

LAPPEENRANTA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
LUT Kemia
Kemian laboratorio
BJ10A0101 Kandidaatintyö ja seminaari

**Nikkelille selektiivisen kelatoivan adsorbenttimateriaalin valmistus ja
tutkiminen**

Tekijä:
Huittinen Juuso 0340581
03.07.2012

Tiivistelmä

Tekijä: Juuso Huittinen
Nimi: Nikkelille selektiivisen kelatoivan adsorbenttimateriaalin valmistus ja tutkiminen
Osasto: LUT Kemia
Vuosi: 2012

Kandidaatintyö, Lappeenta University of Technology
Hakusanat: vesiliuokoinen ligandi, kelaatti, 1,10-fenantroliini

Metallien laajamittaisen ja runsaan käytön vuoksi nykyään on keskityttävä aikaisempaa tarkemmin metallipäästöjen estämiseen ja puhdistamiseen. Metallien puhdistamiseen jätevesistä voidaan käyttää erilaisia yksikköoperaatiomenetelmiä, mutta selektiivisempään erotukseen päästään ioninvaihto- ja adsorbenttimateriaaleilla. Työn tarkoituksena on valmistaa ja tutkia nikkelselektiivisiä adsorbenttimateriaaleja. Lisäksi tutkimuskohteena on nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen kompleksin muodostuminen eri pH-arvoilla.

Selektiivisten adsorbenttimateriaalien valmistaminen onnistuu liittämällä kiinteään kantajaan ligandi. Tämän työn tapauksessa nikkelitemplaatin liittäminen kiinteään kantajaan funktionalisointivaiheessa muodostaa adsorbenttiin nikkelille spesifisen kohdan. Käytännössä spesifisyyden syntyminen ei ole itsestäänselvyys, vaan se riippuu paljon funktionalisointitavasta. Tässä työssä funktionalisointitapana olivat fysikaalinen adsorptio ja impregnointi.

Nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen kompleksin muodostumista tutkittiin eri pH-arvojen lisäksi neljällä eri happokonsentraatiolla. Tuloksia verrattiin sellaisen liuoksen spektriin, missä oli pelkkää nikkeliä. Tuloksista havaittiin, että komplekseja muodostuu käytännössä samalla tavalla pH:n ollessa 1–6. Vasta 5 M HNO₃ alkoi heikentää kompleksien muodostumista, ja 10 M HNO₃ esti kompleksien muodostumisen täysin.

Adsorbenttimateriaaleja valmistettiin useita erilaisia, joihin osaan liitettiin nikkelitemplaatti ja osa jätettiin ilman templaattia. Työssä keskityttiin tutkimaan erityisesti kolmea silikasta valmistettua materiaalia, joissa vain kahdessa oli nikkelitemplaatti. Nikkelitemplaattien olemassaololla ei havaittu olevan juurikaan merkitystä nikkelin erottamiseen vesiliuoksista. Materiaaleille tehdyt regenerointikokeet osoittivat, että materiaalien toiminta ja kapasiteetti eivät olleet toivotulla tasolla.

ABSTRACT

Author: Juuso Huittinen

Name: Preparation and Study of a Nickel Selective Chelating Adsorbent Material

Department: LUT Chemistry

Year: 2012

Bachelor's Thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: water soluble ligand, chelate, 1,10-phenanthroline

Preventing metal discharges and cleaning metal-containing waters is becoming more important because of the broad and plentiful use of different metals. Different kinds of unit operations can be applied for removing metals from waste waters, but a more selective removal requires selective ion exchange and adsorbent materials. The object of this piece of work was to synthesize and study selective adsorbent materials. Another object for this work was to study the types of complexes that nickel and 1,10-phenanthroline form in aqueous solutions, when the pH varies.

Preparation of selective adsorbent materials can be done by attaching a ligand and a metal template on to a solid carrier material. In this work the template used was a nickel template. Attachment of a nickel template in functionalizing an adsorbent should create a material that is selective for nickel. In practice the procedure depends on the functionalizing method. In this work physical adsorption and impregnation were used as the functionalizing methods.

Formation of complexes between nickel and 1,10-phenanthroline was studied by using different pH values and four different acid concentrations. The results showed that nickel complexes are formed at pH range of 1–6. 5 M HNO₃ started to prevent the formation of metal complexes and 10 M HNO₃ completely stopped their formation.

Many adsorbent materials were synthesized. Some of the materials included a nickel template and others not. In this work three materials, where silica material acts as a carrier, were selected for further study. Two of these materials included the nickel template. The existence of the nickel template did not seem to have any effect on the selective removal of nickel from aqueous solutions. The regeneration experiments showed poor capacity and functioning for the materials. Thus the expectations were not achieved.

Sisälllys

1	Johdanto	1
2	Adsorptio ja ioninvaihto	2
2.1	Adsorptio	2
2.2	Ioninvaihto	3
2.3	Selektiivisyys	4
2.4	Ioninvaihtomateriaalien valmistus	5
3	Kelatoivat ioninvaihtimet ja adsorbentit	6
4	Ioninvaihtimien ja adsorbenttien funktionalisointimenetelmät	8
4.1	Fysikaalinen ja kemiallinen adsorptio	8
4.2	Kovalenttinen sidoksen muodostuminen	9
4.3	Sol-gel -menetelmä	9
5	1,10-fenantroliini	10
6	Nikkelin, kadmiumin, lyijyn ja sinkin erotus vesiliuoksista	11
6.1	Nikkeli	12
6.2	Kadmium	12
6.3	Lyijy	13
6.4	Sinkki	13
	KOKEELLINEN OSA	14
7	Koejärjestelyt	14
7.1	Erotusmateriaali ja kemikaalit	14
7.2	pH:n vaikutus nikkeli-1,10-fenantroliini-kompleksin muodostumiseen	16
7.3	Kelatoivien adsorbenttien valmistus	16
7.3.1	1,10-fenantroliiniliuoksen adsorptio silikaan	17
7.3.2	Impregnointi	18
7.4	Adsorbenttimateriaalin esikäsittely	19
7.5	Tasapaino- ja regenerointikokeet	20
8	Tulokset ja tulosten tarkastelu	21
8.1	pH:n vaikutus nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen kompleksin muodostumiseen	21
8.2	Tasapaino- ja regenerointikokeiden tulokset	27
9	Yhteenveto ja johtopäätökset	30
	LÄHDELUETTELO	32

SYMBOLILUETTELO

A	konsentraatio liuoksessa	, mol/l
\bar{A}	konsentraatio hartsissa	, mol/l
B	konsentraatio liuoksessa	, mol/l
\bar{B}	konsentraatio hartsissa	, mol/l
$K_{A/B}$	tasapainovakio	, -
m	muodostunut kompleksi	
WAC	happokationihartsi	
x	x-akselin arvo viivojen leikkauspisteessä	
z	stoikiometrinen kerroin	, -

1 Johdanto

Metallit ovat elintärkeässä roolissa nyky-yhteiskunnassa ympäri maailmaa. Runsas metallien käyttö on synnyttänyt laajamittaisen ongelman ympäristön hyvinvoinnin kannalta, sillä useat metallit ovat ympäristölle haitallisia. Jotta ympäristön saastumista voidaan hidastaa, teollisuuden on kiinnitettävä huomiota jätevirtojen puhdistukseen haitallisista metalleista. Metalleja voidaan poistaa vesistä useilla eri keinoilla. Ayresin, Davisin ja Gietkan mukaan jäteveden pH:ta säätämällä (nostamalla) voidaan saostaa useat veteen liuenneet metallit, joten pH:n säätäminen on hyvin tärkeää poistettaessa metalleja jätevesistä. Metalleja voidaan myös poistaa erilaisin yksikköoperaatioin, kuten sedimentoimalla ja suodattamalla (Ayres, Davis & Gietka). pH:n säätäminen ja yksikköoperaatiot eivät kuitenkaan tarjoa kovin selektiivistä erotusta. Tarvitaan myös muita menetelmiä, jotta halutut metallit saadaan puhdistettua jätevesistä tarkemmin. Kun halutaan erityisesti poistaa yhtä metallia, selektiiviset ioninvaihto- tai adsorbenttimateriaalit ovat varteen otettava vaihtoehto.

Tämän työn tarkoituksena on tutkia nikkelille selektiivisen adsorbenttimateriaalin syntetisoimista fysikaalisella adsorptiolla ja impregnoinnilla. Funktionaalisena molekyylinä on käytetty 1,10-fenantroliinia. Kirjallinen osuus koostuu adsorption, adsorbenttien, ioninvaihdon ja ioninvaihtimien perusteorian lisäksi osioista, jotka ovat olennaisia kokeellisen osuuden kannalta. Kokeellisessa osuudessa on valmistettu ja tutkittu nikkelille (Ni) selektiivisiä adsorbentteja. Nikkelin ohella käytetään myös kadmiumia (Cd), lyijyä (Pb) ja sinkkiä (Zn).

2 Adsorptio ja ioninvaihto

Ioninvaihdolla tarkoitetaan ilmiötä, jossa ionit siirtyvät elektrolyyttien tai elektrolyyttiliuoksen ja kompleksin välillä. Ioninvaihto jaetaan anioninvaihtoon ja kationinvaihtoon, joista ensimmäisessä yleisimmin vaihtuu negatiivinen epämetalli-ioni ja jälkimmäisessä positiivinen metalli-ioni. Helfferichin mukaan ioninvaihto muistuttaa sorptiota, sillä molemmissa kiinteä aine vangitsee liuenneen aineen. Toisin kuin sorptio, ioninvaihto on stoikiometrinen prosessi. Sorptiota ja ioninvaihtoa on kuitenkin vaikea erottaa toisistaan eri prosesseiksi, sillä käytännössä aina tapahtuu myös elektrolyyttistä sorptiota ja desorptiota. Tästä syystä useimmat käytössä olevat sorbentit, kuten aktiivihiili ja alumiinioksidi, jonka funktionaalisuus riippuu pH:sta, voivat toimia myös ioninvaihtimina (Helfferich 1995).

2.1 Adsorptio

Adsorptiolla tarkoitetaan prosessia, jossa yksi tai useampia komponentteja imeytetään kiintoainepartikkelien pinnoille. Adsorptio toteutetaan usein siten, että liuos johdetaan adsorbenttikerroksen läpi esimerkiksi kolonnissa (adsorptiokolonnit), jolloin adsorboitava aine jää kolonniin ja liuos tulee ulos kolonnin pohjalta. Aivan kuin ioninvaihtomateriaalien tapauksessa, myös adsorboivilla materiaaleilla on maksimikapasiteetti, jonka jälkeen adsorptiota ei enää tapahdu. Adsorptio voidaan käynnistää uudelleen regeneroimalla materiaali esimerkiksi hapolla. Tyypilliset adsorbentit ovat kooltaan 0,1-12 mm suuruisia pelleteistä, jyvistä tai rakeista muodostuneita partikkeleita. Tavallisimpia käytössä olevia adsorboivia materiaaleja ovat aktiivihiili, aktivoitu alumiinioksidi, zeoliitit, synteettiset polymeerit tai hartsit sekä silika (Niemi 2011). Adsorptiota kuvataan tavallisesti isotermien avulla. Isotermit ilmaisevat adsorbenttikonsentraation adsorboituneen aineen funktiona. Tavallisimmat adsorptioisotermit ovat Langmuirin isotermi ja Freundlichin isotermi. Szlagin ja Wolfen mukaan

adsorptiota saadaan parannettua käyttämällä erilaisia tukimatriiseja sekä funktionalisointimenetelmiä. Esimerkiksi membraanien funktionalisoiminen PLGA:lla (poly-L-glutamic acid) parantaa merkittävästi metallien adsorboitumista membraaneihin (Szlak & Wolf 1999).

