, the calibration graph is linear in the range of Cu(II) concentrations of 4.32–65 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit is 1.29 $\mu\text{g/L}$. The technique was tested in the analysis of rock samples and tap water.

New initiators of micellar extraction at room temperature are proposed. It is shown that sodium (ammonium) salts of aromatic carboxylic acids (benzoic, o-, m- and p-toluic acids) cause the spontaneous formation of the micellar phase of Triton X-100, which is suitable for analytical concentration. The proposed method of micellar extraction concentration of Copper(II) as complexes with chlorides (perchlorates) of 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium and 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium was used for further spectrophotometric detection of Copper(II), and the developed techniques were tested in the analysis of water samples.

The **fifth section** shows the fundamental possibility of combining chemically-initiated micellar extraction with flame and electrothermal atomic absorption spectroscopy for the first time. It is shown that new analytical forms based on complexes of Copper(II) with derivatives of chloride (perchlorate) of 6,7-

dihydroxybenzopyrylium are convenient for development on their basis of combined atomic absorption methods for the determination of microquantities of copper(II) after their micellar extraction concentration at the room temperature.

The conditions of micellar extraction concentration of Cu(II) as a complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in the chemically induced micellar phase of nonionic surfactant Triton X-100 were studied and optimized. The calibration graph is linear in the concentration range of 5.0-213 $\mu\text{g/L}$, and the limits of detection and determination are 1.5 and 5.0 $\mu\text{g/L}$, respectively. The developed technique was tested in the analysis of natural and drinking water, and the relative standard deviation does not exceed 4%.

The conditions of atomic absorption with electrothermal atomization of determination of trace amounts of Copper(II) after its chemically initiated micellar extraction in the form of complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride were investigated and optimized. The calibration graph is linear in the range of concentrations of 0.3-110 $\mu\text{g/L}$, and the limits of detection and determination are respectively 0.1 and 0.3 $\mu\text{g/L}$. The developed technique was tested in the analysis of bottled mineral water, and the relative standard deviation does not exceed 5%.

Some materials of the dissertation are introduced into the educational process of the Department of Analytical and Toxicological Chemistry of the Faculty of Chemistry and Pharmacy of Odessa I.I. Mechnikov National University.

Key words: spectrophotometry, Copper (II), atomic absorption spectrophotometry, micellar extraction, liquid extraction, complexation, surfactants, water analysis.

List of publications

- Articles in which the principal results of the thesis were published:

1. А.Н. Чеботарёв, В.П. Дубовый, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах.* Укр. хим. журн. 2018. Т. 84(8). С.104-109

2. A.N. Chebotarev, **V.P. Dubovyi**, A.V. Demchuk, D.A. Barbalat, D.V. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories*. J. Water Chem. Technol. 2019. V. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068> (**Web of Science, Q4**)
3. A. Chebotarev, A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chimica Slovenica. 2020 V. 67(4). P. 1118-1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939> (**Scopus, Q3**)
4. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova *Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II)*. J. Serb. Chem. Soc. 2020. V. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S> (**Scopus, Q3**)
- **Works that confirm the approbation of the thesis materials:**
5. **В.П. Дубовий**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снігур *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксипирилия в растворах*. XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. 2018. С.72.
6. **V. Dubovyi**, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters*. Eastwest Chemistry Conference. 2018. Lviv. 2018. P-055.
7. **В. Дубовий**, О. Чеботарьов, А. Клочкова, Д. Снігур *Мицелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II)*. Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. “Аналітична хімія - методи та інструменти” Ужгород. 2019. С. 44.

8. **В.П. Дубовий**, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снігур *Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксибензотирилия*. Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції. Київ, 2020. С.62
9. **В.П. Дубовий**, А.О. Макарьська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Атомно-абсорбційне визначення купруму(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2020. С. 13.
10. **В.П. Дубовий**, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування*. XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2021. С. 14.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	11
1.1. Комплексні сполуки Cu(II) як аналітичні форми.....	11
1.2. Стан у розчинах іонів Cu(I, II).....	28
1.3. Міцелярна екстракція: загальна характеристика та аналітичне застосування.....	30
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1.....	33
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	34
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕСПЕРИМЕНТУ	50
2.1. Реактиви, апаратура і допоміжне обладнання.....	50
2.2. Методики синтезу похідних 6,7-дигідроксибензопірилію.....	53
2.3. Методика спектрофотометричного визначення оптимального значення рН для утворення комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.....	55
2.4. Методики спектрофотометричного визначення складу та стійкості комплексів Cu (II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.....	55
2.5. Методика оптимізації екстракційного вилучення комплексу Cu (II) з МФДОХ.....	58
2.6. Методики оптимізації умов рідинно-рідинної дисперсійної екстракції Cu (II) з ДФДОХ.....	60
2.7. Методики оптимізації міцелярної екстракції комплексів Cu (II) з похідними ДОХ.....	63
2.8. Методика пробопідготовки фармацевтичних препаратів для спектрофотометричного визначення Cu (II).....	64
2.9. Екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Cu(II) з МФДОХ у водах різних категорій.....	65

2.10.	Методика спектрофотометричного визначення Cu (II) у стандартних зразках геологічних матеріалів після дисперсійної рідинно-рідинної екстракції його комплексу з ДФДОХ.....	66
2.11.	Методика спектрофотометричного визначення Cu (II) у питній воді після міцелярно-екстракційного концентрування у формі комплексу з МФДОХ.....	66
2.12.	Методика спектрофотометричного визначення Cu (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування з ДФДОХ.....	67
2.13.	Атомно-асборбційне визначення Cu (II) після міцелярно-екстракційного концентрування його комплексу з МФДОХ.....	67
2.14.	Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Cu (II) в бутильованих мінеральних водах після міцелярно-екстракційного концентрування його комплексу з МФДОХ.....	69
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	70
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	71
	РОЗДІЛ 3. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Cu(II) З ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО В РОЗЧИНАХ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ.....	72
3.1.	Утворення, склад, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію.....	72
3.2.	Спектрофотометричне визначення Cu(II) з МФДОХ в фармацевтичних препаратах.....	80
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	82
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	83
	РОЗДІЛ 4. КОМБІНОВАНІ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II).....	84
4.1.	Екстракційно-спектрофотометричне визначення Cu(II) з хлоридом 6,-7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію.....	84

4.2.	Спектрофотометричне визначення Cu(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію після попереднього дисперсійного рідинно-рідинного напівмікро-екстракційного концентрування.....	87
4.3.	Міцелярно-екстракційне концентрування комплексу 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію з Cu(II) для його спектрофотометричного визначення.....	92
4.4.	Міцелярно-екстракційне концентрування комплексу 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію з Cu(II) для його спектрофотометричного визначення.....	99
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	104
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	105
	РОЗДІЛ 5. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II) ПІСЛЯ МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ.....	111
5.1.	Полумневе атомно-абсорбційне визначення Cu(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4 метилбензопірилію.....	111
5.2.	Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Cu(II) в бутильованій воді після його міцелярно-екстракційного концентрування.....	114
	ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	117
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	118
	ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	121
	ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ААС	- атомно-абсорбційна спектроскопія	
МФДОХ	- 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірілій (перхлорат)	хлорид
ДФДОХ	- 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірілій (перхлорат)	хлорид
ДМДОХ	- 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірілій (перхлорат)	хлорид
ДМФА	- диметилформаїд	
ДМСО	- диметилсульфоксид	
СРЕ	- міцелярна екстракція	
ДРРЕ	- дисперсійна рідинно-рідинна екстракція	
ГДК	- гранично-допустима концентрація	
ПАР	- поверхнево-активні речовини	
ТГФ	- тетрагідрофуран	
УЗ	- ультразвук	
ПВС	- полівініловий спирт	

ВСТУП

Актуальність теми. Розширення можливостей мініатюризованих методів розділення та концентрування, які задовольняють вимогам «зеленої хімії» є однією із задач аналітичної хімії сьогодення. Запропоновано низку оригінальних та ефективних підходів, наприклад екстракція супрамолекулярними та евтектичними розчинниками, екстракція (мікроекстракція) розчинниками з регульованою гідрофобністю, рідинна мікроекстракція тощо. Серед них особливе місце посідають дисперсійна рідинна екстракція й мікроекстракція, а також міцелярна екстракція, оскільки вони не вимагають використання важкодоступних реагентів і легко поєднуються з спектрофотометричними та атомно-абсорбційними методами детектування аналітичного сигналу.

Серед мікроелементів Купрум відіграє важливу роль у біологічних системах, оскільки входить до складу вітамінів, гормонів та ферментів, а також має велике значення для підтримки нормальної структури кісток, сухожилів і кровоносних судин. Сполуки Купруму(II) найчастіше зустрічаються у багатьох овочах, м'ясі та зерні, але підвищений їх вміст чинить токсичну дію на живі організми, що вимагає жорсткого контролю над їхнім вмістом в об'єктах навколишнього середовища.

З огляду на викладене вище систематичне дослідження особливостей екстракційних методів концентрування, особливо способів ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури та їх комбінування із спектральними методами аналізу є актуальною задачею. З іншого боку, Купрум(II) здатний до взаємодії з реагентами, до складу яких входить орто-дигідрокси функціонально-аналітична група, наприклад, такими є похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірилію, що може бути використано для пошуку нових аналітичних форм для його визначення комбінованими спектроскопічними методами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до держбюджетної теми № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями» (2015-2020 рр, номер держ. реєстрації 0115/U001937).

Мета роботи – пошук нових аналітичних форм на основі комплексів деяких похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Cu(II) для розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення його слідових кількостей. Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

1. Вивчити і оптимізувати умови взаємодії та встановити склад, стійкість і запропонувати схему утворення комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах;
2. Дослідити шляхи інтенсифікації рідинно-екстракційного й міцелярно-екстракційного концентрування комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію, встановити відповідні хіміко-аналітичні характеристики та обґрунтувати вибір нових аналітичних форм;
3. Вивчити можливості поєднання дисперсійної рідинної та хімічно-ініційованої міцелярної екстракції комплексів похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Cu(II) із спектрофотометрією та атомно-абсорбційною спектрофотометрією для детектування його слідових кількостей;
4. Розробити та апробувати нові комбіновані спектроскопічні методики визначення мікрокількостей Cu(II) в фармацевтичних препаратах, водах різних категорій та геологічних матеріалах.

Об'єкт дослідження – взаємодія Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та його дисперсійне рідинно-рідинне екстракційне та міцелярно-екстракційне концентрування.

Предмет дослідження – хіміко-аналітичні характеристики нових аналітичних форм на основі комплексів похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Cu(II) для його екстракційно-спектрофотометричного (атомно-абсорбційного) визначення.

Методи дослідження – спектрофотометрія в УФ- і видимій областях спектра, потенціометрія, атомно-абсорбційна спектроскопія з полумневою та електротермічною атомізацією, ІЧ-спектроскопія, мас-спектроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів. Вперше детально досліджено комплексоутворення Cu(II) з 2,4-заміщеними похідними хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію у розчинах та визначені відповідні хіміко-аналітичні характеристики. На підставі сукупності спектрофотометричних і мас-спектрометричних даних запропонована схема реакції комплексоутворення та показано, що комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а ліганд вступає в реакцію у формі ангідрооснови. Відзначено, що введення фенільних замісників в положення 2 і 4 бензопірилієвого циклу при переході від диметильного до дифенільного похідного супроводжується зсувом оптимального рН комплексоутворення в слабокисле середовище та збільшенням молярного коефіцієнта поглинання й контрастності реакції, а також призводить до утворення більш міцних комплексів. Вперше запропоновано використовувати хімічно-ініційовану солями ароматичних карбонових кислот міцелярну екстракцію фазами нейногенної поверхнево-активної речовини Тритону X-100. Показано, що амонійні та натрієві солі бензойної та о-, м-, п-толуїлових кислот викликають моментальне утворення міцелярної фази за кімнатної температури, що скорочує час екстракції до кількох хвилин. Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з хлоридами 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію покладено в основу розробки комбінованих екстракційно- (міцелярно-екстракційно-) спектрофотометричних (атомно-абсорбційних) методик визначення мікрокількостей Купруму(II).

Практичне значення отриманих результатів. Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці оригінальних методик ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури, а також дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції з подальшим детектуванням аналітичного сигналу методами спектрофотометрії та атомно-абсорбційної спектрофотометрії з полумневою й електротермічною атомізацією. Розроблені методики є простими, екологічно безпечними та відрізняються від відомих аналогів високою чутливістю. Запропоновані методики апробовано при аналізі зразків водопровідної, мінеральної бутильованої та морської води, а також фармацевтичних препаратів та геологічних зразків. Правильність отриманих експериментальних даних підтверджена порівнянням з результатами аналізу стандартних зразків та даними альтернативних методів аналізу.

Окремі матеріали дисертаційної роботи впроваджено в навчальний процес кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова при вивченні спецкурсу: «Аналітична хімія навколишнього середовища з основами броматології».

Особистий внесок здобувача. Пошук і аналіз літературних даних за темою дисертації, а також проведення основного обсягу експериментальних досліджень, отримання наукових результатів та їх опрацювання виконані автором самостійно. Постановка мети і завдань дослідження, а також аналіз й узагальнення отриманих результатів проведені спільно з науковим керівником к.х.н. Снігуром Д.В. Автор глибоко вдячний к.х.н. доц. Чеботарьову О.М. за постійну увагу до роботи та участь в обговоренні результатів.

Апробація роботи. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на конференціях: Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю «Аналітична хімія - методи та інструменти» (Ужгород, 2019); Київська Конференція з аналітичної хімії «Сучасні Тенденції» (Київ, 2020); XXI та XXII Міжнародні конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2020, 2021); Конференція молодих

вчених «Eastwest Chemistry Conference – 2018» (Львів, 2018); XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії» (Одеса, 2018); Наукова конференція професорсько-викладацького складу і наукових співробітників ОНУ імені І.І. Мечникова (Одеса, 2018).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 10 наукових робіт, з яких 4 статті у наукових фахових виданнях (з них 3 статті у виданнях, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science) та 6 матеріалів і тез доповідей на міжнародних, всеукраїнських і регіональних конференціях.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел, що розміщено після кожного розділу і 2 додатків. Загальний обсяг дисертації становить 138 сторінок. Робота містить 24 рисунки та 17 таблиць.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Комплексні сполуки Cu(II) як аналітичні форми

Купрум (II) - один з кількох мікроелементів, необхідних для життя. На сьогоднішній день підтверджене важливе значення мікроелементу Купрум (II) для життєвоважливих циклів організму людини:

- транспорт кисню;
- кровотворення;
- функція печінки, нирок, легенів, головного мозку;
- дієздатність ферментів;
- утворення гормонів;
- формування імунного захисту.

Купрум (II) в організмі людини приймає участь в синтезі ферментів, які відіграють важливу роль. Сполуки Купруму, самі по собі, мають дезінфікуючі властивості щодо бактерій, вірусів і грибової інфекції [1]. Купрумвмісна тирозиназа запускає та прискорює процес утворення меланіну – пігменту шкіри, волосся, райдужної оболонки очей. Меланін виконує бар'єрну функцію, який захищає організм від негативної дії ультрафіолету. Ферменти, що забезпечують перенесення кисню в крові, також містять іони Купруму (II). Сполуки мікроелементу Купрум (II) є незамінними для зниження ризику розвитку аутоімунних захворювань, а також підвищення опірності організму інфекціям. Іони металу Купруму (II) допомагають організму:

- посилювати дію антибіотиків;
- засвоювати аскорбінову кислоту;
- підвищувати загальний опір.

Без мікроелементу Купруму неможливий процес засвоєння іонів Феруму кишківником, а також їх транспорт у кістковий мозок, прискорення утворення еритроцитів. Для утворення еластину та колагену необхідні іони Купруму (II), які надають міцність кісткам, шкірі та білковому каркасу судин. Для

формування нервових волокон, працездатності м'язової системи дуже велику роль відіграє мікроелемент Купрум. Негативний вплив сполук Купруму на синтез жіночих статевих гормонів, інсуліну, появу захворювання щитоподібної залози обумовлені недостатністю мікроелементу Купруму. Утворення ерозії, запальних процесів та гальмування виділення травних ферментів відбувається також при нестачі Купруму. Забезпечивши необхідний баланс мікроелементу Купруму в організмі, можливо знизити ступінь захворювання опорно-рухового апарату. Важливо відмітити, що як і дефіцит Купруму, так і його надлишок можуть збільшити активність вільних радикалів, що може підвищити ризик виникнення хвороб серця та інших хронічних захворювань. Добова потреба людини в Купруму – 1-2 мг. Надлишок цього мікроелементу в організмі людини є причиною дефіциту цинку та молібдену [1].

З іншого боку, токсичні металічні елементи з атомною масою, що перевищує 50 а.о.м., до яких відноситься й Купрум, представляють собою основні неорганічні забруднювачі навколишнього середовища, які можуть потрапляти до організму людини та тварин і негативно впливати на їх здоров'я, а отже підлягають санітарному контролю [2]. Для попереднього екстракційного (сорбційного) концентрування та спектрофотометричного визначення Купруму придатні хелатоутворюючі реагенти, що відносяться до різних класів сполук і містять в якості донорних атомів N, O або S. Реагенти, які містять гідрокси- і карбокси- або дві гідроксигрупи в орто-положенні одна до одної, взаємодіють з йонами Купруму здебільшого у слабкокислому і нейтральному середовищах із утворенням забарвлених комплексних сполук [3, 4]. Комплексоутворення Купруму(I,II) з неорганічними та органічними лігандами є предметом чисельних досліджень, а основні результати детально узагальнені в монографіях [3, 4]. Даний розділ присвячено огляду основних закономірностей взаємодії йонів Купруму з неорганічними та органічними лігандами та їх застосуванню в аналізі.

Сполуки Купруму з неорганічними лігандами

Купрум у дво- і одновалентному станах утворює численні комплекси, що володіють значною стійкістю. Для Купруму характерні змінні координаційні числа (КЧ): для Cu(I) - 2, 3, 4; для Cu(II) - 3, 4, 5, 6. Комплекси Купруму (I) з аміаком, іонами галогенів і монодентатними лігандами володіють найбільшою стійкістю при КЧ = 2, проте можливе також існування комплексів з КЧ = 1 – 4 [5].

Купрум (I) і (II) з аміаком утворює велике число комплексних іонів з різними координаційними числами. Показано, що в розчині переважають $\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{2+}$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, останній в більшій кількості. Так, з NH_3 легко утворюються сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, а введення 5-ої і 6-ої молекули амоніаку в комплекс ускладнено. Методом протонного резонансу доведено існування в аміачних розчинах іона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$, а методом ЕПР виявлено послідовне утворення комплексів $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{2+}$ [6].

При додаванні до водних розчинів Купруму (II) HCl , HBr , LiCl або LiBr утворюються галогенідні комплекси, забарвлення яких змінюється від зеленого до коричневого, а при додаванні катіонів з великим радіусом, наприклад Cs^+ або $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$, можна виділити жовті або коричневі кристалічні солі $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ або $[\text{CuBr}_4]^{2-}$.

Із всіх малорозчинних сполук Купруму (I) CuCl має найбільшу розчинність. Водний розчин амоніаку легко розчиняє всі галогеніди Купруму (I), за винятком CuF з утворенням безбарвних комплексних сполук складу $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+\text{X}^-$. Навпаки, CuCl_2 і CuBr_2 добре розчиняються у воді та кристалізуються у вигляді кристалогідратів $\text{CuX}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На відміну від дигідрату фториду (блакитного) і броміду (коричнево-зеленого кольору) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при додаванні незначних кількостей води змінює своє забарвлення від темно-коричневого через зелене до блакитного.

Комплексоутворення іонів Купруму (I) і (II) в хлоридних водних розчинах вивчено потенціометричним методом [7]. При рН 1 і концентрації

хлорид-іонів менше 4 М іони Купруму (I) присутні в основному у вигляді комплексів CuCl_2^- з константою стійкості $(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$. Іони Купруму (II) знаходяться у вигляді аква- і монохлоридних комплексів. Константи рівноваги хлоридних комплексів Купруму CuCl_4^{2-} ($n = 1 \div 4$) в 0,1 - 5 М розчині NaCl рівні відповідно 2,49; 1,14; 0,90 і 0,025 [8].

Авторами [9] спектрофотометрично вивчено рівновагу $\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CuCl}^+$, а відповідна константа рівноваги реакції складає 1,58-2,0 (15-60 °C), 2,19 – 2,29 (75 °C) і 4,90-5,37 (90 °C) при $\mu=1$ (NaClO_4).

Бромід Купруму (II) CuBr_2 в безводному стані являє собою чорні кристали. З водного розчину в залежності від температури виділяється з двома або чотирма молекулами води у вигляді коричнево-зелених, які розпливаються на повітрі, кристалів.

Сульфід Купруму(I) Cu_2S утворюється у вигляді чистого кристалічного порошку при прожаренні сульфиду Купруму(II) у струмі водню з доданням сірки. Cu_2S зустрічається в природі у вигляді мінералу халькозіна (мідного блиску) — кристалів темно-сірого кольору. Сульфід Купруму(II) CuS — осад чорного кольору, утворюється при пропусканні сірководню через слабокислий розчин солей Купруму(II) або при дії розчинних сульфідів. Розчинність CuS в розчинах полісульфідів лужних металів значно зростає зі збільшенням вмісту в них сульфуру [10].

Роданід Купруму (II), подібно йодиду, є нестійким та утворюється при взаємодії роданід-іонів з іонами Купруму (II) при кімнатній температурі [3, 5]. При дії аміаку на роданід Купруму (II) розчинність його збільшується за рахунок утворення стійких комплексних сполук різного складу: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2](\text{SCN})_2$ або $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{SCN})_2$. Перша сполука важко розчинна, друга легко розчинна. Відомі роданідні комплекси Купруму (I) різного складу: $[\text{Cu}(\text{SCN})_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_5]^{4-}$ $[\text{Cu}(\text{SCN})_6]^{5-}$ [3, 5]. При дії відновників (H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та інші) $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ переходить в CuSCN :



Купрум (I) з ціанід-іонами утворює кілька міцних комплексів [3], а в розчинах електролітичних ванн здебільшого присутні найбільш міцні іони $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, а інші – $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ і $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ – в менших концентраціях.

Основний карбонат Купруму зустрічається в природі у вигляді малахіту $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$. При взаємодії іонів Купруму (II) з надлишком CO_3^{2-} утворюється комплексний аніон $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ з константою утворення 10^{-8} [3]. Всі карбонати Купруму дуже нестійкі і при температурі вище 200°C розкладаються на CuO , CO_2 і H_2O .

Солі Купруму (I) з кисневмісними кислотами стійкі. Сульфати Купруму (I) отримують у вигляді білого порошку при взаємодії Cu_2O з концентрованою кислотою. CuSO_4 - одна з найпоширеніших солей Купруму (II). Кристалізується з розчинів у вигляді яскраво-синього пентагідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Розчинність CuSO_4 (в г на 100 г H_2O) становить: 14 (0°C); 23,05 (25°C); 73,6 (100°C), а у присутності сульфатної кислоти розчинність знижується [5].

Тіосульфатні комплекси Купруму (II) мають відносно високу міцність, тому вони часто використовуються в аналітичній хімії для визначення інших іонів в присутності Купруму [11]. Залежно від співвідношення концентрації тіосульфату і Купруму можуть утворюватися комплекси різного складу, наприклад $\text{M}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]$, $\text{M}_3[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $\text{M}_4[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]$. Спекрофотометричне дослідження реакції між Cu^{2+} і $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ показало, що максимум оптичної густини відповідає повному відновленню Cu^{2+} до Cu^+ і спостерігається при співвідношенні $\text{Cu}^{2+} : \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 4:9$. У присутності аміаку Купрум утворює з тіосульфат-іонами різнолігандний комплекс складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$, в якому метал пов'язаний з аніоном через атом Оксигену [11].

Водні розчини фосфатів і пірофосфатів лужних металів при взаємодії з іонами Купруму (II) утворюють аморфні осади основних і середніх солей Купруму (II) змінного складу. Солі Купруму (II) розчинні в надлишку пірофосфату з утворенням комплексних сполук Купруму(II) [12].

Спектрофотометрично встановлено, що у водних розчинах при різних співвідношеннях Cu^{2+} і $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ присутні пірофосфатні комплекси $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$, $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$, $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і $\text{Cu}_4\text{P}_2\text{O}_7^{4+}$. Константа стійкості пірофосфатного комплексу Купруму $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ дорівнює $1,25 \cdot 10^9$. ДР ($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$) = $(8,4 \pm 2,5)10^{-16}$ [12]. У відносно концентрованому розчині пірофосфату при введенні в розчин CuSO_4 утворюється розчинна сполука $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]$. При подальшому додаванні Купруму (II) сульфату утворюється малорозчинна $\text{Na}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$, що переходить далі в $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [12].

Міцність неорганічних комплексів Купруму (II) зменшується в ряду: оксалат > роданід > нітрат > ацетат > формиат > тартрат > бромід > фосфат > сульфат > фторид > хлорид > нітрат [3].

Синтезовано і досліджено комплексні сполуки Купруму (III) з перйодат-і телурат-іонами. Стійкість телуратного комплексу Купруму (III) $[\text{Cu}(\text{HTeO}_6)_2]^{7-}$ ($K_1 = 1,8 \cdot 10^{-6}$; $K_2 = 9,0910^{10}$) порівняна з перйодатним комплексом $[\text{Cu}(\text{IO}_6)_2]^{7-}$ ($K_1 = 3,4 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 1,25 \cdot 10^{10}$) [3, 5].

Комплекси Купруму(II) з органічними лігандами

Встановленню складу оксалатних комплексів Купруму присвячена робота [13]. Винна і лимонна кислоти утворюють з $\text{Cu}(\text{II})$ низку комплексів в залежності від рН середовища [13, 14]. У кислому середовищі комплексоутворення йде за карбоксильними групами, а в лужному іон Купруму (II) заміщує атом Гідрогену гідроксильної групи. У хімічній системі Купрум-цитрат-іон в залежності від рН можливе утворення трьох комплексів: $\text{Cu}_2\text{H}_2\text{L}_2$, $\text{Cu}_2\text{H}_1\text{L}$ і $\text{Cu}_2\text{H}_1\text{L}_2$, - з константами утворення ($\lg\beta$), які відповідно складають $5,80 \pm 0,07$; $5,07 \pm 0,02$ і $10,82 \pm 0,02$ [14]. Комплекси Купруму (II) з саліцилатом і малонатом містять шестичленні цикли, а лактатний є менш стійким, так як має п'ятичленний цикл.

Неодноразово детально вивчалось комплексоутворення Купруму(II) з оксигенвмісними лігандами, такими як алюмініон, алізарин та його похідні, трифенілметанові та оксиксантенові реагенти [3,4]. Алюмініон [4] утворює з $\text{Cu}(\text{II})$ забарвлений комплекс із співвідношенням 1:2. Константа утворення,

обчислена із спектрофотометричних даних, дорівнює $6,4 \cdot 10^{-8}$. Алізарин S і ксиленоловий оранжевий [3] взаємодіють з Купрумом (II), утворюючи сполуки складу 1:1. Реакція хромазурила S з Cu(II) описана в роботі [15]. Спектрофотометрично і потенціометрично встановлено, що Cu(II) утворює два комплекси з співвідношенням 1:1 і 1:2, які рекомендовані для спектрофотометричного визначення Купруму(II). Пікramін-Епсілон, який використовується для фотометрування Купруму (II), утворює з ним два комплекси зі співвідношеннями Cu:R = 1:1 і 1:2 [16].

Купрум (II) з пірокатехіновим фіолетовим в аміачному середовищі дає комплекс Cu:R складу 1:1, а при підвищенні концентрації металу - комплекс 2:1. Методом потенціометричного титрування досліджено комплексоутворення Cu(II) з пірокатехіном і тироном. У лужному середовищі Купрум (II) утворює з пірокатехіновим фіолетовим синьо-зелені комплексні сполуки, а з пірокатехін-сульфофталеїном - темно-сині [17]. Хромотропова і п-нітробензолхромотропова кислоти утворюють з міддю (II) в області рН 6-11 забарвлені комплекси [18]. На основі хромотропової кислоти азосполученням з 8-амінохіноліном і з О,О'-діоксиазогрупою синтезовано реагенти з високими молярними коефіцієнтами світлопоглинання, які складають відповідно $2,6 \cdot 10^4$ і $3,3 \cdot 10^4$ [19].

Трикетони з Купрумом (II) утворюють два типи сполук із співвідношенням Cu:R = 1:2 і 2:2, в яких реагенти є моно- і бідентатними лігандами [20]. Комплекс Купруму (II) з фуроїлтрифторацетоном екстрагуються метилізобутилкетонем із нейтрального розчину, а світлопоглинання вимірюють при 660 нм. Межа кількісного визначення складає 0,05 мкг/мл Cu(II) [21]. Для визначення Купруму (II) використовують розчин теноїлтрифторацетона в бензені. Екстракцію проводять при рН 3-6 ($\lambda_{\max} = 430$ нм), градуувальний графік лінійний в інтервалі 16-180 мкг/мл Cu(II). Для екстракції Cu(II) при рН 3,5-9,5 використовують бензоловий розчин $1 \cdot 10^{-3}$ М тіобензоацетону, а світлопоглинання екстракту вимірюють при 410 нм. Для визначення Купруму (II) в морських і ґрунтових водах

використовують попередню екстракцію теноїлтрифторацетонату Купруму (II) при рН 3,5-3,7. Надлишок реагенту видаляють з водної фази промиванням екстракту боратним буферним розчином з рН 11,5. Мінімальна кількість, що визначається складає 0,1 мкг/мл. Досліджено комплексоутворення Купруму(II) з рядом β -дикетонів і синергентів (β -піколін, 2,2'-дипіридил, диметилформамід) в бензолі і хлороформі [21, 22]. Інформацію про комплекси металів, зокрема Купруму(II) з ацетилацетоном, його похідними й іншими β -дикетонами та їх використання в аналізі детально описані та проаналізовані в монографії В.М. Пешкової [20]. Реакції Cu(II) з теноїлтрифторацетоном супроводжуються у багатьох випадках утворенням забарвлених комплексів, що мають шестичленовий цикл. Ці сполуки екстрагуються бензеном краще, ніж комплекси з ацетилацетоном, а 2-фууроїлтрифторацетон використовується для екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму (II) [20].

