

# Analiza legure iz arheološkog nalazišta tankoslojnom kromatografijom nakon anodnog uzorkovanja

---

Kelava, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:074333>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-11-24**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Kelava

**ANALIZA LEGURE IZ ARHEOLOŠKOG  
NALAZIŠTA TANKOSLOJNOM  
KROMATOGRAFIJOM NAKON ANODNOG  
UZORKOVANJA**

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Članovi ispitnog povjerenstva: Izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger  
Dr. sc. Mirta Čizmić  
Dr. sc. Lidija Furač, viši predavač

Zagreb, rujan 2016.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za analitičku kemiju, akademske godine 2015./2016.*

*Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na ukazanom povjerenju i prilici za izradu ovog rada, na stručnom vodstvu, podršci, pomoći i trudu kojeg mi je pružila tijekom izrade ovog rada.*

*Zahvaljujem se tehničkim suradnicama Zavoda za analitičku kemiju, Slavici Kos i Tanji Ivančić, na pomoći tijekom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.*

*Najviše se od svega zahvaljujem svojoj obitelji, posebno roditeljima koji su mi ovo sve omogućili te su mi najveća podrška i oslonac tijekom cijelog školovanja.*



## **SAŽETAK**

### **ANALIZA LEGURE IZ ARHEOLOŠKOG NALAZIŠTA TANKOSLOJNOM KROMATOGRAFIJOM NAKON ANODNOG UZORKOVANJA**

Analiza slitina, kao i svaka druga kemijska analiza započinje uzorkovanjem. Metode uzorkovanja slitina uglavnom uključuju destruktivne metode kao što su struganje, svrdlanje i rezanje, a dobiveni komadi slitina otapaju se u jakim anorganskim kiselinama. Otopine takvih uzoraka najčešće se analiziraju atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) ili optičkom emisijskom spektrometrijom sa pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP - OES). U slučajevima ograničenih količina uzoraka slitine ili u situacijama kad destruktivno uzorkovanje slitine nije poželjno, poseže se za nedestruktivnim metodama uzorkovanja, a jedna je od tih metoda, metoda anodnog uzorkovanja, odnosno mikrodestruktivno anodno otapanje površine uzorka. Metoda anodnog uzorkovanja najčešće je povezana s tankoslojnom kromatografijom kao metodom kemijske analize.

Cilj ovog rada bio je analiza slitine arheološke važnosti, pronađene u moru. Analiza kojoj je prethodilo anodno uzorkovanje, provedena je tankoslojnom kromatografijom. Uz samu analizu, određen je optimalni razvijatelj za razdvajanje komponenata olovnih legura, uvjeti anodnog uzorkovanja, elektrolit za uzorkovanje, te vrijeme nanošenja uzorka na kromatografsku podlogu.

Analizom su određene glavne komponente legure, što se podudara s prethodno napravljenom destruktivnom, spektrometrijskom analizom sastava legure. U najvećoj mjeri sastoji se od olova i kositra. Spektrometrijska metoda daje točnije rezultate analize, no za razliku od tankoslojne kromatografije dugotrajna je s obzirom na pripremu uzorka i zahtjeva skuplju opremu. Tankoslojna kromatografija izvrsna je kao preliminarna metoda s glavnom prednosti anodnog uzorkovanja, no nije moguće odrediti sporedne komponente i elemente u tragovima.

**Ključne riječi:** slitine, olovo, tankoslojna kromatografija, nedestruktivno uzorkovanje, anodno uzorkovanje

## **SUMMARY**

### **THE ANALYSIS OF THE ALLOY FROM THE ARCHAEOLOGICAL FINDING BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY AFTER ANODIC SAMPLING**

The analysis of alloys, as well as any other chemical analysis begins by sampling. Sampling methods of alloy mainly include destructive methods such as turning, boring and cutting, and obtained pieces of alloy dissolve in strong inorganic acids. Solutions of such samples are commonly analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) or optical emission spectrometry with inductively coupled plasma excitation in the plasma (ICP-OES). In cases of limited amounts of samples of alloys or in situations where destructive sampling of the alloy is not desirable, we are reaching out to non-destructive methods of chemical analysis and sampling, and one of these methods is the method of anodic sampling or micro-destructive anodic dissolution of the sample surface. A method of sampling an anode is usually associated with thin-layer chromatography as a method of chemical analysis.

The aim of this study was to analyze alloy of archaeological significance, found in the sea. The analysis which was preceded by anodic sampling is carried out by thin-layer chromatography. In addition to the analysis, an optimum developer for the separation of the components of lead alloys was determined, such as sampling conditions anode, electrolyte for sampling, and time applying the sample to the chromatography medium.

The analysis determined certain major components of the alloy, which is consistent with previously conducted destructive, spectrometric analysis of the alloy composition. For the most part it consists of lead and tin. Spectrometric method gives more accurate results of the analysis, but unlike the thin-layer chromatography takes more time due to the sample preparation and expensive equipment. Thin-layer chromatography is an excellent method as a preliminary with the main advantage of anodic sampling, but it is not possible to determine the minor component and trace elements.

**Keywords:** alloy, lead, thin layer chromatography, non-destructive sampling, anodic sampling

## SADRŽAJ

<b>1.</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>OPĆI DIO</b>	<b>4</b>
2.1.	Olovo i svojstva olova	5
2.1.1.	Olovne slitine	6
2.2.	Uzorkovanje i analiza slitina	7
2.2.1.	Uzorkovanje slitina	8
2.2.2.	Anodno otapanje slitina	9
2.3.	Tankoslojna kromatografija	12
2.3.1.	Kromatografski sustav	13
2.3.1.1.	Nepokretna faza	15
2.3.1.2.	Pokretna faza	17
2.3.2.	Određivanje metalnih iona tankoslojnom kromatografijom	18
2.3.2.1.	Uzorkovanje i priprema uzorka za tankoslojnu kromatografiju	20
<b>3.</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DIO</b>	<b>21</b>
3.1.	Materijali	22
3.1.1.	Otopine	22
3.1.1.1.	Priprema otopina metalnih iona	22
3.1.1.2.	Reagensi za vizualizaciju	22
3.1.1.3.	Otapala i ostale kemikalije	22
3.1.2.	Kromatografske podloge	23
3.2.	Instrumenti	23
3.2.1.	Uređaj za nanošenje uzoraka na tanki sloj	23
3.2.2.	Snimanje kromatograma	23
3.2.3.	Uređaj za anodno uzorkovanje	23
3.3.	Metode rada	24
3.3.1.	Tankoslojna kromatografija	24
3.3.2.	Anodno uzorkovanje	25
3.3.3.	Priprema uzoraka za anodno uzorkovanje	25
3.3.4.	Vizualizacija i detekcija mrlja	26
3.4.	Plan i provedba eksperimenta	26
3.4.1.	Uzorak legure od povijesne važnosti	26