2.2 Ioninvaihto

Ioninvaihtimella tarkoitetaan ioninvaihtomateriaalia, jota voidaan hyödyntää ioninvaihtoprosessissa. Ioninvaihtaja voi käytännössä olla mikä tahansa materiaali, jolla on kyky vangita ioneja liuksesta ja samalla vapauttaa sitoutumista vastaava ekvivalenttimäärä ioneja takaisin liukseen (Dorfner 1990). Ioninvaihtoprosesseille on tyypillistä niiden reversiibeli luonne lähes kaikissa tapauksissa. Esimerkiksi vedenpehmenyksessä käytettävä kationinvaihtomateriaali menettää käytössä kaikki Na^+ -ioninsa. Funktionaaliset ryhmät voidaan kuitenkin regeneroida käyttämällä natriumia sisältävää suolaliuosta, esimerkiksi natriumkloridia. NaCl :n avulla käytetty ioninvaihdin saadaan muunnettua takaisin muotoon, joka sisältää Na^+ -ioneja (Helfferich 1995).

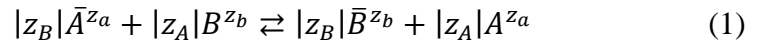
Ioninvaihtoa tapahtuu luonnostaan maaperässä, mutta sitä hyödynnetään myös teollisuudessa erittäin paljon. Ioninvaihdosta on tullut elintärkeä prosessi teollisuudelle, ja sitä käytetäänkin esimerkiksi metallien talteenotossa, sokerin valmistuksessa ja ruoan prosessoinnissa. Dorfnerin mukaan eri ioninvaihtoprosesseilla on omanlaisensa ioninvaihtimet, joiden avulla voidaan vaikuttaa siihen, millainen lopputulos prosessista saadaan. Toisin sanoen ei ole siis olemassa yhtä ioninvaihtomateriaalia, joka sopii jokaiseen käyttötarkoitukseen (Dorfner 1990). Vaikka yksi ioninvaihtomateriaali ei voi täyttää kaikkien ioninvaihtoprosessien vaatimuksia, useimmissa kaupallisissa ioninvaihtohartsseissa käytetään pohjana styreenidivinyylibentseenirakennetta. Sen yleisyys hartsimateriaalin perustana johtuu hyvästä kemiallisen ja fysikaalisen stressinsietokyvystä. Rakenne pysyy vakaana suhteellisen korkeissa lämpötiloissa koko pH-alueella (Leinonen 1999).

Erilaisia ioninvaihtomateriaalityyppejä on useita, mutta synteettisesti valmistetut hartsit ovat käytännössä korvanneet kaikki muut ioninvaihtomateriaalit, koska niille voidaan syntetisoida haluttuja ominaisuuksia. Toisaalta myös epäorgaanisia materiaaleja käytetään esimerkiksi hyvien niiden mekaanisten ja kemiallisten ominaisuuksien vuoksi. Erilaisten ioninvaihtomateriaalien luokittelun kannalta olennaisia asioita ovat valmistukseen käytetyt raaka-aineet, materiaalin liukenemattomaan muotoon saattavat aineet sekä ionisten ryhmien tyyppi ja lukumäärä (Dorfner 1990).

Helffferichin mukaan ioninvaihtoprosessi eroaa toimintaperiaatteeltaan adsorptiosta. Ioninvaihdon sanotaankin olevan kemiallinen prosessi, kun adsorptioon puolestaan viitataan fysikaalisena prosessina. Tämä jaottelu on kuitenkin virheellinen, sillä usein ioninvaihdossa kemialliset tekijät eivät ole niin tärkeitä kuin adsorptiossa. Adsorptiossa sorbentti pitää liuenneen aineen kiinnittyneenä itseensä voimilla, jotka eivät ole puhtaasti elektrostaattisia. Tästä syystä adsorptiota on harhaanjohtavaa kutsua fysikaaliseksi ilmiöksi (Helffferich 1995). Dorfner puolestaan määrittelee adsorption olevan elektrolyyttien ja ei-elektrolyyttien kertymistä ioninvaihtomateriaaliin muilla tavoin kuin puhtaasti ioninvaihdolla (Dorfner 1990).

2.3 Selektiivisyys

Ioninvaihtimet ovat usein sellaisia, että ne poistavat liuoksista monia metalleja yhtä aikaa. Erotuksen parantamiseksi on kuitenkin haluttu kehittää selektiivisempiä ioninvaihtimia. Selektiiviset ioninvaihtomateriaalit kykenevät sitomaan liuoksista erityisesti jotain tiettyä metallia, vaikka liuoksessa esiintyisi monia muitakin metalleja. Selektiivisyyttä voidaan kuvata alla olevilla yhtälöillä (Helffferich 1995).



jossa z stoikiometrinen kerroin
 \bar{A} ja \bar{B} konsentraatio hartsissa, mol/l
 A ja B konsentraatio liuoksessa, mol/l

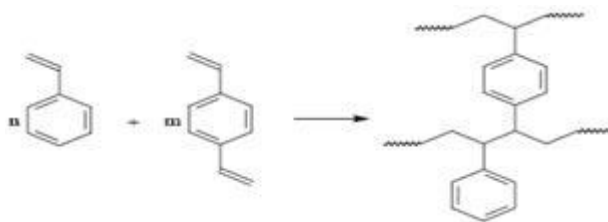
$$K_{A/B} = \frac{[\bar{A}]^{z_B} [B]^{z_A}}{[\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B}} \quad (2)$$

jossa $K_{A/B}$ tasapainovakio, -

Ioninvaihtomateriaalien selektiivisyyden parantaminen on verrattain tuore tutkimuksen kohde. Selektiivisyyden parantamista ioninvaihtomateriaaleissa ovat tutkineet esimerkiksi Pehlivan ja Altun. Heidän työssään selvitettiin lyijyn, kuparin, sinkin, kadmiumin ja nikkelin talteenottoa vesiliuoksista Lewatit CNP 80 -ioninvaihtohartsilla, joka on heikko happokationiharts (WAC). WAC-hartsit sopivat erityisen hyvin metallien poistamiseen vesiliuoksista, koska niillä on hyvin korkea selektiivisyys kaksiarvoisia ioneja kohtaan (Pehlivan & Altun).

2.4 Ioninvaihtomateriaalien valmistus

Ioninvaihtimien valmistustapa riippuu ioninvaihtimen tyypistä. Ioninvaihtimen matriisien syntetisointiin voidaan käyttää polymerisaatiota ja polykondensaatiota. Polymerisaatio on polykondensaatiota yleisemmässä käytössä ioninvaihtomateriaalien valmistuksessa, sillä niiden avulla saadaan aikaan parempi kemiallinen ja terminen stabiilius. Yksi yleisimmistä ioninvaihtomateriaalien valmistuksen lähtöaineista on styreeni. Styreeniä polymeroidaan divinyylibentseenin kanssa, jolloin saadaan muodostettua styreenidivinyylibentseeniä kuvan 1 mukaisesti.



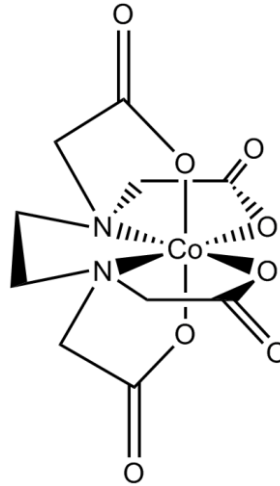
Kuva 1. Styreenin ja divinyylibentseenin polymerisaatioreaktio (Pharmainfo.net).

Muodostunut styreenidivinyylibentseeni on ristosilloittunut polymeeri. Ristosilloittuminen riippuu käytetyn divinyylibentseenin määrästä. Kaupallisissa ioninvaihtimissa divinyylibentseeniä on 2-12 %. Ristosilloitusaste ja luonne vaikuttavat suuresti ioninvaihtimien ominaisuuksiin. Jotta ioninvaihtimia voidaan valmistaa, on otettava huomioon joitakin keskeisiä vaatimuksia. Materiaalin tulee olla liukenematon sekä riittävästi ristosilloittunut. Riittävä ristosilloittuminen takaa paremman mekaanisen sekä termisen kestävyuden. Huokoisten tai geelimäisten materiaalien on oltava hydrofiilisiä, jotta ionit voivat diffundoitua rakenteen läpi hyväksyttävällä nopeudella. Lisäksi ioninvaihtomateriaalin täytyy olla kemiallisesti mahdollisimman vakaata, jotta siinä ei tapahdu hajoamisprosesseja ioninvaihdon aikana. On myös otettava huomioon, että turvonneen ioninvaihtimen on hyvä olla vettä tiheämpää, jotta erotus voidaan toteuttaa helpommin (Dorfner 1990). Artikkelissaan Ezzeldin, Apblett ja Foutch toteavat vinyylibentsyyli-divinyylibentseeni-kopolymeerien (vinyylibentsyylikloridi VBC-DVB divinyylibentseeni) aminoinnin olevan tehokas ioninvaihtohartsien valmistusmenetelmä. Ezzeldin et al. havaitsivat tutkimuksissaan, että aminoimalla valmistetut ioninvaihtohartsit saadaan selvästi kaupallisia materiaaleja termisesti kestävämpiä matriiseja (Ezzeldin et al.).

3 Kelatoivat ioninvaihtimet ja adsorbentit

Kompleksiyhdisteet ovat yhdisteitä, joissa keskusmetalliatomi tai -ioni on sitoutunut ympäröivään molekyyli- tai ioniryhmään koordinaatiosidoksin.

Keskusionia ympäröiviä ioneja tai molekyyylejä kutsutaan ligandeiksi. Suoraan metalliin kiinnittyneet atomit ovat puolestaan ligandin luovuttaja-atomeita. Metallionin koordinaatioluku on ligandin luovuttaja-atomien lukumäärä metallionien ympärillä. Kuvassa 2 koboltti on sitoutunut ympäröiviin ioni- ja molekyyliiryhmiin kuudella eri koordinaatiosidoksella, joten toisin ilmaistuna kyseessä on kuusihampainen kompleksi.



Kuva 2. Koboltti (Co) kiinnittyneenä etyleenidiamiinitetraetikkahappoon (EDTA) (UC Davis 2010).

Kelaatilla tarkoitetaan kompleksiyhdistettä, joka muodostaa renkaan. Monihampaiset ligandit ovat kelaatiovia aineita, sillä ne kiinnittyvät metalli-ioniin monella eri sidoksella (McMurry & Fay 2008). Kelatoivilla ioninvaihtimilla tarkoitetaan sellaisia ioninvaihtimia, jotka sitovat metalli-ioneja kelaattirenkaan sisälle. Encyclopaedia Britannican mukaan kelaatit ovat stabiilimpia kuin sellaiset yhdisteet, joissa kelaattirakennetta ei esiinny. Mitä useammalla koordinaatiosidoksella keskusioni on sitoutunut ympäröiviin ioneihin tai atomeihin sitä stabiilimpi yhdiste on (Encyclopaedia Britannica 2007). Koska kelaatit ovat muita yhdisteitä stabiilimpia, ne ovat myös hyviä ioninvaihtomateriaaleja ja adsorbentteja. Laatikaisen mukaan kirjallisuudesta löytyvät kelaatiovien ioninvaihtomateriaalien ja adsorbenttien määritelmät eivät ole täysin yksiselitteisiä ja selkeitä, joten niiden erottaminen toisistaan voi olla hieman hankalaa. Ero näiden kahden välille voidaan kuitenkin tehdä siten, että kelaatiovissa ioninvaihtimissa metallikationit toimivat samana aikaa sekä keskusatomeina että vastaioneina. Kelatoivien ioninvaihtimien ligandit ovat sähköisesti varautuneita, kun taas kelaatiovien adsorbenttien tapauksessa ligandit

ovat neutraaleja. Neutraalit ligandit muodostavat metallien kanssa sähköisesti varautuneita kelaatteja, anionien toimiessa vastaioneina (Laatikainen 2009).

4 Ioninvaihtimien ja adsorbenttien funktionalisointimenetelmät

Ioninvaihtomateriaaleja ja adsorbentteja voidaan funktionalisoida erilaisin menetelmin, jotta niiden selektiivisyyttä saadaan parannettua. Funktionalisointi tarkoittaa jonkin toiminnallisen ryhmän liittämistä ioninvaihtomateriaalin tai adsorbentin rakenteeseen. Trochimczuk ja Streat toteavat artikkelissaan, että kelatoivia yhdisteitä voidaan yhdistää polymeeripinnoille, jolloin saadaan luotua funktionaalisia ligandeja. Tämä onnistuu esimerkiksi muokkaamalla kemiallisesti polymeerin pinnalla olevia ryhmiä (Trochimczuk & Streat 1998).