Нітрогеновмісні органічні реагенти посідають особливе місце в аналітичній хімії Купруму(I, II). У роботі [23] розглянуто фактори, що визначають стійкість комплексів Cu(II) з лігандами, які містять аміногрупу. Купрум (II) при взаємодії з великим надлишком моноетаноламіну при тривалому нагріванні утворює сині кристали призматичної форми складу $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, які добре розчиняються у воді і нерозчинні в етиловому спирті та інших органічних розчинниках. Константа стійкості даного комплексу, яка встановлена потенціометрично, дорівнює $1 \cdot 10^{16}$ [24]. Етилендіамін з іонами Купруму (II) утворює розчинні у воді комплекси синього або фіолетового кольору, що використовуються для його спектрофотометричного визначення [25]. Для комплексного катіона $[\text{CuL}_3]^{2+}$ характерний синій колір, іон складу $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ має фіолетове забарвлення. В області рН 3,4-4,4 утворюються протоновані комплекси. Залежно від рН можливе утворення комплексних іонів $[\text{CuHL}]^{3+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})_2]^{4+}$, $[\text{Cu}(\text{HL})\text{L}]^{3+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}]^{2+}$. Вивченню комплексних сполук Cu(II) з серином, дигліцином, тригліцином і тетрагліцином присвячена робота [26].

Відомі та детально описані численні різнолігандні комплекси Купруму(II) з піридином у присутності роданідів лужних металів, які використано для екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму в різних природних і промислових об'єктах. Піридин (Py) і саліцилат (Sal) можуть утворювати в залежності від рН кілька комплексів з Cu(II). Комплекс з Sal інтенсивно забарвлений і добре розчинний в органічних розчинниках. Низький заряд Cu(I) і його $3d^{10}$ -електронна структура призводять до того, що Cu(I) утворює найбільш міцні комплекси з лігандами, які сильно поляризуються, наприклад, з 2,2'-дипіридилем і 1,10-фенантроліном [3]. 2,2'-дихіноліл та його похідні утворюють з Cu (I) забарвлені комплекси [27, 28]. 3,3'-диметил-4,4'-дифеніл-2,2'-дихіноліл запропонований для спектрофотометричного визначення Cu(I) [27]. Детальне дослідження комплексів Cu (I) з похідними 2,2' -дихінолілу в аналітичних цілях проведено в роботі [28]. У присутності в розчині аніонних барвників (L) (еозину, еритрозину, бенгальського рожевого) Cu(I) утворює з 2,2'-дихінолілом (R) різнолігандні комплекси CuR_2L . Найбільш чутливе визначення Купруму можливо в присутності бромкрезолового пурпурового ($\epsilon_{\lambda_{max}} = 2,4 \cdot 10^4$) [28].

Чутливим і селективним реагентом на іон Cu(I) є 2,9-диметил-1,10-фенантролін (неокупроїн) [33], який утворює з Cu(I) комплекс жовтого кольору; при рН 3-10 комплекс добре екстрагується $CHCl_3$, CCl_4 , н-аміловим, ізоаміловим і н-гексиловим спиртами [33]. Молярний коефіцієнт світлопоглинання комплексу в ізоаміловому спирті складає $\epsilon_{454} = 7,9 \cdot 10^3$. Введення в 1,10-фенантролін метильних груп в положення 2 та 9 виключає взаємодію з ним Fe (II), в той час як комплекс Cu (I) екстрагується ізоаміловим спиртом. Комплекс купроїна з Купрумом (II) в водно-диметилформамідному розчині має максимум поглинання при 350 нм з $\epsilon_{350} = 5,2 \cdot 10^4$. При рН 4-7 Cu(I) утворює комплекс інтенсивно червоного кольору з $\epsilon_{545} = 6,45 \cdot 10^3$, екстрагується ізоаміловим спиртом і іншими органічними розчинниками.

Комплекси Cu (I) з неокупроїном і його нітрозаміщеним похідним утворюються при рН 3,5-8 і 2,5-8 відповідно. Комплекси екстрагуються

гексанолом, а молярний коефіцієнт світлопоглинання збільшується до $8,07 \cdot 10^3$ [3].

Показана можливість застосування 2,3,8,9-добензо-4,7-диметил-5,6-дигідро-1,10-фенантроліна для екстракційного відділення і спектрофотометричного визначення Cu (I) [29]. Автори [30] використовували 2,3,8,9-добензо-4,7-диметил-1,10-фенантролін як аналітичний реагент для визначення Cu(I). Утворюється інтенсивно забарвлений комплекс із співвідношенням компонентів Cu:R = 1:3 ($\epsilon_{550} = 8,45 \cdot 10^3$), який екстрагується ізоаміловим спиртом.

Реакція іона Cu (I) з біцинхоніною кислотою протікає при pH 4-12, а червоно-фіолетовий продукт взаємодії добре розчинний у воді та стійкий протягом декількох днів. При pH 5,0-6,5 комплекс складу Cu:R = 2:1 екстрагується аміловим спиртом. Молярні коефіцієнти світлопоглинання для комплексу, обчислені за даними оптичної густини, яка вимірюється при різних довжинах хвиль, складають $\epsilon_{565} = 8,0 \cdot 10^3$ і $\epsilon_{560} = 1,0 \cdot 10^4$, $\epsilon_{540} = 7,25 \cdot 10^3$ [31]. При pH 2-4 утворюється малостійкий комплекс синього кольору, розчинний у спирті [31]. Комплексоутворення Cu (I) з похідними біцинхонінової кислоти описано в роботах [32, 33].

Іон Cu (II) з несиметричними і симетричними формазами ряду бензimidазолу утворює забарвлені міцні комплексні сполуки з високими значеннями молярних коефіцієнтів світлопоглинання. Вивчено взаємодію з Купрумом (II) формазанів рядів бензimidазола, бензонафтазола і гетарілсульфомільних формазанів. Найбільш перспективними є формази ряду бензimidазолу [34]. Цинкон (2-карбоксі-2-гідрокси-5-сульфоформазилбензол) утворює з Купрумом (II) синій комплекс із співвідношенням Cu:R = 1:1, $\epsilon_{600} = 1,9 \cdot 10^4$, який запропоновано використовувати для спектрофотометричного визначення Купруму.

Селективними реагентами на Купрум є азометіни хіноліл-2-альдегіду, 2-(2'-бензimidазол)-хінолін і 2,4-діаміно-6-феніл-сим-триазин (бензгуанамін). Для фотометричного визначення Купруму описаний 1,3-диметил-4-іміно-5-

оксиіміноалоксан, який утворює при рН 7-9,5 зелену комплексну сполуку з міддю у співвідношенні $\text{Cu}:\text{R} = 1:1$ і $K = 10^{20}$. В аміачному середовищі утворюються різнолігандні сполуки $\text{Cu}:\text{R}:\text{NH}_3 = 1:1:2$ [35].

Хіноксалін при рН 4,5-7,5 утворює з іонами Купруму забарвлені комплекси, які екстрагуються органічними розчинниками [36].

Купрум (I) дає оранжево-жовті сполуки з рядом оксимів: саліцилальдоксимом і його похідними, о- і м-нітробензальдоксимом, 2-оксінафтальдоксимом, 2-нафтальдоксимом, резорциальдоксимом, о-оксіацетофеноноксимом, н-бутилофеноноксимом, резпропіофеноноксимом, α -бензоіноксимом, саліциламідоксимом, 2-пропіоніл-1-нафтооксимом, 2,4-пентадієндіоксимом, α -фураноксимом та ін. [37, 38].

Найбільше застосування отримали α -діоксими, до числа яких відносяться диметилгліоксим (ДМГ), α -бензилдіоксим, ніоксим, гептоксим і α -фурілдіоксим, властивості яких детально описані [38]. Іон Купруму (II) утворює з оксимами комплекси різного складу. Для фотометричного визначення часто застосовують диметилгліоксим, який утворює в залежності від рН комплекси складу CuHR (рН 3,5); CuHR_2 (рН 7,9), CuR (рН 10); CuR^{2-} (рН > 10). У кислому середовищі утворюється міцніший комплекс, ніж у лужному середовищі [39]. У слабкокислому середовищі в присутності надлишку іонів Cu (II), крім сполук складу $\text{Cu}(\text{ДМГ})_2$, утворюється сполука складу $\text{Cu}(\text{ДМГ})^+$, константи дисоціації яких обчислені за розчинністю і спектрофотометричними методами відповідно становлять $1,5 \cdot 10^{-10}$ і $0,8 \cdot 10^{-10}$.

В роботі [40, 41] детально вивчені реакції Cu (II) з ацетилмонооксимом і альдоксимом фенілгліоксаля. Селективним реагентом на Cu (II) є саліцилальдоксим, який в оцтовокислому розчині утворює сполуку зеленого кольору. При взаємодії спиртового розчину α -бензоіноксима (купрон) з аміачним розчином Купруму (II) виділяється пластівчастий осад зеленого кольору складу $\text{Cu} : \text{R} = 1 : 2$, малорозчинний у воді і розбавленому аміаку, розчинний у спирті і мінеральних кислотах [38].

8-оксихінолін осаджує Купрум (II) при рН 5,3-14,6 з оцтовокислого, тартратного чи аміачного розчинів у вигляді сполуки CuR_2 ($\text{ДР} = 4,2 \cdot 10^{-24}$, розчинність $1,02 \cdot 10^{-8}$ моль/л) [42]. Стійкість комплексів Купруму (II) з похідними 8-оксихіноліну зменшується в ряду: 4-метил-8-оксихінолінат > 8-оксихінолінат > 2-метил-8-оксихінолінат > 5-сульфо-8-оксихінолінат. Екстракція комплексів хлороформом відбувається в широкому інтервалі рН 2-12, а в присутності тартратів при рН 2,8-14. Замість хлороформу можна використовувати бензен, толуен або ксилен.

Авторами [43] встановлено, що при рН 5,5-7,5 нітрузо- R -сіль утворює три комплекси: $\text{Cu}:\text{R}$, $\text{Cu}:\text{R}_2$ і $\text{Cu}:\text{R}_3$. 1-нітрузо-2-нафтол та 2-нітрузо-1-нафтол також утворюють з Купрумом (II) комплекси із співвідношенням $\text{Cu}:\text{R} = 1:2$ [44]. Реагент 1-нітрузо-2-нафтол рекомендований для спектрофотометричного визначення Купруму [45].

У слабкокислих розчинах купферон осаджує Cu (II) у вигляді сіро-блакитного нейтрального комплексу ($\text{ДР} = 9,5 \cdot 10^{17}$), який легко екстрагується хлороформом, диетиловим ефіром, етилацетатом, бенzenом та іншими розчинниками [3].

Серед відомих аналітичних реагентів уваги заслуговує 1,5-дифенілкарбазон та споріднені реагенти. Перший утворює з Cu (II) в області рН 5,3-8,0 комплексну сполуку, яка екстрагується бенzenом і метилізобутилкетонем [46] та придатна для спектрофотометричного визначення. Купрум (II) утворює з ацетонізонікотинілгідразоном два забарвлених комплекси складу $\text{Cu}:\text{R} = 1:1$ (рН 1,9-2,7) і $\text{Cu}:\text{R} = 1:2$ (рН 5,0-6,3). Оксалілдігідразид утворює з Cu (II) в аміачному середовищі при рН 5-10 розчинний у воді комплекс синього або фіолетового кольору ($\epsilon_{542} = 2,2 \cdot 10^4$) [47, 48]. Бісциклогексаноксалілдігідразон [49] утворює з Купрумом(II) яскраво-фіолетовий комплекс у лужному середовищі (рН 8-10). Визначенню заважають роданіди, ціаніди, тіосульфати та ін.

Комплексні сполуки Купруму (II) з оксалілгідразидом і бісциклогексаноксалілдігідразоном використовуються для фотометричного

визначення Купруму (II) в різних об'єктах [47-49]. Описано комплексоутворюючі властивості гідразида ізонікотинової кислоти по відношенню до Cu(II) та низки інших іонів металів [3].

Широке застосування гетероциклічних азосполук для визначення Купруму (II) різними методами обумовлено їх перевагами перед реагентами інших класів: високою чутливістю до іонів Купруму, великою контрастністю реакції, відсутністю впливу буферних сумішей різного складу, стабільністю оптичної густини комплексів в часі та інші. Властивості і застосування гетероциклічних азосполук докладно описано в монографії В.М. Іванова [50]. 1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН) використовується не тільки як металохромний індикатор, але і як чутливий реагент для фотометричного визначення Купруму. Вивчена екстракція комплексу Cu(II) з ПАН хлороформом із хлоридних, бромідних, роданідних і ацетатних розчинів. В інтервалі рН 1-4 Купрум (II) екстрагується у вигляді комплексної сполуки з співвідношенням $\text{Cu} : \text{ПАН} : \text{A} = 1:1:1$ (A - аніон) [51].

Кращим реагентом на Купрум (II), ніж ПАН, є 4-(2-піридилазо)резорцин (ПАР) [52]. У широкому інтервалі рН (до 12) утворюються комплекси складу 1:1 і 2:1. Комплекс CuR^{2+} володіє інтенсивним поглинанням при 500 нм ($\epsilon_{500} = 7,9 \cdot 10^4$), що дозволяє спектрофотометрично визначати Купрум (II) при рН 9,8. Реакція Cu(II) з ПАР не є селективною, так як в цих умовах Ni, Co і Fe також утворюють забарвлені продукти реакції, але в слабкокислому середовищі (рН 1,5-2,5) в присутності H_2O_2 реакція є вибірковою ($\lambda_{\text{max}} = 540$ нм). Для взаємодії Купруму (II) з 4-(2-піридилазо)резорцином характерне утворення різнолігандних сполук. У присутності 2-амінопіридину (L) при рН 7,5-8,0 утворюється комплекс CuLR [50].

ПАР використовується в фотометричних, титриметричних (як металоіндикатор) методах визначення Купруму (II), а також у хроматографічних методах для його відділення [53-55]. 4-(2-тіазолізо)резорцин та утворює з Купрумом (II) комплекси в широкому

інтервалі рН (до 13): при рН <3 - протонований комплекс, при рН 2,7-3,4 - міцний нейтральний комплекс [56].

Купрум (II) утворює з ЕДТА комплекси в широкому інтервалі рН [57]. Вивчено комплекси Купруму (II) з нітрилтриоцтовою та іншими комплексонами, використовуваними для визначення Купруму (II) різними методами [58]. Підвищення селективності і чутливості методів визначення Купруму (II) до деякої міри можна досягти також поєднанням реакцій маскування комплексом супутніх іонів з вибірковою екстракцією, а здатність комплексонів утворювати з іонами Купруму (II) забарвлені сполуки використовується для розробки спектрофотометричних методів його визначення [57-59].

Етилендіамінтетрапропіонова кислота є вибірково комплексуючим реагентом по відношенню до Купруму (II). Докладні дослідження складу, властивостей і аналітичного застосування різних комплексонів для визначення Купруму (II) описані в роботах [57-60]. Комплекси успішно застосовують також при визначенні Купруму (II) в присутності інших катіонів для усунення заважаючої дії останніх, що підвищує селективність його визначення [57]. Нітрилтриоцтова кислота з Cu(II) проявляє себе як тетрадентатний ліганд і може утворювати комплекси складу 1:1 і 1:2. Велике значення різниці логарифмів констант стійкості цих комплексів $\lg K_1 - \lg K_2$, складає 7,5, говорить про те, що Cu(II) , який має координаційне число 4, не може використовувати в комплексі 1:2 максимальну дентатність ліганду [58].

Заміна однієї з карбоксильних груп в ЕДТА на різні радикали (наприклад, н-бутил, н-циклогексил, н-октил, н-бензил) призводить до зменшення дентатності ліганда і до низьких значень констант стійкості комплексів, що утворюються. Для н-бутил, н-циклогексил-, н-октил- і н-бензилзаміщених ЕДТА рК відповідних комплексів з Cu(II) рівні 12,7; 11,5; 12,5; 16,8 [60].

Найбільш реакційноздатні по відношенню до Купруму (II) органічні сполуки, що містять одночасно атоми Нітрогену та Сульфуру. Найважливіші представники цього класу - дитіокарбамати - утворюють з Купрумом (II) міцні чотириохчленні цикли. Широко використовуються в різних методах визначення Купруму (II) дитизон, меркаптохінолін, рубеановоднева кислота та ін. Комплексоутворення Купруму (II) з деякими сірковмісними органічними реагентами ускладнюється частковим відновленням її до Cu(I) [61].

Дитіокарбамати є високочутливими реагентами на Купрум (II) [62, 63]. Купрум (I) утворює у водних розчинах нестійкі дитіокарбамати, які швидко перетворюються в дитіокарбамати Купруму (II). Дитіокарбамати Купруму (II) утворюються в широкому інтервалі рН 1-12 та екстрагуються чотирихлористим вуглецем, хлороформом, бутилацетатом, амілацетатом, метилізобутилкетонем, бензолом, толуолом, трибутил-фосфатом, ефірами, спиртами, ацетоном, насиченим розчином хлориду кальцію. Кращим екстрагентом є суміш (3:1) амілового спирту і етилацетату [64].

Диетилдитіокарбамат натрію з Cu (II) утворює жовто-коричневу сполуку складу 1:2 ($\epsilon_{435} \leq 14\ 250$). Інтенсивність забарвлення не залежить від надлишку реагенту і кислотності в межах рН 1-6 [3]. Стійкість диетил-, дибутил-, бутил- і гексилдитіокарбаматів з іонами Купруму досліджена в роботах [63, 64]. Константи розподілу диетил- і дибутилдитіокарбаматів і кількісні характеристики екстракції їх комплексів з Купрумом (II) наведені в роботах [64]. Похідні α -амінокислот і дитіокарбамінової кислоти застосовують для маскування Купруму (II) [65]. Рідше використовуються пентаметилендитіокарбамат піперидин, гліциндитіокарбамат амонію, дитіокарбамати піразолінового ряду та ін [66-70]. Досліджено екстракція Cu(II) хлороформними розчинами похідних фенілпіразоліндитіокарбамінової і гексаметилендитіокарбамінової кислот та визначені відповідні константи обміну піразоліндитіокарбаматів з дитизонатами Купруму (II) в хлороформі, константи екстракції і двофазні константи стійкості піразоліндитіокарбаматів [67].

Диетилдитіокарбамати використовуються в методі газорідинної хроматографії (ГРХ) для відділення Купруму (II) від Ni, Zn, Cd, Mg, Pb і Co [68]. Дипропільдитіокарбамат натрію застосовують для газохроматографічного визначення 0,01-1,0 мкг/мл Купруму після екстракції його комплексу в хлороформ; ДДТК диетиламонію - для виділення Купруму (II) з розчинів фосфорної кислоти за допомогою бутилацетату [69]. Аналізований розчин, що містить Купрум (II) та інші перехідні метали, вводять в елюент (розчин ДДТК-Na в метанолі) та пропускають через хроматографічну колонку з сорбентом Гіперсіл ODS. На виході з колонки послідовно вимірюють оптичну густину забарвлених комплексів Cd, Pb, Co і Cu. Поглинання комплексу Купруму вимірюють при 440 нм, що дозволяє визначати 0,05-10 мг/л.

Тіосечовина є хорошим відновником і комплексоутворюючим реагентом для іона Купруму (II) [71]. Комплексоутворення Купруму (II) з тіосечовиною відбувається ступінчасто; константи стійкості (β_1 - β_4) комплексних іонів CuR_n^{2+} ($n = 1, 2, 3, 4$) дорівнюють відповідно 10^9 , $2 \cdot 10^{11}$; $3,2 \cdot 10^{13}$; $4 \cdot 10^{15}$ [78].

Тіосемикарбазид при взаємодії з Купрумом (II) в нейтральних і кислих розчинах утворює забарвлені в синій колір сполуки. Процес відновлення комплексного іона Купруму (II) на крапельно-ртутному катоді є незворотнім [72]. Купрум (I) утворює з тіосемикарбазидом комплекс із співвідношенням $\text{Cu}:\text{R} = 1:1$, використовуваний для його фотометричного визначення. Дані про склад, структуру і властивості тіосемикарбазидатів Купруму (II), виділених в кристалічному стані з сульфатних і нітратних розчинів, не суперечать даним, отриманим фізичними методами. Аналітичне значення мають комплекси Купруму (II) з тіосемикарбазонами і їх похідними, а також з похідними тіокарбазона.

Рубеановоднева кислота використовується для спектрофотометричного визначення Купруму (II). Спиртовий розчин рубеановодневої кислоти (дитіооксаміда) осаджує Cu (II) з аміачних або слабокислих розчинів у вигляді

зеленувато-чорного аморфного осаду, дослідженню ІЧ спектрів якого присвячено роботу [73].

Іони Купруму (II) з дитизоном (дифенілтіокарбазоном) утворюють у водних розчинах малорозчинні дитизонати [74]. Дитизон з іонами Cu (II) утворює сполуку складу $\text{Cu}(\text{HR})_2$ червоно-фіолетового кольору і сполуку CuR жовто-коричневого кольору. Комплекс $\text{Cu}(\text{HR})_2$ утворюється в кислому середовищі при надлишку реагенту, а CuR - в лужному при його нестачі. Обидві сполуки добре розчиняються в органічних розчинниках і не розчиняються у воді [74, 75]. Для кількісного визначення Купруму (II) придатна лише сполука складу $\text{Cu}(\text{HR})_2$ [74]. Константа стійкості дитизоната Купруму (II) в ізоаміловому спирті дорівнює $1,42 \cdot 10^{22}$. За даними [75] Купрум (II) утворює з дитизоном димер. Забарвлені продукти дають також диметилта дитолілтіокарбазони.

Купрум (II) утворює з 8-меркаптохіноліном і його похідними бурі комплекси складу CuR_2 [76]. Меркаптохінолінат Купруму (II) добре екстрагується хлорбензолом, бромбензолом, амілацетатом і ізопропіловим спиртом; гірше - бенzenом, толуеном, дихлоретаном, дуже погано - чотирьохлористим вуглецем, сірковуглецем. Спектр світлопоглинання розчину 8-меркаптохіноліната Купруму (II) в чотирьохлористому вуглеці має три максимуми: 252,5; 275 і 431 нм. Молярні коефіцієнти світлопоглинання відповідно складають $3,1 \cdot 10^4$; $2,9 \cdot 10^4$ і $7,53 \cdot 10^3$. Галогензаміщені меркаптохіноліна так само, як і сам меркаптохінолін, не відновлюють Купрум (II) і дають з іонами Cu(II) та з іонами Cu(I) червоно-бурі комплекси CuR_2 . При взаємодії ацетатних комплексів Cu(II) з 8-меркаптохіноліном спочатку відбувається утворення проміжних комплексів $[\text{CuAc}_x(\text{RH})(\text{H}_2\text{O})_{3-x}]^{2-x}$, а при подальшому додаванні реагенту випадає осад CuR_2 . Іони Cu(I) взаємодіють з 8,8'-дихінолілдисульфідом з утворенням 8-меркаптохіноліната Купруму (II) [76].

Комплекси Купруму (II) з дитіофосфатами покладені в основу екстракційно-фотометричних методів визначення Купруму (II). Ці методи

мають кращу вибірковість по відношенню до Купруму (II) і більшу чутливість, ніж методи з використанням дитіокарбаматів. Похідні дитіофосфорних кислот взаємодіють з Купрумом (II) з утворенням забарвленого в жовтий колір комплексу, який добре екстрагується неполярними і полярними органічними розчинниками. Екстракт комплексу Купруму (II) в CCl_4 поглинає при 420 нм ($\epsilon_{420} = 1,2 \cdot 10^4$) [3], в $CHCl_3$ - при 400 нм ($\epsilon_{400} = 1,04 \cdot 10^4$). Природа розчинника мало впливає на положення максимуму світлопоглинання комплексу; екстракція відбувається в широкому інтервалі кислотності середовища. Диметил, диетил-, діізопропіл-, дибутил-, дибензил-, дифеніл-, дитолілдитіофосфорні кислоти осаджують Купрум з нейтральних або слабкокислих розчинів. Найбільш часто використовують диетилдитіофосфору кислоту і її нікелеву сіль [3].

Із сірковмісних органічних реагентів інших класів для визначення Купруму (II) використовують тіогідроксамові кислоти [77], похідні тіазолідину, тетраетилтиурамдисульфід (дикупраль), тіокетон Міхлера [78] та ін.. Комплекс Купруму (II) з 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрію (унітиолом) Cu_2R_2 досить міцний ($K = 6,99 \cdot 10^{19}$) і придатний для аналітичного визначення Купруму (II) [79].

1.2. Стан у розчинах іонів Купруму (I, II)

Найбільш детальною роботою, присвяченою узагальненню інформації про стан у розведених водних розчинах іонів елементів, є монографія В.А. Назаренка із співавторами [80]. У водних розчинах елементи побічної підгрупи I групи в основному існують у вигляді катіонів Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} [81]. Відомості про константи їх гідролізу приведені в таблиці 1.

Мономірний гідроліз іонів Cu (II) [80].

Метод	T, °C	μ , середовище	Константа рівноваги
Скляний електрод	18	0,02M Cu ²⁺	$pK_{1r}=6,71$
Скляний електрод	15	0,1-0,001M CuSO ₄	$pK_{1r}=7,64\div 7,80$
Cu- амальгамний електрод	25	0,001-0,05M Cu ²⁺	$pK_{2r}^{общ}=13,68$
Скляний електрод	18	Cu(ClO ₄) ₂ $\mu \rightarrow 0$	$pK_{1r}=7,97\div 8,00$
Скляний електрод	30	0,1 (KCl)	$pK_{1r}=6,8$
Скляний електрод	25		$pK_{1r}=8,0$
Скляний електрод	25	$\rightarrow 0$	$pK_{1r}=7,34$
Скляний електрод	25		$pK_{1r} \gg 8$
Скляний електрод	25	0,01-0,5 (KNO ₃)	$pK_{1r} = 7,57$ $pK_{2r} = 7,13$
Метод розчинення	25	CuCl ₂ , $\mu \rightarrow 0$	$pK_{1r} = 8,0;$ $pK_{2r} = 6,82;$ $pK_{3r} = 12,72;$ $pK_{4r} = 13,86;$
Метод розподілення (рідинна екстракція)	25	55% діоксану 3,0 (LiClO ₄)	$pK_{1r}=7,57$
Скляний електрод	25	3,0 (NaClO ₄)	$pK_{1r} = 7,22 (H_2O);$ $pK_{1r} = 7,71 (D_2O);$
Скляний електрод	25	0,1 (NaClO ₄)	$pK_{1r}=7,72$

Найбільш детально в літературі описаний гідроліз іонів Cu²⁺, а в більшості робіт визначено тільки перші константи гідролізу [80]. На основі отриманих даних можна визнати найбільш прийнятними наступні значення послідовних констант гідролізу іонів Cu²⁺: $pK_{1r} = 7,5$; $pK_{2r} = 7,0$; $pK_{3r} = 12,7$; $pK_{4r} = 13,9$ [80-82].

1.3. Міцелярна екстракція: загальна характеристика та аналітичне застосування

Рідино-рідинна екстракція має досить широкий спектр використання для розділення та концентрування у пробопідготовці та аналізі, проте вимагає великої кількості органічних розчинників. З метою усунення або, принаймні, мінімізації використання токсичних органічних розчинників було розроблено багато способів попередньої підготовки зразків та методів розділення та концентрування. Серед них найбільш поширеними є твердофазна екстракція, твердофазна та рідинна мікроекстракція, а також міцелярна екстракція.

Застосування міцелярної екстракції у водних розчинах для подальшого аналітичного визначення мікроелементів та органічних сполук привертає все більше уваги протягом останніх років [83-94]. Міцелярна екстракція (cloud point extraction, CPE) – метод попереднього концентрування за допомогою поверхнево-активних речовин (ПАР), який ґрунтується на існуванні «точки помутніння». Здатністю розшаровуватися на дві рідкі фази володіють водні розчини ПАР усіх типів [95, 96]. Детальніше розглянемо міцелярну екстракцію фазами неіоногенних поверхнево-активних речовин (НПАР). Система вода-НПАР існує як псевдооднорідний міцелярний розчин при низьких температурах, але при нагріванні вище «точки помутніння» стає каламутною і розділяється на дві фази: одна з них, збагачена ПАР (міцелярно-насичена; micellar-rich phase або surfactant rich phase), інша – водна фаза (micellar-dilute phase, micelle-poor, aqueous phase). Речовина, яка присутня в системі, мігрує і концентрується в міцелярно-насиченій фазі [97-105].

Типові НПАР на основі оксиду етилену розчиняються у воді внаслідок утворення водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга і молекулами води. Водні розчини оксиетильованих НПАР при нагріванні до деякої критичної температури зазнають оборотній фазовий перехід, який визначається як точка помутніння, зазвичай становить 45-65 °С. Водорозчинність НПАР пов'язана з гідрофільно-ліпофільним балансом і обумовлена гідратацією оксиетиленового ланцюга. При нагріванні розчину

відбувається розрив водневих зв'язків між кисневими атомами ланцюга і молекулами води. Дегідратація оксиетиленових ланцюгів НПАР поблизу точки помутніння веде до злиття дрібних міцел у більші, а при температурі вище точки помутніння починається виділення збагаченої ПАР фази, яка має вигляд рідкого концентрату. Фаза, збагачена НПАР, солубілізує мікрокомпоненти аналізованої системи і вилучає останні з водного розчину. Можливість розділення фаз обумовлена відмінністю густини міцелярної та водної фаз. Охолодження отриманого розчину та центрифугування сприяє утворенню більш в'язкої міцелярно-насиченої фази, яку легше відокремити від водної фази [106].

Для посилення ефекту міцелярної екстракції пропонуються також деякі фізичні методи, такі як ультразвукове або мікрохвильове опромінення. На відміну від температурного ініціювання, при якому виділення міцелярної фази починається через 15-60 хвилин витримки на водяній бані при заданій температурі $\sim 80^\circ\text{C}$, ультразвукова обробка дозволяє скоротити час виділення міцелярної фази до 5-30 хвилини (при температурах $30-70^\circ\text{C}$) [107-109]. А при мікрохвильовому опроміненні потужністю 300-600 Вт розділення фаз починається через 5-10 хвилин [110]. Описано також позитивний вплив на міцелярну екстракцію електролітів та карбонових кислот, що сприяють зменшенню температури «точки помутніння» [90, 92, 95, 100].

Внаслідок амфифільної природи міцелярна фаза НПАР здатна вилучати гідрофільні і гідрофобні субстрати. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування обумовлена можливістю досягнення високого ступеня вилучення і високих коефіцієнтів концентрування аналітів. Такий метод, як і низка інших мініатюризованих екстракційних методів має низьку вартість, простоту і легко поєднується зі спектрофотометрією [111-115], атомно-абсорбційною спектроскопією [116-123], ICP-MS [124] та іншими методами аналізу [124-127].