3.4.2.	Određivanje kromatografskih uvjeta	26
3.4.3.	Odabir sustava razvijača	26
<b>4.</b>	<b>REZULTATI I RASPRAVA</b>	<b>27</b>
4.1.	Određivanje optimalnih uvjeta kromatografske analize metalnih iona i anodnog otapanja slitina	28
4.1.1.	Kromatografska analiza	28
4.1.2.	Anodno otapanje	34
4.2.	Analiza legure iz arheološkog nalazišta	36
<b>5.</b>	<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>38</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURA</b>	<b>40</b>
<b>7.</b>	<b>DODACI</b>	<b>43</b>
7.1.	Popis slika	44
7.2.	Popis tablica	44
7.3.	Životopis	45

# 1. UVOD

Svaka kemijska analiza započinje uzimanjem uzorka. Neispravnim uzorkovanjem ne mogu se dobiti upotrebljivi rezultati analize. Analiza može biti provedena izrazito precizno, no ukoliko uzorak ne sadržava sve komponente u istom omjeru kao i ispitivan materijal, dobiveni rezultati nisu reprezentativni jer nemaju očekivanu vrijednost. Pri uzorkovanju posebno treba obratiti pažnju na sljedeće čimbenike: masu materijala koja je dostupna za analizu, sastav i stanje uzorka, omjer komponentata koji se određuju, granicu detekcije i kvantifikacije, zahtijevanu točnost, te cijenu uzorka. Metode uzorkovanja čvrstih materijala poput slitina uglavnom podrazumijevaju destruktivne metode poput struganja, svrdlanja i rezanja, a dobivene strugotine ili komadi slitina potom se otapaju u anorganskim kiselinama. Dobivene otopine analiziraju se najčešće spektrometrijskim metodama kao što su atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) ili optička emisijska spektrometrija s pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES), zbog niske granice detekcije i precizne analize.

Međutim, problem nastaje kad je količina uzorka slitine ograničena ili je poželjno sačuvati izvorni oblik i funkciju, bez destruktivne obrade. Tad se zahtjeva mikrodestruktivno ili gotovo nedestruktivno uzorkovanje slitina, što je slučaj kod uzorkovanja umjetničkih, povijesnih i arheoloških artefakata. U tom slučaju preporuča se metoda anodnog uzorkovanja kao jedna od mikrodestruktivnih metoda uzorkovanja. Metoda anodnog uzorkovanja slitina povezana je najčešće s metodom tankoslojne kromatografije kao metodom analize. Navedena metoda uzorkovanja uključuje uzimanje uzorka s površine materijala.

Slitine nisu u potpunosti homogenog sastava, jer udio komponentata, zbog postupaka njihove pripreme, nije jednak na površini i unutrašnjosti slitine. U ovakvim slučajevima analitičar treba biti svjestan da se anodnim uzorkovanjem, bez obzira na izvedene značajke upotrijebljene metode određivanja, ne mogu dobiti potpuno pouzdani rezultati o prosječnom sastavu uzorka. To ne umanjuje važnost njegove uporabe u opisanim slučajevima, ali i u kontroli kvalitete tehnoloških procesa, gdje brzina analize ima prednost pred njezinom točnošću.

Glavni je cilj ovog rada odrediti sastav legure iz arheološkog nalazišta tankoslojnom kromatografijom prethodnim nedestruktivnim anodnim uzorkovanjem. Sastav slitine već je određen spektrometrijskom metodom. Glavne su komponente olovo u većem udjelu te kositar. Prethodnim istraživanjima ustanovljeno je da se olovo u većini sustava razvijača razvlači duž fronte otapala te se kao takvo ne može odrediti. Zadatak rada jest odrediti razvijač čijom primjenom neće dolaziti do ovog fenomena, odnosno postići separaciju olovnih iona u obliku kružne mrlje koja se kao takva može uzeti u razmatranje. Potrebno je također odrediti i uvjete anodnog uzorkovanja: elektrolit za provedbu uzorkovanja površine slitine te vrijeme nanošenja uzorka na kromatografsku podlogu. [1]

## 2. OPĆI DIO



## 2.1. Olovo i svojstva olova

Olovo se u prirodi najčešće pojavljuje u obliku sulfida, PbS, kao mineral galenit. U nešto manjoj mjeri pojavljuje se u obliku minerala: ceruzit ( $\text{PbCO}_3$ ), anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ) i krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ).

Za dobivanje olova iz galenita postoji nekoliko različitih postupaka, a jedan je od njih prženje olovne rude u struji zraka kako bi sav sulfid prešao u oksid, PbO koji se potom reducira s koksom do sirovog olova. Tako dobiveno sirovo olovo sadrži manje ili veće količine bakra, antimona, arsena, sumpora, kositra i srebra. Veći dio tih primjesa uklanja se ponovnim taljenjem olova, miješanjem u struji zraka, te oksidacijom primjesa.

Čisto olovo težak je i mekan metal s niskim talištem. Svježe izrezano, na prerezu pokazuje srebrno – metalni odsjaj koji brzo potamni. Brzo tamnjenje takvog metalnog odsjaja uzrok je stvaranju zaštitnog sloja, odnosno patine koji se sastoji od oksida i karbonata. [2]

Olovo se u vodi ne otapa, no u prisustvu kisika, koji je gotovo uvijek prisutan u prirodnim vodama, olovo se otapa zbog elektrokemijskih redoks procesa, odnosno korozije olova. Zbog velikog prenapona vodika na olovu, kloridna kiselina ne otapa olovo unatoč tome što mu je redukcijski potencijal negativan. Taj fenomen čini olovo mnogo plemenitijim nego što ono jest, a analogno ovome, vladaju se i ostale neoksidirajuće kiseline. U razrijeđenoj sulfatnoj kiselini olovo stvara zaštitni sloj sulfata na površini metala koji štiti metal od daljnjeg utjecaja kiseline. Tek vruća kiselina masenog udjela većeg od 80 % otapat će olovo. [3]

Najveću primjenu olovo ima u proizvodnji akumulatora i lako taljivih slitina za meko lemljenje.

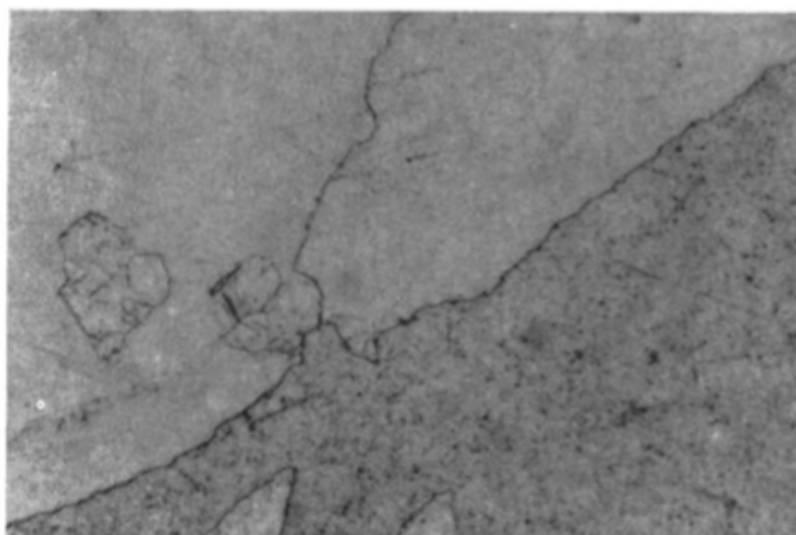
Vrlo dobro apsorbira alfa, beta i gama zrake, stoga se od olova izrađuju zaštitne radiološke obloge, oklopi, blokovi, pregače, rukavice i sl., kao zaštita protiv radijacije; prvenstveno od vrlo prodornog gama nuklearnog zračenja (X-zrake). [2]

