

ข้าพเจ้า น.ส์ เฟซลิศา วานทดี ตำแหน่ง ฟนีามนมหาจิทยาลัย (อาจารย์) สังกัด คนะจิทยาศาสตร์
ได้ขออนุญาตเข้าร่วม การประชุมวิชาการชะด้วย ของเกราติ MST35 และ ซึ่าเล่นอผลงาน ทางวิชาการ
ตาม <u>หนังสือขออนุญาต</u> ศธ.๐๕๒๓.๔. 3 <u>13</u> ลงวันที่ <u>ๆ มกฤตม 2561</u> โดยข้าพเจ้ามีความ
ประสงค์จะขอใช้งบประมาณพัฒนาบุคลากรของคณะวิทยาศาสตร์เพื่อไปพัฒนาตนเอง ดังนี้
<u>กรณีที่ ๑</u> ใช้งบประมาณไม่เกิน ๖,๐๐๐ บาท สำหรับการเข้าร่วมอบรม สัมมนา หรือประชุมวิชาการทั่วไปที่เกี่ยวกับการ
พัฒนาวิชาชีพของตนเองฯ (ไม่ต้องรายงาน)
<u>กรณีที่</u> ๒ ใช้งบประมาณไม่เกิน ๘,๐๐๐ บาท สำหรับการเข้าร่วมอบรม ฝึกอบรม สัมมนา หรือประชุมวิชาการทั่วไปที่
เกี่ยวกับการพัฒนาวิชาชีพของตนเอง ต้องส่งรายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์ อย่างน้อย ๑
หน้ากระดาษ Ac (เนื้อหาสรุปไม่น้อยกว่า ๒๕ บรรทัด)
📝 <u>กรณีที่ ๓</u> สำหรับการเข้าร่วมนำเสนอผลงานวิชาการในรูปแบบโปสเตอร์ หรือปากเปล่า โดยต้องเป็นผู้เขียนชื่อแรก (First
author) หรือต้องเป็นผู้เขียนหลัก (Corresponding author) ซึ่งได้รับการตอบรับเป็นที่เรียบร้อยแล้ว
คนละไม่เกิน ๑๕,๐๐๐ บาท (สำหรับสายวิชาการ)
- คนละไม่เกิน ๑๐,๐๐๐ บาท (สำหรับสายสนับสนุนวิชาการ)
<u>โดยต้องจัดส่งเอกสาร ดังนี้</u> สำเนาบทคัดย่อ หรือโปสเตอร์(ย่อขนาด A๔) หรือบทความฯ ฉบับเต็ม <i>และ</i> ต้อง
ทำรายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์ของการเข้าอบรม
<u>กรณีที่ ๔</u> สำหรับการเข้าร่วมอบรมเชิงปฏิบัติการเพื่อเพิ่มสมรรถนะในสายวิชาชีพที่เชี่ยวชาญตามตำแหน่งงานของตนเอง
คนละไม่เกิน ๑๕,๐๐๐ บาท (สำหรับสายวิชาการ)
- คนละไม่เกิน ๑๐,๐๐๐ บาท (สำหรับสายสนับสนุนวิชาการ)
<u>โดยต้องจัดส่งเอกสาร ดังนี้</u> สำเนาใบรับรองหรือหนังสือรับรองหรือใบประกาศนียบัตรหรือวุฒิบัตร จากการ
เข้าอบรมเชิงปฏิบัติการ <u>และ</u> รายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์ อย่างน้อย ๑ หน้ากระดาษ Ac
ในปีงบประมาณ พ.ศ (๑ ต.ค๓๐ ก.ย่b1.) ข้าพเจ้าได้ใช้งบพัฒนาบุคลากรฯ ไปแล้ว จำนวนทั้งสิ้น ครั้ง ดังต่อไปนี้
-ครั้งที่ ในกรณีที่ ใช้งบประมาณไปแล้วเป็นจำนวนเงินทั้งสิ้นบาท
-ครั้งที่ ในกรณีที่ ใช้งบประมาณไปแล้วเป็นจำนวนเงินทั้งสิ้นบาท
(หากมีจำนวนครั้งเกินกว่านี้ ให้ทำรายละเอียดแนบท้ายเพิ่มเติม)
l l l l l l l l l l l l l l l l l l l
(24. ส. โจงชาลิกา 724 ทุกสา)
Ω
(ผู้ช่วยศาสตฐาจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ไพศาลสุทธิชล)
ประธานอาจารย์ประจำหลักสูตรวิทย าศาสตรบัณฑิต
หมายเหตุ : ๑. งบประมาณที่ใช้สำหรับการพัฒนา บุคลุกกริ หมูลผู้ว ่วมถึงค่าใช้จ่ายทุกประเภทที่ใช้ในการเข้าร่วมการอบรม/สัมมนา/ประชุม
เช่น คำลงทะเบียน คำใช้จ่ายในการเดินทาง และอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง
 การใช้งบประมาณพัฒนาบุคลากรในที่คณะวิทยาศาสตร์จัดสรร ให้ถือปฏิบัติตามเงื่อนไขที่ได้กำหนดไว้ในแต่ละกรณี
 ให้แนบแบบฟอร์มแจ้งความประสงค์ฯ นี้มาพร้อมการส่งรายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์ฯ ด้วย

