

УДК: 543.054:543.3:543.48

Д. В. СнігурОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ КУПРУМУ(II)
ПІСЛЯ ДИСПЕРСІЙНОЇ РІДИННО-РІДИННОЇ ЕКСТРАКЦІЇ
ЙОГО КОМПЛЕКСУ З ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГІДРОКСИ-4-
МЕТИЛ-2-ФЕНІЛБЕНЗОПІРИЛІО**

Вивчено особливості дисперсійної рідинної екстракції комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Встановлено оптимальні умови спектрофотометричного визначення Купруму(II) з попереднім дисперсійно-екстракційним вилученням його комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію. Обчислені основні аналітичні характеристики розробленої методики: градувальний графік лінійний в широкому інтервалі концентрацій, а межі виявлення та визначення відповідно складають 5 та 17 мкг/л. Запропонований спосіб концентрування Купруму(II) методом дисперсійної рідинно-рідинної напівмікроекстракції у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію із спектрофотометричним детектуванням апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води. Правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 3,9%.

Ключові слова: спектрофотометрія, хлорид 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, дисперсійна рідинна екстракція, Купрум(II), аналіз води.

Купрум – елемент, який відіграє важливу роль у біологічних системах, проте його підвищений вміст, зокрема у водах різних категорій, може негативно впливати на організм людини і тварин [1]. Відповідно до [2] гранично допустима концентрація Купруму(II) у питній воді становить 1 мг/дм³. Таким чином, визначення слідових кількостей Купруму(II), зокрема у питній та природних водах, є важливим завданням. Для визначення мікрокількостей Купруму запропоновані різноманітні методи, наприклад нейтронно-активаційний метод [2], імпульсна полярографія [3], мас-спектрометрія з індуктивно-пов'язаною плазмою [4], атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною [5] або полум'яною атомізацією [6–8]. Перераховані методи хоча і є високочутливими та селективними, вони вимагають дорогого устаткування та висококваліфікованого обслуговуючого персоналу, а також є багатостадійними та/або тривалими в часі. Загальновідомо, що спектрофотометрія залишається найбільш простим та достатньо чутливим методом аналізу в лабораторній практиці, а завдання визначення слідових кількостей іонів металів, як правило, вирішується шляхом поєднання з попереднім екстракційним або сорбційним концентруванням. Запропоновано низку спектрофотометричних методик для визначення вмісту Купруму(II) у різних об'єктах [9–11], а в монографії [12] детально обговорено можливості застосування органічних реагентів: дитизону ($\epsilon_{550}=4,5 \cdot 10^4$), диетилдітіокарбамату натрію ($\epsilon_{436}=1,4 \cdot 10^4$), 4-(2-піридилазо)-резорцину ($\epsilon_{510}=5,9 \cdot 10^4$), 1-(2-піридилазо)нафтолу ($\epsilon_{550}=2,3 \cdot 10^4$) і відзначено, що їх загальною рисою є середня чутливість та мала селективність.

З іншого боку варто звернути увагу на деякі обмеження відомих екстракційних технік концентрування мікрокількостей аналітів різної природи. Розвиток методів мікроекстракції в замерзаючу краплю обмежений невеликою кількістю 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 [13, 14].

Уваги заслуговує дисперсійна рідинно-рідинна екстракція (ДРРЕ) та її мініатюризовані варіанти [15–17]. В наших роботах показано, що 2,4-заміщені похідні хлориду 6,7-дигідроксибензопірилію, які в практиці хімічного аналізу запропоновано для спектрофотометричного визначення іонів низки полівалентних металів [18] здатні до взаємодії із Купрумом(II) [19], а утворювані комплекси є електро-нейтральними та придатними для екстракційного концентрування [20].

Отже, метою даної роботи є оптимізація умов дисперсійно-екстракційного концентрування Купруму(II) у вигляді комплексу з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію (МФДОХ) для його подальшого спектрофотометричного визначення.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

Підходи до синтезу, очистки, ідентифікації, встановлення структури та вивчення кислотно-основних та спектрофотометричних характеристик МФДОХ та подібних реагентів описані в наших попередніх роботах [21, 22]. Вихідний розчин МФДОХ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готували розчиненням точної наважки сухого реагенту в етанолі. Стандартний розчин Купруму(II) $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л готували розчиненням наважки $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді та стандартизували йодометрично [23]. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних безпосередньо перед використанням. Необхідну кислотність середовища створювали оцтово-ацетатними буферними розчинами. Усі застосовувані у роботі реактиви мали кваліфікацію не нижче «ч. д. а.».