Іони металів вилучаються у фазу міцели у формі комплексних сполук з органічними лігандами. Таким чином, при відповідному виборі органічного

ліганда і НПАР для міцелярної екстракції можливе універсальне і ефективне вилучення мікродомішок органічних і неорганічних речовин, у тому числі іонів металів, з водного середовища у рідку міцелярну фазу [106, 111-115]. Як було показано вище, іони Купруму(II) взаємодіють з оксигеновмісними лігандами, до яких можна віднести похідні 6,7-дигідроксибензопірилію, які зарекомендували себе як ефективні аналітичні реагенти для визначення Молібдену [83, 128]. В наших роботах [129-135] показано, що 2,4-заміщені похідні 6,7-дигідроксибензопірилію здатні до взаємодії з іонами низки інших елементів, зокрема Купруму(II), а такі комплекси можуть представляти собою нові аналітичні форми для розробки комбінованих спектроскопічних методів визначення Купруму(II).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

1. Розглянуто форми існування іонів Купруму (I, II) у водних розчинах, їх реакційну здатність та особливості взаємодії з неорганічними та органічними лігандами. Відзначено, що найбільшого аналітичного застосування знайшли хелатоутворюючі реагенти, які містять в якості донорних атомів N, O або S. Зазначено, що не менш реакційноздатними по відношенню до йонів Купруму (II) є реагенти, які містять гідрокси- і карбокси- або дві гідроксигрупи в орто-положенні одна до одної.
2. Відмічено, що незважаючи на численність лігандів, здатних до взаємодії з іонами Купруму(I, II), та запропонованих на їх основі аналітичних форм, одним із напрямків, що продовжує розвиватись, залишається пошук нових, більш ефективних органічних реагентів з покращеними хіміко-аналітичними характеристиками.
3. Відзначено, що на даний час спектрофотометрія та атомно-абсорбційна спектроскопія залишаються одними з найбільш доступних і простих методів визначення слідових кількостей Купруму(II), а чутливість визначення може бути суттєво збільшена за рахунок попереднього концентрування. Причому в якості методу для ефективного концентрування мікрокількостей Купруму(II) раціонально розглядати рідинно-рідинну екстракцію та зокрема, міцелярну екстракцію.
4. Коротко наведено інформацію щодо можливостей міцелярно-екстракційного концентрування фазами на основі неіоногенних поверхнево-активних речовин. Показано, що для інтенсифікації міцелярно-екстракційного вилучення мікрокомпонентів запропоновано ультразвукове та мікрохвильове опромінення, проте можливості хімічного ініціювання утворення міцелярної фази мало досліджені.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мідь – наномідь: хіміко-фармацевтичний аспект: монографія / Г.О. Сирова, В.О. Макаров, М.М. Мішина, В.Л. Авраменко, В.В. Лапшин, В.В. Макаров. Х: «Планета-Принт». 2019. 91 с.
2. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. М.: Оникс 21 век: Мир. 2004. 216 с.
3. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. М.: Наука, 1990. 280 с.
4. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.
5. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. М.: Мир. 1969. Ч. 3. 592 с.
6. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. 268 с.
7. Черная С.С., Мацевский Б.П., Фиошин Е.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования ионов меди (I) и меди (II) в хлоридных водных растворах. *Известия Академии Наук Латвийской ССР. Сер. хим.* 1983. № 3 С. 336–340.
8. Richard W. Ramette, Grace Fan Copper (II) chloride complex equilibrium constants. *Inorganic Chemistry*. 1983. Vol. 22. P. 3323–3326. <https://doi.org/10.1021/ic00164a029>
9. Lesley A. Ashton, Joseph I. Bullock, Peter W.G. Simpson The association constant of the first chloro-copper (II) complex in water to 100°C. *Polyhedron*. 1985. Vol. 4. P. 1323–1327. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84127-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84127-3)
10. Методы обнаружения и разделения элементов: Практическое Руководство. Под. ред. И.П. Алимарина. М.: Изд-во. МГУ, 1984. 208 с.
11. Боос Г.А., Яркова Э.Г., Прибылов К.П. Исследование разнолигандного аммиачно-тиосульфатного комплекса ионов меди (II). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1984 Т. 27. С. 6–8.

12. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Равновесия в растворах пирофосфатных комплексов. *Журн. аналит. химии*. 1956. Т.11. С. 536–543.
13. Коваленко П.Н., Багдосаров К.Н. Об электродной поляризации при электролизе меди в оксалатном буферном растворе. *Журн. физ. химии*. 1952. Т. 26. С. 605–610.
14. Ebbe R. Still, Peter Wikberg Solution studies of systems with polynuclear complex formation. 1. The copper (II) citrate system. *Inorganica Chimica Acta*. 1980. Vol. 46. P. 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84183-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84183-3)
15. Semb A., Langmyhr F.J. Complex formation of copper (II) with chrome azurol s. *Analytica Chimica Acta*. 1966. Vol. 35. P. 286–292. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)81678-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)81678-0)
16. Дедков Ю.М., Колузанова В.П., Киракосян А.К. Пикрамин-эпсилон как реагент для фотометрического определения меди (II). *Журн. аналит. химии*. 1970. Т. 25. Выпуск 8. С. 1482–1486.
17. Svach M. Use of Pyrocatecholsulfonephthalein in Colorimetric Analysis of Bismuth, Thorium, and Copper. *Zeitschrift für Analytische Chemie*. 1956. Bd.149. P. 414–419.
18. Malik A.U., Rahman S.M.F. On the composition and stability of Cu(II) complexes of 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonic acid (chromotropic acid) and p-Nitrobenzeneazochromotropic acid (chromotrope 2B). *J. Inorg. and Nucl. Chem*. 1964. Vol. 26. P. 385–386.
19. Оханова Л.А., Большакова Л.И., Саввин С.Б. Новые реагенты для фотометрического определения меди. *Журнал аналит. химии*. 1968. Т. 23. № 10. С.1562–1564.
20. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. М.: Наука. 1986. 200 с.
21. Berg E.W., Day M.C. The spectrophotometric determination of copper as the 2-furoyltrifluoroacetone chelate. *Analytica Chimica Acta*. 1958. Vol. 18. P. 578–581. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)87180-9](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)87180-9)
22. Faron M.F., Perry D.C., Kuska H.A. Mixed acetylacetonato complexes of copper (II). *Inorganic Chemistry*. 1968. Vol. 7. P. 2415–2418.

23. Яцимирский К.Б. Природа координируемых групп и устойчивость металлокомплексов. *Журн. неорган. химии*. 1986. Т. 31. Выпуск 1. С. 3–9.
24. Склeнская Э.В., Карапетьянц Ш.Х. Константы нестойкости комплексов переходных металлов с моноэтаноламином, диэтаноламином, триэтаноламином и бутилдиэтаноламином. *Журн. неорган. химии*. 1966. Т. 11. Выпуск 12. С. 2749–2754.
25. Tomic E.A., Bernard J.L. Spectrophotometric Determination of Copper with Ethylenediamine. *Anal. Chem.* 1962. Vol. 34. P. 632–635.
26. Сычев А.Я., Мицул Н.С. Комплексообразование меди и никеля с некоторыми дипептидами. *Журн. неорган. химии*. 1967. Т. 12. Выпуск 8. С. 2127–2131.
27. Uhlemann E., Waiblinger K. Zur Komplexchemie der Cuproine. VI. Spektrophotometrische Kupferbestimmung mit 3,3'-Dimethylen-4,4'-diphenyl-2,2'-dichinoly. *Anal. chim. acta.* 1968. Vol. 41. P. 161–164. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80374-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80374-3)
28. Гершунс А.Л., Адамович Л.П., Скоробогатов В.М. Экстракция комплекса Cu(I) с 2,2'-дихинолилом в присутствии кислотных красителей. *Журн. аналит. химии*. 1974. Т. 29. №10. С. 1905–1911.
29. Uhlemann E., Thomas P., Kempter G. Zur Komplexchemie der Cuproine. I. Die Bestimmung von Kupfer mit 2,3,8,9-Dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin. *J. prakt. Chem.* 1965. Bd. 30. S. 273–279. <https://doi.org/10.1002/prac.19650300506>
30. Ackermann G., Angermann W. Spektrophotometrische bestimmung von kupfer mit 2,3,8,9-dibenzo-4,7-dimethyl-5,6-dihydro-1,10-phenanthrolin (cuprotest). *Talanta*. 1968. Vol. 15. P. 79–85.
31. Гершунс А.Л., Вerezубова А.А., Толстых Ж.А. Фотоколориметрическое определение меди с помощью 2,2'-бицинхониновой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1961. Т. 4 №1. С. 25–27.

32. Гершунс А.Л., Гринева Л.Г. Спектрофотометричне дослідження взаємодії ефірів деяких заміщених 2,2'-біцинхонінової кислоти з іонами одновалентної міді. *Укр. хім. журн.* 1971. Т. 37. С. 176–178.
33. Гершунс А.Л., Назарова Р.И. Исследование равновесия комплексообразования Cu^+ -ионов с некоторыми производными 2,2'-бицинхониновой кислоты. *Укр. хім. журн.* 1969. Т. 35. С. 922–924.
34. Подчайнова В.Н., Беднягина Н.П., Малкина Т.Г., Оглоблина Р.И., Шевелина И.И. Дубинина Л.Ф., Дементьева М.И. и Кузнецова Т.А. Фармазоны как аналитические реагенты. *Журн. аналит. химии.* 1977. Т. 32. Выпуск 4. С. 822–836.
35. Burba P., Willmer P.G. Analytische Multielement-Anreicherung an metallhydroxidbeladener Cellulose. *Fresenius Ztschr. anal. Chem.* 1985. Bd. 321. S. 109–118.
36. Stephen W.I., Uden P.C. Quinoxalines as analytical reagents: Derivatives containing the copper (I)-specific grouping. *Anal. chim. acta.* 1967. Vol. 39. P. 357–368. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80515-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80515-8)
37. Мустафин И.С., Фрумина Н.С., Интелегатор М.Д. Ассортимент реактивов на медь. М.: НИИТЭХИМ. 1969. 78 с.
38. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. М.: Наука. 1977. 236 с. (Аналитические реагенты.)
39. Бабко А.К., Михельсон П.Б. Карпова Л.В., Карпусь Н.Н. Комплексообразование в системе медь (I) – диметилглиоксим и медь (II) – диметилглиоксим в кислой среде. *Журн. неорганической химии.* 1969. Т. 14. Выпуск 1. С. 124–130.
40. Senf H.J. Dünnschichtchromatographie in der anorganischen Analyse. *Mikrochim. acta.* 1969. Bd. 3. S. 522–526. <https://doi.org/10.1007/BF01216453>
41. Ditzier M.A., Pierre-Jacques H., Harrington S.A. Immobilization as a Mechanism for Improving the Inherent Selectivity of Photometric Reagents. *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58. P 195–200. <https://doi.org/10.1021/ac00292a047>

42. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М: Наука. 1979. 328 с. (Аналитические реагенты).
43. Селянина В.Г., Борковский В.Ф. Комплексообразование меди (II) с нитрозо-р-солью. *Журн. аналит. химии*. 1973. Т. 28. С. 473–478.
44. Chatterjee K.K. Ultraviolet absorption spectra of α -nitroso β -naphthol and its copper chelate. *Anal. chim. acta*. 1959. Vol. 20. P. 423–427. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(59\)80092-1](https://doi.org/10.1016/0003-2670(59)80092-1)
45. Савостина В.М., Зоммер С., Пешкова В.М. Экстракция меди 1-нитрозо-2-нафтолом. *Журн. аналит. химии*. 1971. Т. 26. С. 178–179.
46. Geering H.R., Hodson J.F. Extraction and stability constants of copper complexes of 1,5-diphenylcarbazone. *Anal. chim. acta*. 1966. Vol. 36. P. 537–540. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(66\)80092-2](https://doi.org/10.1016/0003-2670(66)80092-2)
47. Stark G.R., Dawson C.R. Spectrophotometric microdetermination of copper in copper oxidases using oxalyldihydrazide. *Anal. Chem.* 1958. Vol. 30. P. 191–194.
48. Матросова Т.В. Фотоколориметрическое определение меди с оксалилдигидразидом. *Завод. лаб.* 1965. Т. 31. С. 38–39.
49. Rohde R.K. Spectrophotometric determination of copper in lead, tin, aluminium, zinc, and their alloys with biscyclohexanone oxalyldihydrazone. *Anal. Chem.* 1966. Vol. 38. P. 911–913.
50. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. 1982. 129 с. (Аналитические реагенты).
51. Булатов М.И., Муховикова Н.П. Спектофотометрическое изучение экстракции пиридилазонафтолата меди хлороформом. *Журн, аналит. химии*. 1979. Т. 34. Выпуск 6. С. 1073.
52. Hnilickova M., Sommer L. 4-(2-Pyridylazo)resorcin als chelatometrischer Indikator. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* 1961. Vol. 26. P. 2189–2205. <https://doi.org/10.1135/cccc19612189>

53. Татаев О.А., Ахмедов С.А., Ахмедова Х.А. Селективный фотометрический метод определения меди. *Журн. аналит. химии*. 1969. Т. 24. Выпуск 6. С.834–837.
54. Пятницкий И.В., Мамулия С.Т., Григалашвили К.И., Коломиец Л.Л. Экстракция комплексов меди, никеля, цинка и кадмия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и 2-аминопиридином. *Укр. хим. журн.* 1984. Т.50. № 9. С. 977–981.
55. Олейник А.А., Яншевская Т.А., Адамович Л.П., Гершунс А.Л. Взаимодействие ионов меди с некоторыми производными 4-(2-бензтиазолилазо)-резорцина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 1982. Т. 25. С. 156–158.
56. Hrdlicka A., Langova M. Complex equilibria and spectrophotometric determination of copper with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and 4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Coll. Czechosl. Chem. Commun.* 1980. Vol. 45. P. 1502–1524. <https://doi.org/10.1135/cccc19801502>
57. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны М.: Химия. 1970. 416 с
58. Ластовский Р.П., Колпакова И.Д., Дятлова Н. М., Лаврова О.Ю. Новые комплексоны. Синтез и изучение комплексонов триазинового ряда. *Журн. аналит. химии*. 1960. Т. 15. Выпуск 4. С 419–423.
59. Nielsch W. Photometrische Kupferbestimmung mit Diaminoeyklohexantetraessigsäure. *Mikrochim. acta*. 1959. N 3. S. 419–423. <https://doi.org/10.1007/BF01216861>
60. Фридман А.Я., Ластовский Р.П., Фридман Я.Д., Дятлова Н.М. Об устойчивости в растворе смешанных соединений меди (II) с аммиаком и комплексонами. *Журн. неорганической химии*. 1969. Т. 14. Выпуск 7. С.1830–1834.
61. Соложенкин П.М., Ларин Г.М., Семенов Е.В. и др. Изучение методом ЭПР смешанных комплексов меди с O-,N-, S-содержащими лигандами. *Координац. химия*. 1980. Т. 6. Выпуск 3. С. 338–343.

- 62.Бырько В.М. Дитиокарбаматы М.: Наука. 1984. с.341 (Аналитические реагенты).
- 63.Тулюпа Ф.М., Усатенко Ю.И., Баркалов В.С. О прочности диэтил-, дибутил-, бутил- и гексилдитиокарбаминатов некоторых металлов. *Журн. неорганической химии* 1969. Т. 13. Выпуск 12. С. 3227–3229.
- 64.Бабко А.К., Фрегер С.В., Овруцкий М.И., Лисецкая Г.С. Экстракция диэтилдитиокарбаминатов металлов из водных растворов. *Журн. аналитической химии*. 1967. Т. 22. Выпуск 5. С. 670–674.
- 65.Бусев А.И., Бырько В.М., Ковтун Н.П., Каралашвили Л.Г. Дитиокарбаминаты – производные α -аминокислот как реагенты для маскировки. *Журн. аналитической химии*. 1970. Т. 25. Выпуск 2. С. 237–242.
- 66.Ramachandran C.G., Satyanarayana V.R., Vasudeva A.R. Spectrophotometric determination of copper with piperidinium piperidyl dithioformate. *Mikrochim. acta*. 1961. N 5. S. 747–748. <https://doi.org/10.1007/BF01217362>
- 67.Бусев А.И., Бырько В.М., Квеситадзе А.Г., Кошель З.М. Экстракция меди (II) пиразолиндитиокарбаминатами в хлороформе. *Журн. аналитической химии*. 1971 Т. 26. Выпуск 11. С. 2225–2231.
- 68.Carvajal N.J., Zienius R.H. Gas chromatographic analysis of trace metals isolated from aqueous solutions as diethyldithiocarbamates // *J. Chromatogr.* 1986. Vol. 355. P. 107–116. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)97307-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)97307-8)
- 69.Nikolova B., Jordanov N. Determination of copper, cadmium, lead and bismuth in phosphoric acid solutions by atomic-absorption spectrometry after extraction with diethylammonium diethyldithiocarbamate and butyl acetate. *Talanta*. 1982. Vol. 29. P. 861–866.
- 70.Smith R.M., Yankey L.E. Determination of metal ions by liquid chromatography incorporating dithiocarbamates in the eluent. *Analyst*. 1982. Vol. 107. P. 744–748. <https://doi.org/10.1039/AN9820700744>
- 71.Onstott E.I., Laitinen H.A. Polarography of Copper Complexes. II. Dipyritydyl, Orthophenanthroline and Thiourea Complexes. A Double Complex System. *J.*

- Amer. Chem. Soc.* 1950. Vol. 72. P. 4724–4728.
<https://doi.org/10.1021/ja01166a105>
72. Подчайнова В.Н., Иванцова М.К. Полярографическая характеристика тиосемикарбазидного комплекса меди в сернокислом и солянокислом растворах. *Журн. аналит. химии.* 1958. Т. 13. Выпуск 3. С. 284–288.
73. Barcelo J. The infra-red spectrum of some metallic chelate compounds—I Rubeanates. *Spectrochim. acta.* 1958. Vol. 10. P. 245–249.
[https://doi.org/10.1016/0371-1951\(58\)80089-2](https://doi.org/10.1016/0371-1951(58)80089-2)
74. Иванчев Г. Дитизон и его применение М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 450 с.
75. Irving H.M.N.H., Kiwan A.M. Studies with dithizone: Part XXV. Secondary copper(II) dithizonate. *Anal. chim. acta.* 1971. Vol. 56. P. 435–446.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)80933-8](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(01)80933-8)
76. Банковский Ю.А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига; Зинатне. 1978. 488 с.
77. Маклакова В.П. Применение тиогидроксамовых кислот в аналитической химии. Фотометрическое определение меди (II). *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. Выпуск. 2. С. 257–259.
78. Мацибура Г.С., Рябушко О.П., Пилипенко А.Г. Исследование взаимодействия меди (I) с тиокетоном михлера. *Журн. аналит. химии.* 1981. Т. 36. Выпуск 3. С. 449–453.
79. Оспанов Х.К., Федосов С.Н., Рождественская З.Б. Исследование состава прочности комплексного унитиолата меди в связи с его аналитическим применением. *Журн. аналит. химии.* 1968. Т. 23. Выпуск 2. С. 175–180.
80. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.
81. Paulson, A.J., Kester, D.R. Copper(II) ion hydrolysis in aqueous solution. *J Solution Chem.* 1980. Vol. 9. P. 269–277. <https://doi.org/10.1007/BF00644552>.
82. Bryantsev V.S., Diallo M.S., Goddard W.A. Computational Study of Copper(II) Complexation and Hydrolysis in Aqueous Solutions Using Mixed

- Cluster/Continuum Models *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009. Vol. 113 (34). P. 9559–9567. <https://doi.org/10.1021/jp904816d>
83. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal*. 2018. Vol. 142. P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
84. Man B.K.W., Lam M.H.W., Lam P.K.S., Wu R.S.S., Shaw Cloud-point extraction and preconcentration of cyanobacterial toxins (microcystins) from natural waters using a cationic surfactant. *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36. P. 3985–3990. DOI: 10.1021/es020620v
85. Kiran K., Kumar K.S., Prasad B., Suvardhan K., Lekkala R.B., Janardhanam K.J. Speciation determination of chromium (III) and (VI) using preconcentration cloud point extraction with flame atomic absorption spectrometry (FAAS). *Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. P. 582–586. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.007>
86. Meeravali, N.N., Jiang S-J. A novel cloud point extraction approach using cationic surfactant for the separation and pre-concentration of chromium species in natural water prior to ICP-DRC-MS determination. *Talanta*. 2009. Vol. 80. P.173–178. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.06.051>
87. N. Altunay, R. Gürkan, U. Orhan, A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Additives and Contaminants - Part A*. 2015. Vol.32. P.1475-1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
88. S. Yang, X. Fang, L. Duan, S. Yang, Z. Lei, X. Wen, Comparison of ultrasound-assisted cloud point extraction and ultrasound-assisted dispersive liquid liquid microextraction for copper coupled with spectrophotometric determination. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol.148. P. 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.03.129>

89. P. V. Racheva, N. P. Milcheva, F. Genc, K. B. Gavazov, A centrifuge-less cloud point extraction-spectrophotometric determination of copper(II) using 6-hexyl-4-(2-thiazolylazo)resorcinol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2021. Vol. 262. P.120106
<https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120106>
90. N. Sato, M. Mori, H. Itabashi, Cloud point extraction of Cu(II) using a mixture of Triton X-100 and dithizone with a salting-out effect and its application to visual determination, *Talanta*. 2013. Vol. 117. P.376–381.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.08.025>
91. Candir S., Narin I., Soylak M. Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*. 2008. Vol. 77. P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>
92. H. Reffas, T. Benabdallah, M. Youcef, H. Ilikti, Study on the Cloud Point Extraction of Copper(II) from an Aqueous Sulfate Medium with N,N'-Bis(salicylideneaminoethyl)amine Polydentate Schiff Base into a Nonionic Surfactant Phase, *J. Chem. Eng. Data*. 2010. Vol. 55. P. 912-918.
<https://doi.org/10.1021/je900522g>
93. Мандзюк М. Г., Куличенко С. А. Мицеллярная экстракция ионов легко гидролизующихся металлов с 2,3,7-триоксифлуоронами в модифицированную фазу цетилпиридиний хлорида. *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 1. С. 99–102.
94. Theodosios Sikalos I., Evangelos K. Paleologos. Cloud Point Extraction Coupled with Microwave or Ultrasonic Assisted Back Extraction as a Preconcentration Step Prior to Gas Chromatography. *Analytical Chemistry*. Vol. 77(8). P. 2544–2549. doi:10.1021/ac048267u
95. Samaddar S., Sen K. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20. P.1209–1219
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.033>

96. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta*. 2013. Vol. 110. P. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
97. Bazel Ya., Tupys A., Ostapiuk Yu., Tymoshuk O., Matiichuk V. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol. *J. Mol. Liquids*. 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI:10.1016/j.molliq.2017.07.047
98. Filik H., Aksu D. Determination of vanadium in food samples by cloud point extraction and graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Food Anal. Methods*. 2012. Vol. 5. P. 359–365.
99. Мозан А. А., Данчук А. И., Доронин С. Ю., Чернова Р. К. Экстракционное «cloud point» концентрирование соединений свинца мицеллярными фазами ПАВ. *Изв. Сарат. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2014. Т. 14. № 3. С. 10–15.
100. Quina F.H., Hinze W.L. Surfactant-Mediated Cloud Point Extractions: An Environmentally Benign Alternative Separation Approach. *J. of Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38. P. 4150–4168
101. Морев А.А., Виноградова О.В. Определение макро- и микроэлементов в молочных, мясных, рыбных продуктах питания методом атомно-эмиссионной спектрометрии с микроволновой плазмой. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 3. С. 14–19. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-14-19>
102. Сувернева О. Л. Перспективы использования мицеллярно-экстракционного концентрирования в процессах очистки и химического анализа водных объектов. *В мире научных открытий*. 2009. № 5. С. 91–93.
103. Stefanova-Bahchevanska T., Milcheva N., Zaruba S., Andruch V., Delchev V., Simitchiev K., Gavazov K. A green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination. *J. Mol. Liquids*. 2017. Vol. 248. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.046>

104. Huang X., W. Zhang; G. Xu; S. Han; Y. Li; C. Li. Mixed micellar medium for the spectrophotometric determination of molybdenum in molybdenum/tungsten mixtures. *Talanta*. 1998. Vol. 47. P. 869.
105. Shrivastava K., Agrawal K., Harmukh N. Trace level determination of molybdenum in environmental and biological samples using surfactant-mediated liquid-liquid extraction. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161. P. 325–329.
106. Kulichenko S., Doroschuk V., Lelyushok S. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase. *Talanta*. 2003. Vol. 59. P. 767–773. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00617-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00617-3)
107. Hashemi M., Daryanavard S. Ultrasound-assisted cloud point extraction for speciation and indirect spectrophotometric determination of chromium(III) and (VI) in water samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 92. P. 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.02.073>
108. Raphael Biata N., Geaneth Pertunia Mashile, Ramontja, Nomvano Mketi, Philiswa N. Nomngongo. Application of ultrasound-assisted cloud point extraction for preconcentration of antimony, tin and thallium in food and water samples prior to ICP-OES determination. *Journal of Food Composition and Analysis*. 2019. Vol.76. P. 14–21.
109. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2016. Vol. 155. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
110. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>

111. Liang P., Yang J. Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent. *J. Food Compos. Anal.* 2010. Vol. 23. № 1. P. 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.01.015>
112. E. Yilmaz, M. Soylak, Switchable solvent-based liquid phase microextraction of copper(II): optimization and application to environmental samples. *J. Anal. At. Spectrom.* 2015. Vol. 30. P. 1629–1635. <https://doi.org/10.1039/C5JA00012B>
113. E.A. Asghari, M. Ghazaghi, M. Rajabi, M. Behzad, M. Ghaedi, Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction combined with high performance liquid chromatography-UV detection for simultaneous preconcentration and determination of Ni, Co, Cu and Zn in water samples. *J. Serb. Chem. Soc.* 2014. Vol. 79. P. 63–76. <https://doi.org/10.2298/JSC062212081A>
114. A.A. Ghali, A.S. Hussein, Cloud point extraction for the separation, preconcentration and spectrophotometric determination of trace copper (II) in herbal plants samples using new synthesized reagent. *J. Global Pharma Technol.* 2019. Vol. 11. P. 817–826.
115. E. Ghasemi, M. Kaykhahi, Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry. *Eurasian J. Anal. Chem.* 2017. Vol. 12. P. 313–324. <https://doi.org/10.12973/ejac.2017.00172a>.
116. E.C. de Oliveira, M.I. Monteiro, F.V. Pontes, M.D. de Almeida, M.C. Carneiro, L.I. da Silva, A. Alcover Neto. Impact of the analytical blank in the uncertainty evaluation of the copper content in waters by flame atomic absorption spectrometry. *J. AOAC Int.* 2012. Vol. 95. P. 560. <https://doi.org/10.5740/jaoacint.11-018>
117. M.S. Luz, A.N. Nascimento and P.V. Oliveira, Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2013. Vol. 115. P. 409. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.05.034> .

118. V. Lemos, M. Santos, M. dos Santos, D. Vieira, C. Novaes, Determination of copper in water samples by atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *Microchim Acta*. 2007. Vol. 157. P. 215–222. <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0652-4>
119. N. Şatıroğlu, Ç. Arpa, Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*. 2008. Vol.162. P.107–112. <https://doi.org/10.1007/s00604-007-0904-y>
120. H. Xu, W. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Wang, Simultaneous Preconcentration of Cobalt, Nickel and Copper in Water Samples by Cloud Point Extraction Method and their Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Procedia Environmental Sciences*. 2013. Vol. 18. P.258-263. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2013.04.033>
121. M.A. Farajzadeh, M. Bahram, B.G. Mehr, J.A. Jönsson, 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. *Talanta*. 2008. Vol. 75. P. 832–40. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.12.035>.
122. M. Rajabi, S. Asemipour, B. Barfi, M. R. Jamali, M. Behzad, Ultrasound-assisted ionic liquid based dispersive liquid–liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry of cobalt, copper, and zinc in environmental water samples. *Journal of Molecular Liquids*. 2014. Vol. 194. P. 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.01.026>
123. Citak D., Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem. Toxicol.* 2010. Vol. 48. P. 1399–1404. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.03.008>
124. Mozhayeva D., Engelhard C. A quantitative nanoparticle extraction method for microsecond time resolved single-particle ICP-MS data in the presence of a high background. *J. Anal. At. Spectrom.* 2019. <https://doi.org/10.1039/C9JA00042A>

125. Silva F.L.F., Matoa W.O., Lopes G.S. Determination of cadmium, cobalt, copper, lead, nickel and zinc contents in saline produced water from the petroleum industry by ICP OES after cloud point extraction. *Anal. Methods*. 2015. Vol. 7. P. 9844–9849. <https://doi.org/10.1039/C5AY01026H>
126. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadi F., Rajabi H. R., Soylak M. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. № 3. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.108>
127. Manzoori L.J., Karim-Nezhad G. Selective Cloud Point Extraction and Preconcentration of Copper by the Use of Dithizone as a Complexing Agent. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2005. Vol. 24. P.47–52.
128. Snigur D.V., Barbalat D.A., Chebotarev A.N., Synievyd A., Bevziuk K. V. A rapid cloud point extraction of Molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium perchlorate prior to its spectrophotometric determination. *Chem. Pap.* 2021. Vol. 75. P. 1823–1830. <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01436-3>
129. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Vi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2017. Т. 1. №110. С. 36–42.
130. Чеботарёв А.Н., Дубовый В.П., Демчук А.В., Клочкова А.А., Снигур Д.В. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84(8). С.104–109.
131. Дубовый В.П., Демчук А.В., Клочкова А.А., Снигур Д.В. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії»*. Одесса. 2018. С.72.

132. Дубовый В.П., Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В. Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксибензопирилия. *Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції*. Київ. 2020. С.62.
133. V. Dubovyi, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur Extraction-spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrilium Chloride in Waters. *Eastwest Chemistry Conference*. 2018. Lviv. 2018. P-055.
134. В. Дубовий, О. Чеботарьов, А. Клочкова, Д. Снігур Міцелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II). *Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. "Аналітична хімія - методи та інструменти"* Ужгород. 2019. С. 44.
135. В.П. Дубовий, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії»*. Київ. 2021. С. 14.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Реактиви, апаратура і допоміжне обладнання

Реактиви. Всі розчини готували при кімнатній температурі (25 ± 1 °C).

- Вихідний розчин Купрум(II) сульфату CuSO_4 0,01 моль/л.

Розчин готували з наважки 2,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (M 249,68) «ч.д.а.», яку вносили в колбу об'ємом 1 л, розчиняли в 200 мл дистильованої води, додавали 5 мл конц. H_2SO_4 і доводили до мітки дистильованою водою. Одержаний розчин стандартизували йодометрично [1-2].

