

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-23-28>

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ (II) В ПИРИТЕ

© Фаргана Сафар Алиева¹, Фариды Октай Мамедова², Фидан Нариман Бахманова^{1*}, Юсиф Амралы Юсиров², Фамиль Муса Чырагов¹

¹ Бакинский Государственный Университет; Азербайджан, AZ 1148, г. Баку, ул. З. Халилова, 23.

² Гянджинский Государственный Университет; Азербайджан, AZ2001, г. Гянджа, пр. Гейдара Алиева, 425;

*e-mail: fidan_chem@rambler.ru

Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 2 мая 2019 г.

Принята к публикации 24 июля 2019 г.

На основе синтезированного по известной методике 3-[4-карбоксифенилазо]пентадиона-2,4 была получена 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дизаэнилбензойная кислота (R). Состав и строение синтезированного реагента установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии. Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование меди (II) с R в присутствии 8-гидроксихинолина (Ох), дифенилгуанидина (ДФГ) и этилендиамина (ЭД). Найдены оптимальные условия комплексообразования и установлен состав однородно- и разнолигандных комплексов. При взаимодействии меди (II) с R при pH 3 – 10 максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5 ($\lambda_{\max} = 553$ нм). Определены молярные коэффициенты поглощения и константы устойчивости комплексов меди (II). Установлена область подчинения закону Бера. В присутствии Ох, ДФГ и ЭД оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает, а оптимальное значение pH комплексообразования смещается в кислую область: pH = 2 – 3. Максимумы светопоглощения разнолигандных комплексов наблюдаются при 564 нм ($\text{CuR}_2\text{-Ох}$), 568 нм ($\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$) и 576 нм ($\text{CuR}_2\text{-ЭД}$). Сравнение констант устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов Cu (II) показывает, что $\text{CuR}_2\text{-ЭД}$ более устойчив, чем другие исследуемые комплексы. Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на комплексообразование: из сравнения исследованного реагента для определения меди (II) с известными из литературы видно, что предложенный реагент более избирателен. Высокая избирательность изученных реакций позволила разработать экспрессную методику фотометрического определения меди (II) в пирите.

Ключевые слова: фотометрия; комплексообразование; медь (II); смешанно-лигандные комплексы; пирит; 3-[4-карбоксифенилазо]пентадион-2,4; 8-дигидроксихинолин; дифенилгуанидин; этилендиамин.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) MICROQUANTITIES IN PYRITE

© Farqana S. Aliyeva¹, Farida O. Mamedova², Fidan N. Bahmanova¹, Yusif Amiraly Yusibov², Famil M. Chyragov¹

¹ Baku State University, Z. Khalilov str. 23, Baku, AZ 1148, Azerbaijan.

² Ganja State University, 425 Heydar Aliyev Ave, Ganja, AZ2001, Azerbaijan; *e-mail: fidanchem@rambler.ru

Received February 20, 2019. Revised May 2, 2019. Accepted July 24, 2019.

4-(2, 4-bis((2-aminoethyl)-imino)pentane-3-yl)diazanylbenzoic acid was synthesized using 3-[4-carboxyphenylazo]pentanedione-2,4 (R) reagent obtained by the standard procedure. The composition and structure of the synthesized reagent is determined by the methods of elemental analysis and NMR spectroscopy. The complexation of copper (II) with 3-[4-carboxyphenylazo]pentanedione-2,4 (R) in the presence and in the absence of 8-hydroxyquinoline, diphenylguanidine and ethylenediamine was studied spectrophotometrically. Optimal conditions for complexation are specified and composition of homo- and mixed-ligand complexes are determined. When copper (II) interacts with R at pH 3 – 10, the maximum yield of the complex compound is observed at pH 5 $\lambda_{\max} = 553$ nm. The molar absorption coefficients and the stability constants of copper (II) complexes were determined. A range in which Beer's law is valid is determined. Study of the complex with 8-hydroxyquinoline (Ox), diphenylguanidine (DPG) and ethylenediamine (ED) present showed that under the effect of these compounds, the optical density of the complex solutions significantly increases and the pH value of the medium providing optimal complexing shifts to the acidic region: pH 2 – 3. The maxima of the absorption of mixed-ligand complexes are observed at $\lambda = 564$ nm ($\text{CuR}_2\text{-Ox}$), $\lambda = 568$ nm ($\text{CuR}_2\text{-DFG}$), $\lambda = 576$ nm ($\text{CuR}_2\text{-Ed}$). Comparison of the values of the stability constants of homo- and mixed-ligand Cu (II) complexes shows that $\text{CuR}_2\text{-ED}$ is more stable than the other ones under study. The effect of foreign ions and masking substances on complexation was