### 2.1.1. Olovne slitine

Kako bi mu se poboljšala mehanička svojstva, čvrstoća i otpornost na koroziju, najčešće se legira s kositrom i antimonom, a rjeđe i bakrom, bizmutom, kadmijem i srebrom. Najpoznatije su slitine s antimonom i kositrom, koje su boljih mehaničkih svojstava od samog olova. Legura olova i kositra naziva se lem, a pripada mekim legurama olova niskog tališta te se koristi u tehničkim operacijama lemljenja. Lemljenje je postupak spajanja metalnih materijala s pomoću rastaljenog dodatnog metala (lema), čija je temperatura taljenja ispod temperature taljenja osnovnog materijala. Osnovni metal je kvašen lemom bez da se sam tali. [5]

Olovo visoke čistoće karakterizira gruba zrnata struktura. Gruba zrnata mikrostruktura posljedica je niske stope nukleacije novih čestica i primjesa rastaljenih nečistoća. Zbog toga je pri legiranju binarnih slitina potrebno dodati veće količine drugog materijala koji regulira takvu zrnatu strukturu i smanjuje ju. Najbolje strukture slitine dobivaju se legiranjem u većoj koncentraciji arsena, antimona, srebra, kadmija i kositra. Na Slici 1. Prikazana je mikrostruktura olovne slitine masenog udjela kositra 5% pri povećanju 100:1.

Legiranje takvih slitina provodi se na približno 500 °C u atmosferi plemenitog plina argona, kako bi se spriječila oksidacija legiranih komponenata. [6]



**Slika 1.** Mikrostruktura slitine Pb-Sn (5 % Sn) (povećanje 100:1) [6]

## 2.2. Uzorkovanje i analiza slitina

Uzorkovanje materijala prvi je i najvažniji korak u svakom analitičkom postupku. Glavni je izvor pogreške, odnosno netočnosti dobivenih rezultata. Ukoliko uzorak ne sadržava sve sastojke materijala, odnosno ukoliko nije reprezentativan i najtočnije provedena analiza daje pogrešne rezultate.

Uzorci metala i slitina dobivaju se piljenjem, mljevenjem ili svrdlanjem. Krhotine metala ili slitina skinute s njegove površine ne mogu sa sigurnošću predstavljati cijeli materijal, te je nužno uzeti i dio uzorka iz njegove unutrašnjosti. Reprezentativan uzorak uzima se na nasumce izabranim mjestima, na površini i u unutrašnjosti. Tako dobiveni laboratorijski uzorak podvrgava se metodama kemijske analize slitina što podrazumijeva gravimetrijske, volumetrijske i instrumentalne metode. Za ove metode nužno je imati velike količine, odnosno veliki volumen uzoraka kako bi se dobili reproducibilni rezultati. [7]

Mnogo je načina uzorkovanja materijala ovisno o željenim rezultatima analize. Postupak anodnog uzorkovanja jedan je od načina uzorkovanja slitina. Zadatak je uzorkovanja za analitičku namjenu dobiti odgovarajuće malu masa materijala koja će predstavljati cjelokupnu masu ispitivanog predmeta.

Način uzorkovanja s ciljem dobivanja analitičkih informacija ovisi o tri čimbenika:

1. zahtjev o informaciji;
2. masa (agregatno stanje, količina, oblik) iz koje se pripravlja uzorak
3. raspoloživi analitički postupci i cijene analize.

Informacije o točnosti i preciznosti postupaka mogu se razlikovati od podataka analize. Informacija o preciznosti i točnosti postupaka sastoji se od tri podatka, gornje granice, donje granice i postotka vjerodostojnosti da se tražena vrijednost nalazi unutar područja donje i gornje granice detekcije. [8]

U većini analitičkih zahtjeva potrebna vjerodostojnost iznosi 95 % i više.

Prilikom uzimanja uzorka važno je uzeti u obzir da se samom metodom ne oštećuje ispitivana masa, odnosno da se ne oštećuju funkcionalna svojstva nekog dijela izratka, kao što je slučaj u ovom radu. Za takve zahtjeve koriste se tzv. nedestruktivne metode ispitivanja. [1]

### 2.2.1. Uzorkovanje slitina

Metode mikro-uzorkovanja mogu se podijeliti u mehaničke i elektrokemijske metode. Primjena anodnog uzorkovanja nije bezuvjetna, već je ograničena mnogim faktorima od kojih je osnovni nemogućnost anodnog otapanja svih komponenata slitine, pa se oni ne mogu odrediti, odnosno detektirati u ispitivanoj slitini.

Sljedeći je problem ove metode uzorkovanja elektrodni potencijal koji je specifičan i različit, ovisno o elementu, kao i elektrokemijski procesi koji se odvijaju prilikom anodnog otapanja metala. Ostali problemi vezani za anodno uzorkovanje su napon pri uzimanju uzorka, vrijeme potrebno za samo uzorkovanje, dodirna površina te vrsta, koncentracija i količina elektrolita. [9]

Pri odabiru metode uzorkovanja potrebno je voditi računa o tome je li analizirana masa elektrovodljiva ili nije. U slučaju elektrovodljive mase može se primijeniti elektrokemijsko uzorkovanje. [9]

Ovakvi se čimbenici mogu držati pod kontrolom ukoliko se pogreška koja se ponavlja drži konstantnom, odnosno poznavanjem zakonitosti anodnog otapanja moguće je odabrati optimalne uvijete.

Zbog male mase uzorka dobivene anodnim otapanjem slitina žica tankoslojna kromatografija najpogodnija je metoda za određivanje sastava slitine.

Prilikom uzimanja uzorka važno je uzeti u obzir da se samom metodom ne oštećuje ispitivana masa, odnosno da se zanemarivo oštećuje te se u tu svrhu primjenjuju mikrodestruktivne, odnosno nedestruktivne metode uzorkovanja.