Käytännössä jonkin funktionaalisen ryhmän liittäminen kiinteään kantajamateriaaliin voi tapahtua joko fysikaalisesti tai kemiallisesti, tai niiden yhdistelmänä. Kun funktionaalinen ryhmä liittyy fysikaalisesti kantajamateriaaliin, ei niissä tapahdu kemiallisia muutoksia. Kemiallinen sitoutuminen puolestaan tarkoittaa sitä, että juuri kemialliset muutokset aineiden rakenteissa aikaansaavat kiinteän kantajan funktionalisoitumisen.

4.1 Fysikaalinen ja kemiallinen adsorptio

Fysikaalisella adsorptiolla, fysisorptiolla, tarkoitetaan prosessia, jossa molekyyli kiinnittyy haluttuun pintaan. Molekyylien kiinnittyminen perustuu heikkoihin van der Waalsin voimiin (Aveyard & Haydon 1973). Oskikin mukaan kemiallinen adsorptio perustuu kiinteän aineen ja adsorboitavan näytteen elektronien jakamisesta johtuviin valenssivoimiin. Kemisorptio ja fysisorptio voidaan helposti erottaa toisistaan erityisesti kolmen eri ominaisuuden perusteella. Ensimmäinen olennainen ero fysisorption ja kemisorption välillä on niiden adsorptioenergioissa;

fysisorption adsorptioenergia on huomattavasti kemisorption adsorptioenergiaa pienempi. Toinen ero on kyseisten prosessien reversibiliteetissä. Fysisorptiossa adsorboitunut aine voidaan helposti poistaa pinnalta, mutta kemisorptiossa adsorboituneen aineen poistaminen pinnalta on erittäin vaikeaa. Kolmantena prosessit erottavana tekijänä on adsorboituneen ainekerroksen paksuus pinnalla. Sopivien paine- ja lämpötilaolosuhteiden alla tapahtuneessa fysisorptiossa pintaan muodostunut kerros on useamman adsorboituneen molekyylin halkaisijan paksuinen. Kemisorptiolla voidaan puolestaan muodostaa pinnalle vain yhden molekyylin paksuinen kerros, joten ero on merkittävä (Ościk 1982).

4.2 Kovalenttinen sidoksen muodostuminen

Kovalenttisessa sitoutumisessa on kyse kovalenttisten sidosten muodostumisesta adsorbenttimateriaalin ja yhdisteiden välille. Rensselaer Polytechnic Instituten (RPI) mukaan funktionaalisina ryhminä voivat toimia muun muassa aminoryhmät, karboksyyli-ryhmät ja hydroksyyli-ryhmät. Prosessi voidaan vielä jakaa tarkemmin diatso-, peptidi- ja alkylointimenetelmiksi sidosten muodostumisen perusteella. Kovalenttisen sidoksen muodostuminen voi muuttaa molekyylin konformaatiota ja aktivoida sen keskustaa, mikä johtaa aktiivisuuden alenemiseen ja muutoksiin substraatissa (RPI).

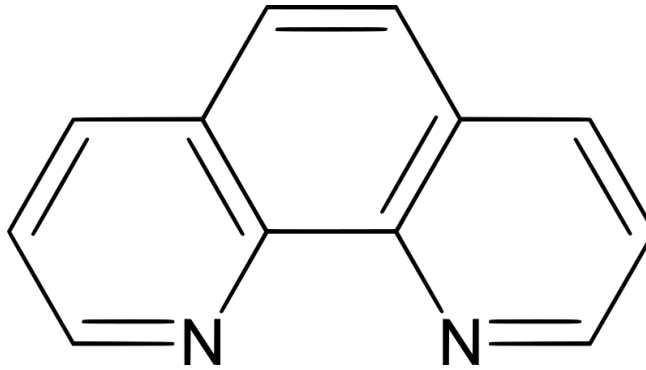
4.3 Sol-gel -menetelmä

Sol-gel -menetelmä mahdollistaa korkean puhtausasteen ja homogeenisyyden omaavien materiaalien valmistuksen. Prosessin olosuhteita muokkaamalla voidaan valmistaa erilaisia materiaaleja, kuten kalvoja, kuituja, monoliitteja tai jauheita. Sol-partikkeleiden muodostuminen riippuu prosessiolosuhteista. Metallialkoksidit ovat tyypillisiä prosessin sol-partikkeleiden edeltäjiä, koska ne

voivat hydrolysoitua ja kondensoitua. Alkoksidi liukenee etyylialkoholiin ja hydrolysoituu vettä lisättäessä happo- tai emäskatalyytin vaikutuksen alaisena. Hydrolyysissä alkoksidiryhvät korvautuvat hydroksyyliiryhmillä, jolloin metalli-ionien välille muodostuu sidoksia. Muodostunut rakenne riippuu suuresti muun muassa käytetystä metallialkoksidista, pH:sta ja reagentin konsentraatiosta (Ääritalo 2009). Tärkeimmät edut sol-gel -materiaalien valmistuksessa perinteisiin tapoihin verrattuna ovat esimerkiksi parempi kontrolli puhtauteen ja koostumukseen, hybridimetallien valmistelu ja prosessin alhainen lämpötila. Sol-gel -materiaalien keskeisimpiä ominaispiirteitä ovat niiden suuri huokoisuus ja matriisin reaktiivisuus (Jokinen 1999).

5 1,10-fenantroliini

Fenantroliini (IUPAC 1,10-fenantroliini) on rakenteeltaan heterosyklinen aromaattinen yhdiste, jonka rakenne on esitetty kuvassa 3. Fenantroliinia käytetään kemianteollisuudessa, koska se muodostaa helposti komplekseja metalli-ionien kanssa. Sen tiedetään olevan voimakkaasti kelatoiva aine (Zaporozhets et al. 1998). Fenantroliini sopiikin hyvin kompleksien muodostamiseen nikkelin kanssa. Nikkelin ja fenantroliinin kesken muodostuneilla komplekseilla on heikkoja molekyylien välisiä voimia, jotka ovat pääasiassa van der Waalsin voimia (Oza 1988). Fenantroliini voi muodostaa nikkelin kanssa esimerkiksi 1:1 ja 1:3 -komplekseja. Merkintä 1:1 tarkoittaa sitä, että nikkeliin on kiinnittynyt yksi fenantroliinimolekyyli, kun taas 1:3 tarkoittaa kolmen fenantroliinimolekyylin sitoutuneen samaan nikkeliin.



Kuva 3. 1,10-fenantroliinin rakennekaava.

6 Nikkelin, kadmiumin, lyijyn ja sinkin erotus vesiliuoksista

Erilaisten raskasmetallien käyttö on hyvin yleistä eri teollisuudenaloilla, kuten esimerkiksi autoteollisuudessa, piirilevyteollisuudessa ja puolijohdeiden valmistuksessa. Metalleja päätyy paljon luontoon, josta ne johtuvat pohjavesiin, koska usein jätevesien käsittely on riittämätöntä. Pohjavesiin kerääntyneet metallit päätyvät lopulta ihmisiin muun muassa juomavesien välityksellä. Yleisimpiä esiintyviä myrkyllisiä metalleja ovat kadmium, lyijy ja elohopea, mutta myös nikkeli, kupari ja sinkki ovat merkittäviä saasteita. Tässä kandidaatintyössä keskityttiin tutkimaan nikkelin (Ni), kadmiumin (Cd), lyijyn (Pb) ja sinkin (Zn) erottamista vesiliuoksista ioninvaihtohartsien avulla. Nikkeli, kadmium, lyijy ja sinkki ovat kaikki jossain määrin haitallisia ympäristölle sekä ihmisen terveydelle, joten niiden talteenotto esimerkiksi jätevesistä on hyvin tärkeää. Ympäristö- ja terveysvaikutukset vaihtelevat metalleittain. Siemens Water Technologiesin mukaan yleisimpiä ongelmia terveyden kannalta ovat oppimisvaikeudet ja erilaiset syövät (Siemens Water Technologies). Applied Science, Engineering, and Technology Laboratoryn (ASET Laboratory) mukaan metallipitoisuuksien määrittämiseen jätevesistä käytetään yleensä ICP-MS-laitetta (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) (ASET Laboratory).

6.1 Nikkeli

Nikkeli kestää hyvin korroosiota sekä erityisen korkeita lämpötiloja, minkä vuoksi siitä usein valmistetaan metalliseoksia. Nykyään suurin osa, noin 65 %, vuosittain hyödynnettävästä nikkelistä menee ruostumattoman teräksen valmistukseen (London Metal Exchange 2012). Laajan käytön vuoksi nikkeliä päätyy eri teitä myös luontoon ja ihmisiin, mikä on suuri ongelma, sillä nikkeli on myrkyllistä. Lyhytaikainen altistus voi aiheuttaa pahoinvointia, huimausta tai vakavissa tapauksissa jopa hengityselinten ja sydämen toiminnan häiriintymisestä johtuvan kuoleman. Nikkeli on myös karsinogeeni eli syöpää aiheuttava aine, joten nikkelin kanssa työskennellessä työturvallisuudesta on pidettävä huolta (Health and Safety Executive 1997). Nikkelin poistaminen luonnosta on erittäin tärkeää, jotta ihmisten altistuminen sille voidaan minimoida.

6.2 Kadmium

Nikkelin tavoin kadmiumia käytetään teräksen valmistuksessa. Kadmiumia tarvitaan myös teräksen galvanointiin etenkin laivan runko-osavalmistuksessa ja suojahtaessa laivan runkoa meriveden aiheuttamalta korroosiolta. Euroopan komission vuonna 2010 teettämän raportin mukaan kadmiumia esiintyy myös paristoissa ja akuissa. Vuonna 2006 voimaan tullut EU-direktiivi kieltää yli 0,002 % kadmiumia sisältävien paristojen tuomisen EU-markkinoille. Direktiivi ei kuitenkaan koske hätävalaistukseen ja hälytysjärjestelmiin, lääketieteellisiin laitteisiin eikä johdottomiin voimatyökaluihin vaadittavia akkuja (European Commission 2010). Nikkelin tavoin myös kadmium on terveydelle vaarallinen aine, joka voi aiheuttaa kuoleman. Lisäksi kadmium on myös karsinogeeni (Material Safety Data Sheet). Kadmiumia kulutetaan vähemmän kuin nikkeliä, joten siitä aiheutuvat terveydelliset ongelmat eivät ole niin yleisiä.

6.3 Lyijy

Lyijyä tarvitaan laajasti mm. autojen akuissa sekä sähkö- ja elektroniikkatarvikkeissa. Aikaisemmin lyijyä esiintyi myös bensiinin lisäaineena, mutta sittemmin lyijypitoisen bensiinin käytöstä on luovuttu ympäristöhaittojen vuoksi. Siitäkin huolimatta lyijyä päätyy ympäristöön merkittäviä määriä. Netherlands Organization for Applied Scientific Researchin (TNO) julkaiseman raportin mukaan suurin saastuttaja on ampuma-aseiden luodit, jotka sisältävät paljon lyijyä. Vaikka vuosittainen luotien määrä pysyy kutakuinkin samana, kasvaa niistä aiheutuva lyijyasaasteen määrä. Syynä on, että lyijyn viipymäaika luonnossa on erittäin pitkä. Tasaisen hyödyntämisen ja pitkän viipymäajan perusteella voidaan olettaa, että tulevaisuudessa tullaan mittaamaan entistä korkeampia lyijypitoisuuksia ympäristöstä (TNO 2001).