У колбу для титрування вносять із мірного циліндра 15 мл 20 % (об/об) розчину KI, 2 мл 2 Н розчину сульфатної кислоти і 25 мл досліджуваного розчину. Накривають колбу годинниковим склом і залишають суміш на 5 хв (для завершення реакції) у темному місці. Після цього титрують розчином натрію тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, до знебарвлення крохмалю. Титрування повторюють 3 рази, із результатів розраховують середнє значення.

Робочі розчини з меншою концентрацією отримували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням.

- Вихідний розчин реагенту 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилії хлориду або перхлорату (ДФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували, розчиняючи точну наважку сухого реагенту в етанолі.
- Вихідний розчин реагенту 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилії хлориду або перхлорату (МФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували, розчиняючи точну наважку сухого реагенту в етанолі.
- Вихідний розчин реагенту 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилії хлориду або перхлорату (ДМДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували, розчиняючи точну наважку сухого реагенту в дистильованій воді.

- Розчин Тритону X-100 з концентрацією 10 об.% готували розведенням комерційного препарату.
- Використовували 0,5 моль/л та 0,75 моль/л розчини амонію бензоату, одержані шляхом розчинення відповідно 6,9575 г та 10,4363 г солі у 100 мл дистильованої води.
- Використовували розчини H_2SO_4 з концентрацією 0,5 моль/л.
- Оцтово-ацетатні буферні розчини із заданим рН готували розчиненням 2 г NaOH «ч.д.а.» з додаванням точного об'єму 1 моль/л розчину оцтової кислоти згідно методики [3].
- Натрієві солі о-, м- та п-толуїлових кислот з концентрацією 0,25 моль/л одержували шляхом розчинення 1,7 г відповідної кислоти в 100 мл 0,25 моль/л розчині натрій гідроксиду.
- Розчин ПВС з концентрацією 3% готували розчиненням наважки сухого реагенту у дистильованій воді на водяній бані.
- Органічні розчинники: метанол, етанол, ізопропанол, хлороформ, ацетонітрил, тетрагідрофуран (ТГФ), ацетон, нітробензен використовували без додаткової очистки.

Апаратура і допоміжне обладнання. Спектрофотометричні дослідження проводили на спектрофотометрах СФ-56 («Ломо-Спектр», Санкт-Петербург, РФ) та Specord UV VIS (Carl Zeiss, Німеччина) у діапазоні довжин хвиль 200-750 нм.

Іонометричні дослідження проводили на іонометрі И-160, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами; рН розчинів контролювали за допомогою хлорсрібного (ЕВЛ-1М3) і скляного електродів (ЕСЛ-43-07).

Мас-спектри реєстрували методом FAB на мас-спектрометрі VG 70-70EQ з використанням пучка атомів Хе з енергією 8 кВ і застосуванням м-нітробензилового спирту у якості матриці.

Інфрачервоні спектри реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Frontier FT-IR Spectrometer у таблетках з бромідом калію.

Атомне поглинання вимірювали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі Hitachi Z6000 із зєємановською корекцією фону. Джерело випромінювання — лампа з порожнистим катодом ЛТ-2 з резонансною лінією 324,7 нм. Використовували однощілинний пальник і полум'я ацетилен-повітря. Вимірювання абсорбційності проводили в таких умовах: сила струму лампи ЛТ-2 20 мА; ширина щілини монохроматора 0,1 нм; витрата газів 60 і 900 л/г для ацетилену і повітря відповідно.

При виконанні ЕТ ААС досліджень користувалися атомно-абсорбційним спектрофотометром «Сатурн-3» з атомізатором «ГРАФІТ-2». Аналізовані розчини (20 мкл) за допомогою автоматичного дозуючого пристрою вводили у графітову трубчасту піч. Неселективне поглинання світла реєстрували за допомогою дейтерієвого коректора фону (лампа ДДС-30). Джерелом первинного випромінювання при визначенні Cu (II) служила спектральна лампа з порожнім катодом типу ЛТ-2, а вимір інтегральних значень його атомного поглинання (Qa) реєстрували за спектральною лінією 324,7 нм. Ширина щілини монохроматора – 0,2 нм, постійна часу – 0,6 с. Температурну програму [4] узагальнено в табл. 2.1.

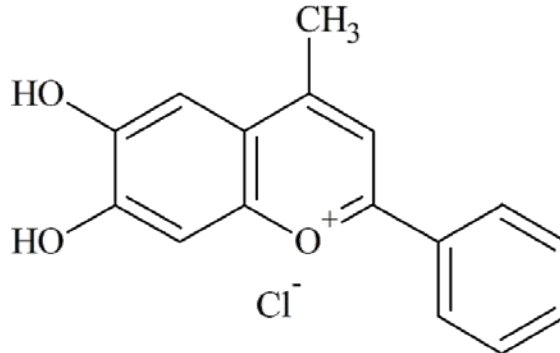
Таблиця 2.1.

Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-2» при ЕТ ААС визначенні Купруму(II)

Стадія	Температура печі, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	120	15	20	20
Озолення, плавний нагрів	900	100	25	20
Озолення, постійний нагрів	900	0	30	20
Предатомізація	900	0	3	0
Атомізація	2300	400	5	0
Очищення	2500	400	2	30

2.2. Методики синтезу похідних 6,7-дигідроксибензопірилію

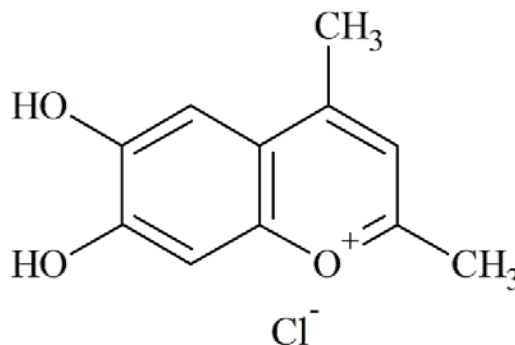
Методика синтезу хлориду (перхлорату) 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію



Наважки 1,62 г 1-фенілбутандіону-1,3 (бензоїлацетон) і 2,52 г пірогалолу А розчиняють у 10 мл льодяної CH_3COOH , потім пропускають хлороводень через суміш протягом 3-4 години або кип'ятять у присутності концентрованої HClO_4 (конц.). Після цього колбу щільно закорковують пробкою і поміщають в лід на декілька годин.

Осад, що утворився, відфільтровують та промивають льодяною CH_3COOH . Очистку реагенту, проводять перекристалізацією з 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Отриманий продукт висушують на повітрі. Вихід становить 45%, $t_{\text{пл}} = 252^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410-3300 cm^{-1} (ν OH), 1052-1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959-2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр, m/z : 253 (M^+).

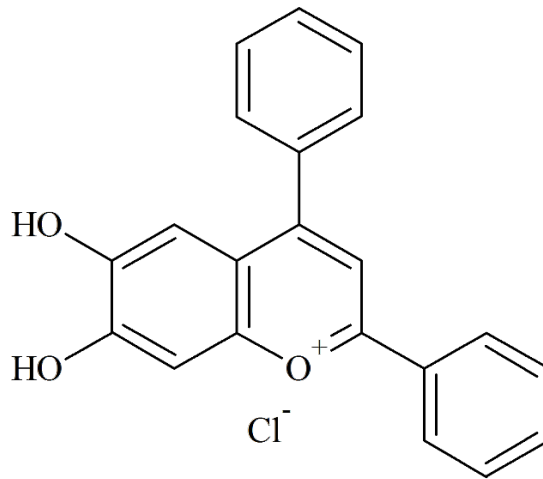
Методика синтезу хлориду (перхлорату) 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію



Наважки 2,52 г пірогалолу А (триацетат оксогідрохінон) і 1,02 мл пентан-2,4-діону (ацетилацетону) розчиняють в 10 мл льодяної CH_3COOH ,

пропускають хлороводень протягом 3-3,5 години або кип'ять в присутності HClO_4 (конц.). Після цього колбу щільно закорковують пробкою і поміщають в лід на декілька годин. Осад, який випав, відфільтровують і промивають льодяною CH_3COOH . Вихід становить 65%, $t_{\text{пл}} = 242^\circ\text{C}$, плавиться з розкладанням. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410-3300 cm^{-1} (ν OH), 1052-1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959-2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр, m/z : 191 (M^+).

Методика синтезу хлориду (перхлорату) 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію



Наважки 2,24 г 1,3-дифенілпропандіону-1,3 (добензоїлметан) і 2,52 г пірогалолу А розчиняють в 10 мл льодяної CH_3COOH , пропускають хлороводень через суміш протягом 3-4 години або кип'ять в присутності HClO_4 (конц.). Після цього колбу щільно закорковують пробкою і поміщають в лід на декілька годин.

Утворений осад, відфільтровують і промивають льодяною CH_3COOH , а перекристалізацію проводять з 40% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Продукт висушують на повітрі. Вихід становить 56%, $t_{\text{пл}} = 232^\circ\text{C}$. ІЧ-спектр, ν , cm^{-1} : 3410-3300 cm^{-1} (ν OH), 1052-1021 cm^{-1} (ν C–O–C), 2959-2868 (ν C–H), 1650. Мас-спектр, m/z : 298 (M^+).

2.3. Методика спектрофотометричного визначення оптимального значення рН для утворення комплексів Cu (II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію

У ряд мірних колб місткістю 25 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%), 1 мл розчину ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М та 2,5 мл Купруму (II) з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ М і встановлюють рН 1÷12 ($\Delta\text{pH} = 0,1$). Розчин порівняння: 1мл полівінілового спирту (3%) та 1 мл розчину ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ М і встановлюють рН 1÷12 ($\Delta\text{pH} = 0,1$). Спектри світлопоглинання розчинів реєструють у кюветі $l = 1$ см.

2.4. Методики спектрофотометричного визначення складу та стійкості комплексів Cu (II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію

Метод ізомолярної серії

Ізомолярну серію готують у мірних колбах місткістю 25 мл. Змішують розчини Купруму(II) і ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) вихідної концентрації $C_m = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л у співвідношенні 1:8; 2:7; 3:6; 4:5; 5:4; 6:3; 7:2; 8:1 мл так, щоб загальний об'єм $V_{\text{Cu}} + V_{\text{ДОХ}} = 9$ мл, та встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Додають 1 мл полівінілового спирту (3%). Розчин порівняння: у мірні колби місткістю 25 мл вносять відповідні об'єми ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ), 1 мл полівінілового спирту (3%), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0), доводять до мітки дистильованою водою. Спектри поглинання розчинів реєструють у кюветі $l = 1$ см [5].

Метод молярних відношень (насичення за лігандом)

У ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%). Після цього в кожен стакан вносять 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3-4,0-6,0-8,0 мл розчину

ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Потім додають 1 мл розчину Купруму(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Реакційну суміш переносять у мірні колби об'ємом 25 мл, доводячи об'єм дистильованою водою і перемішують. Оптичну густина вимірюють при довжині хвилі максимального світлопоглинання комплексу λ (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм; ДФДОХ – $\lambda=560$ нм) по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) і полівінілового спирту.

Метод молярних відношень (насичення за металом)

У ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%), 2 мл розчину ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Після цього додають 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-4,0-6,0-8,0 мл розчину Cu(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Реакційну суміш переносять у колби місткістю 25 мл та доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Далі вимірюють оптичну густина при довжині хвилі максимального світлопоглинання комплексу λ (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм; ДФДОХ – $\lambda=560$ нм), по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) і полівінілового спирту.

Метод зсуву рівноваги

У ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%). Після цього в кожен стакан вносять 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3-4,0-6,0-8,0 мл розчину ДОХ (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Додають 1 мл розчину Купруму(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Далі реакційну суміш переносять у мірні колби на 25 мл та доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Потім вимірюють оптичну густина при довжині хвилі максимального світлопоглинання комплексу λ (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм;

ДФДОХ – $\lambda=560$ нм) по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) і полівінілового спирту. Графік залежності будують у координатах $\lg \frac{A}{A_{\max}-A} = f(\lg C)$ [5].

Метод відношення нахилів Гарвея-Меннінга

Готують 2 серії розчинів.

Перша серія: В ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%). Далі в кожен стакан вносять 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3-4,0-6,0-8,0 мл розчину (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Потім додають 1 мл розчину Купруму(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Реакційну суміш переносять у мірні колби місткістю 25 мл та доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Після цього вимірюють оптичну густину при довжині хвилі максимального світлопоглинання комплексу λ (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм; ДФДОХ – $\lambda=560$ нм) по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (МФДОХ, ДМДОХ або ДФДОХ) і полівінілового спирту.

Друга серія: В ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 1 мл полівінілового спирту (3%), 2 мл розчину (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Далі в кожен стакан вносять 0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-4,0-6,0-8,0 мл розчину Купруму(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Після цього реакційну суміш переносять у колби на 25 мл та доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину при довжині хвилі максимального світлопоглинання комплексу λ (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм; ДФДОХ – $\lambda=560$ нм) по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) і полівінілового спирту. Знаходять відношення тангенсів кутів нахилу відповідних прямолінійних ділянок залежностей $A = f(C)$.

Метод Клотца

У ряд стаканів місткістю 50 мл вносять 2 мл розчину ДОХ (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 1 мл полівінілового спирту (3%), встановлюють рН (ДМДОХ – рН=4,1; МФДОХ – рН=4,5; ДФДОХ – рН=5,0). Після цього в кожен стакан вносять 5-7-8-9-10-12 мл розчину Cu(II) ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Далі реакційну суміш переносять у колби місткістю 25 мл та доводять об'єм дистильованою водою і перемішують. Потім вимірюють оптичну густину при відповідній довжині хвилі (ДМДОХ – $\lambda=480$ нм; МФДОХ – $\lambda=540$ нм; ДФДОХ – $\lambda=560$ нм) по відношенню до розчину порівняння з відповідною концентрацією ДОХ (ДФДОХ, ДМДОХ або МФДОХ) і полівінілового спирту. Будують графік залежності у координатах $A = f(1/C_M)$.

2.5. Методика оптимізації екстракційного вилучення комплексу Cu (II) з МФДОХ

Вплив органічних розчинників на екстракцію комплексу Cu(II) з МФДОХ

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 7,5 мл МФДОХ з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та 3 мл Cu (II) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Додаванням оцтово-ацетатного буферного розчину створюють рН = 4,5. Отриманий розчин розбавляють до мітки дистильованою водою. Відбирають 5 мл аліквоти та екстрагують органічними розчинниками: хлороформом, нітробенzenом, ізоаміловим спиртом, чотирхлористим вуглецем. Вимірюють оптичну густину у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см при $\lambda=540$ нм відносно відповідного розчину порівняння [6].

Кінетика екстракції комплексу Купруму(II) з МФДОХ

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 7,5 мл МФДОХ з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та 3 мл Cu (II) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Додаванням оцтово-ацетатного буферного розчину створюють рН = 4,5. Отриманий розчин розбавляють до мітки дистильованою водою. Відбирають 5 мл аліквоти та

екстрагують 1 мл ізоамілового спирту. Вимірюють оптичну густину через 5-15-30-45-60-75-95-180-360 секунд після екстракції у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см при $\lambda=540$ нм відносно відповідного розчину порівняння.

Визначення оптимального співвідношення водної та органічної фази для екстракції комплексу МФДОХу з Купрумом (II)

У мірну колбу ємністю 25 мл вносять 7,5 мл МФДОХ з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та 3 мл Си (II) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Додаванням оцтово-ацетатного буферного розчину створюють рН = 4,5, а отриманий розчин розбавляють до мітки дистильованою водою. Відбирають 3-5-7-10 мл аліквоти та екстрагують кожну 1 мл ізоамілового спирту. Вимірюють оптичну густину у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см при $\lambda=540$ нм відносно відповідного розчину порівняння.

Методика побудови градувального графіку для екстракційно-спектрофотометричного визначення Си (II) з МФДОХом

У мірні колбу ємністю 25 мл вносять 7,5 мл МФДОХ з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л та 0,1-0,3-0,6-0,9-1-1,5-2,0-2,25-2,5-2,75-3-3,25-3,5-3,75 мл Си (II) з концентрацією $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Додаванням оцтово-ацетатного буферного розчину створюють рН = 4,5, а отримані розчини розбавляють до мітки дистильованою водою. Відбирають 5 мл аліквоти та екстрагують протягом однієї хвилини 1 мл ізоамілового спирту. Вимірюють оптичну густину у кюветі з товщиною поглинаючого шару 1 см при $\lambda=540$ нм відносно відповідного розчину порівняння.

2.6. Методики оптимізації умов рідинно-рідинної дисперсійної екстракції Cu (II) з ДФДОХ

Дослідження впливу рН та типу екстракційного розчинника на вилучення Cu(II)

У ряд пробірок на 10 мл вносять 1,0 мл розчину Cu(II) ($5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) та додають 1,0 мл розчину реагенту (ДФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Встановлюють для кожного розчину рН 1,0 – 8,0 доводять об'єм розчинів дистильованою водою до 10 мл та перемішують. У ряд отриманих розчинів додають по 1 мл екстракційного розчинника. Пробірки поміщають на 5 хв при 2500 об. хв у центрифугу. Обережно і ретельно відбирають верхній органічний шар так, щоб до екстракту не потрапили краплі водної фази. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II). Вимірюють оптичну густину в діапазоні $\lambda = 380 \div 780$ нм по відношенню до розчину порівняння [7].

Дослідження впливу типу та об'єму дисперсійного розчинника на вилучення Cu(II) з ДФДОХ

У ряд пробірок об'ємом 50 мл вносили 2,0 мл розчину Cu(II) концентрацією $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та 0,5 мл розчину ДФДОХ концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенціометрично розчином сульфатної кислоти встановлювали для кожного розчину рН 1,5, доводили об'єм розчинів дистильованою водою до 30 мл та перемішували. До кожної пробірки вносили суміш 1,5 мл бутилацетату та 1,5 мл дисперсійного розчинника. Наступні кроки виконувались, як при дослідженні впливу типу екстракційного розчинника. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

У ряд пробірок об'ємом 50 мл вносили 2,0 мл розчину Cu(II) концентрацією $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та 0,5 мл розчину ДФДОХ концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенціометрично розчином сульфатної кислоти встановлювали для

кожного розчину рН 1,5, доводили об'єм розчинів дистильованою водою до 30 мл та перемішували. До кожної пробірки вносили суміш 1,5 мл бутилацетату та 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 мл ацетонітрилу. Наступні кроки виконувались, як при дослідженні впливу типу екстракційного розчинника. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

*Дослідження впливу об'єму екстракційної суміші на вилучення комплексу
Cu(II) з ДФДОХ*

У ряд пробірок об'ємом 50 мл вносили 2 мл розчину Cu(II) концентрацією $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та 0,5 мл розчину ДФДОХ концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенціометрично розчином сульфатної кислоти встановлювали для кожного розчину рН 1,5, доводили об'єм розчинів дистильованою водою до 30 мл та перемішували. У пробірки послідовно додавали 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5 мл суміші бутилацетату та ацетонітрилу в об'ємному співвідношенні 1:2 відповідно. Наступні кроки виконувались, як при дослідженні впливу типу екстракційного розчинника. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

*Дослідження впливу концентрації ліганду на спектрофотометричне
визначення Cu(II) після дисперсійно-екстракційного концентрування*

У ряд пробірок об'ємом 50 мл вносили 2 мл розчину Cu(II) концентрацією $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л та 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 мл розчину ДФДОХ концентрацією $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Потенціометрично розчином сульфатної кислоти встановлювали для кожного розчину рН 1,5, доводили об'єм розчинів дистильованою водою до 30 мл та перемішували. Наступні кроки виконувались, як при дослідженні впливу типу екстракційного розчинника. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

Методика побудови градууювального графіку для визначення Cu(II) з ДФДОХ після дисперсійно-екстракційного концентрування

У ряд пробірок на 50 мл вносять 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл розчину Cu(II) ($1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) та додають 0,5 мл розчину реагенту (ДФДОХ) з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Об'єм розчинів доводять до 30 мл розчином сульфатної кислоти з рН 1,5. До отриманого розчину додають 4,5 мл екстракційної суміші, яка складається з 1,5 мл бутилацетату та 3 мл ацетонітрилу. Пробірки поміщають на 5 хв в центрифугу. Обережно і ретельно відбирають верхній органічний шар так, щоб до екстракту не потрапили краплі водної фази. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

Вимірюють оптичну густину в діапазоні $\lambda = 380 \div 780$ нм по відношенню до розчину порівняння.

Дослідження впливу заважаючих іонів на спектрофотометричне визначення Cu(II) з ДФДОХ після екстракційного концентрування

У ряд пробірок на 50 мл вносять по 2 мл розчину Cu(II) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, додають 0,5 мл розчину ДФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 1 мл заважаючого іона (калій (K^+); натрій (Na^+); цинк (Zn^{2+}); нікель (Ni^{2+}); кальцій (Ca^+); магній (Mg^{2+}); кобальт (Co^{2+}); кадмій (Cd^{2+}); манган (Mn^{2+}); алюміній (Al^{3+}); купрум (Cu^{2+}); ферум (Fe^{2+}); ферум (Fe^{3+}); хлор (Cl^-); бром (Br^-); йод (I^-); карбонат (CO_3^{2-}); гідрофосфат (HPO_4^{2-}); дигідрофосфат ($H_2PO_4^-$); нітрат (NO_3^-)) з початковою концентрацією 0,1 М (незаважаючу концентрацію визначають експериментально) та доводять об'єм розчину до 30 мл розчином сульфатної кислоти з рН 1,5. До отриманого розчину додають 4,5 мл екстракційної суміші, яка містить 1,5 мл бутилацетату та 3 мл ацетонітрилу. Пробірки поміщають на 5 хв в центрифугу. Дозатором обережно і ретельно збирають верхній органічний шар з пробірки так, щоб до нього не потрапило жодної краплі водного шару. Розчин порівняння готують таким же чином, але не додаючи розчин Купруму (II).

Вимірюють оптичну густину в діапазоні $\lambda = 380 \div 780$ нм по відношенню до розчину порівняння.

2.7. Методики оптимізації міцелярної екстракції комплексів Cu (II) з похідними ДОХ

Вплив концентрації Тритону X-100 на утворення міцелярної фази і вилучення комплексу Cu (II) з ДОХ

У ряд пробірок на 50 мл вносять 0,1-0,3-0,5-0,7-1,0-1,5 мл розчину Cu(II) з концентрацією $C_m = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, додають 0,3 мл робочого розчину ДОХ, 0,5-1,0-1,5-2,0-3,0 мл розчину Тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, для ініціювання утворення міцелярної фази та створення рН 4,5 додавали 4 мл 0,75 моль/л розчину $C_6H_5COONH_4$, 1,5 мл 0,5 моль/л H_2SO_4 і відповідну кількість дистильованої води до заданого об'єму (10-50 мл). Для відділення утвореної міцелярної фази, необхідно центрифугування (5 хвилин) при 2000 обертів/хв. Декантацією відділяють водну фазу, а для зменшення в'язкості міцелярної фази вводять 1 мл C_2H_5OH та вимірюють інтенсивність світлопоглинання.

Методика встановлення оптимальної концентрації $C_6H_5COONH_4$ для ініціювання міцелярної екстракції комплексу Cu(II) з ДОХ

У ряд пробірок місткістю 50 мл вносять 0,1-0,3-0,5-0,7-1,0-1,5 мл розчину Cu(II) з концентрацією $C_m = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, додають 0,3 мл робочого розчину ДОХ, 1,0 мл розчину Тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, вводили 4 мл 0,75 моль/л розчину амонію бензоату ($C_6H_5COONH_4$) для ініціювання утворення міцелярної фази, 1,8 мл 0,5 моль/л H_2SO_4 до рН 4,5 та відповідну кількість дистильованої води до об'єму (10-50 мл). Для відділення утвореної міцелярної фази, необхідно центрифугування (5 хвилин) при 2000 обертів/хв. Декантацією відділяють водну фазу, а для зменшення в'язкості міцелярної фази вводять 1 мл C_2H_5OH та вимірюють інтенсивність

світлопоглинання. Одержані розчини придатні для спектрофотометричних вимірювань.

*Методика встановлення оптимальної кількості ДОХ для повного
вилучення Cu(II) у мицелярну фазу тритону X-100*

У ряд пробірок місткістю 15 мл вносять 1,0 мл розчину Cu (II) з концентрацією $C_m = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, додають 0,1-0,3-0,5-0,7-1,0-1,5 мл робочого розчину ДОХ, 1,0 мл розчину Тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, вводили 4 мл 0,75 моль/л розчину $C_6H_5COONH_4$ для ініціювання утворення мицелярної фази, 1,5 мл 0,5 моль/л H_2SO_4 для створення рН 4,5 та відповідну кількість дистильованої води до об'єму 10 мл. Для відділення утвореної мицелярної фази, необхідно центрифугування (5 хвилин) при 2000 обертів/хв. Декантацією відділяють водну фазу, а для зменшення в'язкості мицелярної фази вводять 1 мл C_2H_5OH та вимірюють інтенсивність світлопоглинання.

**2.8. Методика прободготовки фармацевтичних препаратів для
спектрофотометричного визначення Cu (II)**

I. «Цитра-кальцемін». Таблетку Цитра-кальцеміну подрібнюють в агатовій ступці, кількісно переносять у стакан на 50 мл, додають 5 мл концентрованої HCl. Суміш кип'ятять на водяній бані та після охолодження до кімнатної температури вміст фільтрують крізь фільтр «синя стрічка» і кількісно переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять до мітки дистильованою водою и перемішують. Одержаний розчин використовують для аналізу.

II. «Суправіт». Таблетку розчиняють у невеликій кількості дистильованої води, додають 5 мл концентрованої нітратної кислоти та кип'ятять до розчинення. Суміш охолоджують, кількісно переносять в мірну колбу на 200 мл. Одержаний розчин використовують для аналізу.

2.9. Екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Cu(II) з МФДОХ у водах різних категорій

Підготовка проби до аналізу. Зразки води (водопровідна та бюветна вода, а також вода Чорного моря) при необхідності центрифугують 5 хвилин при 3000 об/хв або фільтрують через фільтр «синя стрічка» для видалення завислих часток. Аліквоти водопровідної і бюветної води по 100 мл випарюють до ~ 10 мл, охолоджують і додають розчин амоніаку до утворення осаду, який фільтрують і промивають невеликими порціями дистильованої води. Фільтрат і промивні води нейтралізують і збирають у мірній колбі ємністю 10 мл. Потім для визначення Купруму (II) за пропонованим способом використовують 2,5 мл отриманого розчину зразка. Аліквоту морської води 20 мл обробляють розчином амоніаку, фільтрують, при необхідності вводять маскуючі реагенти (NaF) і розбавляють у мірній колбі на 25 мл. Для аналізу використовують аліквоту 2,5 мл.

Побудова градуювального графіка. У пробірки вводили відповідні кількості вихідного розчину Купруму (II), так щоб з урахуванням розведення концентрація Купруму (II) була в інтервалі 0,02 - 0,96 мкг/мл, 1,5 мл $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину МФДОХ, 1 мл оцтово-ацетатного буферного розчину з рН 4,5 і доводили об'єм водної фази до 5 мл. Отриману суміш перемішували, доливали 1 мл ізоамілового спирту і екстрагували протягом однієї хвилини. Вміст пробірок центрифугували, відбирали дозатором 0,35 мл екстракту і вимірювали його оптичну густину на спектрофотометрі при 540 нм в кюветах зменшеного об'єму з товщиною поглинаючого шару $l = 1$ см.

Виконання аналізу. Аліквоту зразка води (водопровідної, морської або бюветної), отриманого після пробопідготовки, піддають тим же процедурам, що і при побудові градуювального графіка. Концентрацію Купруму (II) знаходять за градуювальним графіком або методом добавок [6].

2.10. Методика спектрофотометричного визначення Cu (II) у стандартних зразках геологічних матеріалів після дисперсійної рідинно-рідинної екстракції його комплексу з ДФДОХ

Підготовка проби до аналізу

Стандартні зразки геологічних матеріалів та гірських порід, таких як карбонатно-силікатні пухки відкладення СГХМ-1 (№3483-86) та гірська порода СТ-1а Трап (№519-74), використовували для перевірки правильності запропонованого методу. Наважку 0,1-0,3 г зразка переносили у платиновий тигель, додавали 2 г персульфату калію та переносили в нагріту до 600 °С муфельну піч на 25-30 хв. Після цього розплав охолоджували і розчиняли у воді та розбавляли до 100 мл.

Отримані розчини використовували для аналізу за запропонованим методом.

Виконання аналізу.

У ряд центрифужних пробірок місткістю 50 мл вносять аліквоти розчину Купруму(II) (0,1–3,0 мл) з концентрацією $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, вносять 1,0 мл етанольного робочого розчину ДФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 8,0 мл ацетатного буферного розчину з рН 5, розбавляють до 30 мл дистильованою водою. Потім суміш 1 мл хлороформу і 1 мл метанолу вводили за допомогою шприца для розділення фаз. Пробірки центрифугували протягом 5 хв при 3000 об/хв. Більш важка органічна фаза, яка містить вилучений комплекс, знаходилася внизу, а верхній водний шар обережно видаляли з пробірки [7].

2.11. Методика спектрофотометричного визначення Cu(II) у питній воді після міцелярно-екстракційного концентрування у формі комплексу з МФДОХ

У пробірку місткістю 15 мл вносять аліквоту водопровідної води, додають 0,3 мл робочого розчину МФДОХ з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 1,0

мл розчину тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, вводили 2 мл 0,75 моль/л розчину $C_6H_5COONH_4$ для ініціювання утворення міцелярної фази, 1,2 мл 0,5 моль/л H_2SO_4 для створення рН 4,5, 1 мл 2,5 % NaF та відповідну кількість дистильованої води до об'єму 10 мл. Для відділення утвореної міцелярної фази, необхідно центрифугування (5 хвилин) при 2000 обертів/хв. Декантацією відділяють водну фазу, а для зменшення в'язкості міцелярної фази вводять 1 мл ТГФ (або ізо-пропілового спирту) та вимірюють інтенсивність світлопоглинання [8].

2.12. Методика спектрофотометричного визначення Cu (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування зДФДОХ

Міцелярну екстракцію проводили у пробірках з пробками. У пробірки вводили певні кількості Купруму(II) (інтервал концентрацій з урахуванням розведення 0,013 - 0,87 мкг/мл), 0,5 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину ДФДОХ, 1,5 мл 0,25 моль/л НарТА, 1 мл Тритону X-100, 0,25 мл сульфатної кислоти і доводили об'єм водної фази до 10 мл. Вміст пробірок центрифугували при 2000 об/хв протягом 5 хв, акуратно відокремлювали водну фазу, а екстракт розбавляли сумішшю 2 мл (1:1) ДМСО і ДМФА для зменшення в'язкості і вимірювали його оптичну густину на спектрофотометрі при $\lambda = 570$ нм в кюветах зменшеного об'єму з товщиною поглинаючого шару $l = 1$ см.

