

А. М. Маггеррамов¹, Н. А. Вердизаде², К. А. Кулиев²

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С 2,6-ДИМЕРКАПТОФЕНОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ АМИНОФЕНОЛОВ

¹ Бакинский государственный университет, Азербайджан, 1148, Баку, ул. Захид Халила, 23

² Азербайджанский государственный педагогический университет, Азербайджан, 1000, Баку, ул. Уз. Гаджибекова, 34

Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди(II) с димеркаптофенолами (2,6-димеркаптофенол, 2,6-димеркапто-4-метилфенол и 2,6-димеркапто-4-*tert*-бутилфенол) в присутствии аминофенолов. Использованы 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-хлорфенол, 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-бромфенол, 2,6-*bis*(*N,N*-диметиламинометил)-4-метилфенол, 2,6-*bis*(*N,N*-диметиламинометил)-4-хлорфенол, 2,6-*bis*(*N,N*-диметиламинометил)-4-бромфенол. Было установлено, что ионные ассоциаты образуются в слабокислой среде. На основании полученных данных разработаны фотометрические методики определения меди в различных объектах. Библиогр. 24 назв. Ил. 3. Табл. 7.

Ключевые слова: медь, экстракционно-фотометрический метод, 2,6-димеркаптофенол, 2,6-димеркапто-4-метилфенол, 2,6-димеркапто-4-*tert*-бутилфенол, определение.

A. M. Maharramov¹, N. A. Verdizade², K. A. Kuliye²

COMPLEX FORMATION OF COPPER(II) WITH 2,6-DIMERCAPTOPHENOL AND ITS DERIVATIVES IN THE PRESENCE OF AMINOPHENOLS

¹ Baku State University, 23, ul. Zakhid Khalila, Baku, 1148, Azerbaijan

² Azerbaijan State Pedagogical University, 34, ul. Gadzhibekova, Baku, 1000, Azerbaijan

Spectrophotometric methods have been used to investigate the complex formation of copper with 2,6-dimercaptophenol and its derivatives (2,6-mercapto-4-methylphenol and 2,6-dimercapto-4-*tert*-butylphenol) in the presence of aminophenols. As aminophenols 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol, 2-(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol, 2,6-*bis*(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-methylphenol, 2,6-*bis*(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-chlorophenol and 2,6-*bis*(*N,N*-dimethylaminomethyl)-4-bromophenol were used. It was established that a mixed ligand complex was formed in a weak acidic medium ($\text{pH}_{\text{op}} = 4.7 \div 7.4$). The maximum of light absorption was observed at $\lambda = 470 \div 485$ nm. Molar coefficient of light absorption was $\epsilon = (3.58 \div 4.05) \cdot 10^4$ L·mol⁻¹·cm⁻¹. On the basis of the results, a photometric method for determination of copper in steel for use in different trade-marks and in food preparation has been proposed. This method is characterized by good reproduction (relative standard deviation does not exceed 0,05) and low limit of quantitation. Refs 24. Figs 3. Tables 7.

Keywords: copper, extraction-photometric method, 2,6-dimercaptolphenol, 2,6-dimercapto-4-methylphenol, 2,6-dimercapto-4-*tert*-butylphenol, determination.

Введение. Медь относится к числу металлов, обладающих хромоформными свойствами, поэтому среди многочисленных фотометрических методов её определения имеются как методы, основанные на использовании окрашенных реагентов с хромоформными группами, так и примеры применения бесцветных реагентов. Большинство методов обладает высокой избирательностью. Это — дитизионовый, дитиокарбаматный, купроиновый и купризионовый методы, а также метод с применением *bis*-(циклогексанон)оксалилдигазона. Наибольшей чувствительностью обладает дитизионовый метод.

Реагенты, содержащие гидрокси- и карбокси- или две гидрокси-группы в *орто*-положениях друг к другу, взаимодействуют с медью преимущественно в слабощелочных и нейтральных средах с образованием окрашенных комплексных соединений [1].

Экстракционно-спектрофотометрические методики определения меди с органическими реагентами разного класса представлены в [2–10]. Кроме того, разработаны проточно-инжекционные методы спектрофотометрического анализа бинарных смесей меди(II) и цинка(II), в основе которых лежат дифференциально-кинетические измерения сигнала, обусловленного протеканием в потоке лигандно-обменных реакций между комплексами этих металлов с одним и тем же хромогенным реагентом (4-(2-пиридиллазо)-резорцином или цинконом) и аминополикарбоновыми кислотами [11].

Согласно гипотезе аналогий, реакции реагентов типа R–SH проходят с ионами элементов, образующих малорастворимые в воде сульфиды [12]. Разработаны методики определения элементов в виде разнолигандных комплексов с 2-гидрокси-5-галогентиофенолами и 2,6-димеркапто-4-алкил-тиофенолами в присутствии гидрофобных аминов [13–15].

Представляет интерес исследование взаимодействия меди с димеркаптофенолами (ДФ) {(2,6-димеркаптофенол (ДМФ) и его производные, в том числе 2,6-димеркапто-4-метилфенол (ДММФ) и 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенол (ДМБФ)} в присутствии аминофенолов (АФ): 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₁), 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₂), 2-(*N,N*-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₃), 2,6-*бис*(*N,N*-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₄), 2,6-*бис*(*N,N*-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₅), 2,6-*бис*(*N,N*-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₆).

Экспериментальная часть.

Реагенты и растворы. Для приготовления исходного раствора (1 мг/мл) меди 3,9296 г свежеперекристаллизованного $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворили в воде, добавили 2 капли концентрированной серной кислоты и разбавили в мерной колбе водой до 1 л [16]. Растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01М растворы ДМАФ и АФ в хлороформе. Димеркаптофенолы очищали переосаждением из этанольных растворов, прибавлением воды и затем перегонкой.