6.4 Sinkki

Sinkkiä käytetään tavallisesti esimerkiksi raudan ja teräksen pinnoitukseen sekä metallina sinkkilejeeringeissä. Teollisuuden tarvitsema sinkki on useimmiten sinkkioksidia (Australian Government). Tolosen mukaan teollisuuden ohella sinkki on myös ihmiselle välttämätön hivenaine, sillä se säätelee yli 200 entsyymin toimintaa elimistössä. Vaikka sinkki on elintärkeä hivenaine, se on myös terveydelle vaarallista suurina annoksina (Tolonen 2011). Australian hallituksen julkaiseman tiedon mukaan ulkoinen altistus aiheuttaa ärsytystä silmissä, nenässä ja kurkussa. Sinkkipölyn hengittäminen voi aiheuttaa myös niin sanotun metallikuumeen, joka vaikuttaa keuhkoihin ja elimistön lämpötilaan. Ympäristöongelmat sinkin kohdalla liittyvät lähinnä saastuneiden alueiden vesistöihin, sillä sinkki on suurina pitoisuuksina hyvin myrkyllistä vesieläimille (Australian Government).

KOKEELLINEN OSA

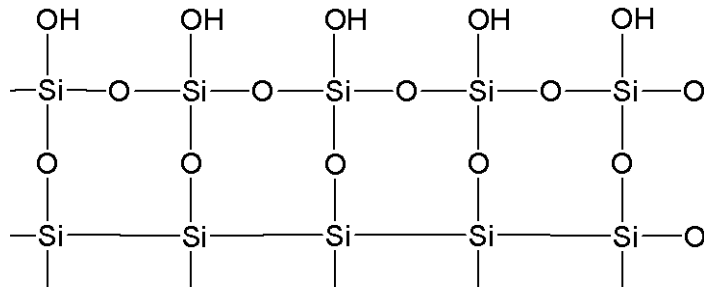
7 Koejärjestelyt

Kokeellinen osa koostuu nikkelille selektiivisten kelatoivien adsorbenttien valmistuksesta ja niille suoritetuista kokeista. Laboratoriossa nikkelin sitoutumista kantajamateriaaliin tutkittiin eri pH-arvoilla. Lopulta ioninvaihtohartsien erotuskykyä selvitettiin tasapainokokeiden avulla.

7.1 Erotusmateriaali ja kemikaalit

Ioninvaihtomateriaalin pohjaksi valittiin silika. Silika valmistetaan vesilasista, eli natriumsilikaatista, joka on yksi monista silikaattien muodoista (IHS Chemical 2011). Maan kuoresta puolestaan noin 90 % koostuu silikaateista, ionisista yhdisteistä, joihin on liittyneenä positiivisia ioneja, kuten Na^+ , K^+ , Mg^+ tai Ca^+ (McMurry & Fay 2008). Silikalla on mikrohuokoinen rakenne, joka syntyy natriumsilikaatin ja rikkihapon välisen reaktion ansiosta. Kemiallisen rakenteensa vuoksi silikalla on monia sellaisia ominaisuuksia, joita muilla samankaltaisilla materiaaleilla ei voida korvata. Sellaisia ominaisuuksia ovat mm. adsorptiokyky, selektiivinen absorptio ja terminen sekä kemiallinen stabiilius (China Silica Gel Co. 2012). Silika luokitellaan tavallisesti eri ryhmiin sen valmistustavan, käytön ja ominaisuuksien perusteella. Silikaa voidaan käyttää eri olomuodoissa, joista esimerkkeinä ovat jauhe ja nestemäinen olomuoto. Valmistuksen osalta silika voidaan luokitella mm. aerogeeliksi. Käytön perusteella silika voidaan jakaa mm. teollisen käyttöön, kotikäyttöön ja kromatografiakäyttöön; ominaisuuksien perusteella luokittelu puolestaan voidaan tehdä esimerkiksi kemiallisen koostumuksen tai huokosten fyysisten rakenteiden perusteella (China Silica Gel Co. 2012). Silika on myös yleinen kantajamateriaali ioninvaihtomateriaaleissa; siihen liitetään funktionaalisia ryhmiä, kuten ligandeja, jotka parantavat

ioninvaihtoa (Leyden & Luttrell 1975). Tutkimuksen silikan rakenne on esitetty kuvassa 3 ja ominaisuudet taulukossa I.



Kuva 4. Silika rakenteen periaatekuva.

Taulukko I Fluka Chemica Silica gel 100:n ominaisuuksia.

Ominaisuus	Silikageeli
Keskimääräinen partikkelikoko, mm	0,063-0,200
Keskimääräinen huokosen koko, nm	9
Irtotiheys	0,38-0,45
Sulamispiste, °C	>1600
Kiehumispiste, °C	2230

Työssä käytettiin monia eri kemikaaleja, joiden laadut ja valmistajat on esitetty taulukossa II.

Taulukko II Työssä käytettyjen kemikaalien laadut ja valmistajat.

Kemikaali	Laatu	Valmistaja
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	for analysis	J. T. Baker
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	for analysis	Fluka
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	for analysis	Merck
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	for analysis	Fluka
KNO_3	for analysis	J. T. Baker
1,10-fenantroliini	97 %	Sigma-Aldrich
65 % HNO_3	for analysis	Merck
NaOH	-	J. T. Baker
HCl	-	-
NiSO_4 -liuos	-	-
Etanoli	99,5 p-% (Aa)	Altia

7.2 pH:n vaikutus nikkeli-1,10-fenantroliini-kompleksin muodostumiseen

pH:n vaikutusta nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen kompleksin muodostumiseen tutkittiin pH:ssa 5, 2 ja 1 sekä lisäksi vielä happokonsentraatioissa 0,5, 1, 5 ja 10 mol/l. Kompleksien muodostumista tutkittiin usealla nikkelin ja 1,10-fenantroliinin moolisuhteilla. Käytetyt NiNO₃ ja Phen-HCl:n määrät on esitetty taulukossa III. Näytteet analysoitiin UV-VIS -spektrofotometrillä (Agilent 8453) muodostuneiden kompleksien selvittämiseksi.

Taulukko III Tutkimuksessa olleen 0,01 mol/l Phen-HCl -liuoksen ja 0,5 mol/l nikkelinitraatin määrät.

Liuos	0,01 mol/l Phen-HCl, ml	0,5 mol/l NiNO ₃ , ml
1	40	0,1
2	39	0,12
3	37	0,16
4	33	0,24
5	31	0,28
6	29	0,32
7	27	0,36
8	25	0,4
9	23	0,44
10	21	0,48
11	15	0,6
12	13	0,64
13	10	0,7
14	0	0,9

7.3 Kelatoivien adsorbenttien valmistus

Työssä valmistettiin adsorbentteja kahdella eri tavalla käyttämällä silikaa kiinteänä kantajamateriaalina. Ensimmäinen valmistustapa oli adsorptio ja toinen myöhemmin käytetty tapa oli impregnointi.

7.3.1 1,10-fenantroliiniliuoksen adsorptio silikaan

Silikaan adsorboitiin 1,10-fenantroliinia, joka toimii valmiissa adsorbenttimateriaalissa funktionaalisenä molekyylinä. Adsorptiolla valmistettiin erilaisia materiaaleja, joista tiettyihin lisättiin nikkeliä selektiivisyyden parantamiseksi. 1,10-fenantroliini lisättiin materiaaleihin 0,01 molaarisena vesiliuoksena. Adsorptio toteutettiin sekoittamalla moottoroidulla sekoittajalla silikaa ja liuosta kahden tunnin ajan sekoitusnopeudella 200 rpm/min. Taulukossa IV on esitetty kaikki adsorptiolla valmistetut materiaalit ja niiden valmistustavat. Materiaalit Phen Aq 2 ja Phen Aq 3 valmistettiin siten, että niihin muodostuu nikkeli-1,10-fenantroliini -komplekseja suhteissa 1:2 ja 1:1.

Taulukko IV Adsorptiomenetelmällä valmistetut materiaalit.

Materiaali	Valmistus
SG Phen Aq 1	4 g silikageeliä, 40 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, pH 10
SG Phen Aq 2	4 g silikageeliä, 40 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 0,8 ml 0,5 mol/l NiSO ₄ , pH 7
SG Phen Aq 3	4 g silikageeliä, 40 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 1,6 ml 0,5 mol/l Ni SO ₄ , pH 7
SG Phen Aq 1 pH 5	20 g silikageeliä, 200 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, pH 5
SG Phen Aq 2 pH 5	20 g silikageeliä, 200 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 4 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
SG Phen Aq 3 pH5	20 g silikageeliä, 200 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 8 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
XAD-4 Phen Aq 1	2 g XAD-4, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, pH 5 2 g XAD-4, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl,
XAD-4 Phen Aq 2	0,4 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
XAD-4 Phen Aq 3	2 g XAD-4, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 0,8 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
Aktiivihiili Phen Aq 1	2 g aktiivihiiltä, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, pH 5
Aktiivihiili Phen Aq 2	2 g aktiivihiiltä, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 0,4 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
Aktiivihiili Phen Aq 3	2 g aktiivihiiltä, 20 ml 0,01 mol/l Phen-HCl, 0,8 ml 0,5 mol/l NiNO ₃ , pH 5
SG Phen in et. 1	4 g silikageeliä, 40 ml 0,01 mol/l Phen-HCl in et., pH 5
SG Phen in et. 3	4 g silikageeliä, 40 ml 0,01 mol/l Phen-HCl in et., 1,6 ml 0,5 mol/l Ni SO ₄ , pH 5

Valmiit materiaalit kuivattiin alipaineuunissa (Heraeus D-6450 + VacuuBrand CVC 2) yön yli +60 °C lämpötilassa. Liuoksen 1,10-fenantroliinimäärä silikassa analysoitiin UV-VIS -spektrofotometrillä.

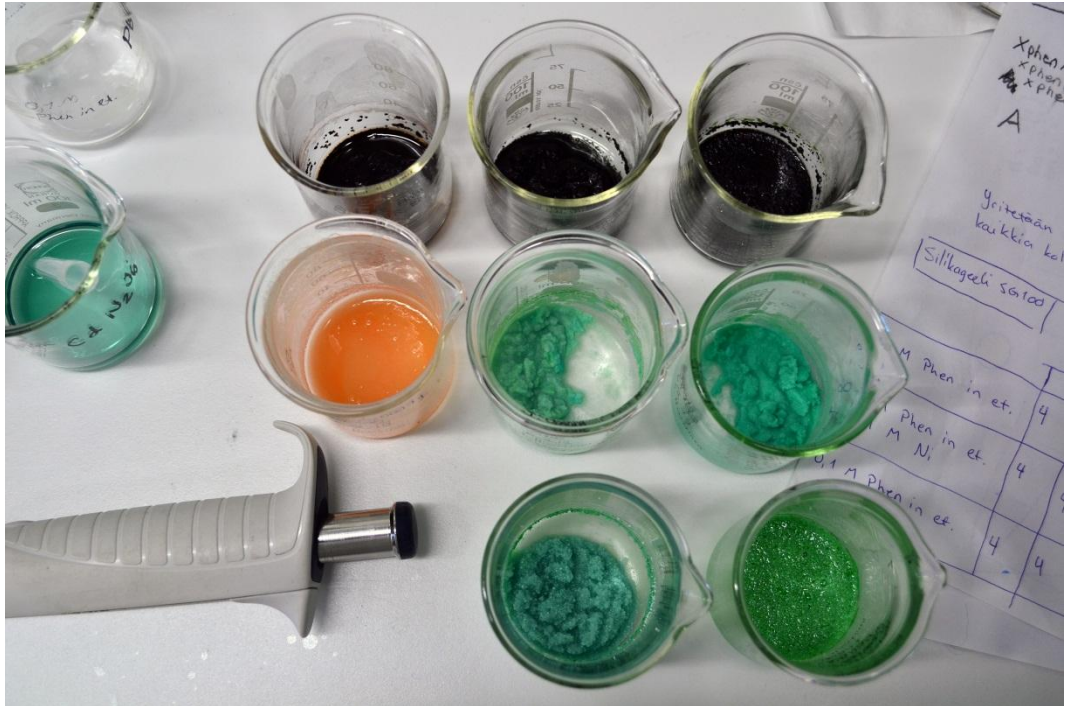
7.3.2 Impregnointi

Impregnoinnilla tarkoitetaan yleisesti kyllästämistä. Tutkimuksen tapauksessa kokeiltiin, kuinka paljon silikaan pystyttiin imeyttämään liuosta. Impregnoitun materiaalin valmistus toteutettiin pipetoimalla eri määrä liuoksia materiaalien päälle. Nestettä pipetoitiin kunnes materiaalin imukapasiteetti täyttyi, minkä jälkeen materiaali kuivattiin uunissa (Memmert Modell 500), jossa lämpötila oli +60 °C. Pipetointi ja kuivaus toistettiin useita kertoja; kertojen määrä riippui materiaalista. Materiaalien nimet ja niiden valmistus on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Impregnointimenetelmällä valmistetut materiaalit.