เห็นชอบตามมติที่ประชุมคณะกรรมการประจำคณะฯ ครั้งที่1/2560 เริ่มใช้ตั้งแต่เดือน 1 กุมภาพันธ์ 2560

รายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์จากการเข้าร่วมประชุมวิชาการ The 35^{th} International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35)

ข้าพเจ้า นางสาวเพชรลดา กันทาดี พนักงานมหาวิทยาลัย ตำแหน่ง อาจารย์ สังกัดคณะวิทยาศาสตร์ ขอเสนอรายงานสรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์จากการเข้าร่วมประชุมวิชาการ The 35th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35) วันที่ 30 มกราคม – 2 กุมภาพันธ์ 2561 ณ โรงแรมอิมพีเรียลแม่ปิง จังหวัดเชียงใหม่ ตามหนังสืออนุญาตเลขที่ ศธ 0523.4.3/13 ลง วันที่ 9 เดือน มกราคม พ.ศ. 2561 ซึ่งการเข้าร่วมการประชุมวิชาการดังกล่าว ข้าพเจ้าได้เลือกใช้งบประมาณ การพัฒนาบุคลากรตามกรณีที่ 3 ดังนั้น จึงขอนำเสนอ สรุปเนื้อหาและการนำไปใช้ประโยชน์จากการเข้าร่วม ประชุมวิชาการ ดังต่อไปนี้

- 1. ได้เข้าร่วมนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ ประเภท โปสเตอร์ โดยเป็นผลงานวิจัยที่ทำ ร่วมกับนักศึกษาชั้นปีที่ 4 สาขาวิชาเคมี คือ นางสาวปรียาภรณ์ กลิ่นจันทร์ ในหัวข้อ "N,N'-Ethylene*bis*(salicylimine)-Based Membrane Sensor for the Selective Detection of Fe(II) ion"
- 2. เข้าร่วมฟังบรรยายในหัวข้อและงานวิจัยต่างๆ ที่น่าสนใจทางด้าน Physical Science ยกตัวอย่าง ดังต่อไปนี้
- 2.1 "In Situ Synthesis of Silver Nanoparticles Immobilized on Activated Carbon for Antibacterial Applications" บรรยายโดย K. Sitthisuwannakul, National Nanotechnology Center, Pathum Thani, Thailand
- 2.2 "Sonochemical synthesis and characterization of Br-doped BiOI as photocatalyst and its photocatalytic activities" บรรยายโดย P. Intaphong, Department of Materials Science and Technology, Faculty of Science, Prince of Songkla University, Songkhla, Thailand