Електронні спектри поглинання в області 380–780 нм реєстрували на спектрофотометрах Specord UV VIS та СФ-56 в напівмікрокуветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлоридсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1МЗ на іонімірі І-160, відградуйованому за стандартними рН-буферними розчинами.

Для оптимізації умов ДРРЕ відповідні кількості (0,25–6,0 мл) $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину Cu(II), 0,2–2,0 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л етанольного розчину МФДОХ, ацетатним буферним розчином створюють рН 4,5 та розбавляють дистильованою водою до загального об'єму 10 мл. Потім за допомогою шприца вводять суміш екстрагенту та дисперсійного розчинника. В якості екстрагентів використовували бензен, толуен, тетрахлорметан, хлороформ, *ізо*-аміловий спирт, бутилацетат, а в якості дисперсійних розчинників – метанол, етанол, ацетонітрил та тетрагідрофуран. Для прискорення розшарування фаз пробірки центрифугували протягом 5 хвилин при 3000 об/хв. Водну фазу обережно видаляють, а одержані концентрати переносять в напівмікрокувети та вимірюють оптичну густину екстрактів.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Нами встановлено, що у водних розчинах при рН 4,5 Купрум(II) утворює з МФДОХ помірно стійкий електронейтральний комплекс складу 1:2 [19]. Оскільки введення в хімічну систему поверхнево-активних речовин або органічних розчинників може зміщувати оптимальне рН взаємодії було вивчено вплив кислотності середовища на ДРРЕ комплексу Купруму(II) з МФДОХ (рис. 1).

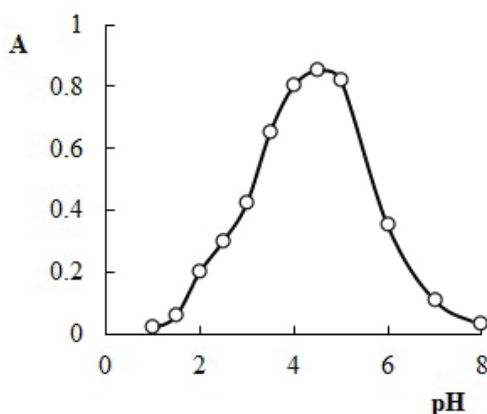


Рис. 1. Вплив рН середовища на утворення та ДРРЕ комплексу Купруму(II) з МФДОХ: $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л МФДОХ, $4.6 \cdot 10^{-6}$ моль/л Cu(II), $l=1$ см, $\lambda=535$ нм.

Fig. 1. The medium pH influence on the formation and extraction of the Copper(II) complex with reagent: $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol/L MPhDOCH, $4.6 \cdot 10^{-6}$ mol/L Cu(II), $l = 1$ cm, $\lambda = 535$ nm.

З рис. 1 видно, що максимальне світлопоглинання спостерігається в інтервалі рН 4,0–4,5, що узгоджується із умовами взаємодії досліджуваних компонентів у водних розчинах. Досліджено вплив природи екстрагенту на вилучення комплексу Купруму(II) з МФДОХ. Серед вивчених розчинників: бензен, *ізо*-аміловий спирт, бутилацетат, толуен, тетрахлорметан та хлороформ, останній виявився найбільш придатним для подальшої роботи. Результати вивчення впливу природи дисперсійного розчинника та його кількості, а також кількості екстрагуючої суміші (екстрагент та дисперсійний розчинник) й концентрації МФДОХ на ДРРЕ досліджуваного комплексу наведено на рис. 2

З даних наведених на рис. 2а, випливає, що найбільш ефективним виявляється використання в якості дисперсійного розчинника метанолу, а його оптимальною кількістю (рис. 2б) є 1,5 мл, а подальше збільшення його об'єму не викликає збільшення світлопоглинання. Таким чином, об'ємне співвідношення екстрагенту та дисперсійного розчинника 1:1 було обрано для подальшої роботи. До того ж для максимального вилучення комплексу необхідно використовувати 3 мл екстрагуючої суміші (рис. 2в) та вводити в систему не менше $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л МФДОХ (рис. 2г).