Materiaali	Valmistus
SG Phen Et. 1	2 g silikageeliä, 24 ml 0,01 mol/l Phen in et.
SG Phen Et. 2	2 g silikageeliä, 24 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,1 mol/l Ni
SG Phen Et. 3	2 g silikageeliä, 24 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,2 mol/l Ni
XAD-4 Phen Et. 1	2 g XAD-4, 22 ml 0,01 mol/l Phen in et.
XAD-4 Phen Et. 2	2 g silikageeliä, 22 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,1 mol/l Ni
XAD-4 Phen Et. 3	2 g silikageeliä, 22 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,2 mol/l Ni
Aktiivihiili Phen Et. 1	2 g silikageeliä, 23,5 ml 0,01 mol/l Phen in et.
Aktiivihiili Phen Et. 2	2 g silikageeliä, 23,5 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,1 mol/l Ni
Aktiivihiili Phen Et. 3	2 g silikageeliä, 23,5 ml 0,01 mol/l Phen in et. + 0,2 mol/l Ni

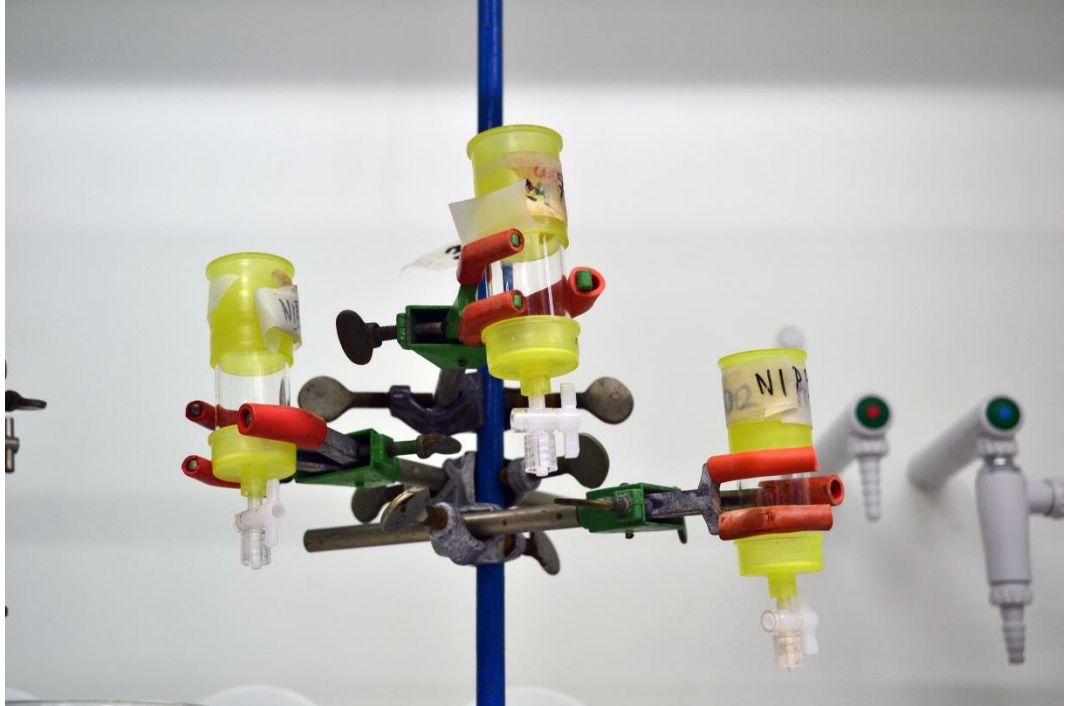
Impregnoitut materiaalit, yhtä lukuun ottamatta, on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Impregnoitut materiaalit. Ylärivissä aktiivihiili, keskellä silikageeli ja alhaalla XAD-4. Impregnointiin käytetyt liuokset vasemmalta oikealle ovat 0,1 M Phen in et., 0,1 M Phen in et. + 0,1 M Ni ja 0,1 M Phen in et. + 0,2 M Ni.

7.4 Adsorbenttimateriaalin esikäsittely

Tutkittavat materiaalit esikäsiteltiin HNO_3 :lla: Materiaalit asetettiin kolonneihin, joiden läpi ajettiin happoa niin kauan, että materiaalit olivat happomuodossa. Happokäsittely materiaali huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin alipaineuunissa $+60\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa yön yli. Esikäsitteilykolonnit ovat kuvassa 6.



Kuva 6. Esikäsitellyssä ja regenerointikokeissa olleet kolonnit.

7.5 Tasapaino- ja regenerointikokeet

Materiaalien tasapainokokeet toteutettiin punnitsemalla 50 mg adsorbenttimateriaalia ja sekoittamalla sitä metalliliuoksen kanssa. Metalliliuosta mitattiin 50 ml ja se sisälsi metalleja seuraavasti: 0,1 mol/l KNO_3 sekä 20 mg/l Ni, Cd, Pb ja Zn -suolaliuoksessa. Näytteiden annettiin tasapainottua ravistimessa (Heidolph Promax 2020) 24 h ajan kierrosnopeudella 250 rpm/min. Tasapainottunut näyte asetettiin kolonnissa metalliliuos erotettui materiaalista valuttamalla. Tämän jälkeen materiaali huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä.

Regeneroinnissa käytettiin HNO_3 :a konsentraatioissa 0,1, 0,5, 1, 5 ja 10 mol/l. Happo kaadettiin kolonniin, jossa sen annettiin olla 3 h välillä sekoittaen. Sen jälkeen materiaali huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä ja regenerointi HNO_3 :lla toistettiin.

8 Tulokset ja tulosten tarkastelu

Tulokset jakaantuvat käytännössä kahteen eri osioon, jotka ovat nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostamien kompleksien tutkiminen sekä materiaalien tasapainotus- ja regenerointikokeiden tulokset. Kompleksien muodostumista tutkittiin UV-Vis -spektrofotometrillä (Agilent 8453). Tasapainotus- ja regenerointikokeiden tulokset saatiin ICP-AES -laitteella (Thermo Electron Corporation IRIS Intrepid II XDL).

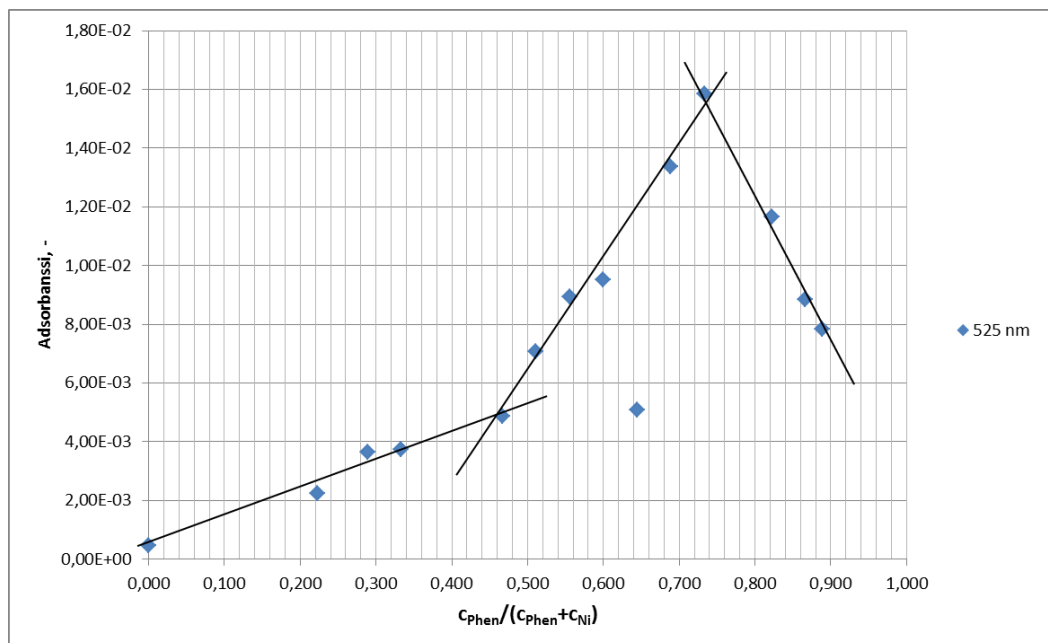
8.1 pH:n vaikutus nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen kompleksin muodostumiseen

Kompleksien muodostumista tutkittiin pH-arvoilla 5, 2 ja 1 sekä lisäksi eri happopitoisuuksilla, jotka olivat 0,5 mol/l, 1 mol/l, 5 mol/l ja 10 mol/l. Konsentraatiot laskettiin UV/VIS -spektristä aallonpituudella 525 nm absorptiota käyttäen. Absorbanssit piirretään 1,10-fenantroliinin mooliosuuden funktiona kuvaajaksi. Y-akselilla kuvaajassa on absorbanssi ja x-akselilla $c_{\text{Phen}}/(c_{\text{Phen}}+c_{\text{Ni}})$. Kuvaajaa kutsutaan Job Plotiksi. Job Plot -kuvaajia käytetään stoikiometristen kertoimien määrittämiseen eri aineiden sitoutuessa toisiinsa. Jobin menetelmää hyödynnetään laajalti analyttisessä kemiassa. Jobin menetelmässä kahden aineen moolikonsentraatio pidetään liuoksessa vakiona, mutta niiden keskinäisiä mooliosuuksia muutetaan. Liuoksesta mitattu absorbanssi piirretään kuvaajaan mooliosuuksien funktiona, jolloin saadaan selville muodostuneet kompleksit. Kuvaajan perusteella voidaan määrittää se, millaisia komplekseja nikkeli ja 1,10-fenantroliini ovat keskenään muodostaneet. Kuvasta 7 nähdään, että nikkeli ja 1,10-fenantroliini ovat muodostaneet kahdenlaisia komplekseja. Kuvaajan pisteistä saadaan selvästi kaksi leikkauspistettä, kun piirretään kolme viivaa pisteiden välille. Muodostuneiden kompleksien koostumus voidaan laskea piirrettyjen viivojen leikkauspisteiden x-arvojen avulla yhtälöstä 1.

$$m = \frac{x}{1-x} \quad (1)$$

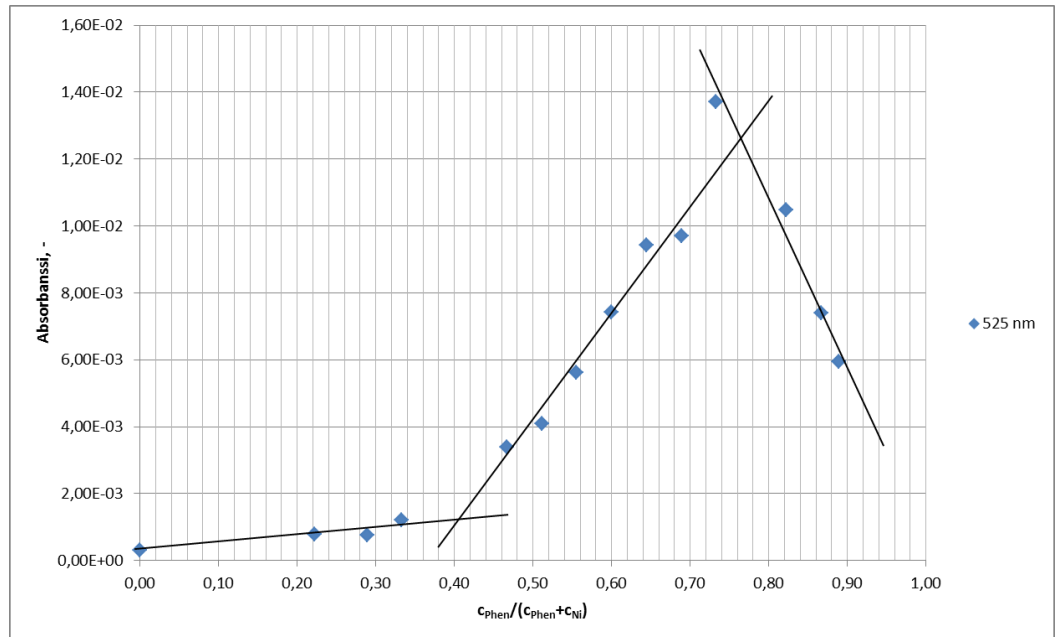
missä m muodostunut kompleksi
 x x-akselin arvo viivojen leikkauspisteessä

Kompleksien koostumus riippuu x-akselin arvosta. 1:1 -kompleksit näkyvät x-akselin arvolla 0,5, 1:2 -kompleksit x-arvolla 0,67 ja 1:3 -kompleksit x-arvolla 0,75. Yhtälöstä saadaan laskettua, että pH:ssa 5 nikkeli ja 1,10-fenantroliini muodostavat komplekseja suhteissa 1:1 ja 1:3. Tämä tarkoittaa sellaisia komplekseja, joissa nikkeliin on kiinnittynyt yksi 1,10-fenantroliinimolekyyli sekä sellaisia, joissa nikkeliin on kiinnittynyt kolme 1,10-fenantroliinimolekyyliä.