studied. The selectivity of the obtained reagent for copper (II) determination, compared to the reagents of the same duty known from the literature appeared advantageous. The high selectivity of the studied reactions provided developing of a rapid method for copper determination in rocks. A procedure for the spectrophotometric determination of copper (II) in pyrite is developed.

Keywords: photometry; complexation; copper (II); mixed ligand complexes; pyrite; 3-[4-carboxyphenyl-azo]pentanedione-2,4; 8-hydroxyquinoline; diphenylguanidine; ethylenediamine.

Введение

Развитие современной промышленности обуславливает возросшую потребность в использовании меди и ее соединений. Вследствие высокой электро- и теплопроводности медь и ее сплавы применяют в электро- и военной технике, машиностроении, ядерной и других отраслях современной промышленности. В связи с широким применением меди и ее сплавов необходима разработка новых чувствительных и избирательных методик определения ее макро- и микроколичеств. Медь и ее соединения также обладают токсичными свойствами, поэтому аналитический контроль содержания меди в экологических объектах является актуальной проблемой. В аналитической химии используют различные физико-химические методы для определения меди [1 – 5], каждый из которых характеризуется своими преимуществами и недостатками. Как показывает анализ литературных данных, спектрофотометрический метод анализа является экспрессным и дает возможность определения малых количеств меди (II) в объектах сложного состава. Метод также отвечает современным требованиям по чувствительности. Многокомпонентность объектов (эффект матрицы) делает необходимым использование реагентов, содержащих специфичные по отношению к определяемому элементу функциональные аналитические группы. По этой причине синтез нового класса органических реагентов — азопроизводных ацетилацетона — и их использование для определения меди (II) представляет теоретический и практический интерес.

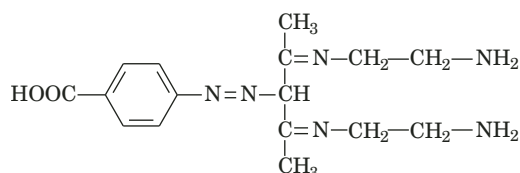
Ранее нами были синтезированы азопроизводные β-дикетонов и изучены их аналитические возможности [6 – 8]. Установлено, что эти реагенты обладают ценными аналитическими свойствами для определения ряда металлов. Разработаны методики фотометрического определения Cu (II) в природных и промышленных объектах [9 – 13].

Синтезирована 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дiazенил)бензойная кислота. На основе этого реагента получен комплекс меди. Определена кристаллическая структура этого соединения [14].

Цель настоящей работы — изучение комплексообразования синтезированного органического реагента с ионом меди.

Экспериментальная часть

По известной методике был синтезирован 3-[4-карбоксифенилазо]пентадион-2,4 [15]. На его основе получена 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)имино)пентан-3-ил)дiazенил)бензойная кислота (R):



Состав и строение синтезированного реагента установлены методами элементного анализа и ЯМР-спектроскопии.

Реагент хорошо растворим в воде. В работе использовали $1 \cdot 10^{-3}$ М водные растворы R и этилендиамина и $1 \cdot 10^{-3}$ М этанольные растворы 8-гидроксихинолина и дифенилгуанидина.