В оптимальних умовах побудовано градувальний графік для спектрофотометричного визначення Купруму(II) з МФДОХ після дисперсійно-екстракційного

концентрування, який описується регресійним рівнянням $A = 0,0027C_{\text{Cu(II)}} + 0,0015$ та є лінійним ($R^2=0,997$) в інтервалі концентрацій 17–480 мкг/л Купруму(II). Межа виявлення (LOD) та межа визначення (LOQ) розраховані за даними градуального графіка та відповідно складають 5 і 17 мкг/л.

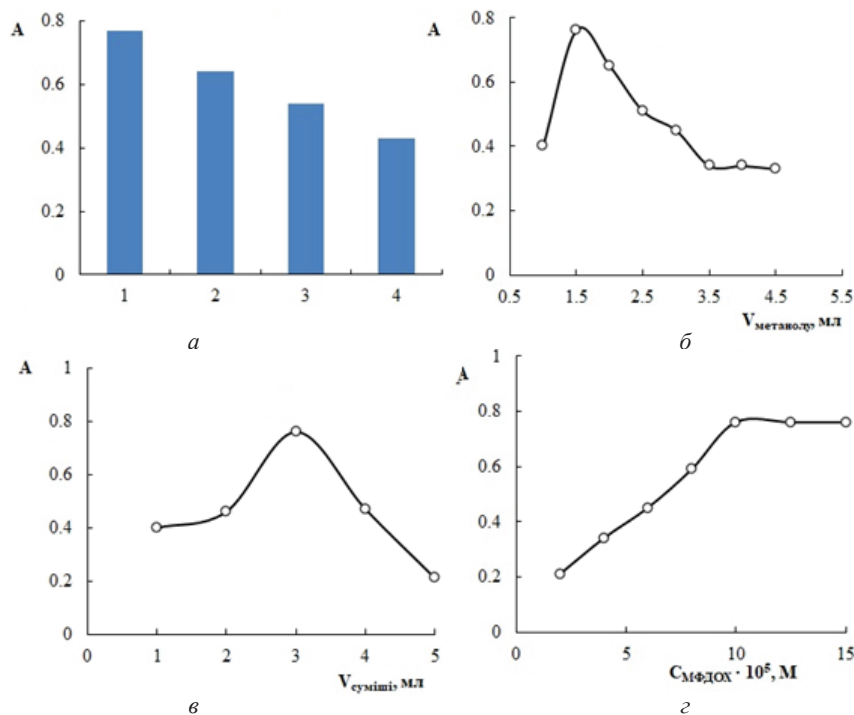


Рис. 2. Оптимізація умов ДРРЕ концентрування Купруму(II): а) вибір дисперсійного розчинника (1-метанол, 2-етанол, 3-тетрагідрофуран, 4-ацетонітрил), $V_{\text{хлороформу}} = 1,5$ мл; б) вплив кількості диспергуючого розчинника, $V_{\text{хлороформу}} = 1,5$ мл; в) визначення кількості екстрагуючої суміші: хлороформ: метанол (1:1); г) вплив концентрації МФДОХ на повноту утворення забарвленого комплексу; $l=1$ см, $\lambda=535$ нм.

Fig. 2. Optimization of Copper (II) extraction preconcentration conditions: а) influence of dispersion solvent type (1-methanol, 2-ethanol, 3-tetrahydrofuran, 4-acetonitrile), $V_{\text{chloroform}} = 1.5$ mL; б) the effect of the amount of dispersive solvent, $V_{\text{chloroform}} = 1.5$ mL; в) the effect of the amount of extracting mixture: chloroform: methanol (1:1); г) the effect of MPhDOCH concentration on the completeness of the colored complex formation; $l = 1$ cm, $\lambda = 535$ nm.

Визначено вплив макрокомпонентів, які є типовими для природних вод Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , гідрокарбонат-, сульфат-, хлорид-іонів та низки інших іонів, які також можуть зустрічатися в природних водах та заважати визначенню 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 лужних та лужноземельних металів, а ряд інших не заважають у таких молярних співвідношеннях 1:500 (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}); 1:300 (Zn^{2+} ,

Al^{3+} , Ni^{2+}), а також 250-кратні кількості сульфатів, фосфатів, нітратів, хлоридів. Визначенню заважають іони Fe(II) і Fe(III) , вплив яких можна нівелювати осадженням їх гідроксидів розчином амоніаку або маскуванням фторидом натрію. Розроблену методику було апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води (таблиця).