2.13. Атомно-абсорбційне визначення Cu (II) після міцелярно-екстракційного концентрування його комплексу з МФДОХ

Оптимізацію умов міцелярної екстракції проводили аналогічно спектрофотометричному методу. Міцелярну екстракцію Cu (II) проводили в поліпропіленових центрифужних пробірках ємністю 50 мл, підтримуючи постійний об'єм реакційної суміші 30 мл. Умови міцелярної екстракції оптимізували, варіюючи концентрації МФДОХ, Тритону X-100, бензоату

амонію і H_2SO_4 . Необхідно відмітити, що варіювання співвідношення $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ і H_2SO_4 дозволяє не тільки оптимізувати умови ініціювання міцелярної екстракції при кімнатній температурі, але і підтримувати також оптимальне значення рН комплексоутворення за рахунок буферного розчину, що утворюється. Більш в'язка міцелярна фаза, яка містить комплекс Cu(II) з МФДОХ, після центрифугування протягом 3 хв. при швидкості 2000 об/хв збирається на дні пробірки. Вона непридатна для прямого вимірювання атомного поглинання, тому її відділяють декантацією і розбавляють 2 мл ізопропілового спирту.

Для побудови градуовального графіка в центрифужні пробірки ємністю 50 мл вносять аліквоти стандартного розчину Купруму(II) так, щоб з урахуванням розведення (30 мл) концентрація знаходилася в інтервалі 5-215 мкг/л, додають 1 мл тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, 1 мл $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину МФДОХ, потім вносять 4 мл 0,75 моль/л розчину бензоату амонію і 1,5 мл 0,5 моль/л розчину сульфатної кислоти (до рН 4,5) для ініціювання утворення міцелярної фази. Додають дистильовану воду до загального обсягу 30 мл. Для відділення міцелярної фази пробірки центрифугують 3 хвилини при швидкості 2000 об/хв. Водну фазу відокремлюють декантацією, а міцелярну фазу розбавляють 1 мл ізопропілового спирту. Вимірюють атомне поглинання в полум'ї ацетилен-повітря.

Для хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування та подальшого атомно-абсорбційного визначення Cu(II) аліквоту аналізованої води 15-20 мл переносять в центрифужну пробірку ємністю 50 мл, а подальший хід аналізу такий само, як при побудові градуовального графіка. Вимірюють атомне поглинання в полум'ї ацетилен-повітря, а концентрацію Купруму(II) знаходять за градуовальним графіком або методом стандартних добавок.

2.14. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Cu(II) в бутильованих мінеральних водах після міцелярно-екстракційного концентрування його комплексу з МФДОХ

Для побудови градуювального графіку у центрифужні пробірки місткістю 15 мл вносять аліквоти стандартного розчину Купруму(II), так щоб після розведення його концентрація була в інтервалі 0,31-127 мкг/л та додають 0,3 мл робочого розчину МФДОХ з концентрацією $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 1,0 мл розчину тритону X-100 з концентрацією 10 об. %, вводять 2 мл 0,75 моль/л розчину $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONH}_4$ для ініціювання утворення міцелярної фази, 1,2 мл 0,5 моль/л H_2SO_4 для створення рН 4,5 та відповідну кількість дистильованої води до об'єму 10 мл. Для відділення утвореної міцелярної фази, необхідно центрифугування (5 хвилин) при 2000 обертів/хв. Декантацією відділяють водну фазу, а для зменшення в'язкості міцелярної фази вводять 1 мл ізопропілового спирту. Отримані розчини в об'ємі 20 мкл за допомогою автоматичного дозуючого пристрою вводили в графітову піч та вимірювали інтегральні значення абсорбційності за температурно-часовою програмою (табл. 2.1.).

У пробірку місткістю 15 мл вносять аліквоту аналізованої води (водопровідної або бутильованої мінеральної) та проводять аналіз як при побудові градуювального графіку. Вміст Купруму(II) визначають за градуювальним графіком або методом стандартних добавок.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Описано методики приготування розчинів, які використано в роботі, а також охарактеризовано застосоване обладнання та устаткування.

Наведено основні етапи оптимізації взаємодії Cu (II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та екстракційного концентрування нових аналітичних форм з подальшим спектрофотометричним (атомно-абсорбційним) детектуванням.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. «Металлургия». 1977. 400 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. Под ред. д-ра хим. наук. П.К. Агасяна. Издание 4-е, перераб. М.: Химия, 1972. 504 с.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия. 1965. 390 с.
4. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1999. 220 с.
5. А.Н. Чеботарёв, В.П. Дубовый, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84. № 8. С. 104–109.
6. Chebotarev A.N., Dubovyi V.P., Demchuk A.V., Barbalat D.A., Snigur D.V. Extraction-Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories. *J. Water Chem. Technol.* 2019. Vol. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068>
7. Chebotarev, A., A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination. *Acta Chimica Slovenica.* 2020 Vol. 67(4). P. 1118–1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
8. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II). *J. Serb. Chem. Soc.* 2020. Vol. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S>

РОЗДІЛ 3

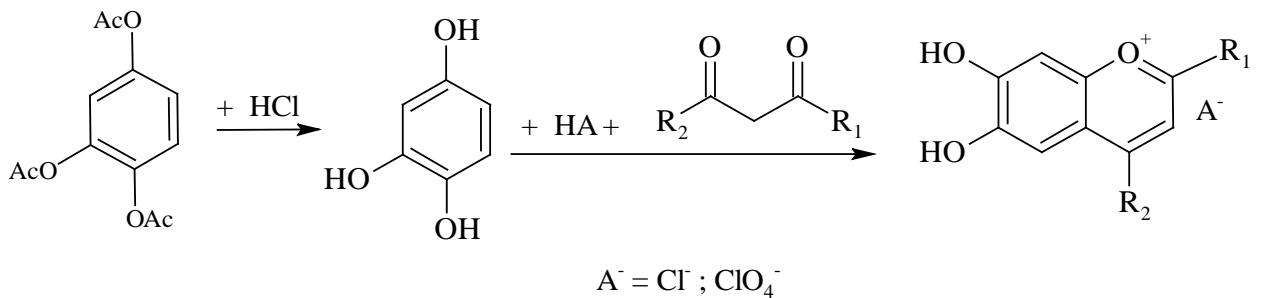
КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Cu(II) З ДЕЯКИМИ ПОХІДНИМИ 6,7-ДИГІДРОКСИБЕНЗОПІРИЛІО В РОЗЧИНАХ ТА ЇХ АНАЛІТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ

3.1. Утворення, склад, стійкість та хіміко-аналітичні характеристики комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію

Загальновідомо, що і на сьогоднішній день важлива роль в хімічному аналізі належить органічним реагентам, оскільки вони мають широкий спектр можливостей, завдяки застосуванню як для визначення іонів металів, так і для їх концентрування або розділення, а також в якості модифікаторів різних твердих носіїв. Пошук нових реагентів, моделювання їх властивостей і цілеспрямований синтез з можливою подальшою модифікацією структури залишається важливим завданням [1-3]. На нашу думку, увагу заслуговують 2,4-заміщені похідні хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію (о-діоксіхроменоло - ДОХ), які є реакційноздатними сполуками і здатні вступати в окислювально-відновні реакції, утворювати комплекси з полівалентними і легкогідролізованими іонами металів. Деякі ДОХ застосовуються для спектрофотометричного, екстракційно- і сорбційно-спектрофотометричного визначення ряду іонів металів (Ga(III), In(III), Bi(III), Mo(VI), W(VI)) [4, 5]. Важливим є те, що препаративний синтез ДОХ відносно простий і полягає в конденсації трьохатомних фенолів з β -дикарбонільними сполуками, наприклад ацетилацетоном, бензоїлацетоном і дибензоїлметаном.

В даному розділі розглянуто результати дослідження та оптимізації умов комплексоутворення Купруму(II) з рядом похідних хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію, які містять алкільні і фенільні замісники в положеннях 2 і 4; встановлення хімізму реакцій, стехіометрії продуктів взаємодії, а також хіміко-аналітичних характеристик нових аналітичних форм для визначення Купруму(II).

Похідні 6,7-дигідроксибензопірилію (хлориди і перхлорати): 6,7-дигідрокси-2,4-диметилбензопірилію (ДМДОХ), 6,7-дигідрокси-2-метил-4-фенілбензопірилію (МФДОХ) і 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію (ДФДОХ) синтезували згідно методик, висвітлених у Розділі 2, конденсацією еквімолярних кількостей пірогалолу А і відповідної β -дикарбонільної сполуки (пентан-2,4-діон (ацетилацетон); 1-фенілбутан-1,3-діон (бензоілацетон); 1,3-дифенілпропан-1,3-діон (добензоілметан)) в оцтовокислому середовищі в присутності хлороводню (або хлорної кислоти), згідно зі схемою:



$R_1 = R_2 = CH_3$ (ДМДОХ); $R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$ (МФДОХ); $R_1 = R_2 = C_6H_5$ (ДФДОХ);

Для оптимізації умов взаємодії розчини $Cu(II)$ і відповідних ДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л змішували в різних мольних співвідношеннях в інтервалі рН 1 \div 8 (Δ рН = 0,5), а для стабілізації комплексу в розчин вводили різні об'єми 2% -го розчину полівінілового спирту та / або етанолу (ЕТ).

Зміни в електронних спектрах поглинання при комплексоутворенні Купруму (II) з ДОХ в цілому подібні. Для прикладу на рис.3.1. наведені спектри поглинання в системі «Cu (II) - ДФДОХ».

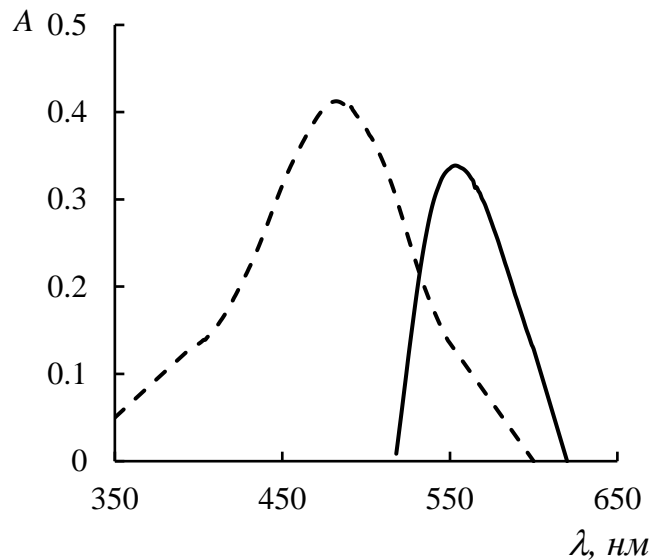


Рис. 3.1. Спектри світлопоглинання реагенту (пунктирна лінія, розчин порівняння вода) і комплексу (суцільна лінія, диференційний запис), $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ДФДОХ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН 5, $l = 1$ см.

Як видно з рис. 3.1, реагент має одну широку смугу світлопоглинання з максимумом при $\lambda = 460$ нм, а утворення комплексу з Cu (II) призводить до появи нової смуги світлопоглинання з максимумом при $\lambda = 560$ нм. При оптимізації умов взаємодії Cu(II) з ДОХ досліджували вплив кислотності середовища, вмісту етанолу і полівінілового спирту на комплексоутворення в досліджуваних системах. Як приклад (рис. 3.2.) представлені результати, отримані при вивченні системи «Cu (II) - ДФДОХ».

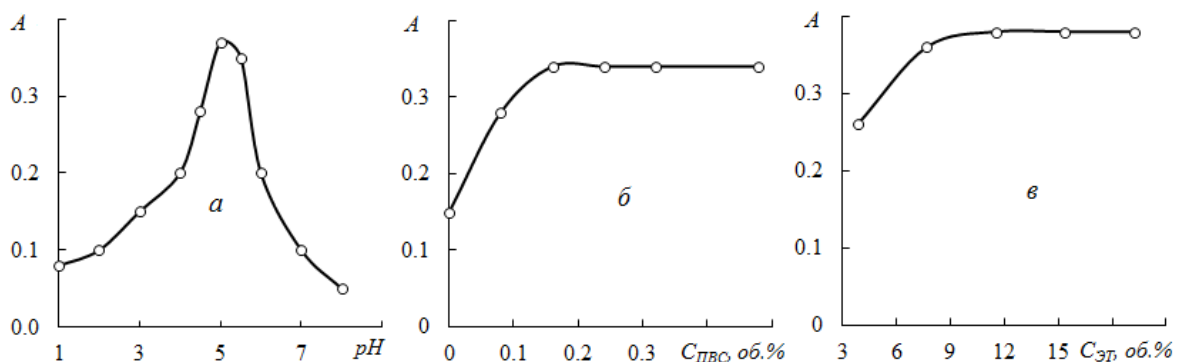


Рис. 3.2. Вплив кислотності середовища (а), вмісту полівінілового спирту (б) і етанолу (в) на комплексоутворення Cu (II) з ДФДОХ, $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ДФДОХ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $\lambda = 560$ нм, $l = 1$ см.

З рис. 3.2а видно, що максимальний вихід комплексу з ДФДОХ спостерігається при рН 5, а також при введенні в систему 0,2 об.% полівінілового спирту (рис. 3.2б) і 10 об.% етанолу (рис. 3.2в). У разі взаємодії Cu (II) з ДМДОХ достатньо вводити в систему тільки 0,3 об.% полівінілового спирту, що пов'язано з доброю розчинністю самого ДМДОХ в воді. При взаємодії Cu(II) з МФДОХ для стабілізації комплексу достатньо етанолу, що вводитьься з реагентом (4 об.%), і 0,2 об.% полівінілового спирту. Склад комплексів Cu(II) з ДОХ (на прикладі ДФДОХ) визначали класичними спектрофотометричними методами [6]: ізомолярних серій і зсуву рівноваги (рис. 3.3.) — в оптимальних умовах їх утворення.

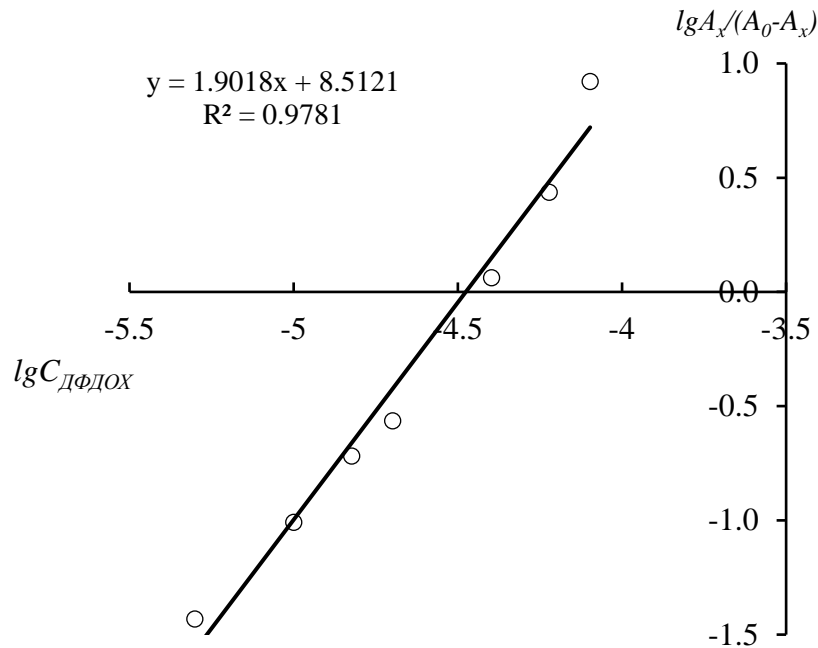


Рис. 3.3. Визначення складу комплексу методом зсуву рівноваги, $C_{Cu(II)} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ДФДОХ} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН 5, $\lambda = 560$ нм, $l = 1$ см.

Аналіз даних, наведених на рис. 3.3, а також отриманих перерахованими вище методами, дозволяє зробити висновок про утворення комплексу Cu(II):ДФДОХ складу 1:2. З двома іншими похідними ДОХ: ДМДОХ і МФДОХ – комплексоутворення протікає аналогічно. Продукти взаємодії в

системі «Cu (II) - МФДОХ» виділені в твердому стані і досліджені методом мас-спектрометрії (рис. 3.4).

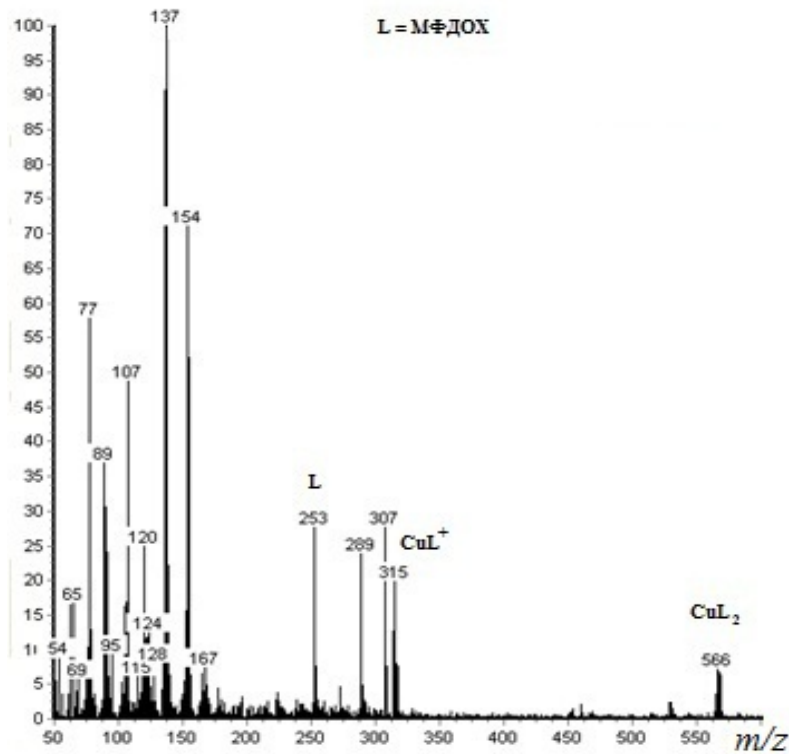
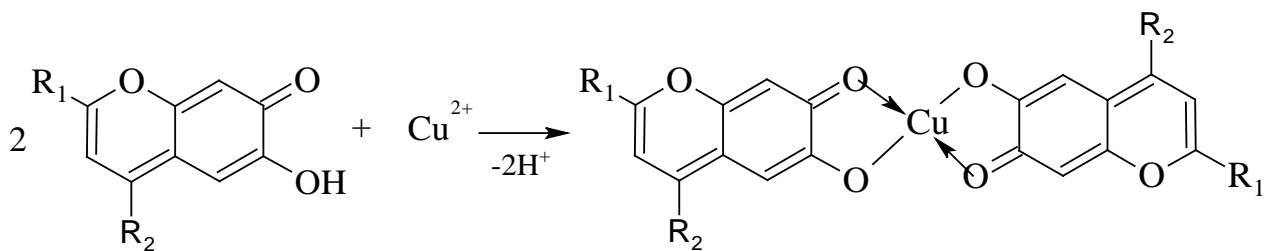


Рис. 3.4. Мас-спектр комплексу Cu (II) з МФДОХ, отриманий методом FAB.

У мас-спектрі (рис. 3.4) присутній сигнал з m/z 566, який відповідає комплексу складу 1:2, сигнал з m/z 315, обумовлений відщепленням однієї молекули МФДОХ і відповідає частинці CuL^+ , а також сигнал МФДОХ в формі ангідрооснови з m/z 253 і набір сигналів, які відповідають його фрагментації. Грунтуючись на отриманих експериментальних результатах і літературних даних про стан Cu(II) і ДОХ [7, 8] в розчинах, можна запропонувати наступну схему комплексоутворення в розчині:



Можливість екстракції комплексів Купруму (II) з ДОХ показано на прикладі продукту взаємодії з МФДОХ. Результати спектрофотометричного дослідження комплексоутворення в системі «Cu (II) - МФДОХ» в інтервалі рН 1 ÷ 10 наведені на рис. 3.5.

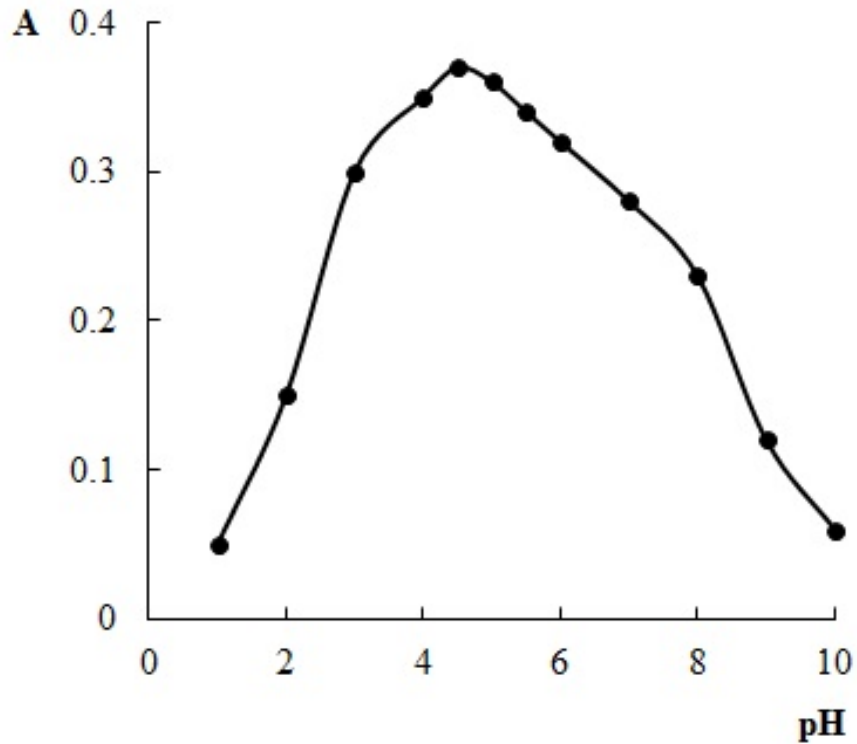


Рис. 3.5. Вплив рН на взаємодію Купруму(II) з МФДОХ: $C_{\text{Cu (II)}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{МФДОХ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 540$ нм; $l = 1$ см.

З рис. 3.5. видно, що взаємодія Купруму (II) з МФДОХ відбувається в широкому інтервалі рН, а оптимальною кислотністю середовища, необхідною для повноти утворення комплексу, є рН 4,5. Склад комплексу визначали методами молярних відношень, а отриману криву насичення (рис. 3.6а) обробляли за методом зсуву рівноваги (рис. 3.6 б).

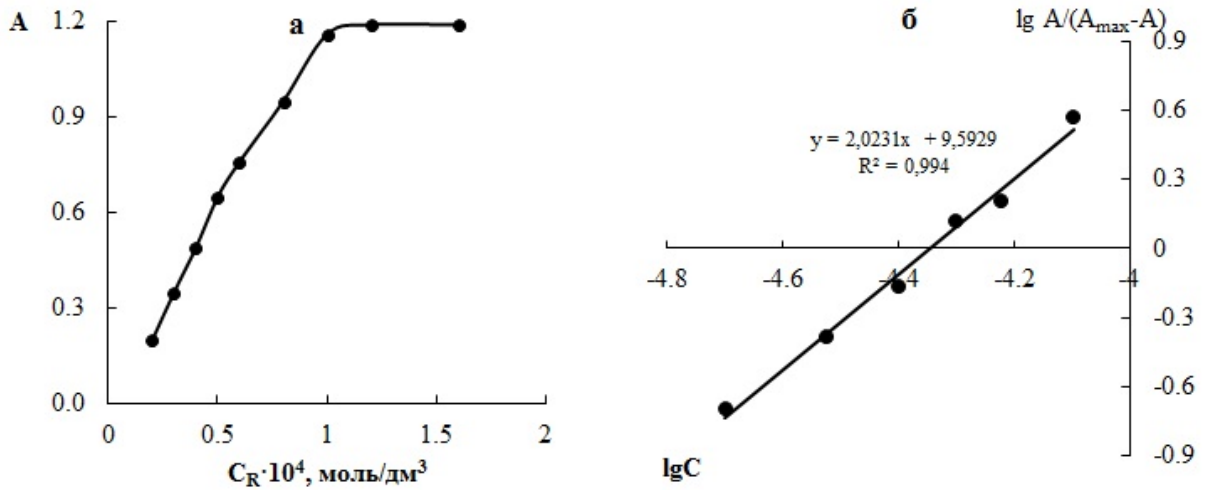


Рис. 3.6. Визначення складу продукту взаємодії Cu(II) з МФДОХ методами: а) молярних відношень та б) зсуву рівноваги: $C_{\text{Cu(II)}} = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\lambda = 540$ нм; $l = 1$ см.

Аналізуючи дані, представлені на рис. 3.6, а також результати, отримані із залученням методу Клотца, можна зробити висновок, що при рН 4,5 в досліджуваній системі «Cu(II) - МФДОХ» утворюється один стійкий комплекс ($\lg \beta = 9,4$) складу 1:2, який характеризується молярним коефіцієнтом світлопоглинання $\varepsilon_{540} = 30000$.

Оптимізовано умови екстракційного вилучення комплексу Купруму(II) з МФДОХ. Знайдено, що найбільш ефективно даний комплекс вилучається ізоаміловим спиртом (рис. 3.7а). Вивчено вплив співвідношення об'ємів водної та органічної фаз (рис. 3.7б) на інтенсивність світлопоглинання екстрактів комплексів Cu(II) з МФДОХ. Встановлено, що оптимальним співвідношенням органічної та водної фаз є співвідношення 1:5, а рівновага екстракції досягається за 45-60 с (рис. 3.7в), при цьому оптична густина екстрактів не змінюється, принаймні, 6 годин.

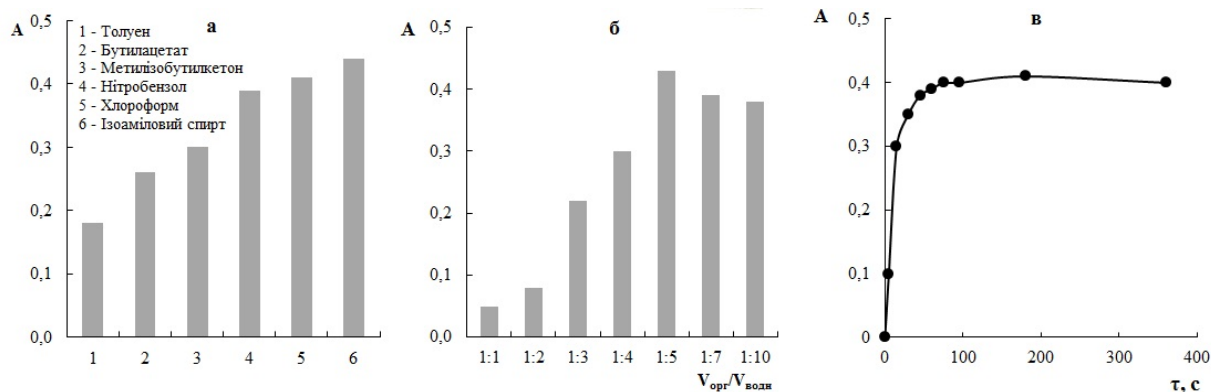


Рис. 3.7. Вплив природи екстрагенту (а), співвідношення водної та органічної фази (б) і часу на екстракцію комплексу Cu (II) з МФДОХ.

Використовуючи дані про концентрацію Cu(II) в органічній і водній фазах, розраховували коефіцієнт розподілу (D) і ступінь екстракційного вилучення (R), які відповідно рівні 61 і 92%.

Для всіх досліджуваних комплексів Купруму(II) з похідними ДОХ розраховані і узагальнені в таблиці 3.1 основні хіміко-аналітичні характеристики.

Таблиця 3.1.

Умови утворення і хіміко-аналітичні характеристики комплексів Купруму(II) з похідними 6,7-дігідроксібензопірилію в розчинах

Реагент	Cu(II): ДОХ	pH _{опт}	C _{ПВС} , об.%	C _{Ет} , об.%	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ (λ , нм)	lg β
ДМДОХ (R ₁ =R ₂ =CH ₃)	1:2	4,1	0,3	-	0,5 (480)	9,0
МФДОХ (R ₁ = C ₆ H ₅ ; R ₂ =CH ₃)	1:2	4,5	0,2	4	3,0 (540)	9,4
ДФДОХ (R ₁ =R ₂ =C ₆ H ₅)	1:2	5,0	0,2	10	3,5 (560)	10,1

Згідно з наведеними в таблиці даними, слід зробити висновок, що введення фенільних замісників в положення 2 і 4 бензопірилієвого циклу ДОХ

при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального рН комплексоутворення, збільшення молярного коефіцієнта поглинання і контрастності реакції, а також призводить до утворення більш міцних комплексів. Найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Cu(II) з МФДОХ і ДФДОХ, а відповідні аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки методик спектрофотометричного і екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II).

3.2. Спектрофотометричне визначення Cu(II) з МФДОХ в фармацевтичних препаратах

Визначення вмісту Купруму (II) проводили за градууювальним графіком (рис. 3.8.) та методом добавок, а одержані результати (табл. 3.2) порівнювали з даними, вказаними виробником.

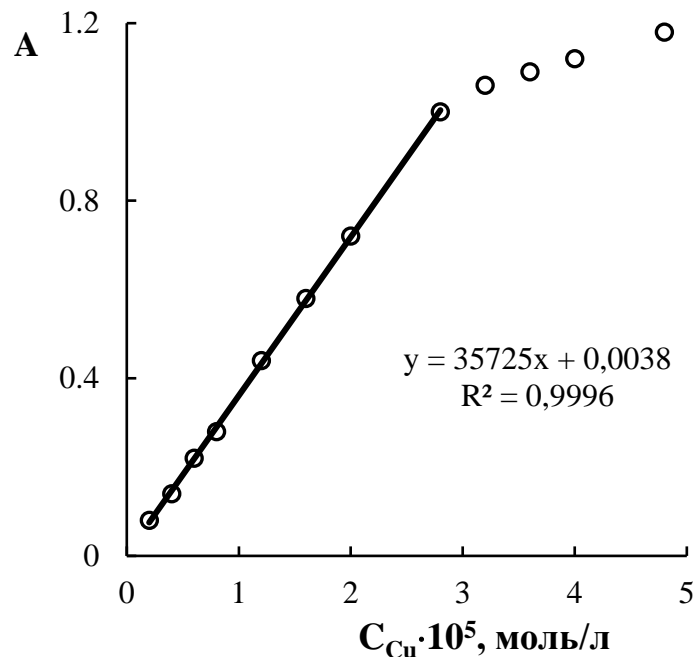


Рис. 3.8. Градууювальний графік для визначення концентрації Купруму (II).