В качестве экстрагента применён очищенный хлороформ.

Ионную силу растворов, равную $\mu = 0,1$, поддерживали постоянной, вводя рассчитанное количество KCl. Для создания необходимой кислотности применяли 1М раствор HCl. Все использованные реагенты имели квалификацию ч. д. а. или х. ч.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Значение pH водной фазы контролировали при помощи прибора И-120.2 со стеклянным электродом. Спектры ЯМР реагентов регистрировали на импульсном фурье-спектрометре фирмы «Bruker» (ФРГ), при рабочей частоте 300,18 МГц, в дейтерированном бензоле при комнатной температуре. Относительное содержание протонов различных структурных групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре фирмы «Bruker».

Процесс термолитиза соединений изучали с использованием дериватографа системы «Shimadzu TGA-50Н» на воздухе в интервале 20–1000°C, скорость нагревания — 10 град/мин. Исследуемые вещества и эталон нагревали в платиновых тиглях.

Методика. В градуированные пробирки с притёртыми пробками вводили с интервалом 0,1 мл 0,1–0,8 мл исходного раствора меди, 2,5 мл 0,01М раствора ДМФ (ДММФ

или ДМБФ) и 2,0 мл 0,01М раствора АФ. Необходимое значение рН устанавливали добавлением 1М раствора НСl. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы — до 20 мл дистиллированной водой. Спустя 5 мин органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 490 нм.

Результаты и их обсуждение. ДМФ и его производные с медью образуют окрашенные комплексы, нерастворимые в неполярных органических растворителях. Заряд комплексов был установлен методом электромиграции ионов и методом электрофореза на бумаге. При изучении электромиграции данного комплекса в U-образной трубке с двумя кранами наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод, что окрашенные комплексы являются анионами. При введении в систему аминофенолов наблюдается переход анионных комплексов в органическую фазу в виде разнолигандных комплексов (РЛК).

Комплексообразующие реагенты (ДМФ, ДММФ и ДМБФ) представляют собой трёхосновные слабые кислоты (H_3R) и в зависимости от рН среды могут существовать в молекулярной и двух анионных формах. Синтезированные соединения определены физико-химическими методами: ИК- и ЯМР-спектроскопией.

ДМФ. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3470 (ОН), 3050 (СН), 2580 (SH), 1580 (C_6H_5). Спектр 1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 5,48 (s, 1H, ОН), 3,47 (s, 2H, SH), 7,28 (s, 2H, Ar-H), 6,95 (s, 1H, Ar-H).

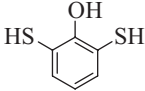
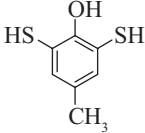
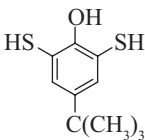
ДММФ. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3460 (ОН), 2570 (SH), 2962, 2872 (CH_3), 1555 (C_6H_5), 1450 (CH_3). Спектр 1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 5,24 (s, 1H, ОН), 3,38 (s, 2H, SH), 7,11 (s, 2H, Ar-H), 2,38 (s, 3H, CH_3).

ДМБФ. ИК-спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3458 (ОН), 2568 (SH), 3040 (СН), 1535 (C_6H_5), 1395 ($C(CH_3)_3$). Спектр 1H ЯМР (300,18 МГц, C_6D_6 , δ , м. д.): 0,2 (s, 1H, ОН), 3,35 (s, 2H, SH), 7,05 (s, 2H, Ar-H), 1,42 (s, 9H, $C(CH_3)_3$).

Характеристики изученных реагентов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики изученных реагентов

Реагент	Структурная формула	Состав нейтральной формы	pK_1	рН существования нейтральной формы
ДМФ		H_3R	6,30	0–6,3 ($\lambda = 270$ нм)
ДММФ		H_3R	6,92	0–6,9 ($\lambda = 276$ нм)
ДМБФ		H_3R	6,98	0–7,0 ($\lambda = 280$ нм)

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК использованы неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четырёххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол,

ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали значениями коэффициентов распределения и степени экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четырёххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6–98,0% меди(II) в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание меди в органической фазе определяли фотометрически — диэтилдитиокарбаминатом после экстракции, а в водной — по разности.

Влияние pH водной фазы. Оптимальный интервал кислотности, при котором оптическая плотность максимальна и постоянна, находится при $\text{pH} = 4,7 \div 7,3$. При pH раствора 8 экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с увеличением свободных молекул аминифенолов. С другой стороны, увеличивается концентрация в водном растворе неэкстрагирующегося комплекса $[\text{CuR}_2]^{4-}$, так как диссоциация H_3R по второй сульфгидрильной группе продолжает возрастать. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания. РЛК меди образуются в присутствии избытка комплексобразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрация ДФ и $0,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л — АФ.

РЛК меди с ДФ и АФ устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трёх суток, а после экстракции — больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 5 мин.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании меди с димеркаптофенолами и АФ наблюдается при 470–485 нм (рис. 2). Димеркаптофенолы максимально поглощают при 270–280 нм. При комплексообразовании наблюдается bathochromное смещение максимума светопоглощения на 192–208 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы — коричневого цвета. Окрашенные хлороформные экстракты димеркаптофенолятно-аминофенольных (безметалльных) комплексов максимально поглощают при 325–335 нм. Близкие значения максимумов светопоглощения комплексов позволяют сделать вывод о том, что образующиеся соединения являются ионными ассоциатами, у которых внешнесферный лиганд влияет на свойства внутрисферного комплекса, обусловленные электростатическим взаимодействием, возможностью образования водородных связей.