Jedna od metoda nedestruktivnog uzorkovanja metala i slitina je uz pomoć dijamanta. Na površini diska impregnirane su dijamantne čestice kojima se polira površina metala te se taj tanko ostrugani film dalje, u struji plina argona, analizira ICP - MS metodom. [1, 10]

Metoda tzv. *splitter* testa je metoda mikro-uzorkovanja slitina. Slitina se brusi, a dobiveni metalni prah se potom sakuplja na samoljepljivu grafitnu foliju, koja postaje vodljiva, a time pogodna za analizu. [11]

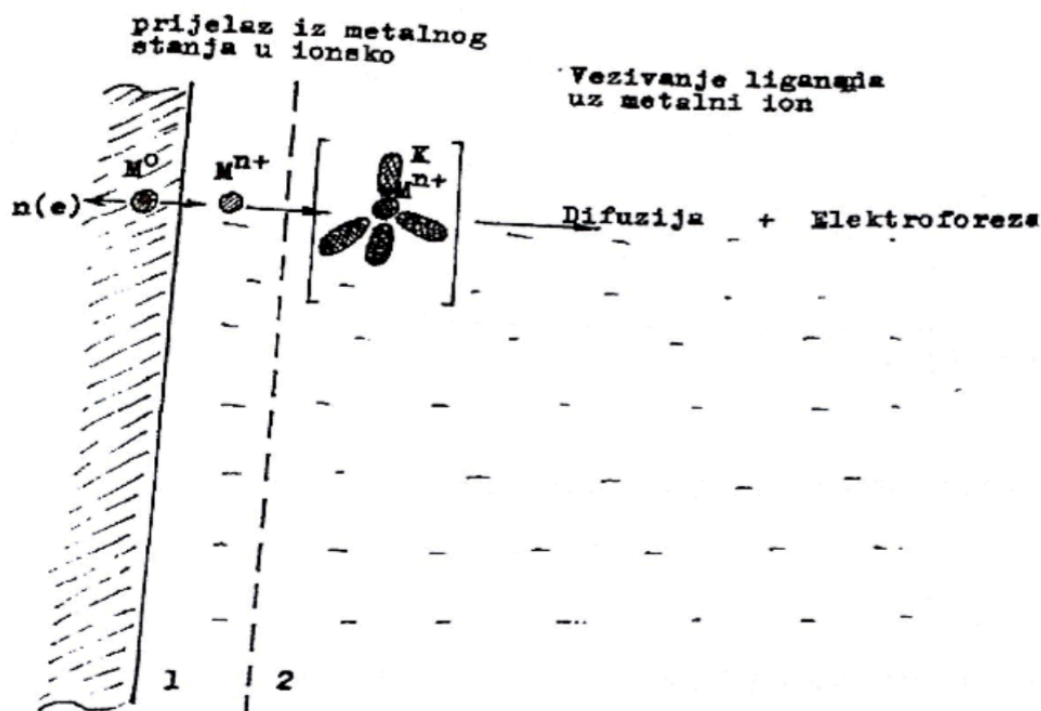
Noviji je način uzorkovanja slitina uzimanje uzoraka abrazijom ili struganjem njihove površine grafitnom elektrodom impregniranom parafinom

pri čemu se skida sloj mikročestica s uzorka. Uloga parafina je vezivanje čestica metala na vodljivu elektrodu, koja se potom uranja u otopinu elektrolita. [12]

U novije vrijeme sve se više koriste izravne metode uzorkovanja slitina anodnim elektrokemijskim otapanjem mikro količina uzoraka, umjesto navedenih mehaničkih metoda. Uzorak se u tom slučaju ponaša kao anoda koja se otapa zatvaranjem strujnog kruga odgovarajućom katodom unutar otopine elektrolita, pri čemu se primjenjuje odgovarajuća struja tijekom određenog vremenskog intervala, dakle uzorkovanje se provodi galvanostatski. Izravno elektrokemijsko galvanostatsko uzorkovanje provodi se otapanjem slitina pomoću šuplje srebrene igle kao katode kroz čiju unutrašnjost struji otopina odgovarajućeg elektrolita. Elektrokemijsko otapanje se provodi na 16 strujnih razina od 0 mA do 500 mA, a kompjutorskim se programom kontrolira vrijeme anodnog otapanja. Slično ovoj metodi uzorkovanja često se primjenjuje uzorkovanje kanalnom tekućom elektrodom (CFE), koja se koristi i za proučavanje mehanizama anodnog otapanja različitih metala. [13]

### **2.2.2 Anodno otapanje slitina**

Elektrokemijski proces anodnog uzorkovanja analogan je elektrolizi, prikazan na Slici 2. Zamjenom referentne elektrode nekom slitinom dolazi do otapanja te slitine. Ukoliko je napon otapanja prenizak, onda se otapa samo onaj metal koji ima niži potencijal izlučivanja, odnosno metal s nižim potencijalom otapa se brže od metala s višim potencijalom izlučivanja. Za očekivati je da će anodnim otapanjem doći do osiromašenja atoma metala s višim električnim potencijalom izlučivanja na samoj površini metala, ali kada je električni napon niži od potrebnog kako bi došlo do rastvaranja atoma metala višeg potencijala izlučivanja. Ukoliko je električni napon na elektrodama dovoljno visok, taj učinak izostaje. [14]



Slika 2. Shematski proces anodnog otapanja slitine [14]

Prema Faradayevom zakonu elektrolize proizlazi slijedeće: struja jakosti  $I$  ampera koja teče  $t$  sekundi kroz neku elektrolitičku ćeliju istaloži  $m$  grama tvari molarne mase  $M$  i broja izmjenjenih elektrona  $z$ , prema formuli:

$$m = \frac{I \times t \times M}{z \times F} \quad (2.1.)$$

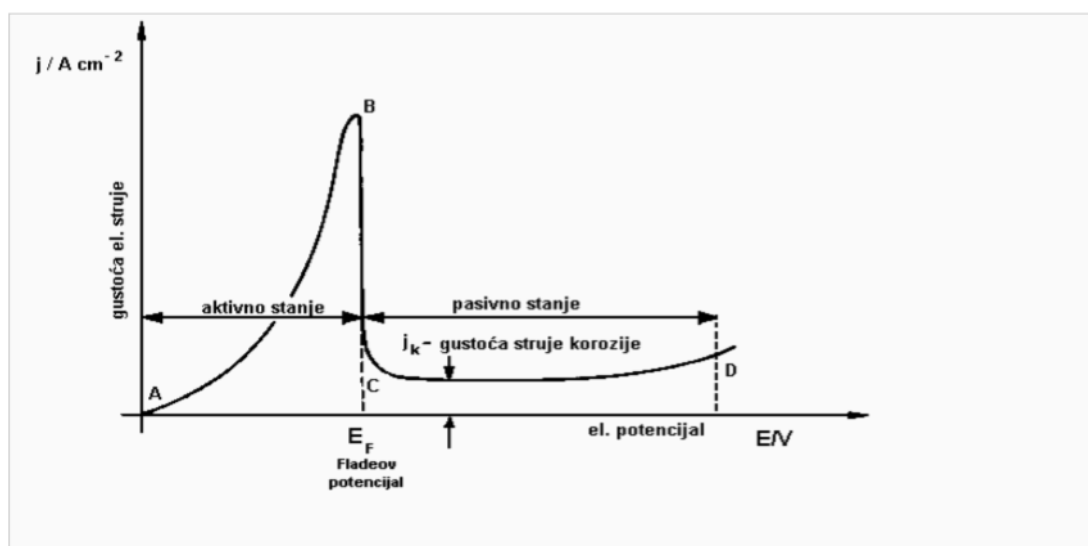
U posebnom slučaju, kad je umnožak  $I \times t$  jednak jedinici, odnosno prolaskom jednog kulona naboja, vrijednost  $m$  definira se kao elektrokemijski ekvivalent označen s  $m_e$ :

$$m_e = \frac{M}{z \times F} \quad (2.2.)$$

i

$$m = m_e \times I \times t \quad (2.3.)$$

Promatranjem procesa otapanja metala, dobiva se ovisnost gustoće struje i potencijala prikazanoj na Slici 3.