Стандартный $1 \cdot 10^{-1}$ М раствор меди (II) готовили растворением рассчитанной навески металлической меди в HCl по методике [16]. Рабочие $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы получали разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

Для создания необходимых значений pH использовали фиксанал HCl (pH 1 – 2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3 – 11). Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130 со стеклянным электродом. Оптическую плотность растворов измеряли с использованием спектрофотометра Lambda-40 (Perkin Elmer) и фотокolorиметра КФК-2 в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Обсуждение результатов

При взаимодействии меди (II) с R при pH 3 – 10 максимальный выход комплекса наблюдается при pH 5 ($\lambda_{\max} = 553$ нм). В этих условиях реагент имеет максимум поглощения при 283 нм (рисунок).

Исследования показали, что в присутствии 8-гидроксихинолина, дифенилгуанидина и этилендиамина оптическая плотность растворов комплекса значительно возрастает и оптимальное значение pH комплексообразования смещается в кислую область: pH = 2 – 3. Максимумы светопоглощения разнолигандных комплексов наблюдаются при $\lambda = 564$ нм ($\text{CuR}_2\text{-Ox}$), 568 нм ($\text{CuR}_2\text{-ДФГ}$), 576 нм ($\text{CuR}_2\text{-Эд}$).

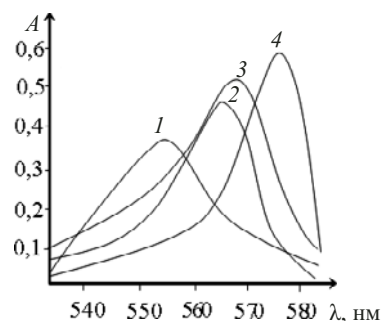
Для выбора условий комплексообразования изучено влияние концентрации реагирующих веществ, температуры и времени на образование бинарного и разнолигандных комплексов. Выход комплекса Cu (II) — R максимален при концентрации R $8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, выход комплексов CuR₂-Ох, CuR₂-ДФГ и CuR₂-ЭД — при концентрации R $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, Ох — $6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, ДФГ и ЭД — $5,6 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Комплексные соединения образуются сразу после смешивания растворов компонентов и различаются по устойчивости: в то время как однороднолигандный комплекс устойчив в течение 4 ч при нагревании до 50 °С, разнолигандные комплексы устойчивы в течение 4 ч при нагревании до 80 °С.

Соотношение реагирующих компонентов в комплексах установлено методами относительного выхода Старика – Барбанеля, сдвига равновесия и изомольных серий (табл. 1). Молярные коэффициенты поглощения комплексов вычислены из кривых насыщения [17]. Определены концентрационные диапазоны подчинения закону Бера (см. табл. 1).

Вычислены константы устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов Cu (II) [17]: $\lg K = 6,24 \pm 0,05$ (Cu-R); $6,59 \pm 0,06$ (CuR₂-Ох); $6,64 \pm 0,07$ (CuR₂-ДФГ); $6,98 \pm 0,04$ (CuR₂-ЭД). Сравнение этих значений показывает, что CuR₂-ЭД более устойчив, чем другие исследуемые комплексы, поэтому реакция Cu (II) с R и ЭД наиболее избирательна.

Изучено влияние посторонних ионов и маскирующих веществ на фотометрическое определение меди (II) в виде однородно- и разнолигандных комплексов (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что определению меди практически не мешают щелочные, щелочноземельные элементы, Co (II), Cr (III), Cd, Th (IV), Zn, Pb (II), Bi (III), Al, Mn (II), не мешают оксалаты, ЭДТА, аскорбиновая кислота, роданиды галогениды. Из сравнения реагентов для определения меди (II), известных из литературы [18, 20, 21], и исследованного в данной работе видно, что предложенные нами реагенты более избирательны. Показано, что в присутствии ди-



Спектры светопоглощения комплексов меди (II): 1 — CuR₂; 2 — CuR₂-Ох; 3 — CuR₂-ДФГ; 4 — CuR₂-ЭД

Absorption spectra of copper (II) complexes: 1 — CuR₂; 2 — CuR₂-Ох; 3 — CuR₂-DPG; 4 — CuR₂-ED

фенилгуанидина, 8-гидроксихинолина, этилендиамина избирательность реакции значительно увеличивается, что позволило разработать экспрессный способ определения меди в горной породе.

Определение меди в пирите. Для анализа взяли три разных образца пирита, содержащего измененный кварцевый диорит.