Молярные коэффициенты поглощения составляют $(3,56 \div 3,96) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. С увеличением молярной массы молярные коэффициенты поглощения увеличиваются.

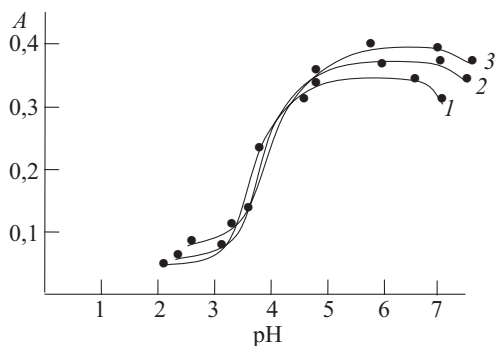


Рис. 1. Зависимость оптической плотности РЛК меди(II) от pH водной фазы:

1 — Cu –ДФ–АФ₁; 2 — Cu –ДФМФ–АФ₁; 3 — Cu –ДФТФ–АФ₁; $C_{\text{Cu}} = 1,875 \times 10^{-5}$ М; $C_{\text{ДФ}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{\text{АФ}} = 0,8 \times 10^{-3}$ М; КФК-2; $\lambda = 490$ нм, $l = 0,5$ см

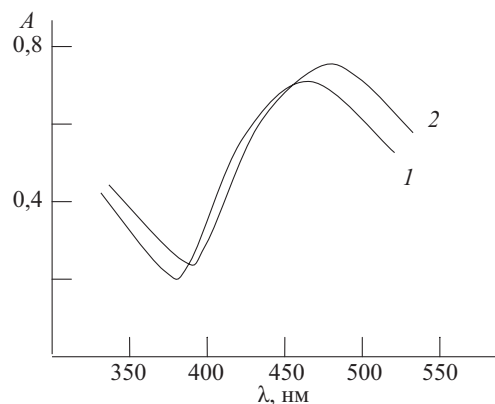


Рис. 2. Спектры поглощения комплексов меди(II) с ДМФ и АФ:

1 — Cu—ДМФ—АФ₂; 2 — Cu—ДМФ—АФ₄;
 $C_{Cu} = 1,875 \cdot 10^{-5} M$; $C_{DMF} = C_{AF} = 1,0 \times 10^{-3} M$; СФ-26; $l = 1$ см

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [17]. В составе РЛК на 1 моль металла приходится по 2 моля ДМФ и АФ (рис. 3). Лиганды АФ₁, АФ₂ и АФ₃ входят в состав комплекса в дважды протонированном виде. При экстракции комплексов меди(II) с ДФ и АФ молекулы хлороформа не входят в состав экстрагирующихся комплексов; сольватное число, характеризующееся значением тангенса угла наклона, в данном случае равно нулю.

Для выяснения химизма процесса комплексообразования необходимы сведения об ионных формах меди(II), а также о числе протонов, вытесняемых при образовании одной молекулы комплекса. С этой целью применён метод, основанный на определении степени закомплексованности ионов меди(II) с ДФ и АФ в зависимости от pH раствора (метод Назаренко). Если представить графическую зависимость $-\lg B$ от pH, предполагая, что в растворе может быть два рода ионов (Cu^{2+} и $CuOH^+$), то один из графиков, отвечающий истине, будет прямолинеен и значение тангенса угла наклона прямой (qn) целочисленно. Полученные результаты показали, что комплексообразующим ионом меди является двухзарядный катион Cu^{2+} [18, 19]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы димеркаптофенола, оказалось равным 1.

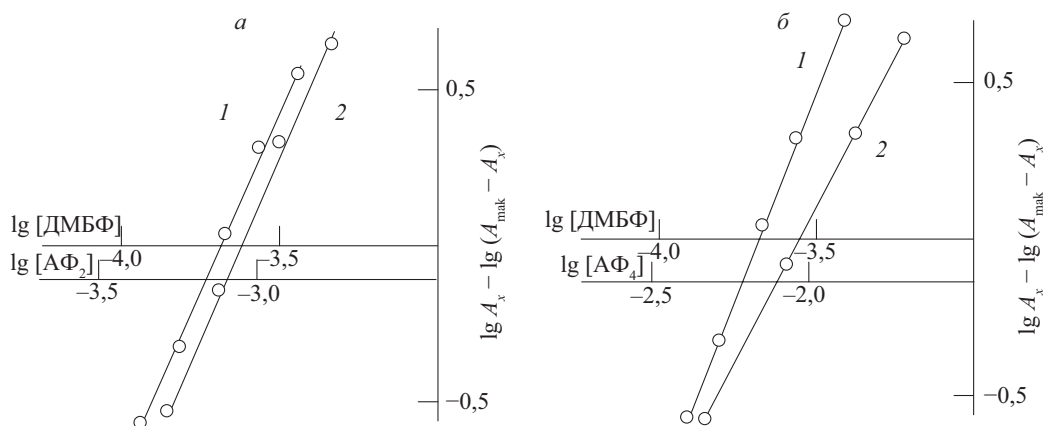


Рис. 3. Определение соотношения компонентов в РЛК методом сдвига равновесия для Cu—ДМБФ—АФ₂ (а) и Cu—ДМБФ—АФ₄ (б):

1 — Cu : ДМБФ; 2 — Cu : АФ; $C_{Cu} = 1,875 \cdot 10^{-5} M$; СФ-26; $l = 1$ см

В ИК-спектрах комплекса Cu—ДМБФ—АФ₄ в области 950–960 см⁻¹ появляется интенсивная полоса поглощения, которая отсутствует в спектрах реагента, что обусловлено валентным колебанием связи металл—лиганд. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см⁻¹, наблюдаемой в спектре ДМБФ, и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что одна из —SH групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое резкое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200–3600 см⁻¹ с максимумом при 3460 см⁻¹ показывает, что гидроксильная группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Полосы поглощения при 1370 см⁻¹ указывают на наличие протонированного аминифенола [20, 21]. Известно, что медь занимает промежуточное положение между «жесткими» и «мягкими» кислотами. Поэтому склонность к кислороду у этого металла невысока. Предполагается, что медь соединяется с серой основной связью, а с кислородом координационно. В результате образуется анионный комплекс.