Методику прямого спектрофотометричного визначення Купруму(II) з використанням МФДОХ апробовано при аналізі лікарських засобів.

Встановлено що вміст Купруму (II) порівняний з тим, що вказано виробником (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Визначення Купруму (II) в фармацевтичних препаратах (n=5; P=0,95)

	Знайдено експериментально, мг				Вказано виробником, мг
	за градууювальним графіком, мг	RSD, %	Методом добавок, мг	RSD, %	
Цитра-кальцеїн	0,49±0,04	1,2	0,51±0,07	3,5	0,5
Суправіт	0,52±0,06	2,8	0,53±0,04	4,1	0,5

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Досліджено комплексоутворення в системах «Купрум(II)–ДОХ» та встановлено, що взаємодія компонентів супроводжується батохромним зсувом смуги світлопоглинання до $\lambda=480$ нм, $\lambda=540$ нм та $\lambda=560$ нм для ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно. Встановлено хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії у розчинах: $\text{Cu(II):ДМДОХ} = 1:2$ ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,1$; $\epsilon_{480} = 0,5 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):МФДОХ} = 1:2$ ($\text{pH}_{\text{опт}} 4,5$; $\epsilon_{540} = 3,0 \cdot 10^4$); $\text{Cu(II):ДФДОХ} = 1:2$ ($\text{pH}_{\text{опт}} 5,0$; $\epsilon_{560} = 3,5 \cdot 10^4$). Запропоновано схему реакції, згідно з якою комплексоутворювачем виступає катіон Cu^{2+} , а похідні ДОХ вступають в реакцію у формі відповідної ангідрооснови.
2. Показано, що введення фенільних замісників в положення 2 та 4 бензопірилієвого циклу реагентів при переході від ДМДОХ до ДФДОХ призводить до підвищення оптимального рН взаємодії, збільшення молярного коефіцієнта світлопоглинання та контрастності реакцій, а також призводить до утворення більш міцних комплексів: $\lg\beta$ складає 9,0; 9,4 та 10,1 для комплексів з ДМДОХ, МФДОХ та ДФДОХ відповідно.
3. На прикладі комплексу Купруму(II) з МФДОХ показано можливість та оптимізовано умови його екстракційного вилучення. Встановлено, що найбільш повно комплекс екстрагується ізоаміловим спиртом, рівновага екстракції встановлюється протягом 45-60 с, а розраховані коефіцієнт розподілу і ступінь екстракційного вилучення відповідно складають 61 і 92%. В цілому, найбільш інтенсивно забарвленими є комплекси Cu(II) з МФДОХ та ДФДОХ, а відповідні нові аналітичні форми на їх основі представляються ефективними для розробки комбінованих спектроскопічних методик визначення слідових кількостей Купруму(II).
4. Показано, що нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з ДОХ придатні для прямого спектрофотометричного визначення Cu(II) . Розроблено методику спектрофотометричного визначення Купруму(II) з МФДОХ, яку апробовано при аналізі фармацевтичних препаратів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nalawade R.A., Nalawade A.M., Kamble G.S., Anuse M.A. Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N',N''-bis[(E)-5-(4-fluorophenyl)methylidene]thiocarbonohydrazide. *Spectrochim. Acta A*. 2015. Vol. 146. P. 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.02.022>
2. Karthikeyan J., Naik P.P., Shetty A.N. A rapid extractive spectrophotometric determination of copper (II) in environmental samples, alloys, complexes and pharmaceutical samples using 4-[N,N(dimethyl)amino]benzaldehyde thiosemicarbazones. *Environ. Monit. Assess.* 2011. Vol. 176. P. 419–426. <https://doi.org/10.1007/s10661-010-1593-2>
3. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russ. Chem. Rev.* 2006. Vol. 75. P. 341–349. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2006v075n04ABEH001189>
4. Екбаль А.К.Х. Диоксихроменолы, модифицированные поверхностно-активными веществами – реагенты для фотометрического определения некоторых ионов металлов: автореферат. дис.канд. хим. Наук: 02.00.02. АН УССР. Физ.-хим. институт им. А.В.Богатского. Одесса. 1987.
5. Чеботарёв А.Н., Шафран К.Л. Сорбционно-спектрофотометрическое определение молибдена в растительных материалах. *Укр. хим. журн.* 2000. Т. 66, № 3–4. С. 36–39.
6. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам. М.: Химия. 1985.
7. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions. *Moscow university chemistry bulletin*. 2017. Vol. 58. № 4. P. 187–191.
8. Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979.

РОЗДІЛ 4

КОМБІНОВАНІ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ МЕТОДИКИ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II)

4.1. Екстракційно-спектрофотометричне визначення Cu(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію

Для визначення мікрокількостей Купруму(II) запропоновані різноманітні методи, наприклад нейтронно-активаційний метод [1], імпульсна полярографія [2], атомно-емісійна спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою [3], атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною [4] та полумневою атомізацією [5-7]. Загальновідомо, що спектрофотометрія є простим і досить чутливим методом, а завдання визначення слідів іонів металів, як правило, вирішується шляхом поєднання з попередніми екстракційним (сорбційним) концентруванням. Запропоновано ряд спектрофотометричних методик для визначення Купруму(II) в різних об'єктах [7-10]. У монографії [11] детально обговорено можливості застосування для визначення Купруму (II) органічних реагентів: дитизону ($\epsilon_{550} = 4,5 \cdot 10^4$), діетилдитіокарбамату натрію ($\epsilon_{436} = 1,4 \cdot 10^4$), 4-(2-піріділазо) резорцину ($\epsilon_{510} = 5,9 \cdot 10^4$), 1-(2-піріділазо)нафтолу ($\epsilon_{550} = 2,3 \cdot 10^4$) — і показано, що їх спільною рисою є середня чутливість і мала селективність. Також слід звернути увагу на деякі обмеження мініатюризованих екстракційних технік: мікроекстракція в замерзаючу краплю обмежена невеликим числом органічних розчинників з температурою плавлення близькою до кімнатної, а мікроекстракція у висячу краплю розчинника лімітується швидкістю перемішування, що в свою чергу збільшує час досягнення екстракційної рівноваги [12]. На нашу думку, оптимальний підхід полягає у використанні рідино-рідинної екстракції із зменшеною витратою органічних розчинників.

Похідні хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію використовуються в якості чутливих реагентів для спектрофотометричного визначення іонів ряду полівалентних металів [13, 14], а також легко синтезуються [15]. До того ж, у

даній роботі показано, що комплекси Cu(II) із похідними 6,7-дигідроксибензопірилію з алкіл- та феніл-замісниками у положеннях 2 та 4 можуть бути рекомендовані як нові аналітичні форми для визначення Купруму(II).

В оптимальних умовах побудовано градууювальний графік (рис. 4.1) для екстракційно-спектрофотометричного визначення Купруму(II) з МФДОХ і розраховані метрологічні характеристики запропонованої методики.

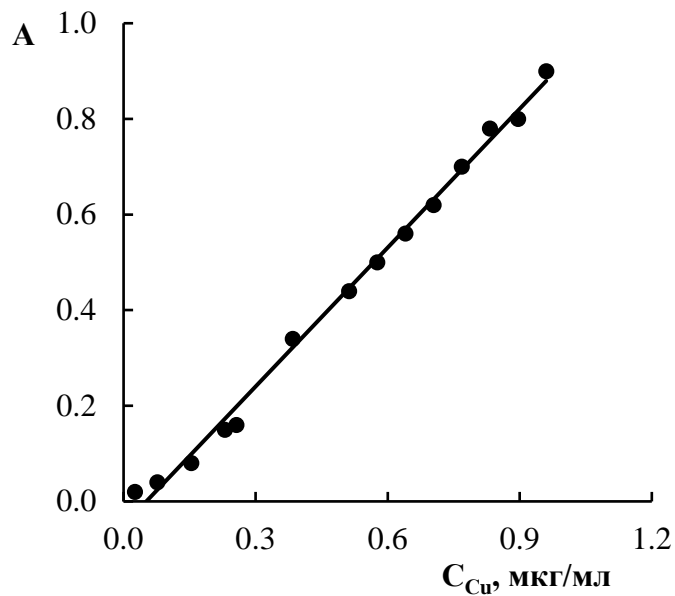


Рис. 4.1. Градууювальний графік для екстракційно-спектрофотометричного визначення Cu (II) з МФДОХ; $C_{\text{МФДОХ}} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 540$ нм; $l = 1$ см.

Межі виявлення ($LOD = 0,007$ мкг/мл) і визначення ($LOQ = 0,023$ мкг/мл) Купруму(II) розраховували за рівнянням: $LOD = 3S/b$ і $LOQ = 10S/b$ (S – стандартне відхилення сигналу фону, b – нахил градууювального графіка). Градууювальний графік виду $A = 0,9680C - 0,05$ прямолінійний ($R^2 = 0,99$) в інтервалі концентрацій 0,02-0,96 мкг/мл.

Вивчено вплив макрокомпонентів, типових для природних вод: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , гідрокарбонат-, сульфат-, хлорид-іонів та інших іонів, які можуть зустрічатися у природних водах і заважати при визначенні іонів Купруму (II) – Cd^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , а також нітрат- і фосфат-іони.

Встановлено, що визначенню не заважають іони металів Na^+ , K^+ , Cd^{2+} в молярних співвідношеннях 1000:1; Ca^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} – 200:1; Zn^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} – 50:1, а також 500-кратні надлишки сульфатів, фосфатів, нітратів, хлоридів. Визначенню заважають іони Fe(II) і Fe(III) . Заважаючий вплив іонів заліза усувається маскуванням фторидом натрію. При необхідності іони магнію і кальцію можна маскувати 1 М розчином NH_4BF_4 , а алюмінію і нікелю – малоновою кислотою.

Пропонована екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Купруму(II) була апробована при аналізі вод різних категорій (таблиця 4.1).

Таблиця 4.1.

Визначення міді (II) у водах різних категорій м. Одеса ($n = 5$; $P = 0,95$)

Вода	Екстракційно-спектрофотометрично, мкг/мл		RSD, %	AAC,* мкг/мл		RSD, %
	Введено	Знайдено		Введено	Знайдено	
Водопровідна	-	0,022±0,001	3,7	-	0,025±0,001	3,2
	0,1	0,119±0,005	3,4	0,1	0,129±0,004	2,8
Бюветна	-	-	-	-	-	-
	0,1	0,096±0,005	4,2	0,1	0,102±0,003	2,5
Морська (Чорне море)	-	1,60±0,07	3,5	-	1,59±0,06	3,1
	0,2	1,83±0,08	3,6	0,2	1,80±0,07	3,0

*за ДСТУ ISO 15586:2012 «Якість води. Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з графітовою пічкою».

Розроблена екстракційно-спектрофотометрична методика визначення Cu(II) з МФДОХ характеризується малою відносною похибкою визначення, що не перевищує 3,5%, а її правильність перевірена методом «введено-знайдено» і порівнянням з результатами визначення методом атомно-абсорбційної спектроскопії (AAC) з електротермічною атомізацією.

4.2. Спектрофотометричне визначення Cu(II) з хлоридом 6,-7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію після попереднього дисперсійного рідинно-рідинного екстракційного концентрування

Відомими є різні методи концентрування Купруму(II), наприклад, міцелярна екстракція [16-17], твердофазна екстракція [18-20], рідинна екстракція [21-23] тощо, причому Купрум(II) попередньо зв'язують в іонні пари або комплекси з диетилдитіокарбаматом натрію [24-26], 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом [17,27], диметил-1,10-фенантроліном (неокупроїн) [28]. Завдяки відомим перевагам, а саме простоті, високій швидкості, низькій вартості та ефективності не втрачають актуальності методи рідинної екстракції [29-33]. Останнім часом активно розробляється дисперсійна рідинно-рідинна екстракція (ДРРЕ) та її мініатюризовані варіанти.

Було вивчено низку факторів, таких як рН, тип та об'єм екстрагуючого розчинника, тип та об'єм дисперсійного розчинника, концентрація ДФДОХ, заважаючі іони, які впливають на ефективність визначення Купруму(II) після його попереднього ДРРЕ концентрування.

Досліджено вплив рН на утворення та ефективність ДРРЕ концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з ДФДОХ (рис. 4.2)

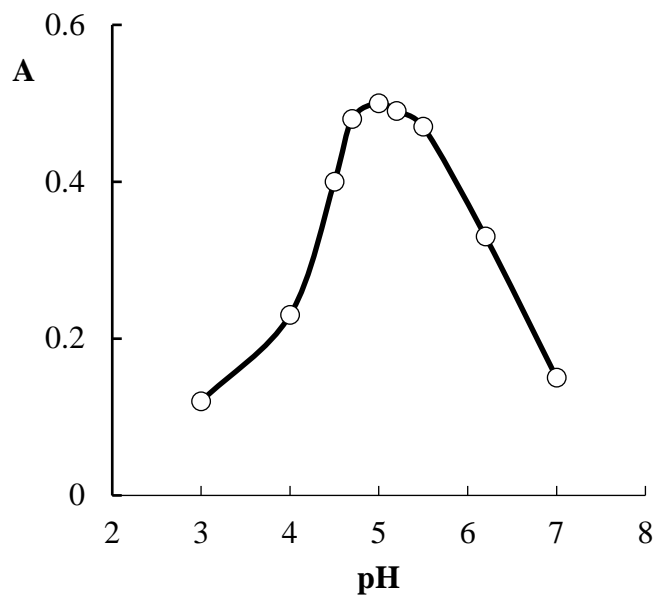


Рис. 4.2. Вплив рН на екстракцію: $3,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФДОХ, $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л Cu(II), $V_{\text{хлороформ}} = 1$ мл, $\lambda = 570$ нм.

Як видно на рис. 4.2, оптична густина світлопоглинання збільшується до рН 5, а потім зменшується. У сильно кислому середовищі реагент знаходиться у протонуваній формі, що перешкоджає ефективному зв'язуванню Купруму (II), а у сильно лужному середовищі можлива деструкція ДФДОХ; тому вплив кислотності середовища досліджували в діапазоні рН 3-7, а рН 5 при якому спостерігається найбільша інтенсивність світлопоглинання узгоджується з оптимальними умовами взаємодії у водних розчинах.

До розчинника, який використовується для екстракції, пред'являються деякі обов'язкові вимоги: нерозчинність або погана розчинність у воді, велика різниця в густині з водою, спорідненість до екстрагованої речовини. Відповідно до цих вимог були взяті органічні розчинники, такі як бензен, хлороформ, ізоаміловий спирт та бутилацетат. Було показано, що хлороформ краще за все екстрагує комплекс Купруму (II) з ДФДОХ з водного розчину.

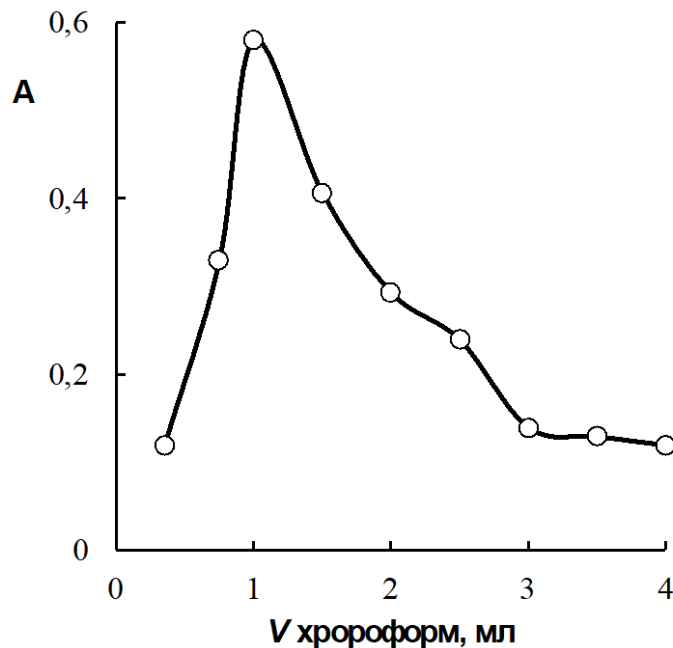


Рис. 4.3. Вплив об'єму екстрагента на екстракцію комплексу Cu(II) з ДФДОХ: $3,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФДОХ, $6,67 \cdot 10^{-7}$ моль/л Cu(II), $\lambda = 570$ нм.

Досліджено вплив об'єму екстрагента на вилучення комплексу Купруму(II) з ДФДОХ (рис. 4.3). Як видно, 1 мл хлороформу достатньо для вилучення комплексу.

Дисперсійні розчинники часто використовуються для збільшення швидкості та ефективності рідинної екстракції. Такий розчинник повинен розчинятися як у вибраному органічному розчиннику, так і у воді. Серед розглянутих розчинників, таких як ацетонітрил, ацетон, етанол та метанол, останній виявився найбільш ефективним (рис. 4.4а).

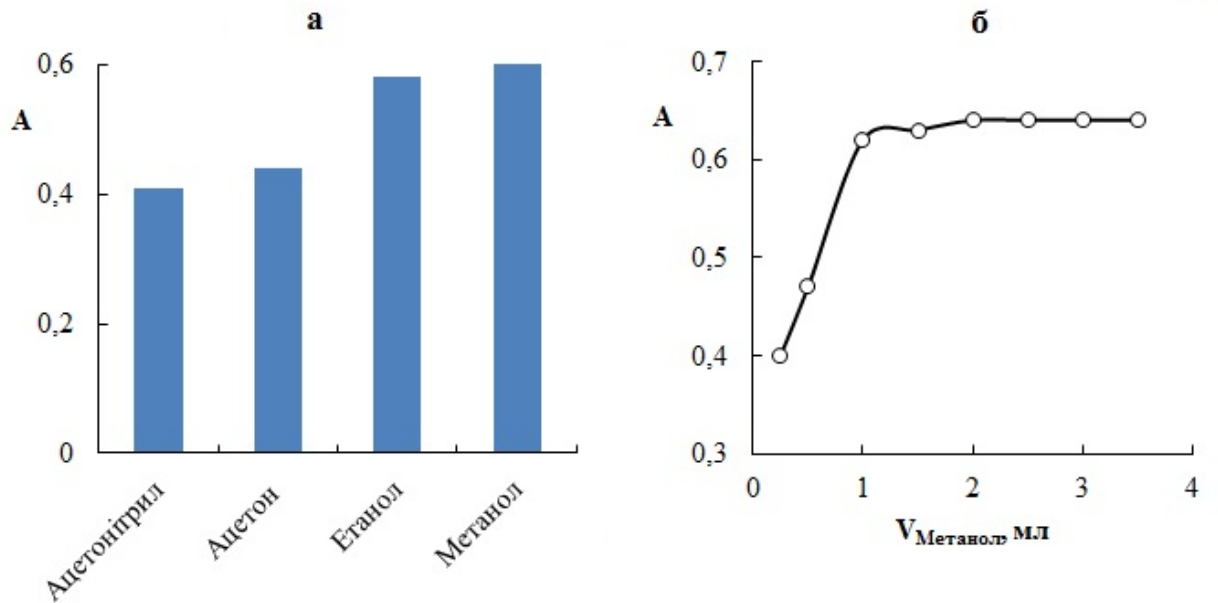


Рис. 4.4. Вплив типу (а) та об'єму (б) дисперсійного розчинника на екстракцію: $3,33 \cdot 10^{-5}$ моль/л ДФДОХ, $6,67 \cdot 10^{-7}$ моль/л Cu(II), $V_{\text{хлороформ}} = 1$ мл, $\lambda = 570$ нм.

Для визначення оптимального об'єму метанолу для ДРРЕ до кількох розчинів додавали суміш, яка складалась з 1 мл хлороформу та 0,25-3,5 мл метанолу. Як показано на рис. 4.4б, із збільшенням кількості дисперсійного розчинника зростає і ступінь вилучення комплексу. Таким чином, співвідношення екстрагенту та дисперсійного розчинника у суміші становить 1:1, оскільки подальше збільшення об'єму дисперсійного розчинника не призводить до збільшення інтенсивності світлопоглинання. Цікаво відзначити, що комплекс має високу спорідненість до хлороформу і використання техніки вихрового перемішування (Vortex-перемішування) суттєво не впливає на ефективність екстракції.

Досліджено вплив концентрації ДФДОХ на ефективність ДРРЕ концентрування Купруму(II).

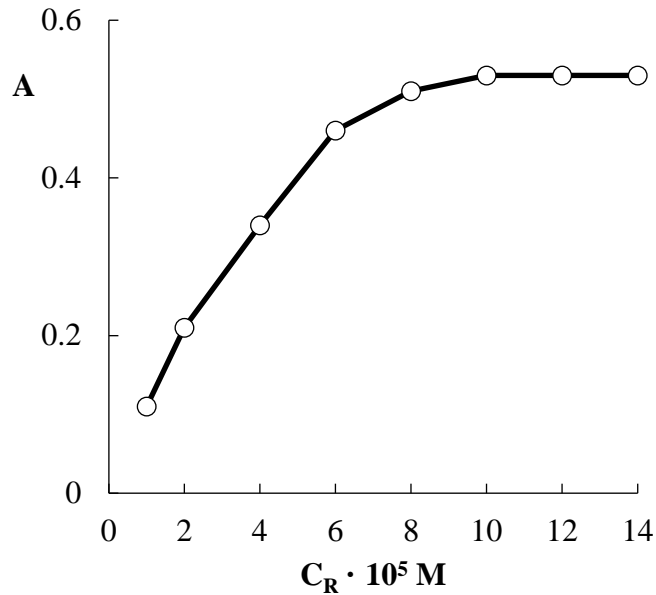


Рис. 4.5. Вплив концентрації ДФДОХ на екстракцію $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л Cu(II) , $V_{\text{хлороформ}} = 1$ мл, $V_{\text{метанол}} = 1$ мл, $\lambda = 570$ нм.

Як видно на рис. 4.5, необхідно ввести 200-кратний надлишок реагенту для максимального вилучення Купруму(II) із ДФДОХ методом ДРРЕ.

Аналітичні характеристики розробленої процедури ДРРЕ, отримані за оптимальних умов, наведені в таблиці 4.2. Правильність та відтворюваність запропонованої методики перевіряли шляхом 5 вимірювань при рівні концентрації Cu(II) 30 мкг/л протягом двох днів поспіль.

Таблиця 4.2.

Аналітичні показники визначення Cu(II) за допомогою розробленого методу спектрофотометрії та ДЕ

Рівняння регресії	$A = 0.0154 C + 0.1273$
R^2	0,999
Лінійний діапазон, мкг/л	4,32-65
LOD, мкг/л	1,29
LOQ, мкг/л	4,32
RSD (n=5, p=0,95, $C_{\text{Cu(II)}}=30$ мкг/л)	4,8 %

Результати дослідження заважаючого впливу низки іонів узагальнено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3.

Вивчення впливу заважаючих іонів

Заважаючі іони	Допустима концентрація (аналіт : заважаючий іон) ^a
Fe^{2+} , Fe^{3+}	1:1
Al^{3+}	1:5
I^-	1:25
Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}	1:100
Na^+	1:250
K^+ , Br^- , Cl^-	1:500
Ca^{2+} , Mg^{2+} , NO_3^-	1:5000

^a При цьому співвідношенні заважаючого впливу не спостерігалось.

Як видно з таблиці 4.3., іони Fe^{2+} та Fe^{3+} найбільше заважають, а для їх маскування доцільно використовувати 2,5% розчин NaF. Крім того, іони Al^{3+} можна замаскувати 0,1 моль/л розчином малонової кислоти.

ДРРЕ була успішно застосована для попереднього концентрування та подальшого спектрофотометричного визначення Cu(II) у стандартних зразках та зразку водопровідної води (табл. 4.4.). Як видно з таблиці 4.4, між одержаними даними та сертифікованими значеннями спостерігається добра узгодженість. Таким чином, розроблена методика підходить для визначення Купруму(II) у геологічних матеріалах та зразках водопровідної води.

Таблиця 4.4.

Застосування ДРРЕ для попереднього концентрування та спектрофотометричного визначення Cu(II) у зразках геологічних матеріалів, гірських порід та водопровідної води (n = 5; P = 0,95)

Об'єкт аналізу	Сертифікований вміст, мкг/г	Введено мкг/л	Знайдено*	R, %	RSD, %	** t-тест Ст'юдента
СГХМ-1 №3483-86	220±20	-	215,7±13	98,1	4,9	0,91
		50	263,3±15	97,0	4,5	-
СТ-1а Трап №519-74	48±5	-	46,4±3	96,7	4,7	1,64
		50	97,2±6	98,3	4,6	-
Водопровідна вода	-	-	19,9±1	-	4,4	-
		10	30,1	99,0	4,8	-

* Концентрація вказана в мкг/г для зразків геологічних матеріалів та гірських порід і в мкг/л для зразка водопровідної води.

** Експериментальні значення t-критерію розраховували за рівнянням $\mu = x_{\text{середнє значення}} \pm t \cdot S/n^{1/2}$. Критичне значення критерію Ст'юдента $t_{\text{крит}}(5; 0,95) = 2,78$.

4.3. Міцелярно-екстракційне концентрування комплексу 6,-7-дигідрокси-2-феніл-4-метилбензопірилію з Cu(II) для його спектрофотометричного визначення

Окрім рідинно-екстракційних способів попереднього концентрування слідових кількостей Купруму(II) інтерес викликає міцелярна екстракція. Серед відомих підходів [34, 35] щодо інтенсифікації міцелярної екстракції (дія ультразвуку, мікрохвильове опромінення, тощо) способам її хімічного ініціювання приділено недостатньо уваги.

Досліджено спектри світлопоглинання МФДОХ та його комплексу з Купрумом(II) у водних розчинах та після міцелярно-екстракційного вилучення (рис.4.6).

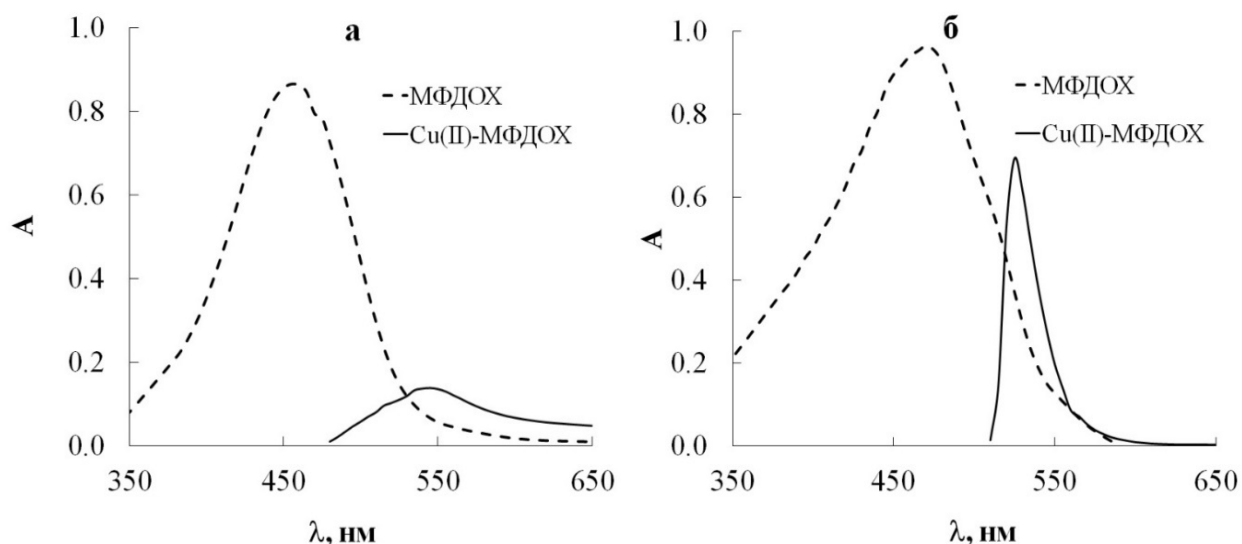


Рис. 4.6. Спектри світлопоглинання МФДОХ та комплексу з Cu(II) у водному розчині (а) та в міцелярній фазі (б): $C_{\text{Cu(II)}} = 6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{МФДОХ}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $l=1$ см.

Із рис. 4.6а видно, що у водному розчині МФДОХ має смугу світлопоглинання з максимумом при 420 нм, а смуга поглинання комплексу є асиметричною та батохромно зсунута на 120 нм – до 540 нм. Цікаво відмітити, що після міцелярної екстракції (рис. 4.6б) смуги поглинання реагенту і комплексу є більш симетричними, а солубілізація продукту взаємодії призводить до значного звуження смуги світлопоглинання.

Досліджено вплив рН, вмісту Тритону Х-100, концентрації МФДОХ та хімічних ініціаторів міцелярної екстракції: амоній бензоату та сульфатної кислоти.

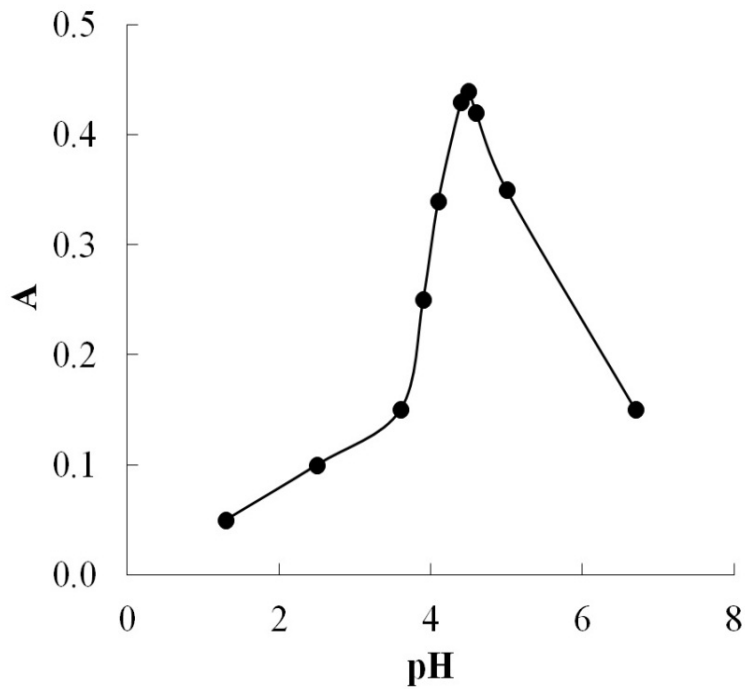


Рис. 4.7. Вплив рН на міцелярну екстракцію Купруму(II) у вигляді комплексу з МФДОХ: $C_{\text{Cu(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{МФДОХ}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л $l=1$ см.