ประโยชน์ที่ได้รับต่อตนเอง

จากการเข้าร่วมประชุมวิชาการ MST-35 2018 ในครั้งนี้ ข้าพเจ้าได้รับความรู้และประสบการณ์จาก การเข้าร่วมประชุมวิชาการ รวมทั้งการนำเสนอผลงานระดับนานาชาติทางด้าน Physical Science โดยองค์ ความรู้ที่ได้มีความทันสมัย น่าสนใจ ก่อให้เกิดการพัฒนาตนเอง เพิ่มพูนความรู้ทางด้านเคมือนินทรีย์และแขนง อื่นๆที่น่าสนใจและมีความเกี่ยวข้อง เช่น จุลทรรศน์อิเล็กตรอน

ประโยชน์ที่ได้รับต่อหน่วยงาน

นอกจากนี้ยังสามารถนำความรู้และประสบการณ์ที่ได้ดังกล่าว มาประยุกต์ใช้ในด้านการเรียนการสอน ในรายวิชาแขนงเคมือนินทรีย์ และงานวิจัยอย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

(นางสาวเพชรลดา กันทาดี)

1 9.91. 1 2561



ความเห็นของประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร		
	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริรัตน์ ไพศาลสุทธิชล)	
	ประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร	
	วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี	
	/	
ความเห็นของคณบดี		
	(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ฐปน ชื่นบาล)	
	้ คณบดีคณะวิทยาศาสตร์	
	//	







The 35th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35)

30 January 2018 – 2 February 2018, Imperial Mae Ping Hotel, Chiang Mai, Thailand Co-organized by Faculty of Science, Maejo University and The Microscopy Society of Thailand

5 January 2018

Dear Dr. Phetlada Kunthadee

This is an official notification to inform you that your extended abstract entitled "N,N'-Ethylenebis(salicylimine)-Based Membrane Sensor for the Selective Detection of Fe(II) ion." has been accepted as "Poster Presentation" in Physical Science session in the 35th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST35).

The details of the conference can be found on the conference website (http://www.microscopythailand.org/mst35/).

We are looking forward to seeing you.

Best regards,

Associate Professor Dr. Thapanee Sarakonsri ACADEMIC CHAIR (Physical Science)

Associate Professor Dr. Wisuit Pradidarcheep ACADEMIC CHAIR (Biological Science)

N,N'-Ethylenebis(salicylimine)-Based Membrane Sensor for the Selective Detection of Fe(II) ion

P. Kunthadee *, P. Klinjan, and N. Saikrajang

Department of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand Presenter e-mail address: phetk19@hotmail.com, phetlada@mju.ac.th

*Corresponding Author e-mail address: phetk19@hotmail.com, phetlada@mju.ac.th

Abstract

N,N'-Ethylenebis(salicylimine) Schiff base ligand and their metal complexes have been synthesized and widely studied for catalytic and biological activities. In this work, this ligand was alternatively examined in terms of optical sensing property among cations. Novel polymeric membrane optical sensor based on N,N'-Ethylenebis(salicylimine) was fabricated for the highly selective detection of trace Fe(II) by incorporating this Schiff base into a plasticized polyvinyl chloride (PVC) membrane along with the presence of potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate as a cation exchanger to enhance the performance of sensor. Optical sensing properties of the fabricated sensors were comparatively examined towards Al(III), Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) using UV-Visible spectrophotometric technique. Such membranes were found to be selective to Fe(II) over other cations and the resulting complex was observed at 514 nm in the absorption spectra. The linear working concentration range was found to be 10⁻⁶ to 10⁻³ M of Fe(II) with the response time of 10 minutes. The interaction between N,N'-Ethylenebis(salicylimine) and Fe(II) at the membrane-aqueous interphase was also explored using FT-IR spectroscopy. The shift in -C=N- and C-O stretching frequencies suggested the coordination of ligand with Fe(II) ion through the N₂O₂ donor moiety of the tetradentate Schiff base. Scanning electron micrograph (SEM), corresponding with energy dispersive X-ray (EDS) spectra, indicated the ion exchange between K(I) in the membrane and Fe(II) in aqueous solution, promoting the complex formation as brown solid particles deposited on the membrane surface after conditioning in Fe(II) solution overnight. The modified membrane sensor was then applied for the determination of Fe(II) in real water samples and showed no significant difference compared with standard AAS method.