Произведенные расчёты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ($\gamma = 1,04 \div 1,07$) [22].

Термогравиметрическое исследование комплекса Cu—ДММФ—АФ₁ показало, что термическое разложение комплекса проходит в три стадии: при 60–120°C теряется вода, при 340–390°C разлагается АФ₁, а при 490–510°C — ДММФ. Конечным продуктом термоллиза комплекса является CuO.

В табл. 2. приведены основные спектрофотометрические характеристики РЛК меди(II).

Таблица 2

Характеристика РЛК меди с ДМБФ и АФ

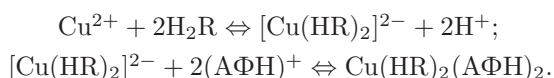
Соединение	рН		λ , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta_k$	$\lg K_p$	$\lg K_{эк.}$	Рабочий диапазон, мкг/мл
	обр. и экстр.	опт.							
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₁ Н) ₂	2,3–7,5	4,9–6,2	475	205	3,65	9,55	7,62	11,25	0,5–16
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₂ Н) ₂	2,1–7,1	4,8–6,0	472	202	3,71	9,46	7,53	11,18	0,5–18
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₃ Н) ₂	2,1–7,0	4,7–5,9	470	200	3,76	9,29	7,45	11,16	0,5–18
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₄ Н) ₂	2,5–7,7	5,1–6,5	478	208	3,58	8,45	5,80	9,05	0,5–15
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₅ Н) ₂	2,3–7,5	5,2–6,3	475	205	3,65	8,50	5,69	9,12	0,5–15
Cu(ДМФ) ₂ (АФ ₆ Н) ₂	2,4–7,8	5,3–6,4	472	202	3,72	8,40	5,65	8,85	0,5–15
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₁ Н) ₂	2,5–8,3	5,3–6,5	478	202	3,80	10,64	7,71	12,13	0,5–18
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₂ Н) ₂	2,4–8,1	5,2–6,3	475	199	3,85	10,53	7,64	12,17	0,5–18
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₃ Н) ₂	2,2–7,9	5,0–6,2	482	206	3,92	10,25	7,53	12,09	0,5–20
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₄ Н) ₂	2,7–8,5	5,5–6,9	480	204	3,75	9,84	5,85	10,24	0,4–18
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₅ Н) ₂	2,5–8,3	5,6–6,8	475	199	3,85	9,72	5,74	10,15	0,4–18
Cu(ДММФ) ₂ (АФ ₆ Н) ₂	2,2–8,1	5,7–6,8	470	194	3,88	9,58	5,72	10,29	0,5–18
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₁ Н) ₂	2,6–8,7	5,7–7,1	480	200	3,90	11,05	7,85	12,85	0,4–20
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₂ Н) ₂	2,5–8,5	5,9–7,0	485	205	3,95	10,95	7,79	12,82	0,5–22
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₃ Н) ₂	2,3–8,3	6,0–7,2	472	192	4,05	10,86	7,66	12,75	0,5–22
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₄ Н) ₂	2,8–8,9	5,9–7,3	485	205	3,85	10,18	5,90	10,09	0,5–18
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₅ Н) ₂	2,6–8,7	6,1–7,4	483	203	3,90	10,11	5,82	10,06	0,4–18
Cu(ДМБФ) ₂ (АФ ₆ Н) ₂	2,5–8,4	6,2–7,4	480	200	3,96	9,95	5,77	10,12	0,4–18

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы меди при взаимодействии с двумя молекулами димеркаптофенолов образуют двухзарядные

анионные комплексы, которые экстрагируются с двумя молекулами протонированного АФ. Учитывая соотношение реагирующих компонентов, ионную форму меди, состояние образующихся комплексов в органической фазе, число вытесняемых атомов водорода, результаты ИК-спектроскопических и термогравиметрических исследований, а также литературные данные, состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $\text{Cu}(\text{HR})_2(\text{АФН})_2$.

Найденные нами зависимости согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением pK_1 комплексообразующих реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений и pH комплексообразования увеличиваются.

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят следующие процессы:



Константы равновесия реакции K_p , вычисленные по формуле $\lg K_p = \lg D - \lg[\text{АФН}]_2$, для комплексов с АФ_1 , АФ_2 и АФ_3 приведены в табл. 2. На основании уравнений градуировочных графиков рассчитывали предел фотометрического обнаружения (ПО) и предел количественного определения (ПКО) меди в виде ионных ассоциатов [23].