Таблиця

Результати визначення Купруму(II) у модельному розчині та водопровідній воді (n=3, P=0,95)

Table

The results of the Copper (II) determination in the model solution and tap water (n = 3, P = 0.95)

Зразок	Вміст Купруму(II), мкг/л		RSD, %	R, %
	Введено	Знайдено		
Модельний розчин	25,0	24,9±0,9	3,7	99,6
Водопровідна вода	- 20,0	17,5±0,6 37,9±1,2	3,6 3,9	- 102

Аналіз даних наведених в таблиці дозволяє зробити висновок, що розроблена методика характеризується задовільною відтворюваністю (відносне стандартне відхилення не перевищує 3,9), а величина коефіцієнту повернення (99,6–102) свідчить про правильність одержаних результатів та придатність пропонованої методики для визначення слідових кількостей Купруму(II) в зразках води. В цілому, розроблена методика за своєю чутливістю не поступається, а в деяких випадках й перевершує відомі аналоги [7–15].

Таким чином, в результаті даної роботи вивчені особливості дисперсійної рідинної екстракції комплексу Купруму(II) з хлоридом 6,7-дигідрокси-4-метил-2-фенілбензопірилію, та встановлені оптимальні умови спектрофотометричного визначення Купруму(II) та обчислені основні аналітичні характеристики розробленої методики: градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 17–480 мкг/л, а межі виявлення та визначення відповідно складають 5 та 17 мкг/л. Розроблену методику апробовано при аналізі модельних розчинів та зразків водопровідної води, її правильність методики було перевірено методом «введено-знайдено», а відносне стандартне відхилення визначення не перевищує 3,9%.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Shamsa F., Tehrani M.B., Mehravar H., Mohammadi E. Spectrophotometric determination of Cu^{2+} and monitoring of Hg^{2+} and Ni^{2+} in some iranian vegetables using 6-(2-naphthyl)-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione // Iranian J. Pharm. Res. – 2013. – N1. – P. 9–13. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2013.1231>
2. ДСанПіН 2.2.4–171–10 Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною».
3. Amlani A., Turel Z. Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1990. – Vol. 144. – P. 27–33. <https://doi.org/10.1007/bf02164896>
4. Pournaghi-Azar M., Dastangoo H. Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylaceton) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel // Microchem. J. – 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)

5. 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. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.035>
6. 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 // *J. Food Drug Anal.* – 2016. – Vol. 24. – P. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
7. 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 Chem.* – 2014. – Vol. 158. – P. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.110>
8. 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 // *React. Funct. Polym.* – 2013. – Vol. 73. – P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
9. 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 Anal. Methods*. – 2012. – Vol. 6. – P. 1320–1329. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9545-9>
10. Radushev A., Vaulina V., Gusev V. Extraction-photometric determination of N', N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper // *J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 65. – P. 814–815. <https://doi.org/10.1134/S1061934810080083>
11. 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>
12. Babayeva K., Demirb S., Andacaa M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N, N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine // *J. Taibah University Sci.* – 2017. – Vol. 11. – P. 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.02.001>
13. Марченко З., Бальцезжак М. Методи спектрофотометрії в УФ і видимій областях в неорганічному аналізі / Пер. с польск. – М.: БІНОМ. Лабораторія знань, 2007. – 711 с.
14. 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 // *J. Anal. Chem.* – 2014. – Vol. 69. – P. 1061–1065. <https://doi.org/10.1134/S1061934814110057>
15. Ulutürk H. A Sensitive Method for Selective Determination of Vanadium Species by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) with Spectrophotometric Detection. // *Toxicol. Environ. Chem.* – 2013. Vol. 95. – P. 1638–1649. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.896920>
16. Klochkova A., Barbalat D. A., Chebotarev A. M., Snigur D. V. Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // *J. Iranian Chem. Soc.* – 2020. – Vol. 18. – P. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
17. Zgola-Grześkowiak A., Grześkowiak T. Dispersive liquid-liquid microextraction. // *TrAC, Trends Anal. Chem.* – 2011. – Vol. 30. – P. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
18. Чеботарьов О. М., Топоров С. В., Снігур Д. В., Барбалат Д. О. Похідні 6,7- та 7,8-дигідроксибензопірілію: синтез, властивості та аналітичне застосування (огляд). // *Вісник ОНУ. Хімія*. – 2021. – Т. 26, № 2(78). – С. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829)
19. Чеботарев А. Н., Дубовый В. П., Демчук А. В., Ключкова А. А., Снігур Д. В. Комплексообразование меди (II) с некоторыми производными хлорида (перхлората) 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах. // *Укр. хим. журн.* – 2018. – Т. 84. – С. 104–109
20. Chebotarev A. N., Klochkova A., Dubovyi V. P., Snigur D. V. Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination // *Acta Chim. Slovenica*. – 2020. – Vol. 67. – P. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
21. Snigur D. V., Dubovyi V. P., Chebotarev A. N. Atomic-Absorption Determination of Copper(II) in Water Samples after Its Cloud-Point Extraction Preconcentration // *Moscow University Chem. Bull.* – 2020. – Vol. 75. – P. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>
22. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies // *Tetrahedron*. – 2020. – Vol. 76. – P. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
23. Коростелев П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. – М: Металлургия, 1988. 384 с.