**Slika 3.** Ovisnost gustoće struje i potencijala pri pojavi pasivizacije [9]

U aktivnom stanju metala u realnom sustavu, metali se otapaju, ako je potencijal dovoljno pozitivan, prema reakciji:

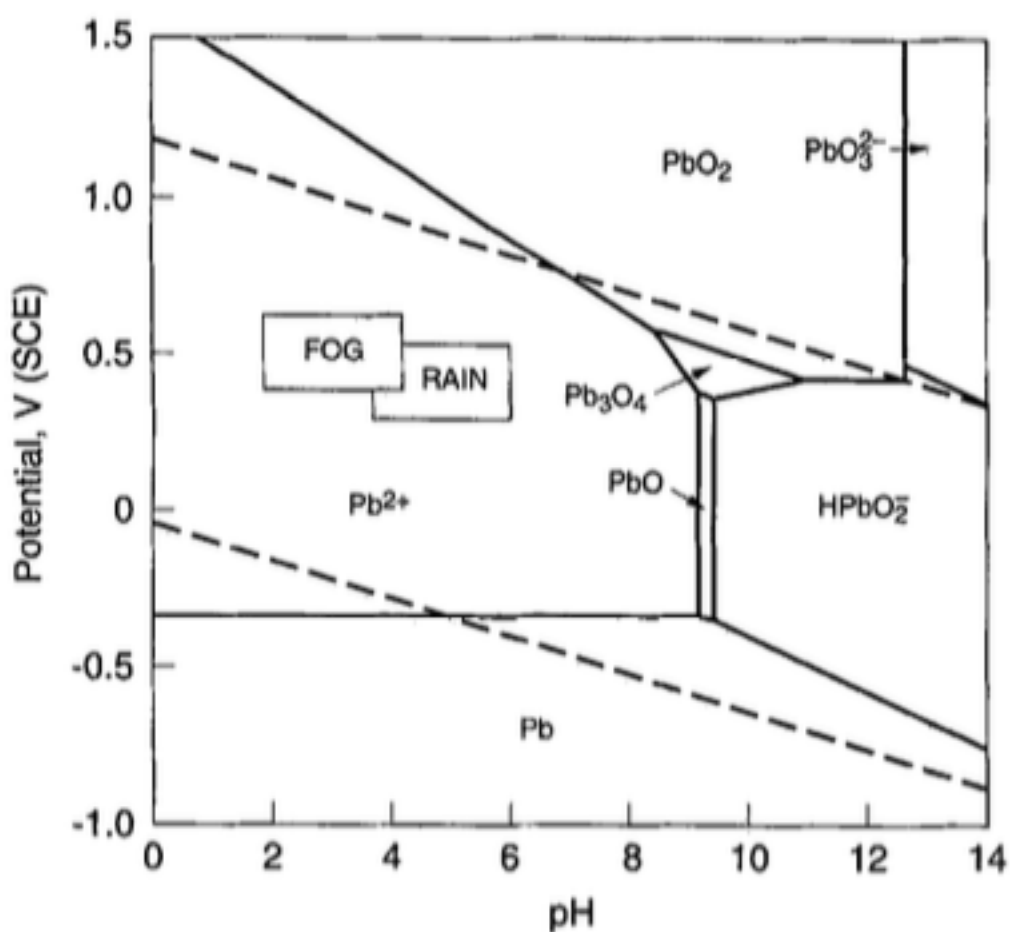


Ako je elektrolit jako oksidirajući, ili ako je gustoća anodne struje dovoljno velika, metal može prijeći u pasivno stanje u kojem je prijelaz iona metala s metala u elektrolit onemogućen zbog nastanka površinskog filma. Oblik krivulje gustoća struje – potencijal je karakterističan za prijelaz iz aktivnog u pasivni oblik. Iznad vrijednosti potencijala  $E_F$ , tzv. Fladeovog potencijala, stvara se oksidni film na površini, te slijedi jaki diskontinuitet u gustoći struje  $j$ . [9]

Pasivnost metala do danas nije u potpunosti objašnjena. Postoji nekoliko teorija za objašnjenje uzroka od koji su dvije najvažnije: teorija pasivne prevlake i adsorpcijska teorija pasivnosti. Otapanje slitina u pasivnom stanju je potpuno različito od otapanja slitina u aktivnom stanju.

Olovne slitine imaju sklonost stvaranju slojeva na površini, koji su produkti korozije. Kako bi anodno uzorkovanje bilo reprezentativno, odnosno kako bi uzorak predstavljao cjelinu iz koje potječe, ili barem djelomično obzirom na površinu metala, potrebno je prethodno očistiti površinu metala i ukloniti tanki sloj koji je nastalo pasivacijom površine slitine. [3]

Korozijski procesi na površini metala analogni su anodnom otapanju slitina, stoga je potrebno dobro poznavati ponašanje pojedinih metala koji su glavne komponente pojedinih slitina u različitim elektrolitima, ali i ovisnost o promjeni potencijala i pH-vrijednosti kod sobne temperature, kako bi se predvidjeli idealni uvjeti uzorkovanja obzirom na vrstu slitine, odnosno obzirom na njezin sastav. Na Slici 4 prikazan je dijagram ovisnosti potencijala i pH vrijednosti kod sobne temperature za olovo i njegove produkte korozije – Pourbaixov dijagram za olovo.