Таблица 3

Аналитические характеристики тройных комплексов меди(II) с димеркаптофенолами и АФ

Комплексное соединение	Линейный диапазон градуировочных графиков, мкг/мл	Уравнение градуировочных графиков	ПО, нг/см ³	ПКО, нг/см ³	Чувствительность, нг/см ²
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_1\text{Н})_2$	0,08–3,2	$0,026 + 0,325x$	9,1	30,0	1,75
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_2\text{Н})_2$	0,08–3,6	$0,024 + 0,335x$	9,0	29,7	1,72
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_3\text{Н})_2$	0,05–3,6	$0,014 + 0,346x$	8,9	29,4	1,70
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_4\text{Н}_2)$	0,05–3,0	$0,012 + 0,331x$	9,2	30,0	1,78
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_5\text{Н}_2)$	0,05–3,0	$0,042 + 0,320x$	9,1	30,0	1,75
$\text{Cu}(\text{ДМФ})_2(\text{АФ}_6\text{Н}_2)$	0,05–3,0	$0,046 + 0,328x$	9,0	29,7	1,72
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_1\text{Н})_2$	0,06–3,6	$0,019 + 0,345x$	8,8	29,0	1,68
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_2\text{Н})_2$	0,05–3,6	$0,021 + 0,350x$	8,8	29,0	1,66
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_3\text{Н})_2$	0,05–3,0	$0,049 + 0,345x$	8,7	28,7	1,63
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_4\text{Н}_2)$	0,04–3,3	$0,022 + 0,355x$	8,9	29,4	1,70
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_5\text{Н}_2)$	0,06–4,0	$0,052 + 0,334x$	8,8	29,0	1,66
$\text{Cu}(\text{ДММФ})_2(\text{АФ}_6\text{Н}_2)$	0,04–3,6	$0,050 + 0,358x$	8,7	28,7	1,65
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_1\text{Н})_2$	0,04–3,6	$0,012 + 0,360x$	8,6	28,4	1,64
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_2\text{Н})_2$	0,04–3,6	$0,012 + 0,365x$	8,5	28,0	1,62
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_3\text{Н})_2$	0,04–3,6	$0,012 + 0,377x$	8,3	27,4	1,58
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_4\text{Н}_2)$	0,04–3,6	$0,019 + 0,353x$	8,6	28,4	1,66
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_5\text{Н}_2)$	0,04–3,6	$0,012 + 0,365x$	8,5	28,3	1,64
$\text{Cu}(\text{ДМБФ})_2(\text{АФ}_6\text{Н}_2)$	0,04–3,6	$0,038 + 0,350x$	8,4	27,7	1,62

В табл. 3 и 4 представлены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения меди с некоторыми уже известными [24] методиками.

Сравнительные характеристики методик определения меди

Реагент	pH (растворитель)	λ , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
Известные методики			
Диэтилдитиокарбаминат	4–11 (четырёххлористый углерод)	436	1,40
Купроин	4–7 (изоамиловый спирт)	546	0,64
Неокупроин	3–10 (изоамиловый спирт)	454	0,79
Предлагаемые методики			
ДМФ+АФ ₁	4,9–6,2 (хлороформ)	475	3,65
ДМФ+АФ ₂	4,8–6,0 (хлороформ)	472	3,71
ДММФ+АФ ₃	5,0–6,2 (хлороформ)	482	3,92
ДММФ+АФ ₄	5,5–6,9 (хлороформ)	480	3,75
ДМБФ+АФ ₅	5,5–6,8 (хлороформ)	483	3,90
ДМБФ+АФ ₆	5,2–6,7 (хлороформ)	480	3,96

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости ионных ассоциатов для разделения и определения меди изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения меди в виде изученных комплексов показана в табл. 5 (взято 30 мкг Cu(II)). Установлено, что большие количества щелочных, щёлочно-земельных элементов, PЗЭ, F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻, NO₃⁻ и C₂O₄²⁻ не мешают определению меди. Определению мешают цитраты и тартраты, J⁻, CN⁻, S₂O₃²⁻, тиомочевина. Мешающее влияние Fe(III), Nb(V) и Ta(V) устраняли щавелевой кислотой; Ti(IV) — фторидом натрия или тайроном; Hg(II) — сульфит ионом; а Mo(VI) и W(VI) — фторидом натрия и щавелевой кислотой. При использовании 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты определению не мешают Mn(VII), V(IV), Nb(V), Cr(VI), Mo(VI) и Fe(III). При использовании 0,01M раствора щавелевой кислоты определению не мешают V(IV), Nb(V), Ta(V), Cr(III), Mo(VI), W(VI) и Fe(III).

Таблица 5

Влияние посторонних ионов на определение меди с ДГТФ и АФ ($n = 6$, $r = 0,95$)

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено, мкг	S_r
Co(II)	50		30	0,02
Ni(II)	50		29,8	0,02
Fe(II)	200		29,8	0,03
Cd(II)	200		29,6	0,04
Al(III)	180		30	0,02
Fe(III)	60	Щавелевая кислота	30,2	0,04
Zr(IV)	50		29,8	0,03
W(VI)	25	Щавелевая кислота	29,6	0,05
Hg(II)	40		30,2	0,05
Ti(IV)	30	Тайрон	29,6	0,03
V(IV)	20	Тайрон	29,6	0,03
Mo(VI)	10	Фторид натрия	30,4	0,04
Cr(III)	120		29,8	0,04
Nb(V)	50	Фторид натрия	30,1	0,05
Ta(V)	50	Щавелевая кислота	30,1	0,05
UO ₂ ²⁺	50		29,2	0,04

Определение меди в сталях. Навеску стали (около 1 г) растворяли в 10 мл смеси концентрированных HCl и HNO₃ в соотношении 3 : 1. После полного растворения добавляли 5 мл H₂SO₄ (1 : 1) и полученный раствор выпаривали до прекращения выделения паров SO₃. Прибавляли 30 мл воды, 2–3 мл 30% раствора H₂O₂ и нагревали до кипения. Нерастворимый осадок отфильтровывали через сухой бумажный фильтр и промывали дважды дистиллированной водой. Фильтрат и промывные воды собирали в мерную колбу ёмкостью 100 мл и после охлаждения разбавляли дистиллированной водой до метки. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 0,1М КОН до pH = 5 и 2,2 мл 0,01М ДМБФ. После тщательного перемешивания прибавляли 1,8 мл 0,001М АФ. Объём органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объём — до 25 мл дистиллированной водой. Смесь встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете с толщиной 0,5 см. Содержание меди находили по градуировочному графику.