Як видно з рис. 4.7, максимальне світлопоглинання спостерігається при рН 4,5. Варто відзначити, що одночасно з оптимізацією рН визначаються й оптимальні кількості амоній бензоату та сульфатної кислоти, які необхідно вводити в хімічну систему для ініціювання міцелярної екстракції. Так, за відсутності амоній бензоату утворення міцелярної фази за кімнатної температури не відбувається. При додаванні амоній бензоату і сульфатної кислоти, в результаті чого утворюється бензойна кислота (і відповідний буферний розчин, який дозволяє підтримувати необхідне значення рН), спостерігається миттєве утворення міцелярної фази Тритону Х-100. Встановлено, що введення в систему менше 0,15 моль/л амонію бензоату (2 мл 0,75 моль/л розчину амонію бензоату) та без додавання сульфатної кислоти помутніння розчину та утворення міцелярної фази не спостерігається. Додавання сульфатної кислоти до розчину, що містить Cu(II), МФДОХ, Тритон Х-100 та 0,15 моль/л амонію бензоату, призводить до виділення міцелярної фази за кімнатної температури та утворення буферного розчину з рН 4,5.

Оптимізовано кількість Тритону Х-100 (об.%), яку необхідно вводити в систему для проведення МЕ (рис. 4.8).

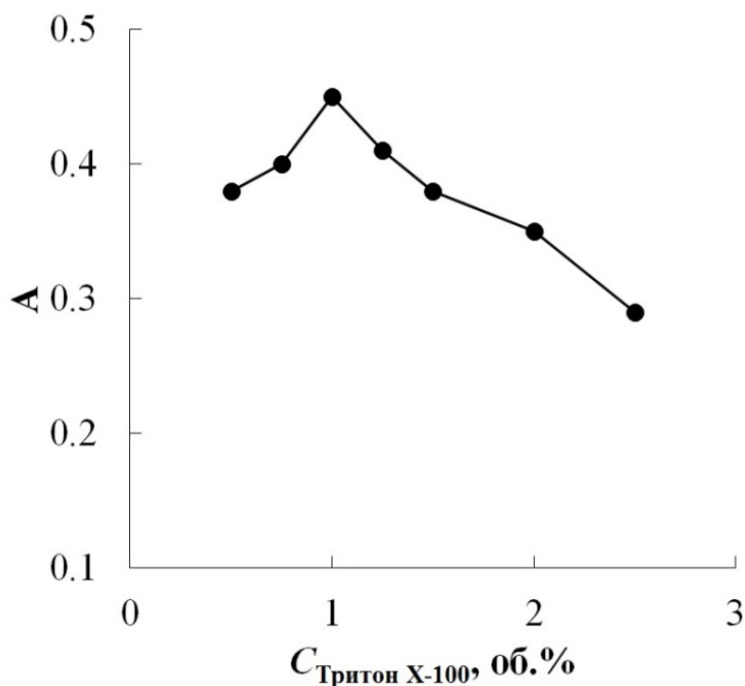


Рис. 4.8. Вплив вмісту Тритону Х-100 на ефективність міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II): $C_{\text{Cu(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{МФДОХ}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л $l=1$ см.

Як видно, максимум оптичної густини спостерігається при введенні в систему 1 об.% Тритону Х-100. Подальше зменшення оптичної густини пов'язано зі збільшенням об'єму утворюваної фази і, як наслідок, зменшенням концентрації комплексу Купруму(II) з МФДОХ.

Вивчено вплив концентрації МФДОХ на ефективність вилучення Купруму(II) в хімічно-індуковану міцелярну фазу Тритону Х-100 (рис. 4.9).

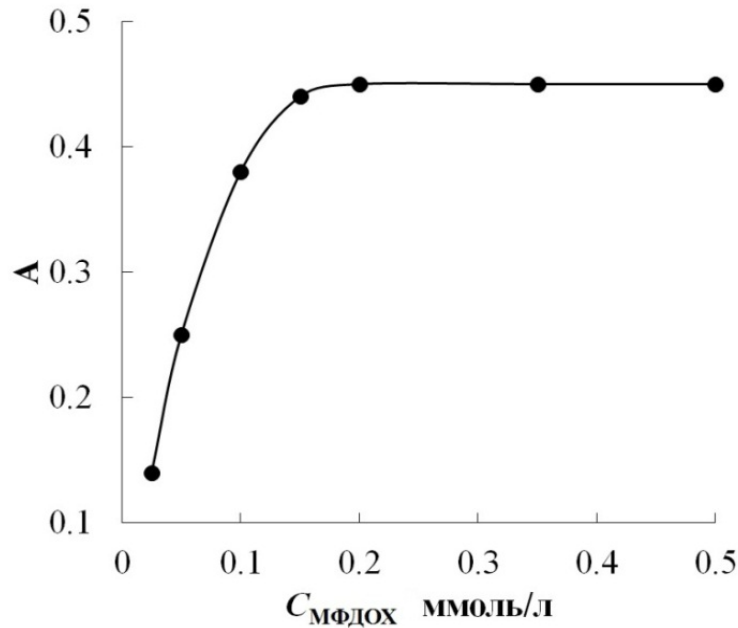


Рис. 4.9. Вплив концентрації МФДОХ на ефективність міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II): $C_{\text{Cu(II)}} = 5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{\text{МФДОХ}} = 1,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л $l=1$ см.

З рис. 4.9 видно, що для повного зв'язування Купруму(II) в комплекс необхідно вводити $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л МФДОХ.

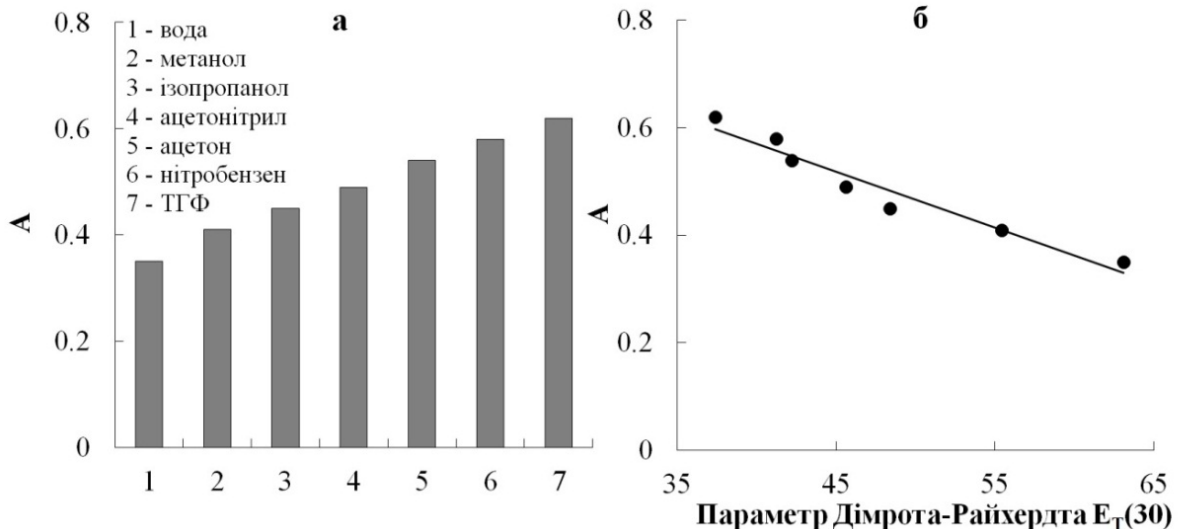


Рис. 4.10. Вплив природи розчинника-розбавлювача на інтенсивність світлопоглинання екстрактів.

Оскільки утворювана в'язка міцелярна фаза є непридатною для прямих спектрофотометричних вимірювань, отримані концентрати необхідно розбавляти. Як видно з рис. 4.10а, найбільша інтенсивність світлопоглинання

спостерігається при використанні в якості розбавлювача міцелярної фази ТГФ. Досліджено вплив природи розчинника-розбавлювача (рис.4.10б) і встановлено, що зі зменшенням сольватохромного параметру Дірота-Райхердта збільшується інтенсивність світлопоглинання розбавлених екстрактів. Варто відзначити, що з практичної точки зору зміна оптичної густини при переході від спиртів (метанолу, етанолу або ізопропанолу) до ТГФ не призводить до суттєвого виграшу в аналітичних характеристиках, тому в подальшій роботі використовували в якості розбавлювачів більш зручні в роботі етанол або ізопропанол.

В оптимальних умовах побудовано градуювальний графік для спектрофотометричного визначення Купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ (рис. 4.11), а аналітичні характеристики пропонованого способу концентрування узагальнено в табл. 4.5.

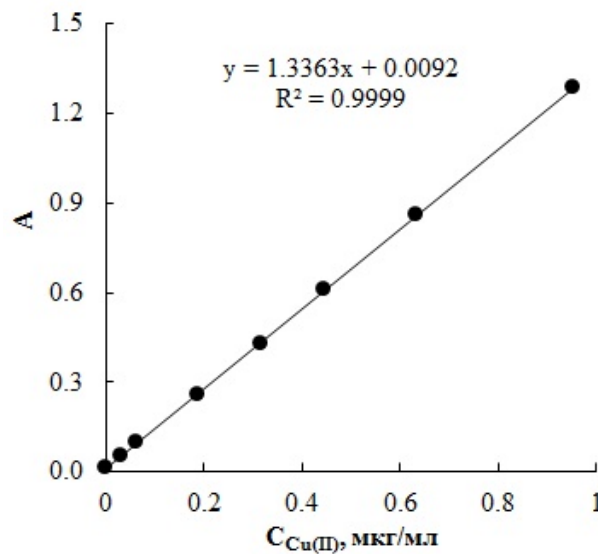


Рис. 4.11. Градуювальний графік для спектрофотометричного визначення Купруму(II) з МФДОХ після його міцелярно-екстракційного концентрування.

Таблиця 4.5.

Аналітичні характеристики запропонованої методики

Регресійне рівняння	$A = 1,3363 C_{Cu(II)} + 0,0092$
R^2	0,999
Лінійність ГГ, мкг/мл	0,02-0,95
LOD ($3\sigma_b/b$), мкг/мл	0,006
LOQ ($10\sigma_b/b$), мкг/мл	0,02

Досліджено вплив деяких іонів на спектрофотометричне визначення Cu (II) після його попереднього міцелярно-екстракційного концентрування. Виявлено, що іони лужних та лужноземельних металів не заважають визначенню Купруму(II) з МФДОХ, а наступні іони не впливають у таких мольних співвідношеннях: 1:1000 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-); 1:500 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}); 1:200 (Zn^{2+} , Al^{3+}); 1:50 (Ni^{2+} , Co^{2+}). Визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} та Cr^{3+} , які можуть бути замасковані NaF або малоноювою кислотою.

Запропонований метод був успішно застосований для визначення Купруму (II) у зразках води (табл. 4.6).

Таблиця 4.6.

Визначення Cu(II) у зразках води запропонованими методами (n=5, P=0.95)

Зразок	Вміст Купруму(II), мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Водопровідна вода	-	22,1±1,04	3,8	-
	10,0	32.2±1.64	4,3	101,0
Питна вода	-	<LOQ	-	-
	10.0	10.05±0.46	3.5	100.5

Коефіцієнт R близький до 100%, що вказує на правильність отриманих результатів та придатність пропонованого способу для концентрування та спектрофотометричного визначення слідових кількостей Cu(II).

4.4. Міцелярно-екстракційне концентрування комплексу 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію з Cu(II) для його спектрофотометричного визначення

Вивчено вплив рН (рис.4.12.) на утворення комплексу Cu(II) з ДФДОХ в присутності Тритону X-100 та його міцелярну екстракцію.

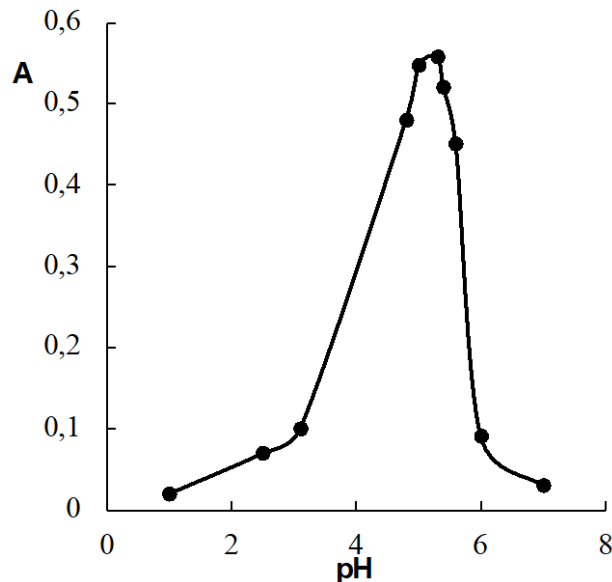


Рис. 4.12. Вплив рН на міцелярну екстракцію Cu (II) у вигляді комплексу з ДФДОХ: ($C_{\text{ДФДОХ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Cu (II)}} = 8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 1% Тритону X-100; $l = 1$ см; $\lambda = 570$ нм.)

Як видно з рис.4.12, найбільше світлопоглинання спостерігається при рН 5,0. Оскільки використання в якості ініціатора амоній бензоату не дозволяє одержати у розчині рН більше за 4,6-4,7, досліджено низку солей інших ароматичних карбонових кислот. Знайдено, що натрієві (амонійні) солі о-, м- та п-толуїлових кислот також є ефективними ініціаторами міцелярної екстракції за кімнатної температури. Потрібно відзначити, що одночасно з оптимізацією рН визначаються і оптимальні кількості НарТА та сульфатної

кислоти, які необхідні для введення в хімічну систему для ініціювання міцелярної екстракції. Так, за відсутності НарТА (використання о- та м-толуїлових кислот та їх солей також не дозволяють одержати рН 5 та вище) утворення міцелярної фази за кімнатної температури не відбувається.

Вивчено вплив концентрації ДФДОХ на ефективність міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) (рис. 4.13а) та оптимізовано кількість Тритону X-100 (об.%), яку необхідно ввести в систему для проведення міцелярної екстракції (рис. 4.13б).

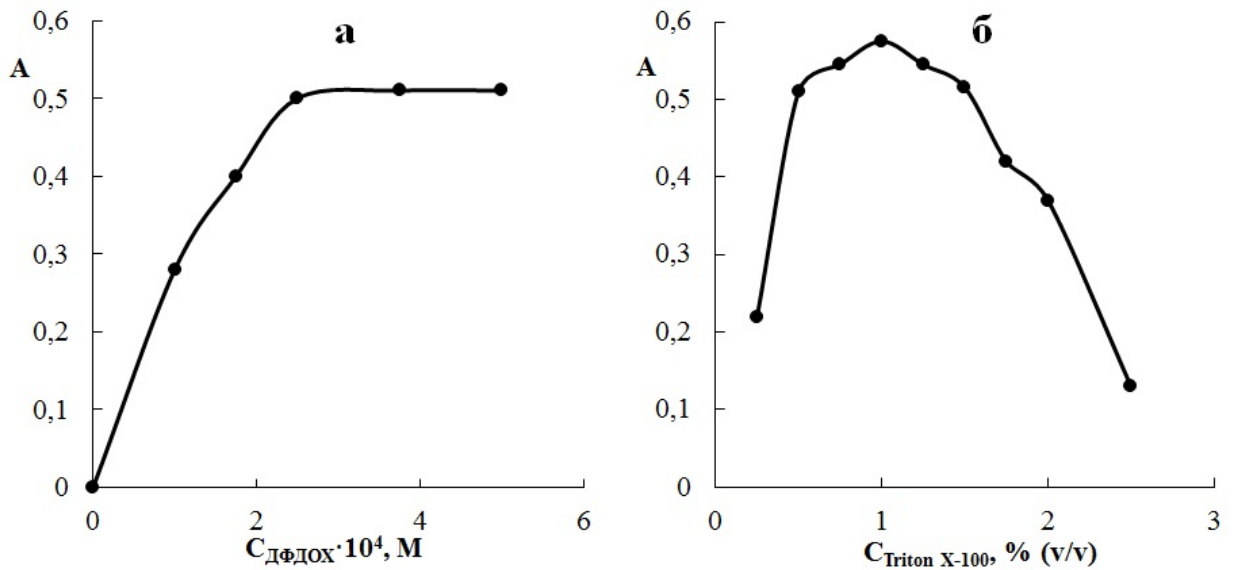


Рис. 4.13. Вплив концентрації ДФДОХ (а) та Тритону X-100 (б) на ефективність міцелярно-екстракційного концентрування Купруму (II) (рН 5,0; $C_{\text{ДФДОХ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{\text{Cu(II)}} = 8,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $l = 1$ см; $\lambda = 570$ нм.)

Із рис. 4.13а видно, що для повного зв'язування Cu(II) у комплекс необхідно ввести $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л ДФДОХ, а максимум оптичної густини спостерігається при введенні в систему 1 об.% Тритону X-100 (рис. 4.13б). Оскільки міцелярна фаза є непридатною для прямих спектрофотометричних вимірювань, її необхідно розбавляти. Вивчено вплив розчинників: ацетонітрилу, тетрагідрофурану (ТГФ), метанолу, диметилформаміду (ДМФ), пропанолу-2, диметилсульфоксиду (ДМСО) — на інтенсивність світлопоглинання розбавлених екстрактів (рис. 4.14). В цілому можна відзначити, що збільшення діелектричної проникності розчинника та зменшення параметрів розчинності Хансена сприяє збільшенню інтенсивності

світлопоглинання, а при використанні сумішей найефективніших розбавлювачів (пропанол-2 - ДМФА та ДМСО - ДМФА) спостерігається деякий синергетичний ефект, а остання була вибрана для подальшої роботи. Варто відзначити, що пропанол-2 може бути використано із незначною втратою в чутливості оскільки він є менш токсичним ніж суміш ДМСО-ДМФА.

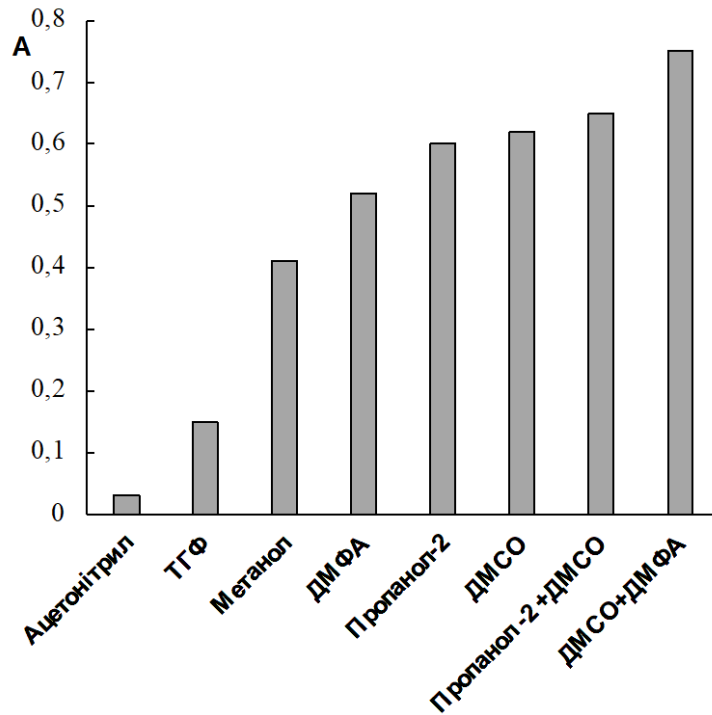


Рис. 4.14. Вплив природи розчинника-розбавлювача на інтенсивність світлопоглинання екстрактів

Встановлено, що іони лужних та лужноземельних металів не заважають спектрофотометричному визначенню Cu(II) з ДФДОХ після міцелярно-екстракційного концентрування. Наступні іони не заважають у таких молярних співвідношеннях: 1:1000 (Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , NO_3^-) 1:500 (SO_4^{2-} , F^- , Br^- , Cl^- , PO_4^{3-}) 1: 200 (Zn^{2+} , Al^{3+}) 1:50 (Ni^{2+} , Co^{2+}). Визначенню заважають Fe^{2+} , Fe^{3+} і Cr^{3+} , які можуть бути замасковані фторидом натрію або попередньо видалені з проби.

В оптимальних умовах побудовано градувальний графік для спектрофотометричного визначення Cu(II) після її міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з ДФДОХ. Аналітичні характеристики

пропонованої методики узагальнені в таблиці 4.7, а результати визначення Cu(II) в зразках води, представлені в таблиці 4.8.

Таблиця 4.7

Аналітичні характеристики пропонованої методики

Регресійне рівняння	$A = 0,9281 C_{Cu(II)} + 0,0286$
R^2	0,9988
Лінійність ГГ, мкг/л	13-87
LOD ($3\sigma_b/b$), мкг/л	4
LOQ ($10\sigma_b/b$), мкг/л	13

Таблиця 4.8

Результати визначення Cu(II) в зразках води (n=5, P=0,95)

Зразок	Вміст Купруму (II), мкг/л			
	Введено	Знайдено (RSD, %)	Введено	*Знайдено (RSD, %)
Водопровідна вода	-	0,016±0,001 (4,5)	-	0,015±0,001 (4,9)
	0,02	0,035±0,002 (4,2)	0,02	0,037±0,002 (4,8)
Питна вода, бювет м. Одеса	-	< LOQ	-	< LOQ
	0,02	0,022±0,001 (4,6)	0,02	0,021±0,001 (4,7)

*за ДСТУ ISO 15586:2012 «Якість води. Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з графітовою пічкою».

Аналіз даних, представлених у таблиці 4.8, дозволяє заключити, що запропонована методика спектрофотометричного визначення Cu(II) після міцелярно-екстракційного концентрування в хімічно-індуковану міцелярну фазу Тритону X-100 відрізняється малою відносною похибкою визначення, значення якої не перевищує 4,6%, а її правильність перевірена методом «введено-знайдено» та підтверджена результатами атомно-абсорбційного визначення.

У таблиці 4.9 показано порівняння розробленої методики SPE, з деякими аналогами, описаними в літературі. Порівняння дозволяє зробити висновок, що розроблена методика SPE характеризується широким лінійним діапазоном

та відносно низькою межею виявлення (LOD). На відміну від більш чутливих методів SPE [37,38], він не потребує нагрівання, для ініціювання утворення міцелярної фази. До переваг запропонованого підходу слід віднести його швидкість, простоту, екологічність та достатню чутливість і селективність.

Таблиця 4.9.

Порівняння запропонованої методики RT-SPE з деякими літературними дослідженнями

Реагент	Техніка концентрування	Детектування	Лінійний діапазон, мкг/мл	LOD / мкг/мл	Посилання
Дитизон	CPE	СФМ	0,015-0,25	0,0046	36
Ізолейцин	CPE	СФМ	0,010-1,00	0,005	37
ПАН	CPE	ААС	NA	0,00854	38
Капронова кислота та октиламін	CPE	ААС	up to 2.0	0,01	39
Біс (ацетилацетон) етилендіамін	LLE	СФМ	up to 80	NA	40
S, S'-біс (2-мінофеніл) оксалат	LLE	СФМ	0,4-150	11,5	41
АТАП	CPE	СФМ	0,004-0,115	0,0012	42
BTAS	-	СФМ	0,63-5,04	0,007	43
Pb(DDTC) ₂ *	SPE	СДВ	0,5-50,0 мг	0,3 мг	44
МФДОХ	RT-SPE	СФМ	0,02-0,95	0,006	Дана робота
ДФДОХ**	RT-SPE	СФМ	13-87	4	Дана робота
МФДОХ	LLE	СФМ	0,02-0,96	0,007	Дана робота
ДФДОХ**	DLLsME	СФМ	4,32-65	1,29	Дана робота

* Наведено абсолютні значення; *** концентрацію подано в мкг/л

CPE – міцелярна екстракція; LLE – рідинно-рідинна екстракція; DLLsME – рідинно-рідинна напівмікроекстракція; SPE – твердофазна екстракція; RT-SPE – міцелярна екстракція при кімнатній температурі; АТАП – 2-аміно-4-(м-толілазо)піридин-3-ол; Pb(DDTC)₂ – діетилдитіокарбамат свинцю; BTAS – 4-(2'-бензотіазолілазо)-саліцилова кислота; ПАН – 1-(2-піридилазо)-2-нафтол; СДВ – спектроскопія дифузного відбиття; ААС – полум'яна атомно-абсорбційна спектроскопія; СФМ – спектрофотометрія; NA – відсутні дані; - – без попереднього концентрування.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Оптимізовано умови екстракційного вилучення комплексу Cu(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію складу 1:2, що утворюється в розчині при рН 4,5. Показано, що найкращим екстрагентом є ізоаміловий спирт, а екстракційна рівновага досягається протягом 1 хвилини при співвідношенні органічної і водної фаз 1:5. Розроблено екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Cu(II) в інтервалі 0,02-0,96 мкг/мл з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, яка характеризується високою чутливістю ($\text{LOD} = 0,007$ мкг/мл) і відносною простотою та була апробована при аналізі вод різних категорій.
2. Оптимізовано умови дисперсійної рідинної напівмікроекстракції для попереднього концентрування Купруму(II) з використанням хлориду 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію: рН 5, $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм та змішаний екстрагент, що містить 1 мл хлороформу та 1 мл метанолу. В оптимальних умовах калібрувальний графік лінійний у діапазоні концентрації Купруму(II) 4,32–65 мкг/л, а межа виявлення становить 1,29 мкг/л. Методику було апробовано при аналізі зразків водопровідної води, а правильність перевірено шляхом аналізу стандартних зразків гірських порід.
3. Запропоновано нові ініціатори міцелярної екстракції за кімнатної температури. Показано, що натрієві (амонійні) солі ароматичних карбонових кислот (бензойної, о-, м- та п-толуїлових кислот) спричиняють спонтанне утворення міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для цілей аналітичного концентрування. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексів з хлоридами (перхлоратами) 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію використано для подальшого спектрофотометричного детектування Купруму(II) в інтервалі концентрацій 0,02-0,95 мкг/мл та 13-87 мкг/л відповідно, а розроблені методики було апробовано при аналізі зразків води.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Amlani A., Turel Z. Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1999. Vol. 144. P. 27–33.
2. Pournaghi-Azar M., Dastango H. Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylacetonate) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel. *Microchemical Journal*. 2000. Vol. 64. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00012-6)
3. Liu Y., Liang P., Guo L. 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. *Talanta*. 2005. Vol. 68. P. 25–30. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.035
4. Zhong W., Ren T., Zhao L. 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 *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016. Vol. 24. P. 46–55. DOI:10.1016/j.jfda.2015.04.010
5. Behbahani M., Bide Y., Salarian M., Niknezhad M., Bagheri S., Bagheri A., Nabid M.R. 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. *Food Chemistry*. 2014. Vol. 158. P. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.110>
6. Ebrahimzadeh H., Behbahani M., Yamini Y., Asgharinezhad A. Optimization of Cu(II)-ion imprinted nanoparticles for trace monitoring of copper in water and fish samples using a Box-Behnken design. *Reactive and Functional Polymers*. 2013. Vol. 73. P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
7. Behbahani H., Salarian M., Amini M., Bagheri S. 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. *Food Analytical Methods*. 2013. Vol. 6. P. 1320–1329.
<https://doi.org/10.1007/s12161-012-9545-9>
8. Radushev A., Vaulina V., Gusev V. Extraction-photometric determination of N',N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010. Vol. 65. P. 814–815.
<https://doi.org/10.1134/S1061934810080083>
9. Chmilenko F.A., Mikulenko O.V., Chmilenko T.S., Matorina E.V. Spectrophotometric determination of Cu(II) in water with phenylfluorone in the presence of polyvinylpyrrolidone and inorganic electrolytes. *J. Water Chem. Technol.* 2007. Vol. 29. P. 139–143.
<https://doi.org/10.3103/S1063455X07030058>
10. Babayeva K., Demirb S., Andaca M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine. *Journal of Taibah University for Science*. 2017. Vol. 11. P. 808–814.
11. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. Пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.
12. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankhahan E., Amin A. Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 69. P. 1061–1065.
13. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Михайлова А.С. Комплексообразование Mo(VI) и W(VI) с некоторыми производными хлорида 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2016. Т. 82. С. 44–51.
14. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Барбалат Д.А., Плюта К.В., Койчева А.С. Комплексообразование 6,7-дигидрокси-2,4-дифенилбензопирилия с Вi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2017. Т. 1. С. 36–42.