**Slika 4.** Pourbaixov dijagram za olovo [3]

### 2.3. Tankoslojna kromatografija

Kromatografija je u širem smislu fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci smjese odjeljuju ovisno o brzinama kojima ih plinovita ili tekuća mobilna faza nosi kroz kolonu nepokretne faze. Kromatografiju je izumio ruski botaničar Mikail Semenovič Cvet početkom dvadesetog stoljeća. Primijenio je kromatografsku tehniku za odjeljivanje otopine biljnog pigmenta klorofila i



ksantofila prolazom kroz staklenu kolonu napunjenu sitnozrnim kalcijevim (II) karbonatom. [7]

Tankoslojna kromatografija ide u red kromatografskih postupaka pod zajedničkim nazivom plošna kromatografija u koju se ubraja i kromatografija na papiru. Izraz plošna kromatografija označuje otvorene kromatografske sustave u kojim je nepokretna faza ili kromatografski papir ili sloj nepokretne faze nanesen na inertnu podlogu. Tada je riječ o tankoslojnoj kromatografiji (TLC). Uvođenjem slojeva s fino granuliranim veličinom čestica i dodatne instrumentacije, tankoslojna kromatografija počinje se prepoznavati kao tankoslojna kromatografija visoke djelotvornosti (HPTLC), moderna instrumentalna tankoslojna kromatografija, koja se bitno razlikuje od klasične tankoslojne kromatografije. [8]

### **2.3.1. Kromatografski sustav**

Kromatografski sustav čine analizirani uzorak te pokretna i nepokretna faza. O njihovom optimalnom izboru ovisi učinkovitost kromatografskog razdvajanja pa se izboru pokretne i nepokretne faze treba pristupiti s posebnom pozornosti. Nepokretna faza treba biti odabrana kako bi zadržavanje molekula u njoj bilo selektivno, odnosno kako bi različiti sastojci smjese bili uz nju vezani u različitim vremenskim razdobljima, što uzrokuje razdvajanje smjese.

Uzorak koji je potrebno kromatografski odijeliti i dokazati unosi se u plošnoj kromatografiji u vrlo malom volumenu na nepokretnu fazu. Uspostavljanjem kromatografskog procesa nakon stanovitog vremena dolazi do razdvajanja smjese.

Informacija o uspješnosti separacije sadržana je u kromatogramu, tj. zapisu koncentracijskog ili masenog profila komponenata uzorka nakon završenog procesa razdvajanja. Na temelju broja opaženih koncentracijskih profila može se zaključiti o složenosti ispitivanog uzorka. Položaj mrlje na kromatogramu pomaže nam u dokazivanju kvalitativnog sastava uzorka, a na temelju površine kromatografske krivulje, odnosno njezine visine može se dobiti kvantitativna procjena.

Kvantitativna tankoslojna kromatografija razvija se prema sve većim mogućnostima određivanja komponenata prisutnih u tragovima i određivanja

sličnih spojeva, koje je drugim metodama teško odrediti. Takvom razvoju najviše je pridonijelo usavršavanje postojećih i sintetiziranju novih, vrlo selektivnih sorbensa te razvoj sofisticiranih uređaja za nanošenje uzoraka na tanki sloj i za izravno određivanje koncentracije (mase) analita na kromatogramu. [1]

Postoje dvije skupine tehnika određivanja mase ili udjela uzorka na tankom sloju:

- posredna tehnika (supstanca se prethodno eluira s kromatograma i njezina se vrijednost dobiva spektrofotometrijski);

- izravno mjerenje količine komponenata uzorka u mrlji – denzitometrija.

Obje metode daju pogrešku od 3-5 %. [16]

Koncentracija analita u kromatografskoj mrlji izravno se može odrediti na više načina i to:

- vizualnom usporedbom (usporedba veličine i intenziteta obojenosti mrlja);

- na temelju mjerenja određenih parametara mrlja na kromatogramu (širina mrlje);

- intenzitetom apsorpcije ili fluorescencije u mrlji (denzitometrijsko određivanje).

Kako bi kvalitativno ili kvantitativno određivanje analita u kromatografskoj mrlji bilo moguće, nužno je provesti vizualizaciju dobivenih mrlja nakon razvijanja kromatograma. Vizualizaciju je moguće ostvariti na brojne načine, a glavni kriterij za odabir metode su priroda adsorbensa i svrha kromatografskog razdvajanja. Najčešće se upotrebljavaju reagensi koji u reakciji s analitom daju obojene mrlje, posebice za detekciju i vizualizaciju anorganskih tvari. Koriste se i fluorescentne i fosforescentne tvari u tankom sloju adsorbensa ili u reagensu za detekciju te radioaktivne metode.

Osnovni kriterij za identifikaciju spojeva tankoslojnom kromatografijom je njihova pokretljivost na tankom sloju, tj. vrijednost  $R_F$ . Vrijednost  $R_F$  je omjer udaljenosti sredine mrlje od starta ( $z$ ) i udaljenosti fronte pokretne faze od starta ( $l$ ):

$$R_F = z/l \quad (2.4.)$$

Nedostatak je što vrijednosti  $R_F$  tvari nisu ponovljive. Različiti uzorci iste komponente ponekad, ukoliko uvjeti kromatografskog razdvajanja nisu

identični, pokazuju mala odstupanja u ponašanju, čak i na istoj podlozi. Ova odstupanja su češća u kromatografiji normalnih faza a mogu se smanjiti uporabom komercijalnih kromatografskih podloga.

Na ponovljivost vrijednosti  $R_F$  utječu:

- priroda adsorbensa, debljina sloja, udio vlage (atmosfera),
- razvijatelj ili pokretna faza,
- priroda i količina nanesenog uzorka,
- zasićenost komore,
- temperatura.

U svrhu kvantitativne analize proizvedeni su sorbensi sa zrcima podjednake veličine i što sličniji kugli čime se smanjuje vrijeme zadržavanja molekula u nepokretnoj fazi i turbulencija otapala pri prolazu kroz sloj, a ujedno su se, uvođenjem funkcionalnih skupina na površini sorbensa, dobili sorbensi konstantnih svojstava sorpcije. [15]

### **2.3.1.1. Nepokretna faza**

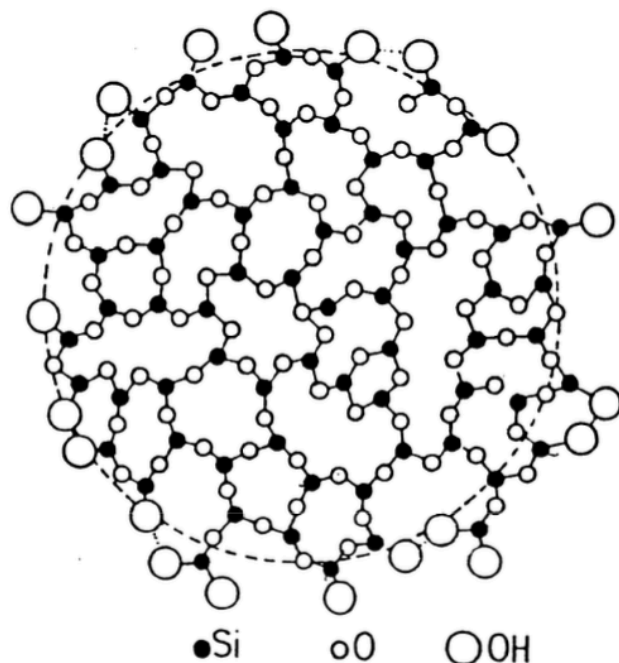
Nepokretnu fazu u tankoslojnoj kromatografiji čini tanak sloj sorbensa fiksiran na pogodnoj inertnoj podlozi (staklo, metalna ili plastična folija). S obzirom na kemijsku strukturu i polarnost, sorbensi se dijele na:

- polarne anorganske (hidrofilne) sorbense, čiji su predstavnici silikagel, aluminijski oksid i magnezijev silikat;
- nepolarne anorganske sorbense, kao što su aktivni ugljen i grafit;
- polarne vezane faze, npr. aminopropil, cijanopropil, diol;
- nepolarne vezane faze poput alkana, C2-C18 ugljikovodika;
- polarne organske sorbense koje predstavljaju celuloza, hitin, poliamid.