Стаття надійшла до редакції 02.11.2021

Д. В. Снігур

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) ПОСЛЕ ДИСПЕРСИОННОЙ ЖИДКОСТЬ- ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЕЕ КОМПЛЕКСА С ХЛОРИДОМ 6,7-ДИГИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2- ФЕНИЛБЕНЗОПИРИЛИЯ

Изучены особенности дисперсионной жидкостной экстракции комплекса меди (II) с хлоридом 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия. Установлены оптимальные условия спектрофотометрического определения меди (II) после предварительного дисперсионно-экстракционного извлечения его комплекса с хлоридом 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия: 1,5 мл хлороформа, 1,5 мл метанола, pH 4,5, $\lambda_{\text{max}} = 535$ нм, $l = 1$ см. Рассчитаны основные аналитические характеристики разработанной методики: линейный градуировочный график в интервале концентраций 17–480 мкг/л, а пределы обнаружения и определения соответственно составляют 5 и 17 мкг/л. Предлагаемая методика была апробирована при анализе модельных растворов и образцов водопроводной воды. Правильность методики была проверена методом «введено-найдено», а относительное стандартное отклонение определения не превышает 3,9%.

Ключевые слова: спектрофотометрия, хлорид 6,7-дигидрокси-4-метил-2-фенилбензопирилия, дисперсионная жидкостная экстракция, медь (II), анализ воды.

D. V. Snigur

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: 270892denis@gmail.com

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER (II) AFTER DISPERSIVE LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF ITS COMPLEX WITH 6,7-DIHYDROXY-4-METHYL-2- PHENYLBENZOPYRYLIUM CHLORIDE

The specificity of the dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Copper (II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyryl chloride has been studied. It is noted that the transition to semi-microextraction technology can significantly reduce the toxic organic solvents consumption, and the use of dispersion solvent can intensify the complex extraction of Copper (II) complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyryl chloride. Optimal conditions for spectrophotometric determination of Copper (II) after dispersive liquid-liquid semi-microextraction of its complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride were found to be: 1.5 mL of chloroform, 1.5 mL of methanol, pH 4.5, $\lambda_{\text{max}} = 535$ nm, $l = 1$ cm. The main analytical characteristics of the developed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method are calculated: the calibration graph is linear in the wide range of concentrations of 17–480 $\mu\text{g/L}$, and the limit of detection and limit of determination are 5 and 17 $\mu\text{g/L}$, respectively. The molar ratios Copper (II): interferer, in which there is no effect on the quantitative determination of Copper(II) by the proposed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method have been established. The proposed method for Copper (II) spectrophotometric quantification

after preconcentration via dispersive liquid-liquid semi-microextraction as a complex with 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride was tested in the analysis of model solutions and water samples. The accuracy of the developed dispersive liquid-liquid semi-microextraction-spectrophotometric method was checked by the “spiked-found” method and the relative standard deviation does not exceed 3.9%. The proposed technique is simple, sensitive and environmentally friendly.

Key words: spectrophotometry, 6,7-dihydroxy-4-methyl-2-phenylbenzopyrylium chloride, dispersive liquid-liquid extraction, Copper (II), water analysis.