Результаты экспериментов представлены в табл. 6 и свидетельствуют о надёжности предлагаемых методик.

Таблица 6

Результаты определения меди в сталях ($n = 6$, $P = 0,95$)

Метод	X^- , %	Найдено Cu, %	S	S_r	Правильность методики, $\Delta C/C \cdot 100$ %	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Сталь с16 ^б , (Cu – 0,219%)						
Диэтилдитиокарбаминат	0,214	98,5	0,0064	0,030	2,10	0,214 ± 0,007
ДМБФ + АФ ₂	0,216	99,0	0,0045	0,021	1,12	0,216 ± 0,005
ДМБФ + АФ ₄	0,220	101,5	0,0050	0,023	0,45	0,220 ± 0,006
Сталь с19 ^б , (Cu – 0,176%)						
Диэтилдитиокарбаминат	0,179	102	0,0063	0,035	1,7	0,179 ± 0,007
ДММФ + АФ ₂	0,175	101	0,0044	0,025	0,56	0,175 ± 0,005
ДММФ + АФ ₄	0,174	99	0,0038	0,022	1,12	0,174 ± 0,004

Определение меди в фасоли. Навеску фасоли (≈ 10 г) измельчали и высушивали в фарфоровой чашке сначала при 60–70°C, а далее при температуре 105°C. Сухой остаток озоляли в муфельной печи при 500°C. Зола растворяли в разбавленной (1 : 1) HNO₃ и выпаривали до влажных солей, которые растворяли в воде, отфильтровывали в мерную колбу на 100 мл. Содержание меди определяли с ДТАФ и АФ, а также с диэтилдитиокарбаминатом [1].

Определение меди в желатине [11]. В фарфоровой чашке 5 г желатина выдерживали в 50 мл дистиллированной воды в течение 2–3 ч. К набухшему желатину добавляли 25 мл (1 : 1) HNO₃ и нагревали на кипящей водяной бане в течение 2 ч. Раствор отфильтровали и нейтрализовали NH₄OH (1 : 1), переносили в мерную колбу на 50 мл. В растворе содержание меди определяли с ДММФ и АФ, а также с диэтилдитиокарбаминатом.

Определение меди в пшеничных отрубях [1]. В сушильном шкафу в фарфоровых чашках при температуре 105°C высушивали 5 г навески пшеничных отрубей до воздушно-сухого состояния. Затем чашку устанавливали на асбестовой пластинке, содержимое сжигали на открытом огне. Обугленный остаток вместе с чашкой переносили

в муфельную печь и прокаливали при температуре 800°C. Минерализованный остаток растворяли в 0,1М HNO₃ и фильтровали через фильтр средней плотности в колбу на 100 мл. Содержание меди определяли с ДМБФ и АФ, а также с диэтилдитиокарбамидом свинца.

Результаты определения меди в пищевых продуктах представлены в табл. 7.

Таблица 7

Результаты определения меди в пищевых продуктах, мг/кг ($n = 6, P = 0,95$)

X^- , мг/кг	Сходимость, %	S	S_r	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Фасоль				
6,08	98	0,274	0,045	$6,1 \pm 0,3$
5,75	99	0,161	0,028	$5,75 \pm 0,17$
5,82	101	0,151	0,026	$5,82 \pm 0,16$
Желатин				
12,15	98	0,474	0,039	$12,2 \pm 0,5$
11,80	102	0,295	0,025	$11,8 \pm 0,3$
11,76	98	0,282	0,024	$11,8 \pm 0,3$
Отруби пшеничные				
5,65	98	0,198	0,035	$5,65 \pm 0,21$
5,25	99	0,147	0,028	$5,25 \pm 0,15$
5,22	102	0,135	0,026	$5,22 \pm 0,14$

Выводы.

1. Спектрофотометрическими методами изучены реакции комплексообразования меди(II) с димеркаптофенолами (2,6-димеркаптофенол и 2,6-димеркапто-4-метилфенол и 2,6-димеркапто-4-*трет*-бутилфенол) в присутствии аминофенолов.

2. Определены условия образования и экстракции, состав, физико-химические и аналитические свойства комплексов.

3. Методами ИК-спектроскопии и термического анализа установлено строение комплексов.

4. Разработаны высокочувствительные избирательные методики экстракционно-фотометрического определения меди. Методики применены для определения меди в пищевых продуктах: фасоли, пшеничных отрубях, желатине, а также в сталях различных марок.

Литература

1. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 531 с.
2. Kocharekar A. R., Takkar N. V. Extractive spectrophotometric determination of copper and its applications in pharmaceutical samples and alloys // J. Sci. & Industr. Res. 2004. Vol. 63. P. 283–286.
3. Rekha D., Swardhani K., Suresh Kumar K. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromophenyl hydrazone (3,4-MНВВРН) // J. Serb. Chem. Soc. 2007. Vol. 72, N 3. P. 299–310.
4. Agnihotri N. K., Singh V. K., Singh H. B. Derivative spectrophotometric determination of copper(II) in non-ionic micellar medium // Talanta. 1997. Vol. 45, N 2. P. 331–341.
5. Ahmed M. J., Zannat T. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in some real, environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazone // Pak. J. Anal. Environ. Chem. 2012. Vol. 13, N 1. P. 22–35.

