

Супамас Данвиттаякул*, Пхитчайя Муенсри

МТЕС, Национальный центр по технологии металлов и материалов,
Национальное агентство по развитию науки и технологии,
Тайландский научный парк, Клонг Луанг, Тайланд

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ МЕМБРАНА, ПОКРЫТАЯ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ, ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ $Cu(II)$

Полиэтиленимин-полиакриловая целлюлозная мембрана (ПЭИ-ПАН-целлюлозная мембрана) изготовлена путем иммобилизации ПЭИ на целлюлозной подложке, электростатически покрытой ПАН, для определения $Cu(II)$ колориметрическим методом. Мембрана получена путем двухстадийного процесса, в ходе которого приготовлен 4%-й раствор ПАН, которым была покрыта мембрана. При этом использован метод фильтрования с последующим погружением высушенной ПАН-целлюлозной мембраны в 2%-й раствор ПЭИ. Морфологические характеристики ПЭИ-ПАН мембран исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией. Полученные результаты подтвердили присутствие покрытого слоя на поверхности. Инфракрасные спектры образцов до и после нанесения покрытия были получены с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии. Результаты показали наличие функциональных NH_2 -групп ПАН и ПЭИ с характерными для них пиками пропускания. Степень определения $Cu(II)$ на уровне миллионных долей ($0,5 - 2,0 \text{ мг/дм}^3$) была достигнута путем фильтрования образца раствора и одновременного колориметрического анализа с использованием спектрофотометрии в ультрафиолетовой и видимой части спектра (UV-Vis спектрофотометр) на длине волны 650 нм. Ион $Cu(II)$ образовывал светло-голубой купраминовый комплекс с ПЭИ, иммобилизованный на мембране при фильтровании 50 см^3 раствора образца в присутствии $0,01 \text{ М}$ дигидроген-фосфатного буфера (рН 7). Спектр мембраны, примененной для выявления $Cu(II)$, полученный методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции, подтвердил возможность экстракции $Cu(II)$ на ПЭИ-ПАН-целлюлозной мембране из образцов воды. Показано, что предел определения $Cu(II)$ с помощью этого метода составляет $0,27 \text{ мг/дм}^3$. Достоверность и точность метода оценивали путем определения в растворах $Cu(II)$ с его концентрацией $0,5$ и 2 мг/дм^3 . Степень извлечения $Cu(II)$ составляет 89%, относительное стандартное отклонение – $< 5,5\%$. Ионы $Fe(III)$ и $Zn(II)$ лишь в небольшой степени воздействуют на определение $Cu(II)$. Описанный метод был проверен путем исследования сточных вод текстильного предприятия и водопроводной воды с добавлением 2 мг/дм^3 $Cu(II)$. Результаты тестирования показали приемлемость и высокое качество определения характеристик сточной воды представленным методом фильтрационного определения перед ее сбросом в окружающую среду. Следовательно, этот метод может быть применен для дистанционного контроля содержания $Cu(II)$.

Ключевые слова: определение ионов меди (II), полиэтиленимин, колориметрический метод, полиакрилонитрил.

* Для листування: supamasd@mtec.or.th

26. Navarro R.R., Sumi K., Fujii N., Matsumura M. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. *Water Res.* 1996. 30, N10. P. 2488–2494.
27. Wen T., Qu F., Li N.B., Luo N.Q. A facile, sensitive, and rapid spectrophotometric method for copper(II) ion detection in aqueous media using polyethyleneimine. *Arab. J. Chem.* 2017. 10. P. 1680–1685.
28. Xu J., Feng X., Chen P., Gao C. Development of an antibacterial copper (II)-chelated polyacrylonitrile ultrafiltration membrane. *J. Membr. Sci.* 2012. 413/414. P. 62–69.
29. Jamil S.N.A.M., Daik R., Ahmad I. Synthesis and thermal properties of acrylonitrile/butyl acrylate/fumaronitrile and acrylonitrile/ethyl hexyl acrylate/fumaronitrile terpolymers as a potential precursor for carbon fiber. *Mater.* 2014. 7, N9. P. 6207–6223.
30. Wang F., Liu P., Nie T., Wei H., Cui Z. Characterization of a polyamine microsphere and its adsorption for protein. *Int. J. Mol. Sci.* 2013. 14, N1. P. 17–29.
31. Gao H.W., Chen F.F., Chen L., Zeng T., Pan L.T., Li J.H., Luo H.F. A novel detection approach based on chromophore-decolorizing with free radical and application to photometric determination of copper with acid chrome dark blue. *Anal. Chim. Acta.* 2007. 587, N1. P. 52–59.
32. Dzyazko Y.S., Rozhdestvenska L.M., Palchik A.V., Lapicque F. Ion-exchange properties and mobility of Cu²⁺ ions in zirconium hydrophosphate ion exchangers. *Separ. Purif. Technol.* 2005. 45. N2. P. 141–146.

Поступила в редакцію 10.04.2017 г.

После доработки 25.01.2018 г.

Принято к публикации 25.10.2019 г.