Izbor nepokretne faze uvjetovan je prirodom ispitivanog spoja, prirodom ravnoteže kromatografskog procesa i vrstom veze koja nastaje između ispitivanog spoja i kromatografske podloge. Stoga je izbor sorbensa jedan od važnih čimbenika u kromatografskom procesu.

Najčešće korišteni sorbensi u taknoslojnoj kromatografiji su silikagel, aluminijski oksid, celuloza, poliamidi i polimerni ionski izmjenjivači. Silikagel (Slika 5.) najčešće je upotrebljavana podloga u tankoslojnoj kromatografiji. Površina silikagela je blago kisela (pH oko 5) zbog silanolnih skupina. Aktivnost

adsorbensa ovisna je i o koncentraciji sorbiranih nečistoća, posebice vode pa ovisi o relativnoj vlažnosti atmosfere. Zadržavanje na silikagelu je kontrolirano brojem i vrstom funkcionalnih skupina uzorka i njihovim prostornim smještajem. Proton donorske/akceptorske skupine pokazuju najveće zadržavanje, slijede ih dipolne molekule i konačno nepolarne skupine.



**Slika 5.** Kemijska struktura silikagela [1]

Kromatografske ploče s prirodnom i mikrokristaličnom celulozom koriste se za razdvajanje vrlo polarnih spojeva. Kao nepokretna faza celuloza se uglavnom upotrebljava za razdvajanje lipofilnih spojeva. Za razliku od papira, vlakna celuloze za tankoslojnu kromatografiju su znatno kraća, te su i mrlje na kromatogramu bolje oblikovane. Najbolje rezultate pokazuje uporaba mikrokristalne celuloze zbog najmanje veličine čestica i pora. Vrijeme razvijanja znatno je dulje u usporedbi s kromatografiranjem na drugim stacionarnim fazama, ali bitno kraće od kromatografiranja na papiru. Mehanizam razdvajanja temelji se na maloj površini sorbensa. [1]

### 2.3.1.2. Pokretna faza

Optimalno razdvajanje komponenata neke smjese tankoslojnom kromatografijom znatno ovisi o odabiru pokretne faze. U tankoslojnoj kromatografiji taj sustav otapala naziva se razvijanjem. Izbor pokretne faze nekada se provodio najčešće na temelju određenih eksperimentalnih iskustava i saznanja, odnosno metodom pokušaja i pogreške. U novije vrijeme izbor otapala nastoji se provoditi primjenom eksperimentalnih planiranja i optimizacijskih metoda, radi smanjivanja potrošnje otapala, kromatografskih podloga, ali i radi što bržeg odabira odgovarajućeg kromatografskog razvijanja.

Izbor pogodnog otapala, odnosno smjese otapala, obavlja se obzirom na sposobnost otapala da stvaraju vodikove veze (odjeljivanje hidrofилnih, odnosno hidrofobnih spojeva). S obzirom na sposobnost tvorbe vodikove veze, otapala su podijeljena u pet skupina :

- tekućine čije su molekule međusobno povezane višestrukim vodikovim vezama (voda, glicerol, aminoalkoholi, etilenglikol i sl.),
- tekućine čije su molekule povezane vodikovom vezom i koje mogu tvoriti vodikovu vezu s molekulama ispitivanog spoja (alkoholi, fenoli, amini),
- tekućine čije molekule sadržavaju atome kisika koji mogu imati udjela u vodikovoj vezi, ali ne sadržavaju atome vodika (ketoni, eteri, esteri, aldehidi),
- tekućine čije molekule sadržavaju atom vodika koji može tvoriti vodikovu vezu, ali ne sadržava odgovarajuće atome koji bi mogli imati udjela u vezi

(kloroform, diklormetan),

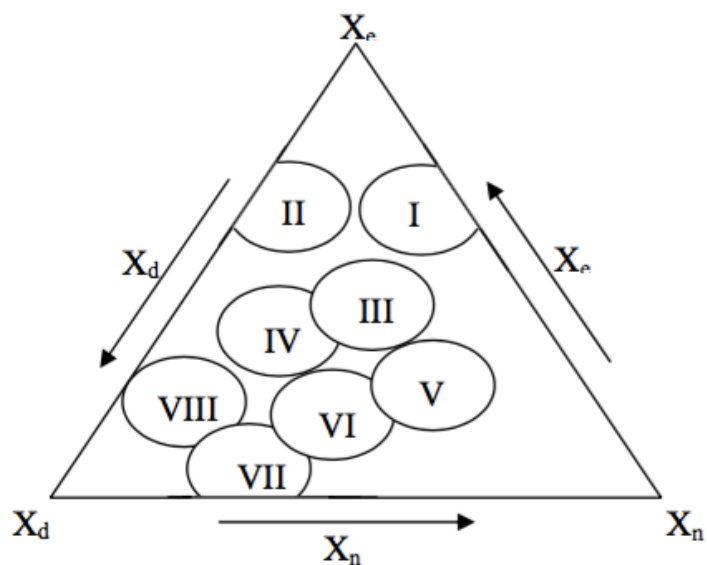
- ostale tekućine čije molekule mogu tvoriti vodikovu vezu.

Otapala moraju biti kromatografski čista, što znači da ne smiju sadržavati nečistoće koje mogu smetati kromatografskom određivanju.

Na učinkovitost razlučivanja bitno utječe polarnost otapala i njegova elucijska moć,  $\epsilon^{\circ}$  koja je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na zadržavanje komponenata. Ukoliko je ona premala, komponente uzorka će se zadržati na startu, što znači da su međumolekulske sile između nepokretne faze i molekula komponenata znatno jače od sila između molekula komponenata i pokretne faze. Kada je jakost pokretne faze prevelika, komponente putuju

zajedno s pokretnom fazom do fronta, pri čemu sile između nepokretne faze i molekula komponenata uzorka gotovo i ne postoje.

Na temelju indeksa polarnosti,  $P$ , te parametara selektivnosti ( $x_e$ ,  $x_d$ ,  $x_n$ ) otapala, Snyder je otapala podijelio u osam skupina (Slika 6). Parametri selektivnosti ovise o proton-donorskim, proton-akceptorskim i dipolnim svojstvima molekula otapala. [1]



**Slika 6.** Sanyderov trokut selektivnosti [1]

### 2.3.2. Određivanje metalnih iona tankoslojnom kromatografijom

Metali i slitine mogu se tankoslojnom kromatografijom karakterizirati nakon klasičnog mokrog postupka otapanja ili nakon anodnog uzorkovanja koje se preporučuje jer najmanje oštećuje uzorak. Prvi rad vezan uz identifikaciju i razdvajanje anorganskih iona tankoslojnom kromatografijom objavili su Meinhard i Hall 1948. odvojivši željezo(III) od cinka(II). Time su željeli demonstrirati širinu uporabe tankoslojne kromatografije, koja je do tada upotrebljavana isključivo za razdvajanje i identifikaciju organskih tvari. [9]

U Tablici 1. prikazani su najčešće korišteni kromatografski sustavi za separaciju i identifikaciju metalnih iona.