Keywords: Optical membrane sensor; N,N'-Ethylene*bis*(salicylimine); Fe(II)

References:

- 1. P.G. Cozzi, Metal-salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects, *Chem. Soc. Rev.*, Vol. 33, 410-421 (2004).
- 2. F.S. Nworie, Bis(Salicylidene)Ethylenediamine (Salen) and Bis(Salicylidene)Ethylenediamine-metal Complexes: from structure to biological Activity, J. Anal. Pharm. Res., Vol. 3(6), 00076 (2016).
- 3. H. Diehl, C.C. Hach, Bis(N,N'-Disalicylalethylenediamine)-μ-Aquodicobalt(II), *Inorg. Synth.*, Vol. 3, 196-201 (1950).
- 4. I.H.A. Badr, Potentiometric anion selectivity of polymer-membrane electrodes based on cobalt, chromium, and aluminum salens, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 570, 176-185 (2006).
- 5. E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics, *Chem. Rev.*, Vol. 97, 3083-3132 (1997).
- 6. A. Lobnik, M. Turel, Š.K. Urek, *Optical Chemical Sensors: Design and Applications, Advances in Chemical Sensors*, InTech, Rijeka, Croatia, (2012).

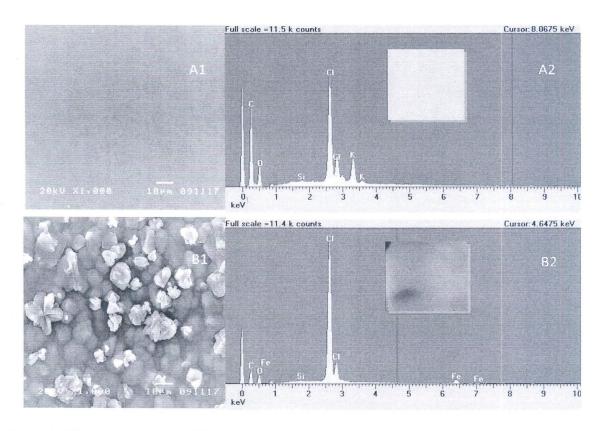


Figure 1 SEM micrograph (A1) and EDS spectrum (A2) of the fabricated membrane (yellow), compared with SEM micrograph (B1) and EDS spectrum (B2) of the membrane conditioned in 10⁻³ M Fe(II) solution (brown).

N,N'-Ethylenebis(salicylimine)-Based Membrane Sensor for the Selective Detection of Fe(II) ion

P. Kunthadee *, N. Saikrajang, P. Klinjan, and J. Kitikul Department of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand *Corresponding Author e-mail address: phetk19@hotmail.com, phetlada@mju.ac.th

Abstract

Novel polymeric membrane optical sensor based on N,N'-Ethylenebis(salicylimine) was fabricated in this work for the highly selective detection of Fe(II) ion. This Schiff base ligand was incorporated into a plasticized polyvinyl chloride (PVC) membrane along with the presence of potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate as a cation exchanger to enhance the performance of sensor. Optical sensing properties of the fabricated sensors were comparatively examined towards Al(III), Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) using UV-Visible spectrophotometric technique. Such membranes were found to be selective to Fe(II) over other cations and the resulting complex was observed at 514 nm in the absorption spectra. The linear working concentration range was found to be 10⁻⁶ to 10⁻³ M of Fe(II) with the response time of 10 minutes. The interaction between N,N'-Ethylenebis(salicylimine) and Fe(II) at the membrane-aqueous interphase was also explored using FT-IR spectroscopy. The shift in -C=N- and C-O stretching frequencies suggesting the coordination of ligand with Fe(II) ion through the N₂O₂ donor moiety of the tetradentate Schiff base. Scanning electron micrograph (SEM), corresponding with energy dispersive X-ray (EDS) spectra, indicated the ion exchange between K(I) in the membrane and Fe(II) in aqueous solution, promoting the complex formation as brown solid particles deposited on the membrane surface after conditioning in Fe(II) solution overnight. The modified membrane sensor was then applied for the determination of Fe(II) in real water samples and showed no significant difference compared with standard AAS method.