В смеси 8 мл HF, 3 мл HCl и 1 мл HNO₃ растворяют 2 г образца. Полученную пасту обрабатывают 3 – 4 мл HNO₃ при 50 – 60° до полной отгонки HF. Полученный осадок растворяют в воде, переносят в колбу объемом 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Для определения меди (II) аликвотную часть полученного раствора помещают в колбу на 25 мл, добавляют 2 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора R, 1 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора ЭД и доводят объем до метки буферным раствором (рН 3). Оптическую плотность растворов измеряют при $\lambda = 540$ нм с использованием фотоколориметра КФК-2 относительно раствора контрольного опыта. Результаты анализа проверяли атомно-абсорбционным методом (табл. 3).

Заключение

Таким образом, на основании исследования комплексообразования меди (II) с синтезирован-

Таблица 1. Основные характеристики фотометрического определения меди (II)

Table 1. The main characteristics of the photometric determination of copper (II)

Органический реагент	$\lambda_{\max}$, нм	M:R	pH _{опт}	$\varepsilon_{\max} \cdot 10^4$	Диапазон подчинения закону Бера, мкг/мл
Этилциано (2-метилкарбоксилат фенилазоацетат) [18]	521	1:2	1	0,031773	5 – 50
R	553	1:2	5	0,730	2,0 – 24,0
R-Ох	564	1:2:1	3	0,940	2,0 – 24,0
R-ДФГ	568	1:2:1	3	0,970	2,0 – 24,0
R-ЭД	576	1:2:1	2	1,22	0,25 – 5,12

ным реагентом — 4-(2,4-бис((2-аминоэтил)иминопентан-3-ил)дiazенил)бензойной кислотой — в присутствии Ох, ДФГ и ЭД предложена чувствительная, избирательная и экспрессная методика фотометрического определения Cu (II).

Методика апробирована при определении меди (II) в пирите, ее правильность подтверждена сравнением с результатами атомно-абсорбционного анализа. Разработанный способ может быть использован для определения микроколичеств Cu (II) в сложных объектах.

Таблица 2. Мольные соотношения комплексов Cu (II) с различными реагентами и посторонних ионов (маскирующих веществ)

Table 2. Molar ratios of Cu (II) complexes with different reagents and foreign ions (masking substances)

Посторонний ион или маскирующее вещество	R	R-Ox	R-ДФГ	R-ЭД	N,N'-ди(2-карбокси- этил)3,4-ксилидин [19]
Na	*	*	*	*	1:1796
K	*	*	*	*	1:3046
Ca	*	*	*	*	1:312
Ba	*	*	*	*	1:642
Cd	*	*	*	*	1:875
Zn	1:845	1:1555	1:1600	1:1580	1:508
Mn (II)	1:1250	1:1800	1:1800	1:1850	1:43
Ni (II)	1:60	1:145	1:140	1:160	1:461
Co (II)	1:200	1:360	1:370	1:385	1:276
Pb (II)	1:820	1:1340	1:1340	1:1565	—
Cr (III)	1:1100	1:1950	1:1950	1:2000	—
Al	1:1600	1:2030	1:2055	1:2100	1:126
Sm (III)	1:1400	1:1820	1:1890	1:1920	1:700
Fe (III)	1:6	1:12	1:13	1:16	1:9
Ga	1:170	1:280	1:275	1:300	—
In	1:240	1:400	1:440	1:480	—
Bi (III)	1:150	1:255	1:265	1:280	1:163
Sn (IV)	1:80	1:210	1:205	1:220	—
Th (IV)	1:230	1:375	1:390	1:420	—
Mo (VI)	1:870	1:1530	1:1535	1:1545	1:450
W (VI)	1:800	1:1420	1:1480	1:1540	—
C ₂ O ₄ ²⁻	1:170	1:240	1:265	1:280	1:21
ЭДТА	1:10	1:20	1:20	1:20	—
Тиомочевина	1:340	1:500	1:500	1:500	—
Лимонная кислота	1:850	1:1000	1:1000	1:1100	—
Na ₂ HPO ₄ · 12H ₂ O	*	*	*	*	—
Аскорбиновая кислота	*	*	*	*	—
Сульфосалициловая кислота	*	*	*	*	—
Винная кислота	*	*	*	*	—
F ⁻	1:70	1:95	1:95	1:95	1:58

* Не мешают определению.