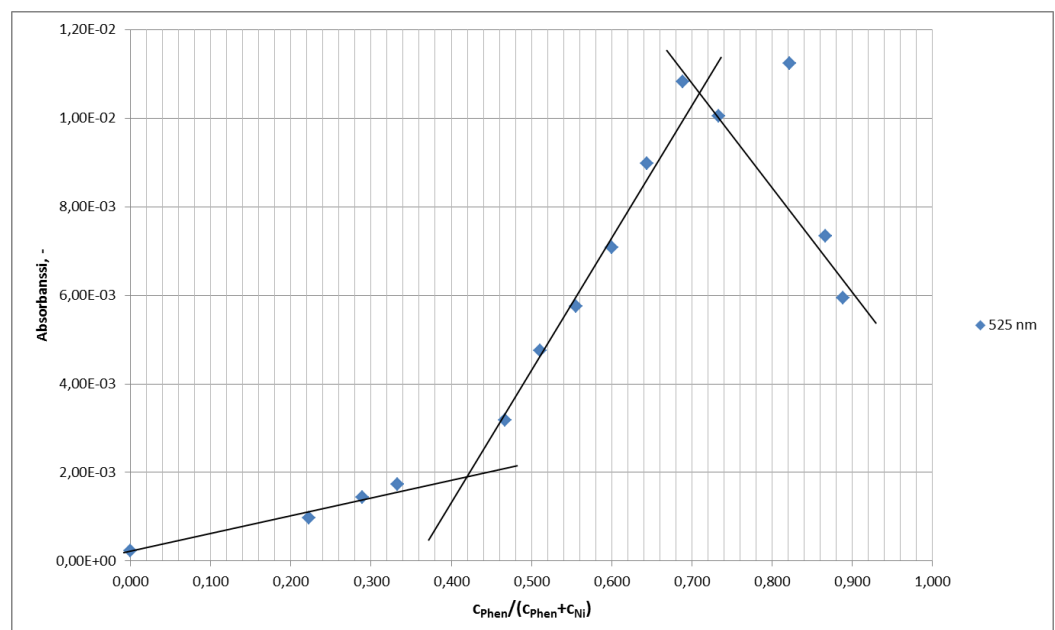


Kuva 7. Nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostamat kompleksit pH:ssa 5. Absorbanssi on mitattu aallonpituudella 525 nm.

Kun piirretään vastaavanlaiset kuvaajat mittauksille pH:ssa 2 ja pH:ssa 1, havaitaan, että pH ei juuri vaikuta muodostuvien kompleksien koostumukseen. pH 2:n mittaustulokset on esitetty kuvassa 8 ja pH 1:n tulokset kuvassa 9.



Kuva 8. Nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostamat kompleksit pH:ssa 2. Absorbanssi on mitattu aallonpituudella 525 nm.

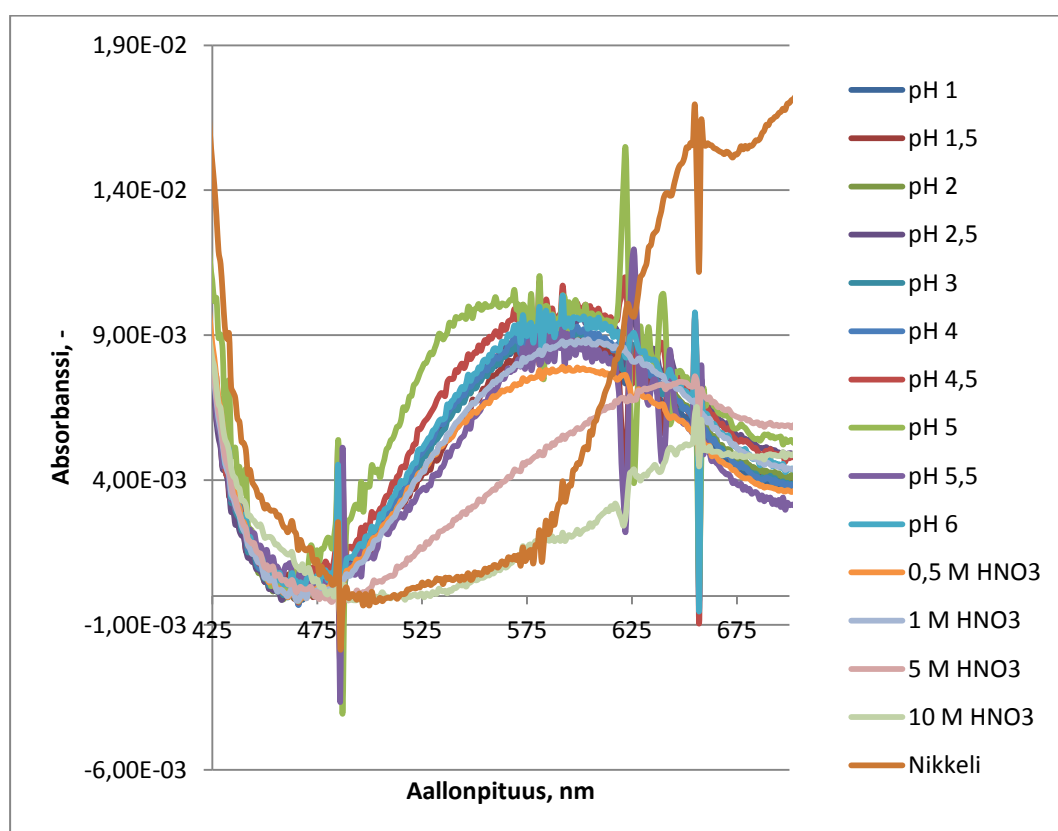


Kuva 9. Nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostamat kompleksit pH:ssa 1. Absorbanssi on mitattu aallonpituudella 525 nm.

Kuvaajista 7-9 nähdään myös, että niitä komplekseja, joissa on kolme 1,10-fenantroliinimolekyyliä, muodostuu selvästi enemmän kuin yhden 1,10-fenantroliinimolekyylin komplekseja. On myös huomioitava, että muodostuneet kompleksit eivät ole aina tasan 1:1, 1:2 tai 1:3. Esimerkiksi pH:ssa 1 muodostuneet kompleksit ovat kuvaajan perusteella tarkemmin katsottuna 1:0,72

ja 1:1,89. Mittaus- ja piirtovirheet voivat suurelta osin selittää sen, että kompleksit eivät ole 1:1 ja 1:2, mutta todellisuudessa saattaa myös olla vajaita ligandi- ja metallikomplekseja.

Liuoksen pH:n vaikutusta kompleksien muodostumiseen tutkittiin myös laajemmin. Kuvassa 10 on esitetty nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostamat spektrit pH-arvoilla 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 4, 4,5, 5, 5,5 ja 6 sekä happokonsentraatioilla 0,5 mol/l, 1 mol/l, 5 mol/l ja 10 mol/l.



Kuva 10. pH:n vaikutus kompleksien muodostumiseen 1,10-fenantroliinin mooliosuuden ollessa 0,511.

Nikkelin ja 1,10-fenantroliinin muodostama kompleksi näkyy kuvassa 10 alueella 525–600 nm. Kuvasta nähdään, että komplekseja muodostuu käytännössä samalla tavalla jokaisessa tutkitussa pH:ssa sekä lisäksi vielä happokonsentraatioissa 0,5 mol/l ja 1 mol/l. Kun happokonsentraatio kasvaa arvoon 5 mol/l, muodostuu komplekseja huomattavasti vähemmän. 10 mol/l happokonsentraatiossa ei komplekseja enää muodostu lainkaan, mikä voidaan nähdä verrattaessa 10 mol/l happokonsentraation kuvaajaa pelkän nikkelin spektriin (475–825 nm).

Kelatoivien adsorbenttien valmistus työssä toteutettiin liittämällä 1,10-fenantroliiniligandi kiinteään kantajamateriaaliin. Adsorbenttien valmistus keskittyi silikapohjaisiin materiaaleihin, mutta myös XAD-4:ää ja aktiivihiiltä käytettiin kantajamateriaaleina. Ligandi liitettiin kantajaan fysikaalisen adsorption avulla, jolloin aineiden kemiallisissa rakenteissa ei tapahtunut muutoksia. Kelaatit muodostuvat, kun van der Waalsin voimat liittävät ligandin kantajamateriaaliin. Kelatoivia adsorbentteja valmistettiin myös impregnoimalla eli kyllästämällä kantajamateriaali 1,10-fenantroliiniliuoksella.

Silikan, XAD-4:n ja aktiivihiilen 1,10-fenantroliinikapasiteetteja tutkittiin pH:ssa 5. Sitomiskykyä tutkimalla haluttiin selvittää, onko jokin materiaali kapasiteetiltaan muita selvästi parempi, vai ovatko kapasiteetit samaa luokkaa. Mikäli jokin materiaali osoittautuisi kapasiteetiltaan selvästi muita paremmaksi, olisi sen valinta jatkotutkimukseen suositeltavin vaihtoehto. Taulukossa VI on esitetty valmistettujen materiaalien kapasiteetit.