Keywords: Optical membrane sensor; N,N'-Ethylene*bis*(salicylimine); Fe(II)

Background

N,N'-Ethylene*bis*(salicylimine), salen, is a tetradentate chelating ligand widely used in transition metal chemistry, biological activity, and catalysis [1-5]. It is easily prepared in ethanolic media by the condensation of salicylaldehyde and ethylenediamine [6-7]. This Schiff base ligand possesses the N₂O₂ donor moiety available for the metal complex formation via four coordinating sites [2, 8] (as proposed in Figure 1).

Figure 1 Proposed structure of metal-salen complex.

Salen forms complexes with many different metals through nitrogen and oxygen donor atoms. The phenolate oxygen atoms are hard donors and stabilize higher oxidation states of the metal ion while the imine nitrogen atoms are soft donors and stabilize lower oxidation states. Consequently, the complexes between salen and different metals in various oxidation states have been reportedly prepared and investigated. [2, 8-9]. Interestingly, however, several studies on metal-salen complexes and their derivatives have been mostly carried out in the same media/phase and might not be able to reuse due to the non-reversible interaction. There are also a few reports regarding their electrochemical and optical sensing properties towards typical anions [10-12]. Investigation on a simple alternative method for non-destructive rapid detection of specific trace cations using a widely prepared ligand is therefore still challenging.

Optical membrane sensor has been proposed and reported as an analytical device for the measurement of ions due to its several benefits such as simplicity, portability, fast response, high sensitivity and selectivity. The proposed compound is incorporated into a polymeric membrane and the transport and extraction of a complementary ion across the membrane will then occur. Another important component in the membrane is an ion exchanger which functions as a balance charge, enhancing the ion transfer and limits the counterion entering the membrane [13-14].

In this work, we aim to immobilize salen in the membrane while the cation analytes are presented in aqueous solutions. Salen is soluble in polar organic solvents and therefore being a good choice for the detection of metal cations such as Al(III), Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) via the reversible metal chelation at the membrane-aqueous interphase. Optical sensing properties and important characteristics of the fabricated sensors will be investigated to find the most selective metal ion for real applications. Interactions between the target ion and salen at the phase boundary will also be monitored using FT-IR and SEM/EDS to assure the formation of complex and electrical charge balance mechanism across the membrane.

Materials and Methods

Reagents and solutions

N,N'-Ethylene*bis*(salicylimine), C₁₆H₁₆N₂O₂, or salen ligand was prepared from the reaction between ethylenediamine and salicylaldehyde according to the previous report [6-7]. High molecular weight poly(vinyl chloride) (PVC), Tetrahydrofuran (THF), Potassium tetrakis(*p*-chlorophenyl)borate (KT*p*ClPB), and *o*-nitrophenyl octyl ether (*o*-NPOE) were purchased from Fluka and Merck. Analytical reagent grade of metal salts: Al(NO₃)₃·9H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, FeSO₄·7H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, NiSO₄·6H₂O, Cu(NO₃)₂·2.5H₂O, and ZnSO₄·7H₂O were obtained from Unilab, Ajax Finechem, and Volchem. All solutions of metal salts were prepared with the Milli-Di18. 2MΩ·cm ultrapure water.