Таблица 3. Результаты определения меди (%) в пирите ($n = 5$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of copper determination (%) in pyrite ($n = 5$; $P = 0.95$)

Номер образца	Фотометрия	S_r	Атомно-абсорбционная спектрометрия	S_r
1	0,59 ± 0,014	0,012	0,599 ± 0,005	0,004
2	0,92 ± 0,012	0,010	0,927 ± 0,004	0,003
3	4,12 ± 0,12	0,104	4,18 ± 0,005	0,004

ЛИТЕРАТУРА

- Okiei W., Ogunlesi M., Adio-Adepoju A., Oluboyo M. Determination of Copper and Lead in Water Samples from Zamfara State, Nigeria by Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 8280 – 8294. DOI: 10.20964/2016.10.06.
- Kun L., Zhuoyuan C., Xiaoying S., et al. Quantitative Determination of the Amount of Copper (I) Oxide in the Corrosion Products Formed on Copper by the Potassium Permanganate Titration Method / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 11556 – 11570. DOI: 10.20964/2017.12.23.
- Desanka Z. S., Ferenc T. P., Stanislava Z. G. Determination of copper in wine by anodic stripping voltammetry with rotating glassy carbon and microfiber carbon electrode / *Croat. Chem. Acta.* 2017. Vol. 90. N 2. P. 353 – 357. DOI: 10.5562/cca3178.
- Genica C., Mihai I., Radu A. M., et al. GF-AAS method for quantifying the copper in biological samples with applications in copper sulfate poisoning / *Trends Toxicol. Rel. Sci.* 2017. Vol. 1. N 1. P. 94 – 101.
- Zaitsev N., Stanev D., Stancheva K., et al. Simultaneous determination of copper and lead in environmental samples by anodic stripping voltammetry / *Donnish J. Pure Appl. Chem.* 2017. Vol. 3. N 1. P. 1 – 6.
- Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Фотометрическое определение меди (II) в нефтяных шлаках / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2004. Т. 70. № 9. С. 22 – 25.
- Гаджиева С. Р., Махмудов К. Т., Чырагов Ф. М. Исследование комплексообразования меди (II) с азопроизводным 2-теноилтрифторацетона / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2005. Т. 71. № 9. С. 14 – 17.
- Алиева Р. А., Чырагов Ф. М., Махмудов К. Т. Азопроизводное 2-теноилтрифторацетона как реагента для фотометрического определения меди (II) / *Журн. аналит. химии.* 2005. Т. 60. № 2. С. 157 – 161.
- Fornea V., Trupina S., Vasilica A. I., Bulgariu L. Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems / *Bul. Inst. Polit. Iasi.* 2016. Vol. 62(66). N 2. P. 9 – 20.
- Admasu D., Nagarjuna D. R., Nigussie K. M. Spectrophotometric determination of Cu (II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone / *SpringerPlus.* 2016. Vol. 5. P. 1169. DOI: 10.1186/s40064-016-2848-3.
- Omarova S., Demir S., Andaca M. Development of a new spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II) / *J. Taibah Univ. Sci.* 2018. Vol. 12. N 6. P. 820 – 825. DOI: 10.1080/16583655.2018.1521710.
- Duangthong S., Rattanadaecha K., Cheewasedtham W., et al. Simple digestion and visible spectrophotometry for copper determination in natural rubber latex / *ScienceAsia.* 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
- Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C. Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
- Маггеррамов А. М., Цинцадзе М. Г., Алиева Р. А. и др. Кристаллическая структура комплекса меди (II) с ацетилацетоном и этилендиамином, полученного путем темплатного синтеза / *Журн. структурной химии.* 2017. Т. 58. № 4. С. 866 – 868. DOI: 10.15372/JSC20170427.
- Алиева Р. А., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н. и др. Спектрофотометрическое определение меди бис-(3-фенилазопентадион-2,4)-этилен диимином в присутствии и отсутствии аминов / *Азербайджанский хим. журн.* 2016. № 1. С. 79 – 82.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.
- Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методам анализа. — Л.: Химия, 1972. — 407 с.
- Mezaal E. N., Kawther A. S., Zaki A. N., Rumez R. M. Spectrophotometric Determination of Cu (II) by complex with ethyl cyano(2-methyl carboxylate phenyl azo acetate) (ECA) / *Ibn Al-Haitham Journal for Pure & Applied Science.* 2017. Vol. 30. N 1. P. 96 – 106.
- Aliyeva R. A. Photometric definition of copper (II) in alloys on the basis of zine / *Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 49 – 53.
- Lutfullah S. S., Nafisur R., Syed N. H. A., et al. UV Spectrophotometric determination of Cu (II) in synthetic mixture and water samples / *J. Chin. Chem. Soc.* 2010. Vol. 57. P. 622 – 631. DOI: 10.1002/jccs.20100008.
- Ghazya S. E., El-Shazly R. M., El-Shahawib M. S., et al. Spectrophotometric Determination of copper (II) in natural waters, vitamins and certified steel scrap samples using acetophenone-p-chlorophenylthiosemicarbazone / *J. Iran. Chem. Soc.* 2006. Vol. 3. N 2. P. 140 – 150. DOI: 10.1007/BF03245941.