REFERENCES

1. Shamsa F., Tehrani M.B., Mehravar H., Mohammadi E. *Spectrophotometric determination of Cu²⁺ and monitoring of Hg²⁺ and Ni²⁺ in some Iranian vegetables using 6-(2-naphthyl)-2,3-dihydro-as-triazine-3-thione*. Iranian J. Pharm. Res., 2013, no 1, pp.9–13. <https://doi.org/10.22037/ijpr.2013.1231>
2. DSanPiN2.2.4–171–10 Derzhavni sanitarni normy ta pravyla «Gigijenichni vymogy do vody pytnoi», pryznachenoj dlya spozhyvannja ljudynoj». (in Ukrainian)
3. Amlani A., Turel Z. *Substoichiometric determination of copper by neutron activation analysis*. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1990, vol. 144, pp. 27–33. <https://doi.org/10.1007/bf02164896>
4. Pournaghi-Azar M., Dastangoo H. *Extraction and polarography of copper(II)-bis (acetylaceton) ethylendiimine in dichloromethane: use of differential pulse method for the determination of copper in steel*. Microchem. J., 2000, vol. 64, pp. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00012-6](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00012-6)
5. 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, pp. 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.035>
6. 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*. J. Food Drug Anal., 2016, vol. 24, pp. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2015.04.010>
7. 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 Chem., 2014, vol. 158, pp. 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.110>
8. 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*. React. Funct. Polym., 2013, vol. 73, pp. 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.10.006>
9. 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 Anal. Methods, 2012, vol. 6, pp. 1320–1329. <https://doi.org/10.1007/s12161-012-9545-9>
10. Radushev A., Vaulina V., Gusev V. *Extraction-photometric determination of N', N'-dialkylbenzhydrazides as its complexes with copper*. J. Anal. Chem., 2010, vol. 65, pp. 814–815. <https://doi.org/10.1134/S1061934810080083>
11. 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, pp. 139–143 <https://doi.org/10.3103/S1063455X07030058>
12. Babayeva K., Demirb S., Andacaa M. *A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N, N-disalicylidene-2,3-diaminopyridine*. J. Taibah University Sci., 2017, vol. 11, pp. 808–814. <https://doi.org/10.1016/j.jtusci.2017.02.001>
13. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian).
14. Goudarzi N., Chamjangali M., Vatankehahan 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*. J. Anal. Chem., 2014, vol. 69, pp. 1061–1065. <https://doi.org/10.1134/S1061934814110057>
15. Ulutürk H. *A Sensitive method for selective determination of vanadium species by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) with spectrophotometric detection*. Toxicol. Environ. Chem., 2013, Vol. 95, no. 10, pp. 1638–1649. <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.896920>

16. Klochkova A., Barbalat D.A., Chebotarev A.M., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of molybdenum(VI) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. J. Iranian Chem. Soc., 2020, vol. 18, pp. 109–115. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02008-8>
17. Zgoła-Grześkowiak A., Grześkowiak T. *Dispersive liquid-liquid microextraction*. TrAC, Trends Anal. Chem., 2011, vol. 30, pp. 1382–1399. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.04.014>
18. Chebotar'ov O. M., Toporov S. V., Snigur D. V., Barbalat D. O. Pohidni 6,7- ta 7,8-dygidroksybenzopiryliju: syntez, vlastyvoli ta analitychne zastosuvannja (ogljad). Visn. Odes.nac. univ. Him., 2021, vol. 26, no 2, pp. 73–88. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).233829](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).233829) (in Ukrainian)
19. Chebotar'ov A.N., Dubovyj V.P., Demchuk A. V., Klochkova A.A., Snigur D.V. Kompleksoobrazovanie medi (II) s nekotorymi proizvodnymi hlorida (perhlorata) 6,7-digidroksibenzipiriliya v rastvorah. Ukr. him. zhurn., 2018, vol. 84, pp.104–109. (in Russian)
20. Chebotarev A.N., Klochkova A., Dubovyj V.P., Snigur D.V. *Dispersive liquid-liquid semi-microextraction of Cu(II) with 6,7-dihydroxy-2,4-diphenylbenzopyrylium chloride for its spectrophotometric determination*. Acta Chim. Slovenica, 2020, vol. 67, pp. 1118–1123. <https://doi.org/10.17344/acsi.2020.5939>
21. Snigur D.V., Dubovyj V.P., Chebotarev A. N. Atomic-absorption determination of Copper(II) in water samples after its cloud-point extraction preconcentration. Moscow University Chem. Bull., 2020, vol. 75, pp. 328–332. <https://doi.org/10.3103/S0027131420060073>
22. Snigur D., Barbalat D., Fizer M., Chebotarev A., Shishkina S. *Synthesis and properties of 6,7-dihydroxybenzopyrylium perchlorate halogen derivatives: X-ray, spectroscopic and theoretical studies*. Tetrahedron, 2020, vol. 76, pp. 131514. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2020.131514>
23. Korostelev P.P. *Reaktivy i rastvory v metallurgicheskom analize* [Reagents and solutions in metallurgical analysis]. Moscow, Metallurgija, 1988, 384 p. (in Russian)