Instrumentations

UV-Vis absorption spectra were recorded on a double beam Hitachi (U-2900) spectrophotometer with 1.0-cm quartz cells, in the wavelength range between 200 and 1000 nm.

FT-IR spectra were recorded on a Perkin Elmer Spectrum RX-1 FT-IR spectrometer, in the range of wavenumber of 400-4000 cm⁻¹.

SEM micrographs were obtained using a JEOL JSM-5410LV SEM microscope while EDS spectra were recorded on an OXFORD LINK ISIS300 spectrometer.

Membrane preparation

A polymeric membrane prepared for UV-Vis measurements consisted of salen (20% w/w), KTρClPB (75% relative to the salen content), and PVC: *ο*-NPOE plasticizer (1:2 w/w), with a total amount of 100 mg. All components were dissolved and stirred in 1.5 mL of THF for 30 minutes, giving a transparent homogeneous pale-yellow cocktail solution. A cover glass with 22 mm×22 mm dimensions was cut to fit into standard spectrophotometer cell. The thin-film membrane sensor was prepared by pipetting 20 μL of the

membrane solution and then casting onto a glass slide and the solvent was then completely removed before the measurements. For FT-IR and SEM/EDS studies, 60 μL of the membrane solution were casted onto a glass slide and the obtained thin film was then conditioned in $10^{\text{-}3}$ M Fe(II) solution overnight.

Analytical procedure

Optical response and selectivity of the prepared membranes towards cations were investigated using spectrophotometric measurements. The membrane slide was placed vertically inside the quartz cell containing 3 mL of metal ion aqueous solution. The absorption spectra were recorded against the blank membrane in ultrapure water as a reference over the wavelength range of 200-1000 nm. The concentration of cations was varied from 10⁻⁷ to 10⁻² M to examine the linear working range. The membrane conditioned in 10⁻³ M Fe(II) solution was employed to study the response time and then to monitor the complex formation using FT-IR spectroscopy. It was also expected to see the product as brown solid particles deposited on the membrane surface in SEM micrographs when using the high concentration of Fe(II) compared with the bare membrane.

Results and Discussion

UV-Vis absorbance measurements were made to review the complexation properties between nitrogen and oxygen donor atoms of salen ligand and various metal cations such as Al(III), Cr(III), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) in 10^{-3} M solutions. The results showed the characteristic band of salen at 412 nm due to $n\rightarrow\pi^*$ transition between C=N and conjugated benzene ring. Upon addition of 10^{-3} M of different metal ions and the reaction was then left to reach equilibrium, the slight shifts of wavelength with higher absorbance were mostly observed. However, only the addition of Fe(II) ion led to the appearance of a new d-d broad band at 514 nm due to the formation of Fe(II)-salen complex (see Figure 2).

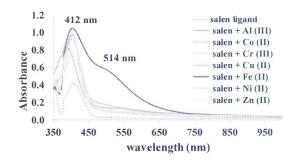


Figure 2 Optical response of salen ligand towards different metal ions (10^{-3} M).

Spectrophotometric response of membrane sensors placed in a series of Fe(II) concentrations was carried out to confirm the recognition mechanism of salen towards Fe(II) ion. As illustrated in Figure 3, the absorption band at 514 nm obviously increases with increasing Fe(II) concentration, suggesting the strong complexation between Fe(II) and salen via N and O donor atoms. Moreover, its suitable cationic size probably promotes the selectivity of prepared membranes in discriminating Fe(II) from other cations.

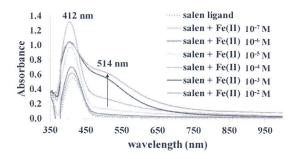


Figure 3 Absorption spectra of the salen-based membranes in the different concentrations of Fe(II).

The linear working concentration range determined by plotting the logarithm values of absorbance against Fe(II) concentration was found in the range of 10⁻⁶ to 10⁻³ M as presented in Figure 4. The higher concentration of Fe(II) probably led to the deviation from Lambert-Beer's Law due to the precipitation of complex on the surface of membrane which will be further explored using SEM microscopy.