REFERENCES

- Okiei W., Ogunlesi M., Adio-Adepoju A., Oluboyo M. Determination of Copper and Lead in Water Samples from Zamfara State, Nigeria by Linear Sweep Anodic Stripping Voltammetry / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016. Vol. 11. P. 8280 – 8294. DOI: 10.20964/2016.10.06.
- Kun L., Zhuoyuan C., Xiaoying S., et al. Quantitative Determination of the Amount of Copper (I) Ioxide in the Corrosion Products Formed on Copper by the Potassium Permanganate Titration Method / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2017. Vol. 12. P. 11556 – 11570. DOI: 10.20964/2017.12.23.
- Desanka Z. S., Ferenc T. P., Stanislava Z. G. Determination of copper in wine by anodic stripping voltammetry with rotating glassy carbon and microfiber carbon electrode / *Croat. Chem. Acta.* 2017. Vol. 90. N 2. P. 353 – 357. DOI: 10.5562/cca3178.
- Genica C., Mihai I., Radu A. M., et al. GF-AAS method for quantifying the copper in biological samples with applications in copper sulfate poisoning / *Trends Toxicol. Rel. Sci.* 2017. Vol. 1. N 1. P. 94 – 101.
- Zaitsev N., Stanev D., Stancheva K., et al. Simultaneous determination of copper and lead in environmental samples by anodic stripping voltammetry / *Donnish J. Pure Appl. Chem.* 2017. Vol. 3. N 1. P. 1 – 6.
- Alieva R. A., Chyragov F. M., Mahmudov K. T. Photometric determination of copper (II) in oil sludge / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2004. Vol. 70. N 9. P. 22 – 25 [in Russian].
- Gadzhieva S. R., Mahmudov K. T., Chyragov F. M. Investigation of copper (II) complexation with the azo-derivative of 2-tenoyltrifluoroacetone / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2005. Vol. 71. N 9. P. 14 – 17 [in Russian].
- Alieva R. A., Chyragov F. M., Mahmudov K. T. Azo derivative of 2-thenoyltrifluoroacetone as a reagent for photometric determination of copper (II) / *J. Anal. Chem.* 2005. Vol. 60. N 2. P. 137 – 140.
- Fornea V., Trupina S., Vasilica A. I., Bulgariu L. Spectrophotometric determination of Cu (II), Co (II) and Ni (II) ions in mono and multi-component systems / *Bul. Inst. Polit. Iasi.* 2016. Vol. 62(66). N 2. P. 9 – 20.
- Admasu D., Nagarjuna D. R., Nigussie K. M. Spectrophotometric determination of Cu (II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha, Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone / *SpringerPlus.* 2016. Vol. 5. P. 1169. DOI: 10.1186/s40064-016-2848-3.
- Omarova S., Demir S., Andaca M. Development of a new spectrophotometric based flow injection analysis method for the determination of copper (II) / *J. Taibah Univ. Sci.* 2018. Vol. 12. N 6. P. 820 – 825. DOI: 10.1080/16583655.2018.1521710.
- Duangthong S., Rattanadaecha K., Cheewasedtham W., et al. Simple digestion and visible spectrophotometry for copper determination in natural rubber latex / *ScienceAsia.* 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
- Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C. Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
- Маггеррамов А. М., Цинцадзе М. Г., Алиева Р. А. и др. Кристаллическая структура комплекса меди (II) с ацетилацетоном и этилендиамином, полученного путем темплатного синтеза / *Журн. структурной химии.* 2017. Т. 58. № 4. С. 866 – 868. DOI: 10.15372/JSC20170427.
- Алиева Р. А., Мамедова Ф. О., Бахманова Ф. Н. и др. Спектрофотометрическое определение меди бис-(3-фенилазопентадион-2,4)-этилен диимином в присутствии и отсутствии аминов / *Азербайджанский хим. журн.* 2016. № 1. С. 79 – 82.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. — М.: Наука, 1964. — 261 с.