Супамас Данвіттаякул, Пхитчайя Муенсри*

МТЕС, Національний центр з технології металів і матеріалів, Національне агентство з розвитку науки і технології, Таїландський науковий парк, Клонг Луанг, Таїланд

* supamasd@mtec.or.th

ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЦЕЛЮЛОЗНА МЕМБРАНА, ПОКРИТА ПОЛІЕТИЛЕНІМІНОМ, ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II)

Поліетиленімін-поліакрилова целюлозна мембрана (ПЕІ-ПАН-целюлозна мембрана) виготовлена шляхом іммобілізації ПЕІ на целюлозній підкладці, електростатично покритій ПАН, для визначення Cu(II) колориметричним методом. Мембрана отримана шляхом двостадійного процесу, в ході якого приготування 4%-й розчин ПАН, яким була покрита мембрана. При цьому застосований метод фільтрування з наступним зануренням висушеної ПАН-целюлозної мембрани в 2%-й розчин ПЕІ. Морфологічні характеристики ПЕІ-ПАН мембран досліджували із застосуванням польово-емісійного сканувального електронного мікроскопу. Отримані результати підтвердили присутність покритого шару на поверхні. Інфрачервоні спектри зразків до і після нанесення покриття були отримані за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії. Результати показали наявність функціональних NH₂-груп ПАН і ПЕІ з характерними для них піками пропускання. Ступінь визначення Cu(II) на рівні мільйонних часток (0,5 – 2,0 мг/дм³) була досягнута шляхом фільтрування зразку розчину і одночасного колориметричного аналізу з використанням спектрофотометрії в ультрафіолетовій і видимій частині спектру (UV-Vis спектрофотометр) на довжині хвилі 650 нм. Іон Cu(II) утворював світло-блакитний купраміновий комплекс з ПЕІ, іммобілізований на мембрані при фільтруванні 50 см³ розчину зразку в присутності 0,01 М дігідроген-фосфатного буферу (рН 7). Спектр мембрани, застосованої для виявлення Cu(II), отриманий методом енергодисперсійної рентгенівської флуоресценції, підтвердив можливість екстракції Cu(II) на ПЕІ-ПАН-целюлозній мембрані із зразків води. Показано, що межа визначення Cu(II) за допомогою цього методу становить 0,27 мг/дм³. Достовірність і точність методу оцінювали шляхом визначення в розчинах Cu(II) з його концентрацією 0,5 і 2 мг/дм³. Ступінь вилучення Cu(II) складає 89%, відносне стандартне відхилення – < 5,5%. Іони Fe(III) і Zn(II) лише незначно впливають на визначення Cu(II). Описаний метод був перевірений шляхом дослідження стічних вод текстильного підприємства і водопровідної води з додаванням 2 мг/дм³ Cu(II). Резуль-

тати тестування виявили прийнятність і високу якість визначення характеристик стічної води представленим методом фільтраційного визначення перед її скиданням до навколишнього середовища. Отже, цей метод може бути застосований для дистанційного контролю вмісту Cu(II).

Ключові слова: визначення іонів міді (II), поліетиленімін, колориметричний метод, поліакрилонітрil.

Supamas Danwittayakul, Phitchaya Muensri*

MTEC, National Science and Technology Development Agency, Thailand Science Park, Klong Luang, Thailand

*supamasd@mtec.or.th

**POLYETHYLENEIMINE COATED POLYACRYLONITRILE
CELLULOSE MEMBRANE FOR COLORIMETRIC COPPER (II) DETERMINATION**

Polyethyleneimine (PEI) – polyacrylonitrile (PAN)-cellulose membrane (PEI-PAN cellulose membrane) was developed by immobilizing PEI onto PAN coated cellulose support via electrostatic force to be used for determination of Cu(II) by colorimetric method. The membrane was prepared in two-step process, in which 4% PAN solution was prepared and coated onto the membrane via filtration method, followed by the immersion of the dried PAN-cellulose membrane in the 2% PEI solution. The morphologies of the PEI-PAN membranes were investigated with field emission scanning electron microscope. The results confirmed the presence of a coated layer on the surface. Infrared spectra of before and after coated samples were obtained by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The results showed that there were NH₂ functional group of PAN and PEI with their characteristic transmittance peaks. Determination at the parts per million level of Cu(II) (0.5 – 2.0 mg·L⁻¹) was achieved by filtration of a sample solution and simultaneous colorimetric analysis using a UV-Vis spectrophotometer (at 650 nm). Cu(II) ion formed the light blue cupramine complex with PEI immobilized on the membrane by filtration of a 50 mL sample solution buffered with 0.01 M dihydrogen phosphate (pH 7). Energy dispersive X-ray fluorescence spectrum of the Cu(II) detected membrane confirmed the capability of Cu(II) extraction of the PEI-PAN cellulose membrane from the water samples. The detection limit of the Cu(II) determination by this method was found to be 0.27 mg·L⁻¹. The accuracy and precision of the method were estimated by Cu(II) determination at 0.5 and 2 mg·L⁻¹ of Cu(II) solutions and the results were accurate with above 89% recovery percentage and below 5.5% relative standard deviation. Interference ions were studied and found that Fe(III) and Zn(II) slightly interfered with the Cu(II) determination. The present method was tested for the detection of treated textile wastewater and tap water spiked with 2 mg·L⁻¹ of Cu(II). The test results were acceptable and good to determine wastewater prior to discharge into the environment that could be applied for on-site monitoring of Cu(II) in treated wastewater by filtration detection method.

Keywords: Cu(II) ions determination, polyethyleneimine, colorimetric method, polyacrylonitrile.