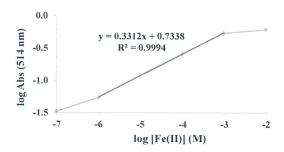


Figure 4 Linear response of salen-based membrane with increasing concentrations of Fe(II) at 514 nm.

The response time of optical membrane is an important characteristic of sensor. The time needed to reach the equilibrium between optical thin-film and sample, giving the steady state response was studied by recording the absorbance of the membrane placed in 10⁻³ M Fe(II) from 0 to 25 minutes. The response time of our salen-based membrane was found to be 10 minutes for the effective detection of Fe(II) (see Figure 5).

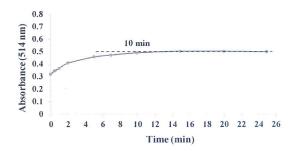


Figure 5 Response time of salen-based membrane in 10^{-3} M Fe(II) solution at 514 nm.

The coordination of salen ligand with Fe(II) ion could be considered from the shifting of the C=N stretching frequency to a lower frequency due to the co-ordinated bond via the azomethine nitrogen lone pair [5] as presented in Figure 6. However, the shifting of C-O stretching frequency (1280 cm⁻¹) to a higher frequency if oxygen in the phenolic group forms bond with the metal ion was not observed in this work. Studies shows that nitrogen atoms in the ligand have a higher tendency to co-ordinate with metal ions than the oxygen atoms [9].

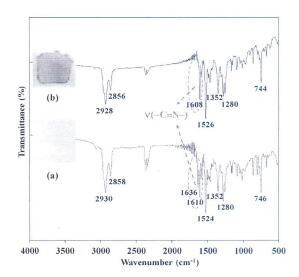


Figure 6 FT-IR spectra of (a) the salen-based membrane (yellow), in comparison with (b) the salenbased membrane conditioned in 10⁻³ M Fe(II) solution (brown).

Since the UV-Vis response decreased when adding Fe(II) at a higher concentration ($\geq 10^{-3}$ M), SEM studies was carried out to observe the precipitation of the complex at the membrane-aqueous interphase.

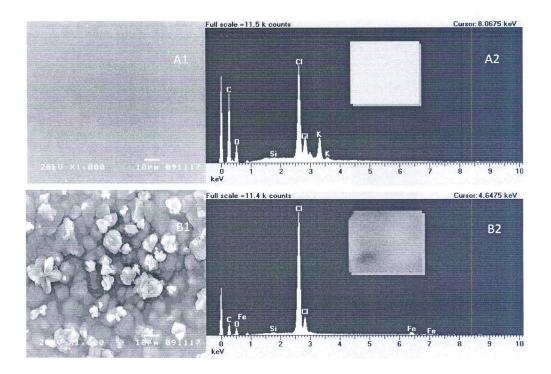


Figure 7 SEM micrograph (A1) and EDS spectrum (A2) of the fabricated membrane (yellow), compared with SEM micrograph (B1) and EDS spectrum (B2) of the membrane conditioned in 10⁻³ M Fe(II) solution (brown).

SEM micrographs exhibited the complex formation as brown solid particles deposited on the membrane surface after conditioning in 10⁻³ M Fe(II) solution overnight (Figure 7(B1)). Moreover, in corresponding with EDS spectra, potassium ion (K⁺) dissociated from potassium *tetrakis*(4-chlorophenyl)borate was allowed to move out to induce Fe(II) in aqueous solution passing through the membrane. The ion exchange between K(I) in the membrane and Fe(II) ion, as observed in Figure 7(A2 and B2), was expected to enhance the formation of Fe(II)-salen complex.

The proposed membrane sensors fabricated from salen ligand were applied to determine the Fe(II) concentration in four different water samples using the standard calibration method and the results are summarized in Table 1.