- per determination in natural rubber latex / *ScienceAsia*. 2017. Vol. 43. P. 369 – 376. DOI: 10.2306/scienceasia1513-1874.2017.43.369.
13. **Le N. T., Le V. T., Nguyen X. C.** Simultaneous spectrophotometric determination of Cu (II) and Co (II) using 5-bromosalicylaldehyde thiosemicarbazone by partial least squares regression method / *Rasayan J. Chem.* 2018. Vol. 11. N 2. P. 850 – 856. DOI: 10.7324/RJC.2018.1122088.
 14. **Maharramov A. M., Tsintsadze M. G., Alieva R. A., et al.** Crystal structure of the copper (II) complex with acetylacetone and ethylenediamine obtained by template synthesis / *J. Struct. Chem.* 2017. Vol. 58. N 4. P. 828 – 830. DOI: 10.15372/JSC20170427.
 15. **Alieva R. A., Mamedova F. O., Bahmanova F. N., et al.** Spectrophotometric determination of copper with N,N'-bis-(3-phenylazo-2,4-pentanedione)-ethylene diimine in presence and absence of amines / *Azerb. Khim. Zh.* 2016. N 1. P. 79 – 82 [in Russian].
 16. **Korostelev P. P.** Preparation of Solutions for Chemical Analysis Works. — Moscow: Nauka, 1964. — 261 p. [in Russian].
 17. **Bulatov M. I., Kalinkin I. P.** A practical guide to photometric and spectrophotometric method of analysis. — Leningrad: Khimiya, 1972. — 407 p. [in Russian].
 18. **Mezaal E. N., Kawther A. S., Zaki A. N., Rumez R. M.** Spectrophotometric Determination of Cu (II) by complex with ethyl cyano(2-methyl carboxylate phenyl azo acetate) (ECA) / *Ibn Al-Haitham Journal for Pure & Applied Science*. 2017. Vol. 30. N 1. P. 96 – 106.
 19. **Aliyeva R. A.** Photometric definition of copper (II) in alloys on the basis of zine / *Kafkas Üniv. Fen Bil. Enst. Derg.* 2009. Vol. 2. N 2. P. 49 – 53.
 20. **Lutfullah S. S., Nafisur R., Syed N. H. A., et al.** UV Spectrophotometric determination of Cu (II) in synthetic mixture and water samples / *J. Chin. Chem. Soc.* 2010. Vol. 57. P. 622 – 631. DOI: 10.1002/jccs.201000008.
 21. **Ghazya S. E., El-Shazly R. M., El-Shahawib M. S., et al.** Spectrophotometric Determination of copper (II) in natural waters, vitamins and certified steel scrap samples using acetophenone-p-chlorophenylthiosemicarbazone / *J. Iran. Chem. Soc.* 2006. Vol. 3. N 2. P. 140 – 150. DOI: 10.1007/BF03245941.