6. Рустамов Н. Х., Рустамова У. Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализаринным жёлтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой учёный. 2012. № 8. С. 47–50.
7. Gholivand M. B., Mozaffari Y., Sobhani S. H., Ghasemi J. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel, and copper using the partial least-squares method after the preconcentration of their 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylate complexes on microcrystalline naphthalene // J. Anal. Chem. 2008. Vol. 63, N 3. P. 232–238.
8. Sunitha B. M., Ajai K. P. Microwave assisted spectrophotometric method for the determination of copper using leucocrystal violet // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2007. Vol. 21, N 1. P. 129–134.
9. Gadzhieva S., Chyragov F., Makhmudov K. Complexation of copper(II) with azo derivatives of benzoylacetone // J. Anal. Chem. 2007. Vol. 62, iss. 11. P. 1028–1031.
10. Makhmudov K. T., Alieva R. A., Gadzhieva S. R., Chyragov F. M. Photometric determination of copper(II) in nickel alloys using azoderivatives of ethyl acetoacetate // J. Anal. Chem. 2008. Vol. 63, N 5. P. 435–438.
11. Шпигун Л. К., Шушуначев Я. В., Камилова П. М. Совместное спектрофотометрическое определение меди(II) и цинка(II) на основе их кинетического разделения в системах проточно-инжекционного анализа // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 61, № 7. С. 696–704.
12. Кузнецов В. В. Применение органических аналитических реагентов в анализе неорганических веществ. М.: МХТИ, 1972. 145 с.
13. Вердизаде Н. А., Амрагов Т. И., Кулиев К. А., Залов А. З. 2-Окси-5-хлортиофенол как новый аналитический реагент для определения ванадия(V), молибдена и вольфрама // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 10. С. 1042–1046.
14. Кулиев К. А. Изучение реакции комплексообразования молибдена(VI) и вольфрама(VI) с 2,6-димеркапто-4-алкилфенолами и гидрофобными аминами // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 4. Физика. Химия. 2015. Т. 2(60), вып. 2. С. 173–183.
15. Вердизаде Н. А., Залов А. З., Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. Новый вариант окситиофенолятного определения титана // Тез. докл. Всерос. конф. «Химический анализ». М.: ИОНХ, 2008. С. 97.
16. Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1964. 401 с.
17. Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.
18. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. Исследование химизма реакций ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22, № 1. С. 57–64.
19. Назаренко В. А. Взаимодействие ионов многовалентных элементов с органическими реагентами // Тр. комиссии по аналитической химии АН СССР. М.: Наука, 1969. Т. 17. С. 22–27.
20. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.
21. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 592 с.
22. Ахмедли М. К., Клыгин А. Е., Иванова Л. И., Баширов Э. А. О химизме взаимодействия ионов галлия с некоторыми сульфоталинами // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19, № 8. С. 2007–2012.
23. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Аналитическая химия (физико-химические методы анализа). М.: Высшая школа, 1991. 250 с.
24. Марченко Э., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.

References

1. Umland F., Iansen A., Tirig D., Viunsh G. *Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi khimii. Teoriia i praktika primeneniia* [Complex compounds in analytical chemistry. Theory and practice of application]. Moscow, Mir Publ., 1975. 531 p. (In Russian)
2. Kocharekar A. R., Takkar N. V. Extractive spectrophotometric determination of copper and its applications in pharmaceutical samples and alloys. *J. Sci. & Industr. Res.*, 2004, vol. 63, pp. 283–286.
3. Rekha D., Suvardhani K., Suresh Kumar K. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromophenyl hydrazone (3,4-MHBBPH). *J. Serb. Chem. Soc.*, 2007, vol. 72, no 3, pp. 299–310.
4. Agnihotri N. K., Singh V. K., Singh H. B. Derivative spectrophotometric determination of copper(II) in non-ionic micellar medium. *Talanta*, 1997, vol. 45, no 2, pp. 331–341.