15. Snigur D., Chebotarev A., Bevziuk K. A tristimulus colorimetric study of the acid–base properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium chlorides in solutions. *Moscow university chemistry bulletin*. 2017. Vol. 58. № 4. P. 187–191.
16. H. Reffas, T. Benabdallah, M.H. Youcef et al., Removal of Copper(II) from a Concentrated Sulphate Medium by Cloud Point Extraction Using an N,N0 - Bis(salicylaldehyde) Ethylenediimine Di-Schiff Base Chelating Ligand. *J. Surfact. Deterg.*, 2014. Vol. 17. P. 27–35. <https://doi.org/10.1007/s11743-013-1501-1>
17. A. Pérez-Gramatges, A. Chatt, Preconcentration of copper by cloud point extraction with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and determination by neutron activation. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*. 2012. Vol. 294. P. 163–170. <https://doi.org/10.1007/s10967-012-1708-z>
18. J. Shah, M.R. Jan, Anjum. Selective Solid Phase Extraction of Copper from Different Samples Using Copper Ion-Imprinted Polymer. *J. Anal. Chem.*. 2018. Vol. 73. P. 1146–1153. <https://doi.org/10.1134/S1061934818120055>
19. S. Bahar, F. Karami. Amino-functionalized Fe₃O₄–graphene oxide nanocomposite as magnetic solid-phase extraction adsorbent combined with flame atomic absorption spectrometry for copper analysis in food samples. *J. Iran. Chem. Soc.* 2015. Vol. 12. P. 2213–2220. <https://doi.org/10.1007/s13738-015-0699-4>
20. A. Samadi, M. Amjadi. Magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles modified with 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol as a novel solid-phase extraction sorbent for preconcentration of copper (II). *Microchim Acta*. 2015. Vol. 182. P. 257–264. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1327-1>
21. A.R. Garifzyanov, E.O. Chibirev, M.R. Cherkasov et al.. Liquid–Liquid Extraction of Copper(II) Ions with a Novel Aminophosphoryl Extractant, 2-Ethylhexyl Hydrogen {[Bis(2-ethylhexyl)amino]methyl}phosphonate. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016. Vol. 86. P. 2723–2724. <https://doi.org/10.1134/S107036321612029X>

- 22.S. M. Sorouraddin, M. A. Farajzadeh. In situ-produced CO₂-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for extraction and preconcentration of cobalt, nickel, and copper ions from aqueous samples followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry determination. *J. Iran. Chem. Soc.* 2018. Vol. 15. P. 201–209. <https://doi.org/10.1007/s13738-017-1224-8>
- 23.F. Tokay, S. Bağdat. Determination of Iron and Copper in Edible Oils by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Liquid–Liquid Extraction. *J.Am.Oil. Chem. Soc.* 2015. Vol. 92. P. 317-322. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2603-0>
- 24.L. Wang, J. B. Zhou, X. Wang et al.. Simultaneous determination of copper, cobalt, and mercury ions in water samples by solid-phase extraction using carbon nanotube sponges as adsorbent after chelating with sodium diethyldithiocarbamate prior to high performance liquid chromatography. *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. Vol. 408. P. 4445–4453. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9542-8>
- 25.S. Touati, A.H. Meniai. Solvent Extraction of Cu(II) from Sulphuric Acid by Means of Sodium Diethyldithiocarbamate and Characterization of the Formed Complex. *Theor. Found, Chem. Eng.* 2012. Vol. 46. P. 719-726. <https://doi.org/10.1134/S0040579512060231>
- 26.M. Arvand, E. Bozorgzadeh, M. A. Zanjanchi et al.. Dispersive Liquid–Liquid Microextraction of Fe(II) and Cu(II) with Diethyldithiocarbamate and Their Simultaneous Spectrophotometric Determination Using Mean Centering of Ratio Spectra¹. *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69. P. 243–247. <https://doi.org/10.1134/S1061934814030022>
- 27.Z. Erbas, R. Maulana, E. Yilmaz, S. Ozdemir, E. Kilinc, M. Soylak. Solid-phase extraction of copper as 1-(2- pyridylazo)-2-naphthol (PAN) chelates on *Coprinus atramentaria*. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2019. P. 1–12. <https://doi.org/10.1080/03067319.2019.1646737>
- 28.S. Shariati, M. Golshekan. Optimization of Cloud Point Extraction of Copper with Neocuproine from Aqueous Solutions Using Taguchi Fractional Factorial

- Design. *J. Anal. Chem.* 2014. Vol. 69. P. 248–254.
<https://doi.org/10.1134/S1061934814030125>
29. Z. Su, Y. Zhang, B. Liu et al., Extraction and Separation of Tin from Tin-Bearing Secondary Resources: A Review. *JOM*. 2017. Vol. 69. P. 2364–2372.
<https://doi.org/10.1007/s11837-017-2509-1>
30. S. M. Pourmortazavi, Z. Saghafi, A. Ehsani et al., Application of supercritical fluids in cholesterol extraction from foodstuffs: a review. *J. Food Sci. Technol.*, 2018. Vol. 55. P. 2813–2823. <https://doi.org/10.1007/s13197-018-3205-z>
31. K. Rovina, L. A. Acung, S. Siddiquee et al., Extraction and Analytical Methods for Determination of Sunset Yellow (E110)—a Review. *Food Anal. Methods*, 2017. Vol. 10. P. 773–787. <https://doi.org/10.1007/s12161-016-0645-9>
32. M. Hemmati, M. Rajabi, A. Asghari. Magnetic nanoparticle based solid-phase extraction of heavy metal ions: A review on recent advances. *Microchim Acta*, 2018. Vol. 185. P. 160. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2670-4>
33. D. Snigur, A. Chebotarev, K. Bulat, V. Duboviy. Fast room temperature cloud point extraction procedure for spectrophotometric determination of phosphate in water samples. *Anal. Biochem.* 2020. Vol. 597. P. 113671. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2020.113671>.
34. Altunay N., Gürkan R., Orhan U. A new ultrasonic-assisted cloud-point-extraction procedure for pre-concentration and determination of ultra-trace levels of copper in selected beverages and foods by flame atomic absorption spectrometry. *Food Addit. Contam. Part A*. 2015. Vol. 32. No 9. P. 1475–1487. <https://doi.org/10.1080/19440049.2015.1067725>
35. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>

36. Manzoori L.J., Karim-Nezhad G. Selective Cloud Point Extraction and Preconcentration of Copper by the Use of Dithizone as a Complexing Agent. *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* 2005. Vol. 24. P.47–52.
37. Liang P., Yang J. Cloud point extraction preconcentration and spectrophotometric determination of copper in food and water samples using amino acid as the complexing agent. *J. Food Compos. Anal.* 2010. Vol. 23. № 1. P. 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2009.01.015>
38. Y.D. Su, L.J. Zhang, Y.Y. Zhu, L.H. Gan, *Yejin Fenxi/ Metallurg. Anal.* 2008. Vol. 28. P. 36–38.
39. Kulichenko S., Doroschuk V., Lelyushok S. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase. *Talanta.* 2003. Vol. 59. № 4. P. 767–773. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00617-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00617-3)
40. N. Chimpalee, D. Chimpalee, S. Lohwithee, L. Nakwatchara, D. Thorburn Burns. Spectrophotometric determination of copper after extraction of its chelate with bis(acetylaceton)ethylenediimine. *Anal. Chim. Acta.* 1996. Vol. 329. P. 315–318. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00141-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00141-9)
41. S. Nohut, S. Karabocek, S. Güner, Y. Gok, Extraction and spectrophotometric determination of copper(II) with S,S'-bis(2-aminophenyl)oxalate. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1999. Vol. 20. P. 309. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(99\)00045-X](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(99)00045-X)
42. A. A. Gouda, A. S. Amin,. Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2014. Vol. 120. P. 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.146>
43. E.Y. Hashem, M.M. Seleim, A.M. El-Zohry, Spectrophotometric determination of copper(II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)-salicylic acid. *J. Appl. Spectrosc.* 2011. Vol. 78. P. 586–593.
44. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах. *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2001. Т. 42. № 2. С. 103–105.

РОЗДІЛ 5**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II) ПІСЛЯ
МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНОГО КОНЦЕНТРУВАННЯ****5.1. Полумневе атомно-абсорбційне визначення Cu(II) після його
міцелярно-екстракційного концентрування з хлоридом 6,7-дигідрокси-2-
феніл-4-метилбензопірилію**

Серед існуючого арсеналу методів розділення та концентрування уваги заслуговує міцелярна екстракція [1-5], що дозволяє досягати високих коефіцієнтів концентрування, проста у виконанні, а також є екологічно привабливою альтернативою класичній рідино-рідинної екстракції. Як вже було зазначено, одним із недоліків міцелярної екстракції з використанням неіоногенних ПАР є необхідність достатньо тривалого нагрівання (30-60 хв) для ініціювання утворення ПАР-збагаченої фази. Відомі спроби прискорити цей процес дією різних фізичних чинників або введенням неорганічних електролітів, призводить тільки до незначного зменшення температури помутніння та несуттєвого пришвидшення міцелярної екстракції [6-8]. Нами показано, що використання солей ароматичних карбонових кислот в якості хімічних ініціаторів міцелярної екстракції дозволяє проводити концентрування за кімнатної температури та скоротити час екстракції до кількох хвилин. У продовження роботи з розробки комбінованих методик визначення слідових кількостей Купруму(II) з використанням нових аналітичних форм на основі його комплексів з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію [9-11], даний розділ присвячено вивченню можливостей комбінування хімічно-ініційованої міцелярної екстракції із подальшим атомно-абсорбційним детектуванням аналітичного сигналу.

Як було показано вище, Купрум(II) утворює комплекс з МФДОХ у розчинах та за присутності Тритону X-100 при рН 4,5, тому при подальшій оптимізації умов в системі підтримували дане рН. Вивчено вплив концентрації

Тритону X-100 і амонію бензоату для ініціювання утворення міцелярної фази (рис. 5.1) та величину атомного поглинання.

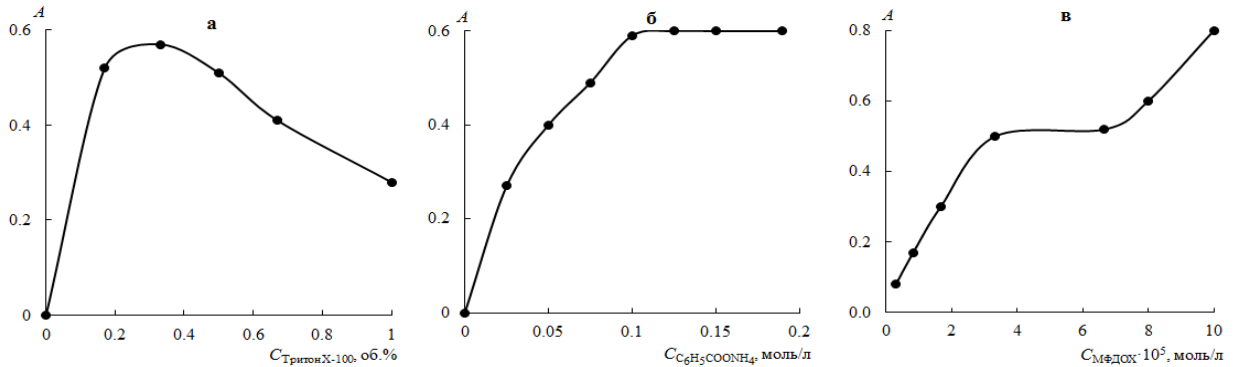


Рис. 5.1. Вплив концентрації Тритону X-100 (а), ініціатора (б) реагенту МФДОХ (в) на величину атомного поглинання після міцелярно-екстракційного концентрування.

Як видно з рис.5.1а, максимальне атомне поглинання спостерігається при введенні в систему 0,4 об.% Тритону X-100, а зменшення величини абсорбційності при подальшому підвищенні вмісту нПАР викликано збільшенням об'єму міцелярної фази, що утворюється, а отже і зменшенням концентрації комплексу Cu(II) з МФДОХ. Для ініціювання міцелярної екстракції за кімнатної температури необхідно вводити в систему амонію бензоат до концентрації 0,1 моль/л (рис.5.1б). Ініціюючу дію останнього можна пояснити наступним чином: відомо, що утворення міцелярної фази відбувається при підвищенні температури за рахунок руйнування водневих зв'язків між молекулами води і атомами кисню молекул неіоногенних ПАР і, як наслідок, їх дегідратації і різкого зменшення розчинності. В даному випадку аналогічний ефект досягається введенням значної кількості бензойної кислоти, яка утворюється в результаті реакції між амонію бензоатом і сульфатною кислотою, а утворений буферний розчин сприяє підтримці необхідного рН комплексоутворення (рН 4,5). У свою чергу, оптимізовано і кількість реагенту МФДОХ, необхідного для повного зв'язування Купруму(II) в комплекс (рис. 5.1в). Згідно з даними, наведеними на рис. 5.1в, необхідно

додавати МФДОХ до концентрації $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а зростання атомного поглинання при збільшенні концентрації реагенту, ймовірно, обумовлено неселективним поглинанням [12].

Вивчено вплив сторонніх іонів на міцелярну екстракцію і встановлено, що вилученню і подальшому атомно-абсорбційному з полумневою атомізацією визначенню Купруму(II) не заважають іони лужних, лужноземельних металів і Mg^{2+} , а також низка інших іонів в наступних мольних співвідношеннях: 1:1500 – Mn^{2+} , Zn^{2+} , F^- ; 1:1000 – Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; 1:100 – Cd^{2+} , Hg^{2+} ; 1:50 – Br^- , I^- , PO_4^{3-} ; 1:10 – Al^{3+} , Cr^{3+} .

Градувальний графік (рис. 5.2) для атомно-абсорбційного визначення $Cu(II)$ після його міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з МФДОХ лінійний в інтервалі концентрацій 5,0-213 мкг/л і описується рівнянням $A = (0,0020 \pm 0,0002)C_{Cu} + (0,040 \pm 0,025)$, а межі виявлення (LOD) і визначення (LOQ) відповідно дорівнюють 1,5 і 5,0 мкг/л.

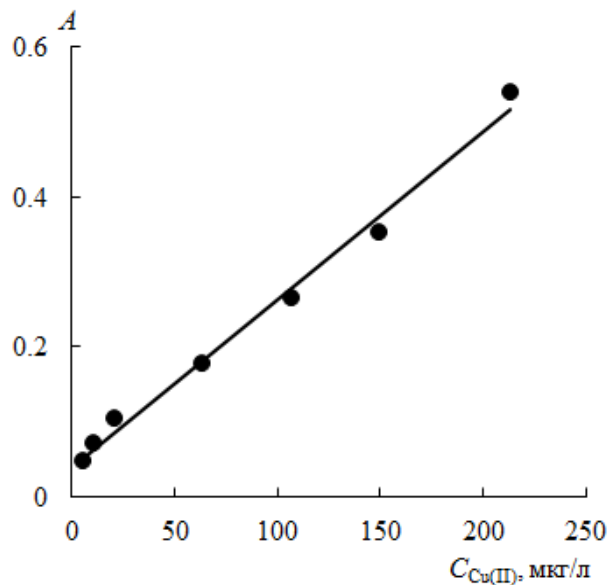


Рис. 5.2. Градувальний графік для полумневого атомно-абсорбційного визначення Купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування.

Методика атомно-абсорбційного визначення $Cu(II)$ [13] апробована при аналізі водопровідної та питної (артезіанська свердловина) води (табл. 5.1).

Таблиця 5.1.

Результати атомно-абсорбційного визначення Cu (II) в зразках води після міцелярно-екстракційного концентрування

Зразок	Вміст міді(II), мкг/л			
	Введено	Знайдено (RSD,%)	Введено	*Знайдено (RSD,%)
Водопровідна вода (загальна мінералізація – 450 мг/л)	- 10,0	14,5±0,6 (3,1) 24,9±1,2 (4,0)	- 10,0	14,1±0,7 (4,1) 25,2±0,9 (3,3)
Питна вода, бювет м. Одеса (загальна мінералізація – 300 мг/л)	- 10,0	< C _{lim} 9,9±0,5 (4,0)	- 10,0	< C _{lim} 10,1±0,4 (3,4)

* по ДСТУ ISO 15586:2012 «Якість води. Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектроскопії з графітовою пічкою».

Аналіз даних, представлених у таблиці 5.1., дозволяє зробити висновок, що запропонована методика полумневого атомно-абсорбційного визначення Купруму(II) після міцелярно-екстракційного концентрування характеризується малою відносною похибкою визначення, що не перевищує 4%, а її правильність перевірена методом «введено-знайдено».

5.2. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Cu(II) в бутильованій воді після його міцелярно-екстракційного концентрування

Інтерес викликало дослідження можливості поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з атомно-абсорбційною спектрфоотометрією з електротермічною атомізацією для визначення слідових кількостей Купруму(II). Оскільки самі операційні параметри електротермічного ААС визначення Купруму(II) є рекомендованими, наприклад (див. розділ 2, таблиця 2.1.) в даній роботі використовували описану у розділі 2 температурну програму. Аналітичні характеристики методики електротермічного ААС визначення Купруму(II) після хімічно-

ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування узагальнено в табл. 5.2.

Таблиця 5.2.

Аналітичні характеристики ЕТААС визначення Cu(II) після хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування

Рівняння регресії	$Q = 0.0072 C + 0.0509$
R ²	0,997
Лінійний діапазон, мкг/л	0,31-127
LOD, мкг/л	0,09
LOQ, мкг/л	0,31
RSD (n=5, p=0,95, C _{Cu(II)} =10 мкг/л)	4,8 %

Розроблену методику апробовано при аналізі зразків водопровідної та бутильованої питної води різних виробників, а результати узагальнено в табл. 5.3.

Таблиця 5.4.

Результати ЕТААС визначення Cu(II) в зразках водопровідної та бутильованої води після хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування (n=3; P=0,95)

Зразок	Вміст Cu(II), мкг/л	RSD, %	Вміст* Cu(II), мкг/л	RSD, %
Водопровідна вода	22,12±2,51	4,1	23,22±2,51	5,1
Моршинська	2,0±0,12	4,5	2,2±0,13	5,2
Трускавецька	3,5±0,25	3,5	3,7±0,30	5,0
Миргородська	0,9±0,02	4,8	1,0±0,07	5,3
Боржоми	2,4±0,16	3,7	2,3±0,14	5,1
Поляна квасова	9,1±0,76	4,3	9,0±0,69	5,0

*визначено за ДСТУ 878-93 “Води мінеральні фасовані. Технічні умови”

Як видно з табл. 5.3 результати визначення Купруму(II) пропонованим способом узгоджуються з результатами визначення альтернативним методом, що свідчить про їх правильність. Пропонована методика ЕТААС визначення Купруму(II) після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування відрізняється від аналогів високою чутливістю, простотою та екологічністю.

Порівняльна характеристика розроблених і деяких відомих ААС методик визначення Купруму(II) представлена в табл. 5.4. В цілому, пропонована методика є більш чутливою, а також не вимагає стадій тривалого нагрівання розчинів для ініціювання СРЕ або сорбційного вилучення аналіту, що визначається.

Таблиця 5.4.

Порівняння деяких атомно-абсорбційних (з попереднім концентруванням) методик визначення Купруму (II)

Реагент	Метод аналізу	Спосіб концентрування	Межа виявлення (LOD), мкг/л	Літ.
Диетилдитіокарбамат натрію	ААС	DLLME	6,3	14
1-феніл-1,2-пропандіон-2-оксимтіосемікарбазон	ААС	SDSME	3,0	15
N-оксид 2-меркаптопіридин	ААС	USAE-SFODME	4,1	16
8-гідроксіхінолін	ААС	DLLME	3,0	17
Полівінілпірролідіон	ЕТ ААС	СПО	3,6	18
МФДОХ	ЕТ ААС	СРЕ	0,09	Дана робота
МФДОХ	ААС	СРЕ	1,5	Дана робота

СРЕ - міцелярна екстракція; ААС - атомно-абсорбційна спектрофотометрія з полум'яною атомізацією; ЕТ ААС- електротермічна атомно-абсорбційна спектрофотометрія; DLLME – дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція; SDSME – мікроекстракція суспендованою краплею розчинника; USAE-SFODME – ультразвукова мікроекстракція в замерзаючу плаваючу краплю; СПО - співосадження

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Вперше показано принципову можливість поєднання хімічно-ініційованої міцелярної екстракції з полумневою та електротермічною атомно-абсорбційною спектроскопією. Показано, що нові аналітичні форми на основі комплексів Купруму(II) з похідними хлориду (перхлорату) 6,7-дигідроксибензопірилію є зручними для розробки на їх основі комбінованих атомно-абсорбційних методик визначення мікрокількостей Купруму(II) після їх міцелярно-екстракційного концентрування за кімнатної температури.
2. Вивчено і оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію в хімічно-індуковану міцелярну фазу неіоногенного ПАР Тритону X-100. Градууювальний графік для атомно-абсорбційного з полумневою атомізацією визначення Купруму (II) прямолінійний в інтервалі концентрацій 5,0-213 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно дорівнюють 1,5 і 5,0 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі природних і питних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4%.
3. Досліджено і оптимізовано умови атомно-абсорбційного з електротермічною атомізацією визначення слідових кількостей Купруму(II) після його хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного вилучення у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Градууювальний графік прямолінійний в інтервалі концентрацій 0,3-110 мкг/л, а межі виявлення і визначення відповідно складають 0,1 і 0,3 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі бутильованих мінеральних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 5%.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Samaddar P., Sen K. Cloud point extraction: A sustainable method of elemental preconcentration and speciation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2014. Vol. 20. P. 1209–1219. DOI:10.1016/j.jiec.2013.10.033
2. Pytlakowska K., Kozik V., Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review . *Talanta.* 2013. Vol. 110. P. 202–228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.02.037>
3. Stefanova-Bahchevanska T., Milcheva N., Zaruba S., Andruch V., Delchev V., Simitchiev K., Gavazov K. A green cloud-point extraction-chromogenic system for vanadium determination. *J. Mol. Liquids.* 2017. Vol. 248. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.046>
4. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadi F., Rajabi H. R., Soylak M. Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead. *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 150. № 3. P. 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.108>
5. Kulichenko S., Doroschuk V., Lelyushok S. The cloud point extraction of copper (II) with monocarboxylic acids into non-ionic surfactant phase. *Talanta.* 2003. Vol. 59. № 4. P. 767–773. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00617-3](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00617-3)
6. Gürkan R., Korkmaz S., Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* 2016. Vol. 155. P. 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.012>
7. Simitchiev K., Stefanova V., Kmetov V., Andreev G., Kovachev N., Canals A. Microwave assisted cloud point extraction of Rh, Pd and Pt with 2-mercaptobenzothiazole as preconcentration procedure prior to ICP-MS analysis of pharmaceutical products. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2008. Vol. 23. P. 717–726. <https://doi.org/10.1039/B715133K>

8. Kuschchevskaya N., Gorbachevskii A., Doroshchuk V., Kulichenko S. Micellar extraction concentration of microcomponents by phases of nonionic SAS at the cloud point. *J. Water Chem. Technol.* 2008. Vol. 30. P. 296–308. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08050068>
9. Snigur D., Chebotarev A., Dubovyiy V., Barbalat D., Bevziuk K. Salicylic acid assisted cloud point extraction at room temperature: Application for preconcentration and spectrophotometric determination of molybdenum(VI). *Microchemical Journal.* 2018. Vol. 142. P. 273–278. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.07.010>
10. А.Н. Чеботарёв, В.П. Дубовый, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Укр. хим. журн.* 2018. Т. 84. № 8. С. 104–109.
11. Снигур Д.В., Чеботарёв А.Н., Бевзюк Е.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2017. Т. 58. № 4. С. 193–198.
12. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера. 2009. 784 с.
13. В.П. Дубовий, А.О. Макарьська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов Атомно-абсорбційне визначення купрум(II) після його міцелярно-екстракційного концентрування. *XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії».* Київ. 2020. С. 13.
14. Seeger, T.S., Rosa, F.C., Bizzi, C.A., Dressler, V.L., Flores, E.M.M., & Duarte, F.A. 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. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 2015. Vol. 105. P. 136–140. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2014.11.002>

15. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankhahan E., Amin A. Suspended droplet solvent microextraction-flame atomic absorption spectrometry (SDSME-FAAS) determination of trace amounts of copper in river and sea water samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2014. Vol. 69. P. 1061–1065. <https://doi.org/10.1134/S1061934814110057>
16. Khayatian, G., & Hassanpoor, S. 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. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2013. Vol. 10. P. 113–121. <https://doi.org/10.1007/s13738-012-0131-2>
17. M.A. Farajzadeh, M. Bahram, B.G. Mehr, J.A. Jönsson. 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. *Talanta*. 2008. Vol. 75. P. 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.12.035>
18. N. Tokman, S. Akman, C. Ozeroglu. Determination of lead, copper and manganese by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation/concentration using a water-soluble polymer. *Talanta*. 2004. Vol. 63. P. 699–703. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.12.018>

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У представленій дисертаційній роботі запропоновано нові аналітичні форм на основі комплексів деяких похідних 6,7-дигідроксибензопірилію з Cu(II) для розробки високочутливих комбінованих спектроскопічних методик визначення його слідових кількостей.

1. Оптимізовано умови взаємодії та визначено склад, стійкість і хімізм утворення комплексів Cu(II) з похідними 6,7-дигідроксибензопірилію в розчинах. Встановлені основні хіміко-аналітичні характеристики продуктів взаємодії у розчинах: Cu(II):ДМДОХ = 1:2 ($\lambda_{\text{макс}} = 480$ нм, $\text{pH}_{\text{опт}} = 4,1$; $\epsilon_{480} = 0,5 \cdot 10^4$, $\lg\beta = 9,0$); Cu(II):МФДОХ = 1:2 ($\lambda_{\text{макс}} = 540$ нм, $\text{pH}_{\text{опт}} = 4,5$; $\epsilon_{540} = 3,0 \cdot 10^4$, $\lg\beta = 9,4$); Cu(II):ДФДОХ = 1:2 ($\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм, $\text{pH}_{\text{опт}} = 5,0$; $\epsilon_{560} = 3,5 \cdot 10^4$, $\lg\beta = 10,1$).
2. Досліджено шляхи поєднання рідинного екстракційного концентрування нових аналітичних форм для подальшого спектрофотометричного визначення Купруму(II). Оптимізовано умови екстракційного вилучення комплексу Cu(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію складу 1:2, що утворюється в розчині при pH 4,5. Запропоновано просту екстракційно-спектрофотометричну методику визначення Cu(II) 0,02-0,96 мкг/мл, яка характеризується високою чутливістю ($\text{LOD} = 0,007$ мкг/мл) та була апробована при аналізі вод різних категорій.
3. Вивчено умови дисперсійної рідинної напівмікроекстракції для попереднього концентрування Купруму(II) у формі комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію: pH 5, $\lambda_{\text{макс}} = 570$ нм та змішаний екстрагент, що містить 1 мл хлороформу та 1 мл метанолу, діапазон визначуваних концентрацій 4,32–65 мкг/л, а межа виявлення становить 1,29 мкг/л. Розроблену методику було апробовано при аналізі стандартних зразків гірських порід та водопровідної води.

4. Запропоновано нові ініціатори міцелярної екстракції за кімнатної температури та показано, що натрієві (амонійні) солі ароматичних карбонових кислот (бензойної, о-, м- та п-толуїлових кислот) спричиняють спонтанне утворення міцелярної фази Тритону X-100, яка придатна для цілей аналітичного концентрування. Пропонований спосіб міцелярно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексів з хлоридами 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію та 6,7-дигідрокси-2,4-дифенілбензопірилію використано для подальшого спектрофотометричного детектування Купруму(II) в діапазонах визначуваних концентрацій 0,02-0,95 мкг/мл (LOD = 0,006 мкг/мл) та 13-87 мкг/л (LOD = 4 мкг/л) відповідно. Розроблені методики було апробовано при аналізі зразків води.
5. Вивчено і оптимізовано умови міцелярно-екстракційного концентрування Cu(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію в хімічно-індуковану міцелярну фазу неіоногенного ПАР Тритону X-100 та особливості подальшого полумневого та електротермічного атомно-абсорбційного визначення. В оптимальних умовах градувальні графіки прямолінійні в інтервалах концентрацій 5,0-213 мкг/л та 5,0-213 мкг/л для полумневої та електротермічної атомізації відповідно. Межі виявлення і визначення складають для полумневої та електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії відповідно 1,5 і 5,0 мкг/л та 1,5 і 5,0 мкг/л. Розроблені комбіновані методики атомно-абсорбційного визначення Купруму(II) після хімічно-ініційованого міцелярно-екстракційного концентрування у вигляді комплексу з 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилієм апробовано при аналізі природних і питних вод, а відносне стандартне відхилення не перевищує 4%.

ДОДАТОК А

Список опублікованих праць за темою дисертації

- *праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:*

1. А.Н. Чеботарёв, **В.П. Дубовый**, А.В. Демчук, А.А. Клочкова, Д.В. Снигур. *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах*. Укр. хим. журн. 2018. Т. 84(8). С.104-109. *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
2. А.N. Chebotarev, **V.P. Dubovyi**, A.V. Demchuk, D.A. Barbalat, D.V. Snigur *Extraction-spectrophotometric determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride in waters of various categories*. J. Water Chem. Technol. 2019. V. 41. P. 170–174. <http://dx.doi.org/10.3103/S1063455X19030068> (**Web of Science, Q4**). *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
3. Chebotarev, A., A. Klochkova, V. Dubovyi, D. Snigur *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chimica Slovenica. 2020 V. 67(4). P. 1118-1123. <http://dx.doi.org/10.17344/acsi.2020.5939> (**Scopus, Q3**). *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*
4. D. Snigur, A. Chebotarev, V. Dubovyi, D. Barbalat, A. Klochkova *Room temperature cloud point extraction: an application to preconcentration and spectrophotometric determination of Copper(II)*. J. Serb. Chem. Soc. 2020. V. 85(1). P. 89-96. <http://dx.doi.org/10.2298/JSC190212087S> (**Scopus, Q3**). *Особистий внесок здобувача полягає в проведені експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці статті до друку.*

- *праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:*

5. **В.П. Дубовий**, А.В. Демчук, А.А. Ключкова, Д.В. Снігур *Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах.* XX Наукова молодіжна конференція «Проблеми та досягнення сучасної хімії». Одеса. 2018. С.72. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*
6. **V. Dubovyi**, A. Chebotarev, A. Demchuk, A. Klochkova, D. Snigur *Extraction-spectrophotometric Determination of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrilium Chloride in Waters.* Eastwest Chemistry Conference. 2018. Lviv. 2018. P-055. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*
7. **В. Дубовий**, О. Чеботарьов, А. Ключкова, Д. Снігур *Мицелярно-екстракційне концентрування та спектрофотометричне визначення купруму(II).* Тези допов. Всеукраїнська наукова конференція з міжнародною участю. “Аналітична хімія - методи та інструменти” Ужгород. 2019. С. 44. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*
8. **В.П. Дубовий**, А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снігур *Новые аналитические формы для спектрофотометрического определения меди(II) на основе ее комплексов с производными дигидроксибензопирилия.* Тези доповідей Київської Конференції з аналітичної хімії Сучасні Тенденції. Київ, 2020. С.62. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*
9. **В.П. Дубовий**, А.О. Макарьська, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Атомно-абсорбційне визначення купруму(II) після його мицелярно-екстракційного*

концентрування. XXI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2020. С. 13. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

10. В.П. Дубовий, Д.В. Снігур, О.М. Чеботарьов *Спектрофотометричне визначення купруму (II) після його міцелярно-екстракційного концентрування.*

XXII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні проблеми хімії». Київ. 2021. С. 14. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, опрацюванні одержаних результатів та підготовці матеріалу до друку.*

ДОДАТОК Б

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з наукової роботи
д.б.н. проф. Іваниця В.О.
«01» серпень 2021 р.



«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Проректор з науково-педагогічної роботи, к.б.н., доц.
Запорожченко О.В.
«01» серпень 2021 р.



АКТ впровадження результатів науково-дослідної роботи в навчальний процес

Наукові та науково-практичні результати дисертаційної роботи «Нові аналітичні форми на основі комплексів Cu(II) з деякими похідними 6,7-дигідроксибензопірилію та їх застосування в аналізі», впроваджені здобувачем Дубовим Віталієм Петровичем в навчальний процес на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І Мечникова при розробці лабораторної роботи «Атомно-абсорбційне визначення Купруму(II) після міцелярно-екстракційного концентрування» до дисципліни вільного вибору «Аналітична хімія навколишнього середовища з основами броматології» для студентів 3 курсу факультету хімії та фармації.

Заступник декана з наукової роботи
Тимчук А.Ф.
«01» серпень 2021 р.

Декан хімічного факультету
Менчук В.В.
«01» серпень 2021 р.

Науковий керівник
Снігур Д.В.
«01» серпень 2021 р.

Завідувач кафедри аналітичної та токсикологічної хімії
Чеботарьов О.М.
«01» серпень 2021 р.