Taulukko VI Silikageelin, XAD-4:n ja aktiivihiilen 1,10-fenantroliinikapasiteetit pH:ssa 5

Materiaali	Kapasiteetti, mmol/g
SG Phen Aq 1 pH 5	0,031
SG Phen Aq 2 pH 5	0,011
SG Phen Aq 3 pH5	0,009
XAD-4 Phen Aq 1	0,057
XAD-4 Phen Aq 2	0
XAD-4 Phen Aq 3	0
Aktiivihiili Phen Aq 1	0,053
Aktiivihiili Phen Aq 2	0,027
Aktiivihiili Phen Aq 3	0,023
SG Phen in et. 1	0,001
SG Phen in et. 3	0,004

Kaikkien kiinteiden kantajamateriaalien osalta nähdään, että ne kelatoivat adsorbentit, joiden valmistuksessa ei käytetty nikkeliteemplaattia, ovat 1,10-fenantroliinikapasiteetiltaan parempia kuin ne, joissa nikkeliteemplaatti oli mukana. Aktiivihiilen ja XAD-4:n kapasiteetit ovat hyvin lähellä toisiaan, mutta

ero silikaan ei ole suuri. Nikkelitemplaattisten silikapohjaisten adsorbenttien kapasiteetit ovat käytännössä lähes yhtä suuret. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että nikkelimtemplaatti laskee 1,10-fenantroliinikapasiteettia. Materiaalin funktionalisoinnin yhteydessä käytettävän nikkeliliuoksen konsentraatiolla ei vaikuta tulosten perusteella olevan lineaarista riippuvuutta 1,10-fenantroliinin kapasiteettiin. Jonkinlainen riippuvuus on kuitenkin havaittavissa. Nikkelin läsnäolo liuoksessa näyttää vaikuttavan 1,10-fenantroliinin kiinnittymiseen kantajamateriaaliin. Seurauksena on selvästi alhaisempi kapasiteetti. Kunkin kiinteän kantajan osalta kapasiteetteja tutkittiin ilman nikkelimtemplaattia sekä kahden eri nikkelikonsentraation avulla. SG Phen Aq 3 pH 5:n valmistuksessa käytettiin konsentraatioiltaan kaksi kertaa vahvempaa nikkeliliuosta kuin SG Phen Aq 2 pH 5:n valmistuksessa. Taulukossa esitetyt tulokset vahvistavat oletuksen, että suurempi määrä nikkeliä johtaa pienempään 1,10-fenantroliinikapasiteettiin adsorbentissa. Vahvemmassa nikkelikonsentraatiossa valmistetut adsorbentit ovat kapasiteetiltaan pienimpiä jokaisen kantajamateriaalin osalta. Kapasiteetti tutkittiin myös kahdesta silika-adsorbentista, joissa käytettiin 1,10-fenantroliiniliuosta, joka oli valmistettu etanoliin. SG Phen Et. 1:ssä ei ole nikkelimtemplaattia, kun SG Phen Et. 3:ssa se puolestaan on. SG Phen Et. 1:n ja SG Phen Aq 1:n nimissä olevat numerot vastaavat toisiaan, eli ”1” tarkoittaa nikkelimtemplaattitonta adsorbenttia ja ”3” adsorbenttia, jonka valmistuksessa käytettiin suurinta nikkelikonsentraatiota. Etanolimateriaalien 1,10-fenantroliinikapasiteetit jäivät erittäin pieniksi. Huomion arvoista on se, että nikkelimtemplaattisella adsorbentilla kapasiteetti on suurempi kuin nikkelimtemplaattittomalla.

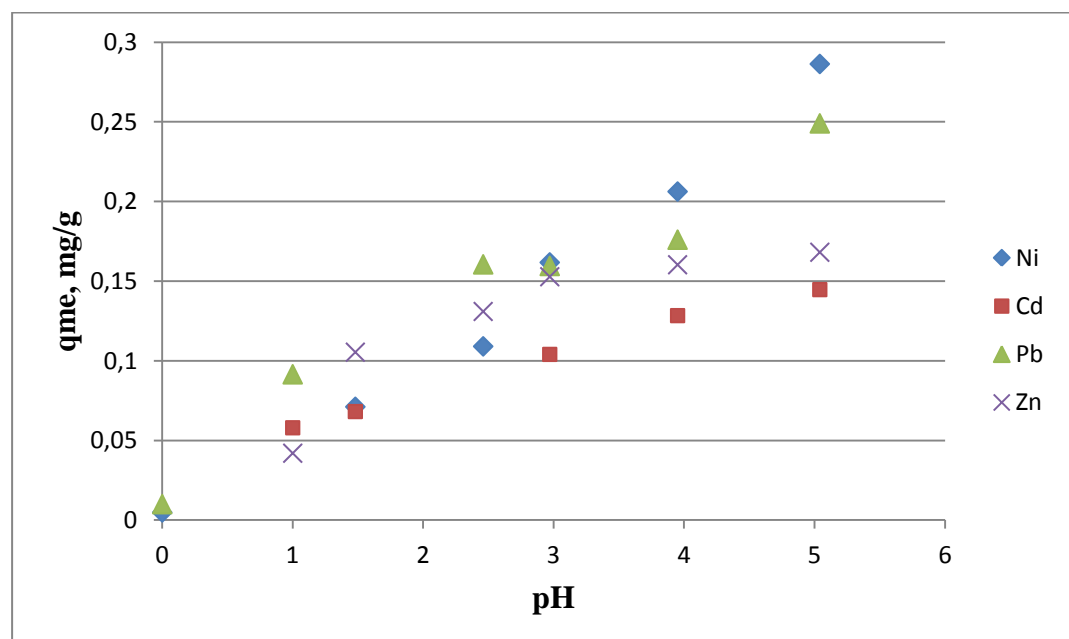
Vaikka XAD-4 ja aktiivihiili osoittivat hieman parempaa kapasiteettia 1,10-fenantroliinille, päädyttiin laajemmin kuitenkin tutkimaan silikapohjaisia adsorbentteja. Jos XAD-4:n tai aktiivihiili olisi osoittanut selvästi parempaa kapasiteettia, silika ei olisi ollut hyvä vaihtoehto. Erot kapasiteeteissa olivat kuitenkin niin pieniä eri kantajien välillä, että laajemmaksi tutkimuskohteeksi voitiin valita silika.

8.2 Tasapaino- ja regenerointikokeiden tulokset

Tasapaino- ja regenerointikokeilla tutkittiin materiaalien kykyä sitoa metalleja. Tasapainokokeilla selvitettiin, kuinka paljon adsorbentit kykenevät sitomaan metalleja liuoksesta. Regenerointikokeilla selvitettiin, kuinka kvantitatiivisesti metallit saadaan irrotettua adsorbentista happokäsittelyn avulla. Myös hapon vaikutusta selektiivisyyteen tutkittiin materiaaleilla Phen Aq 1, Phen Aq 2 ja Phen Aq 3.

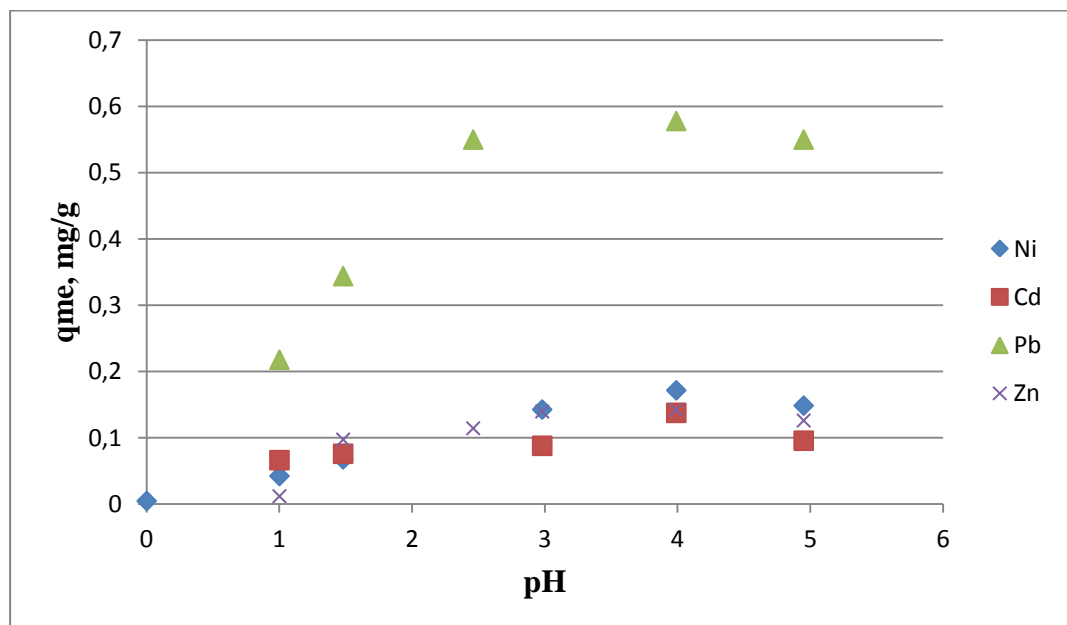
Tulosten perusteella havaittiin, että adsorbenttien kyky sitoa metalleja on melko huono. Regenerointikokeissa havaittiin, että metalleja ei saada kunnolla irrotettua adsorbenteista. Lisäksi havaittiin, että fysikaalinen adsorptio ei ole riittävä funktionalisointimenetelmä kelatoivien adsorbenttien valmistuksessa, sillä fysikaaliset voimat eivät olleet riittävän voimakkaita pitämään ligandia kiinnittyneenä kantajamateriaaliin.

Hapon vaikutusta materiaalien nikkelselektiivisyyden tutkittiin materiaaleilla SG Phen Aq 1 pH 5, SG Phen Aq 2 pH 5 ja SG Phen Aq 3 pH 5. Metalliliuoksena selektiivisyyskokeissa käytettiin liuosta, jossa oli 0,1 mol/l KNO_3 ja 20 mg/l Ni, Cd, Pb ja Zn -liuoksessa. Tulokset on esitetty kuvissa 11, 12 ja 13.



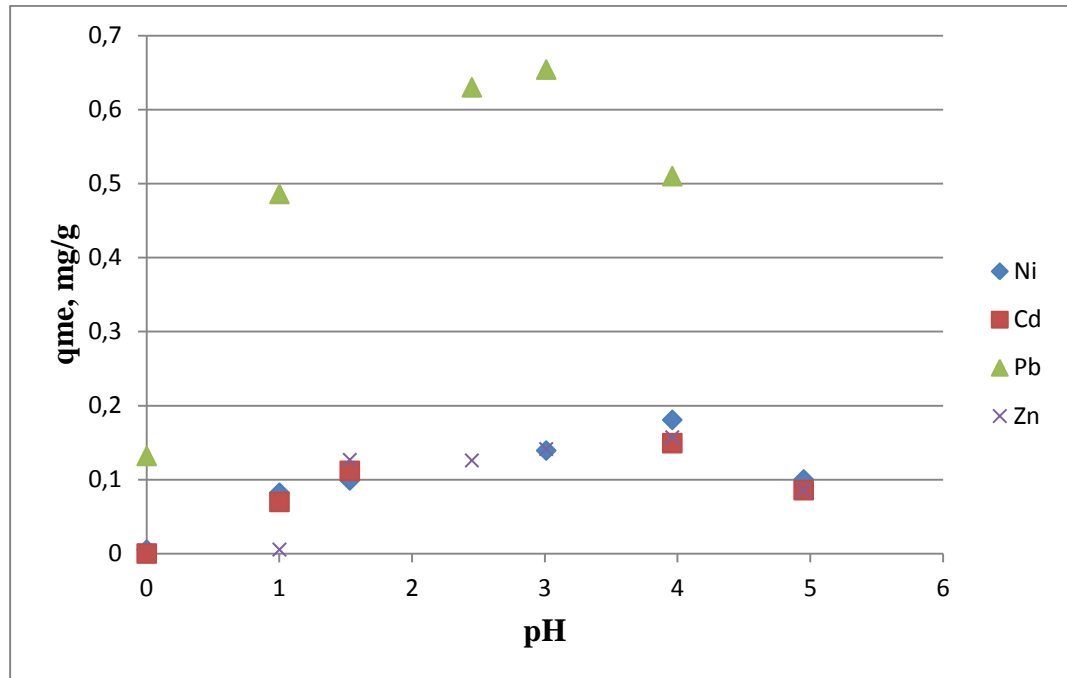
Kuva 11. Phen Aq 1 pH 5 -materiaalin kapasiteetti eri metalleille yksikössä mg metallia/g adsorbenttia. Adsorbentin määrä oli kokeessa 0,2 g ja metalliliuoksen tilavuus 50 ml. Koe suoritettiin huoneenlämmössä.

Kuvasta nähdään, että alhaisessa pH:ssa adsorbenttien metallikapasiteetit jäävät pieniksi. pH:n kasvaessa kapasiteetit kasvavat lineaarisesti, kunnes pH on noin 3. Tämän jälkeen kadmiumin ja sinkin kapasiteetit kääntyvät likimain vakioarvoon, jonka ne lopulta saavuttavat pH:n ollessa noin 5. Nikkelin ja lyijyn osalta pH:n kasvu näyttää kuvan perusteella kasvattavan adsorbenttien kapasiteettia myös korkeammassa pH:ssa. Etenkin adsorbenttien nikkelikapasiteetti näyttää kasvavan tasaisesti pH:n kasvaessa, mutta myös lyijyn kapasiteetti kasvaa. Mitä korkeammaksi pH:ta nostetaan, sitä selektiivisemmäksi adsorbentti tulee nikkeliä ja lyijyä kohtaan.