5. Ahmed M. J., Zannat T. A simple spectrophotometric method for the determination of copper in some real, environmental, biological, food and soil samples using salicylaldehyde benzoyl hydrazone. *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 2012, vol. 13, no 1, pp. 22–35.
6. Rustamov N. H., Rustamova U. H. Ekstraktsionno-fotometricheskoe opredelenie medi s alizarinovykh zheltykh R i triizobutilfosfatom v pishchevykh produktakh [Extraction-photometric determination of copper with Alizarin yellow R and triisobutyl in food provisions]. *Molodoy uchenyi [Young scientist]*, 2012, no 8, pp. 47–50. (In Russian)
7. Gholivand M. B., Mozaffari Y., Sobhani S. H., Ghasemi J. Simultaneous spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel, and copper using the partial least-squares method after the preconcentration of their 2-aminocyclopentene-1-dithiocarboxylate complexes on microcrystalline naphthalene. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no 3, pp. 232–238.
8. Sunitha B. M., Ajai K. P. Microwave assisted spectrophotometric method for the determination of copper using leucocrystal violet. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2007, vol. 21, no 1, pp. 129–134.
9. Gadzhieva S., Chyragov F., Makhmudov K. Complexation of copper(II) with azo derivatives of benzoylacetone. *J. Anal. Chem.*, 2007, vol. 62, iss. 11, pp. 1028–1031.
10. Makhmudov K. T., Alieva R. A., Gadzhieva S. R., Chyragov F. M. Photometric determination of copper(II) in nickel alloys using azoderivatives of ethyl acetoacetate. *J. Anal. Chem.*, 2008, vol. 63, no 5, pp. 435–438.
11. Shpigun L. K., Shushenachev Ya. V., Kamilova P. M. Sovmestnoe spektrofotometricheskoe opredelenie medi(II) i tsinka(II) na osnove ikh kineticheskogo razdeleniia v sistemakh protochno-inzhektionsnogo analiza [Simultaneous spectrophotometric determination of copper(II) and zinc(II) based on their kinetic separation in flow-injection systems]. *Zhurn. analit. khimii. [Rus. J. Analyt. Chem.]*, 2007, vol. 61, no 7, pp. 696–704. (In Russian)
12. Kuznetsov V. V. *Primenenie organicheskikh analiticheskikh reagentov v analize neorganicheskikh veshchestv [Application of organic analytical reagents in the analysis of inorganic substances]*. Moscow, MChTI, 1972. 145 p. (In Russian)
13. Verdizade N. A., Amrakhov T. I., Kuliev K. A., Zalov A. Z. 2-Oksi-5-khlortiofenol kak novyi analiticheskii reagent dlia opredeleniia vanadiia(V), molibdena i vol'frama [2-Hydroxy-5-chlorothiophenol as a new analytical reagent for determination of vanadium(V), molybdenum and tungsten]. *Zhurn. analit. khimii. [Rus. J. Analyt. Chem.]*, 1997, vol. 52, no 10, pp. 1042–1046. (In Russian)
14. Kuliev K. Izuchenie reaktsii kompleksobrazovaniia molibdena(VI) i vol'frama(VI) s 2,6-dimerkapto-4-alkilfenolami i gidrofobnymi aminami [A study of the reaction of complexation molybdenum(VI) and tungsten(VI) with a 2,6-dithiol-4-alkylphenols and hydrophobic amines]. *Vestnik St. Petersburg University. Series 4. Physics. Chemistry*, 2015, vol. 2(60), iss. 2, pp. 173–183. (In Russian)
15. Verdizade N. A., Zalov A. Z., Kuliev K. A., Abaskulieva U. B., Ibragimov G. I. Novyi variant oksitiofenoliatnogo opredeleniia titana [The new version oksitiofenoliatnogo-determination of titanium]. *Tez. dokl. Vseros. konf. "Khimicheskii analiz" [Abstr. Russian conference "Chemical Analysis"]*. Moscow, IGIC Publ., 2008. P. 97. (In Russian)
16. Korostelev P. P. *Prigotovlenie rastvorov dlia khimiko-analiticheskikh rabot [Preparation of solutions for chemical analysis works]*. Moscow, Academy of Sciences of the USSR Publ., 1964. 401 p. (In Russian)
17. Bulatov M. I., Kalinkin I. P. *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza [Practical guidance on photocolometric and spectrophotometric methods of the analysis]*. Leningrad, Khimiia Publ., 1986. 432 p. (In Russian)
18. Nazarenko V. A., Biriuk E. A. Issledovanie khimizma reaktsii ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Research of chemistry of reactions of multivalent elements ions with organic reagents]. *Zhurn. analit. khimii. [Rus. J. Analyt. Chem.]*, 1967, vol. 22, no 1, pp. 57–64. (In Russian)
19. Nazarenko V. A. Vzaimodeistvie ionov mnogovalentnykh elementov s organicheskimi reagentami [Interaction of multivalent elements ions with organic reagents]. *Tr. komisyi po analit. khimii AN SSSR [Proc. of the Commission on analytical chemistry of Academy of Sciences of the USSR]*. Moscow, Nauka Publ., 1969, vol. 17, pp. 22. (In Russian)
20. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]*. Moscow, Mir Publ., 1991. 536 p. (In Russian)
21. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul [Infrared spectra of complex molecules]*. Moscow, Inostrannaia literatura Publ., 1963. 592 p. (In Russian)
22. Akhmedli M. K., Klygin A. E., Ivanova L. I., Bashirov E. A. O khimizme vzaimodeistviia ionov galliia s nekotorymi sul'foftaleinami [About chemistry of interaction of gallium ions with some sulfoftaleina]. *Zhurn. neorgan. khimii. [Rus. J. Inorgan. Chem.]*, 1974, vol. 19, no 8, pp. 2007–2012. (In Russian)
23. Dorokhova E. N., Prokhorova G. V. *Analiticheskaia khimiia (fiziko-khimicheskie metody analiza) [Analytical chemistry (physical-chemical methods of analysis)]*. Moscow, Vysshiaia shkola Publ., 1991. 250 p. (In Russian)

24. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. K. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskoi analize* [*Photometry range methods in UV and visible areas in the inorganic analysis*]. Moscow, Binom. Laboratoriia znanii, 2007. 711 p. (In Russian)

Статья поступила в редакцию 3 ноября 2015 г.

Контактная информация

Магерамов Абель Мамедали оглы — доктор химических наук, профессор, действительный член Национальной академии наук Азербайджана.

Вердизаде Наиля Аллахверди кызы — доктор химических наук, профессор.

Кулиев Керим Аваз оглы — кандидат химических наук, доцент; e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru

Maharramov Abel Mammadali ogly — Doctor of Chemistry, Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Azerbaijan.

Verdizade Naila Allahverdi gizi — Doctor of Chemistry, Professor.

Kuliev Kerim Avaz ogly — PhD, Associate Professor; e-mail: kerim.kuliev.69@mail.ru