Table 1 Determination of Fe(II) in real water samples using the proposed salen-based membrane sensor compared with the AAS method.

Sample no.	Fe(II) found (M)	
Sample no.	membrane sensor	AAS
Tap water 1	1.26×10^{-6}	3.89×10^{-6}
Tap water 2	2.62×10^{-6}	7.86×10^{-6}
Mineral water 1	7.74×10^{-7}	1.21×10^{-6}
Mineral water 2	2.05×10^{-6}	7.86×10^{-6}

The results showed that the fabricated membrane could be used to determine Fe(II) in real samples effectively. There was no significant difference compared with AAS method at the confidence level of 95% using accuracy test (T-test).

Conclusion

N,N'-Ethylenebis)salicylimine(was proposed and examined in this work as a selective Schiff base ligand towards Fe(II) ion. The incorporation of this ligand into a polymeric membrane led to a non-destructive determination of target ion via a complex formation at the membrane surface which was confirmed by FT-IR, UV-Vis and SEM/EDS studies. The optimized sensor with a good linear range and response time was then applied in real water samples without a significant difference between our developed sensor and the standard AAS method.

Acknowledgements

This research was financially supported in part from Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, and National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Thailand.

References

1. T.P. Yoon, E.N. Jacobsen, Privileged chiral catalysts, *Science*, Vol. 299 (5613), 1691-1693 (2003).

- N.S. Venkataramanan, G. Kuppuraj, S. Rajagopal, Metal-salen complexes as efficient catalysts for the oxygenation of heteroatom containing organic compounds-synthetic and mechanistic aspects, *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 249, 1249-1268 (2005).
- A.M.I. Jayaseeli, S. Rajagopal, [Iron(III)—salen] ion catalyzed H₂O₂ oxidation of organic sulfides and sulfoxides, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, Vol. 309, 103-110 (2009).
- F.S. Nworie, Bis(Salicylidene)Ethylenediamine (Salen) and Bis(Salicylidene)Ethylenediaminemetal Complexes: from structure to biological Activity, J. Anal. Pharm. Res., Vol. 3(6), 00076 (2016).
- H. Diehl, C.C. Hach, Bis(N,N'-Disalicylalethylenediamine)-μ-Aquodicobalt(II), *Inorg. Synth.*, Vol. 3, 196-201 (1950).
- 7. P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lubbe, T. Tsumaki, Tricyclische orthokodensierte Nebenvaenzringe. [Tricyclic ortho-condensed outer valence rings], *Liebigs Ann. Chem.*, Vol. 503, 84-130 (1993).
- 8. D. Atwood, A. Jollin, D. Rutherford, Cationic aluminium compounds with potential relevance

- The Synthesis, reactions, properties and applications of co-ordination compounds: Comprehensive Co-ordination Chemistry, 2nd Edition, Pergamon Press, UK, 716-721 (1987).
- 10. I.H.A. Badr, M.E. Meyerhoff, Highly selective single-use fluoride ion optical sensor based on aluminum(III)-salen complex in thin polymeric film, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 553, 169-176 (2005).
- 11. I.H.A. Badr, Potentiometric anion selectivity of polymer-membrane electrodes based on cobalt, chromium, and aluminum salens, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 570, 176-185 (2006).
- 12. Ł. Gorski, A. Matusevich, P. Parzuchowski, I. Łuciukb, E. Malinowska, Fluoride-selective polymeric membrane electrodes based on Zr(IV)- and Al(III)-salen ionophores of various structures, *Anal. Chim. Acta*, Vol. 665, 39-46 (2010).
- E. Bakker, P. Bühlmann, E. Pretsch, Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes.
 General characteristics, *Chem. Rev.*, Vol. 97, 3083-3132 (1997).
- 14. A. Lobnik, M. Turel, Š.K. Urek, *Optical Chemical Sensors: Design and Applications, Advances in Chemical Sensors*, InTech, Rijeka, Croatia, (2012).