Kuva 12. Phen Aq 2 pH 5 -materiaalin kapasiteetti eri metalleille yksikössä mg metallia/g adsorbenttia. Adsorbenttien määrä oli kokeessa 50 mg ja metalliliuoksen tilavuus 50 ml. Koe suoritettiin huoneenlämmössä.

Materiaali, johon nikkeli-templaatti on kiinnitetty, poikkeaa selektiivisyydeltään selvästi nikkeli-templaattittomasta materiaalista. Kuvasta nähdään, että adsorbenttien kapasiteetti on nikkelin, kadmiumin ja sinkin osalta lähes identtinen koko koesarjan pH-alueella. Korkeimmillaan kapasiteetit ovat noin pH:ssa 4. Adsorbenttien lyijykapasiteetti on selvästi korkeampi kuin muiden metallien. Lyijyn kapasiteetti kasvaa vakioarvoonsa, joka on noin 0,55 mg lyijyä/g adsorbenttia, noin pH:ssa 2,5.



Kuva 13. Phen Aq 3 pH 5 -materiaalin kapasiteetti eri metalleille yksikössä mg metallia/g adsorbenttia. Adsorbentin määrä oli kokeessa 50 mg ja metalliliuoksen tilavuus 50 ml. Koe suoritettiin huoneenlämmössä.

Phen Aq 2 pH 5 -materiaalin tavoin kapasiteetti nikkelille, kadmiumille ja sinkille on lähes identtinen. Kyseisten metallien kapasiteetti on vain hieman suurempi maksimiarvossaan kuin Phen Aq 2 pH 5 -materiaalilla. Lyijylle kapasiteetti on selvästi suurin myös tässä adsorbentissa, mistä voidaan päätellä, että nikkelitemplaatti tekee lyijyn sitoutumisen helpommaksi. Lyijy saavuttaa maksimikapasiteettinsa noin pH:ssa 3, jonka jälkeen sen kapasiteetti kääntyy selvään laskuun.

Kuvista 11, 12 ja 13 havaitaan, että metalleista lyijy sitoutuu selvästi herkimmin nikkelitemplaattisilla materiaaleilla. Selektiivisyydestä voidaan näiden mittaustulosten perusteella esittää vain arvio, sillä kapasiteetit jäivät hyvin pieniksi. Syy pienille kapasiteeteille on mahdollisesti epäonnistunut adsorbointi.

9 Yhteenveto ja johtopäätökset

Työssä tutkittiin nikkelin ja 1,10-fenantroliinin välisen metallikompleksin muodostumista vesiliuoksessa eri nikkelin ja 1,10-fenantroliinin mooliosuuksilla. Muodostuvien kompleksien koostumuksen määrittämiseksi piirrettiin Job Plot -kuvaaja kullekin tutkitulle pH:lle. Kuvaajista havaittiin, että muodostuvat kompleksit ovat hyvin samanlaisia pH:sta riippumatta. pH:n vaikutusta tutkittiin myös tarkemmin yhdellä tietyllä nikkelin ja 1,10-fenantroliinin mooliosuudella, jotta pH:n vaikutuksesta saatiin parempi kuva. Samalla tutkittiin myös neljän eri happokonsentraation vaikutusta kompleksien muodostumiseen. Tuloksista havaittiin, että pH:n vaikutus kompleksien muodostumiseen oli hyvin pieni. 5 M HNO₃ häytti kompleksien muodostumista ja 10 M HNO₃ esti niiden muodostumisen kokonaan. Mikäli pH:n vaikutuksen tutkimiselle on tarvetta tulevaisuudessa, voidaan käyttää hyödyksi kemometriaa, jolloin voidaan minimoida laboratoriokokeiden määrä.

Työssä valmistettiin adsorbentteja silikasta, XAD-4:stä ja aktiivihielestä adsorboimalla tai imeyttämällä 1,10-fenantroliini tutkittuihin kantajiin. Kantajamateriaalien 1,10-fenantroliinikapasiteetteja tutkittaessa havaittiin, että kapasiteetit ovat lähellä toisiaan riippumatta kantajasta. Erot 1,10-fenantroliinikapasiteetteihin syntyivät nikkelimplaatin läsnäolosta. Koska kapasiteetit eivät merkittävästi eronneet eri materiaalien kesken, valittiin jatkotutkimuksiin silika. Silikapohjaisista materiaaleista lähempään tarkasteluun valittiin materiaalit SG Phen Aq 1 pH 5, SG Phen Aq 2 pH 5 ja SG Phen Aq 3 pH 5. Tuloksista havaittiin, että materiaalilla, jossa nikkelimplaattia ei ollut mukana, kapasiteetti kasvaa pH:n kasvaessa. Niillä materiaaleilla, joissa nikkelimplaatti oli mukana, pH:n kasvaminen lopulta kääntää kapasiteetin laskuun. Maksimikapasiteetti adsorbenttien Phen Aq 2 pH 5 ja Phen Aq 3 pH 5 tapauksessa oli pH-arvoilla 3–5, kun Phen Aq 1 pH 5:n tapauksessa maksimikapasiteettia ei pystytty kokeen perusteella havaitsemaan.

Tasapaino- ja regenerointikokeiden perusteella havaittiin, että fysikaalinen adsorptio ei ole sopiva funktionalisointimenetelmä kelatoivan adsorbentin valmistukseen. Fysikaaliset voimat eivät ole tarpeeksi vahvoja pitämään ligandia

kiinnittyneenä kiinteään kantajaan. Ligandin havaittiin irtoavan kantajamateriaalista regeneroinnin yhteydessä, jolloin sen kiinnittämisestä saatu hyöty menetettiin. Tutkimusta jatkettaessa on luovuttava fysikaalisesta adsorptiosta ja etsittävä keinoja ligandin kemialliseen liittämiseen kantajamateriaaliin, jolloin sidokset ovat huomattavasti kestävämpiä.

LÄHDELUETTELO

- ASET Laboratory, 2008, *ICP-MS Analysis*, saatavilla http://www.uaa.alaska.edu/enri/labs/aset_lab/Methods/aset-lab-methods-icp-ms-analysis.cfm, 13.03.2012
- Aveyard, R., Haydon, D. A., 1973, *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*, Syndics of the Cambridge University Press, Lontoo, Englanti, s. 145, 159
- Australian Government, Department of Sustainability, Environment, Water, Population and Communities, *Zinc and Compounds: Overview*, saatavilla www.npi.gov.au/substances/zinc/index.html, 11.03.2012
- Ayres, D. M., Davis, A. P., Gietka, P. M., 1994, *Removing Heavy Metals from Wastewater*, saatavilla http://www.mtech.umd.edu/ummap/documents/pmg_metal_precip_man1.pdf, 14.03.2012
- China Silica Gel Co., 2012, *Silica Gel Basics*, saatavilla www.china-silicagel.com/knowledge.html, 13.03.2012
- Dorfner, K. (Ed.) 1990, *Ion Exchangers*, Walter de Gruyter & CO., Berliini, Saksa, s. 7–8, 19–21, 74
- Encyclopaedia Britannica, 2007, *Chelate*, saatavilla www.britannica.com/EBchecked/topic/108427/chelate, 24.03.2012
- European Commission, 2010, *Exemption for the Use of Cadmium in Portable Batteries and Accumulators Intended for the use in Cordless Power Tools in the Context of the Batteries Directive 2006/6/EC*, saatavilla ec.europa.eu/environment/consultations/pdf/batteries_study.pdf, 10.03.2012
- Ezzeldin, H. A., Apblett, A., Foutch, G. L., 2010, *Synthesis and Properties of Anion Exchangers Derived from Chloromethyl Styrene Codivinylbenzene and Their Use in Water Treatment*, Hindawi Publishing Corporation, International Journal of Polymer Science, Volume 2010, Article ID 684051
- Health and Safety Executive, 1997, *Nickel and You*, saatavilla www.hse.gov.uk/pubns/indg351.pdf, 10.03.2012
- Helfferich, F., 1995, *Ion Exchange*, 1st edn, Dover Publications, Mineola, USA, s. 5–6, 8, 154
- IHS Chemical, 2011, *Silicates and Silicas*, saatavilla www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/silicates.aspx?pu=1&rd=chemihs#, 12.03.2012
- Jokinen, M., 1999, *Bioceramics by Sol-Gel Method: Processing and Properties of Monoliths, Films and Fibres*, Turku, Suomi, Åbo Akademi University

- Laatikainen, K., 2009, *Chelating Adsorbents in Purification of Hydrometallurgical Solutions*, PhD thesis, Lappeenranta, Lappeenranta University of Technology
- Leinonen, H., 1999, *Removal of Metals from Metal Plating Waste Waters Using Selective Ion Exchangers*, Helsinki, University of Helsinki
- Leyden, D. E., Luttrell, H. G., 1975, *Preconcentration of Trace Metals Using Chelating Groups Immobilized via Silylation*, Ateena, Kreikka, University of Georgia
- London Metal Exchange, 2012, *Industry Usage*, saatavilla www.lme.com/nickel_industryusage.asp, 10.03.2012
- Material Safety Data Sheet, *Cadmium MSDS*, saatavilla www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923223, 11.03.2012
- McMurry, J. E., Fay, R. C., 2008, *Chemistry*, Fifth Edition, Pearson Education, Inc., New Jersey, s. 782, 827
- Niemi, H., 2011, *Aineensiirtotekniikan perusteet*, luentomoniste, Lappeenranta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto
- Ościk, J., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, Chichester, Englanti, s. 28–29
- Oza, A. T., 1988, *Nickel Complexes of 1,10-Phenanthroline and 2,1'-Bipyridyl with Strong Intermolecular Interactions*, Gujarat, India, Sardar Patol University
- Pharmainfo.net, saatavilla http://www.pharmainfo.net/files/images/stories/article_images/SchematicRepresentationCrosslinkedPolymer.jpg, 06.06.2012
- Pehlivan, E., Altun, T., 2006, *Ion-Exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ Ions from Aqueous Solution by Lewatit CNP 80*, Konya, Selçuk University
- RPI, 1997, *Covalent Binding Mode*, saatavilla www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/IMMOB/covalent.htm, 02.04.2012
- Siemens Water Technologies, 2011, *Dissolved Metals Removal from Wastewater*, saatavilla http://www.water.siemens.com/en/applications/wastewater_treatment/metals-removal/Pages/default.aspx, 13.03.2012
- Szlag, D. C., Wolf, N. J., 1999, *Recent Advances in Ion Exchange Materials and Processes for Pollution Prevention*, USA, National Risk Management Research Laboratory
- TNO Strategy, Technology and Policy, 2005, *Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products*, saatavilla ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/studies/tno-lead_en.pdf, 11.03.2012

Tolonen, M., 2011, *Sinkki – elintärkeä hivenaine*, saatavilla www.tritolonen.fi/index.php?page=articles&id=134, 11.03.2012

Trochimczuk, A. W., Streat, M., 1998, *Novel Chelating Resins with Aminothiophosponate ligands*, PhD Thesis, Loughborough, Loughborough University

UC Davis ChemWiki, 2010, *High Coordination Numbers*, saatavilla http://chemwiki.ucdavis.edu/Wikitexts/UCD_Chem_124A%3A_Kauzlarich/ChemWiki_Module_Topics/High_Coordination_Numbers, 16.04.2012

Zaporozhets, O., Gawer, O., Sukhan, V., 1998, *The Interaction of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) Ions and Their Complexes with 1,10-phenanthroline Adsorbed on Silica Gel*, thesis, Kiova, Taras Shevchenko Kiyv University

Ääritalo, V., 2009, *Silicon Releasing Sol-Gel TiO₂-SiO₂ Thin Films for Implant Coatings*, PhD thesis, Turku, Suomi, Åbo Akademi University, s. 2