**Tablica 1.** Pregled kromatografskih uvjeta za ispitivane metalne ione određivane tankoslojnom kromatografijom

Metalni ion	Podloga	Pokretna faza	Reagens za vizualizaciju	Ref.
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	mikrokristalna celuloza	metanol : voda : HCl	kvercetin + dimetilgliksim + NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	HCl : voda (1:10)	kvercetin u propanolu (w=0,1 %)	[17]
	mikrokristalna celuloza	metanol - HNO <sub>3</sub> , c = 2 M (75:25)	difenilkarbazid u etanolu (w=0,5 %) + NH <sub>3</sub> (g)	[3]
	karboksi metil celuloza	HAc 0,6M / NaAc 0,6 M pH=7,4	ditizon u kloroformu (w=0,1 %)	[18]
	RP-8	dioksan : 7 M HCl	kvercetin + NH <sub>3</sub> (g) + Alizarin + NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	<i>n</i> -butanol - kloroform – HCl (6M) - acetilaceton (80:8 :10:2)	ditizon u kloroformu (w=0,1 %)	[17]
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	mikrokristalna celuloza	metanol : voda : HCl	kvercetin + dimetilgliksim + NH <sub>3</sub>	[1]
	RP-8	dioksan : 7 M HCl	kvercetin + NH <sub>3</sub> (g) + Alizarin + NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	etanol - HCl (6 M) - NaF (20mL + 4mL + 0,5g)	alizarin S + NH <sub>3</sub> (g)	[3]
	silikagel H	NaCl : voda = 1:9	[K <sub>4</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> ]	[19]
<b>Ni<sup>2+</sup></b>	mikrokristalna celuloza	aceton - konc. HCl - voda (85:5:10)	difenilkarbazid u etanolu (w=0,5 %) + NH <sub>3</sub>	[3]
	silikagel H	NaCl (w=10%)	dimetilgliksim u etanolu (w=0,1%)	[19]
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	RP-8	dioksan : 7 M HCl	kvercetin + NH <sub>3</sub> (g) + Alizarin + NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	metanol : voda : HCl	kvercetin+NH <sub>3</sub> (g)+ditizon+NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	silikagel H	NaCl (w=10 %)	natrijev dietil ditiokarbamat	[19]
	mikrokristalna celuloza	<i>n</i> -butanol - kloroform - HCl(6M) - acetilaceton (40 + 5 + 6 + 0,5; v/v)	ditizon u kloroformu (w=0,1 %)	[3]
<b>Sn<sup>2+</sup></b>	mikrokristalna celuloza	metanol:voda:HCl	kvercetin+dimetilgliksim+NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	RP-8	dioksan : 7 M HCl	kvercetin+dimetilgliksim+NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	<i>n</i> -butanol - HCl(6 M) (25 + 5 v/v)	ditizon u kloroformu (w=0,1 %)	[3]
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	mikrokristalna celuloza	metanol : voda : HCl	kvercetin+NH <sub>3</sub> (g)+PAN+NH <sub>3</sub> (g)	[1]
	mikrokristalna celuloza	aceton - HCl <sub>konc</sub> - voda (40+3+4)	difenilkarbazid u etanolu (w=0,5 %) + NH <sub>3</sub> (g)	[1]

### **2.3.2.1. Uzorkovanje i priprema uzorka za tankoslojnu kromatografiju**

Svaka kemijska analiza, pa tako i kromatografska, obuhvaća određeni slijed postupaka od uzorkovanja, preko razlaganja, mjerenja, kvantifikacije i statističke obrade rezultata do interpretacije podataka. U pripremi uzoraka kako općenito, tako i u tankoslojnoj kromatografiji, sve se više posljednjih godina koriste visoko učinkovite moderne metode koje često objedinjuju više koraka, kao što su ekstrakcija, izolacija, deproteinizacija i koncentriranje uzorka.

Vrlo mali volumeni otopina standarda i uzoraka (nL,  $\mu$ L) nanose se na kromatografsku podlogu ručno (mikropipetama fiksnog ili promjenjivog volumena) ili instrumentalno (uređajima za nanošenje). Za preciznu kvantitativnu analizu automatsko nanošenje uzoraka od kritične je važnosti. Automatizacija u pripravi uzoraka, uključujući nanošenje uzorka te razvoj metode uz potporu računala, još je jedan korak u dobivanju dobrih rezultata analize tankoslojnom kromatografijom. [17]



### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### 3.1. Materijali

Za provedena ispitivanja upotrijebljene su kemikalije stupnja čistoće *p. a.* tvrtki Kemika (Zagreb) i Merck (Darmstadt), osim *n*-butanola koji je proizvod tvrtke Chemapol (Prag). Prilikom pripreme otopina i za sva razrjeđenja koristila se ultra čista voda. Sva ispitivanja provedena su na sobnoj temperaturi ( $22 \pm 5$  °C).

#### 3.1.1. OTOPINE

##### 3.1.1.1. Priprema otopina metalnih iona

Temeljne standardne otopine metalnih iona koncentracije 1 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  pripremljene su iz Titrisol standarda (Merck, Darmstadt, Njemačka).

##### 3.1.1.2. Reagensi za vizualizaciju

Za vizualizaciju, odnosno detekciju analita pripremljene su sljedeće otopine reagensa:

- |                      |                                      |
|----------------------|--------------------------------------|
| • dimetilglioksim    | 0,1 g u 100 mL etanola               |
| • kvercetin          | 0,1 g u 100 mL <i>izo</i> -propanola |
| • PAN                | 0,25 g u 100 mL metanola             |
| • rubeanska kiselina | 1,0 g u 100 mL etanola               |

##### 3.1.1.3. Otapala i ostale kemikalije

Za pripremu razvijaa korištena su otapala stupnja čistoće *p. a.*

- |                              |                 |
|------------------------------|-----------------|
| • <i>izo</i> -amilni alkohol | (2-pentanol)    |
| • <i>n</i> -butanol          | (1-butanol)     |
| • <i>izo</i> -propanol       | (2-propanol)    |
| • <i>n</i> -propanol         | (1-propanol)    |
| • HCl                        | (koncentrirana) |
| • ultračista voda            |                 |
| • $\text{NH}_3$              | (koncentrirana) |

### **3.1.2. Kromatografske podloge**

Korištena je gotova kromatografska ploča tvrtke Merck (Dermstadt, Njemačka)

- TLC celuloza F 10 x 20 cm, debljine sloja 0,1 mm, bez fluorescentnog indikatora.

## **3.2. Instrumenti**

### **3.2.1. Uređaj za nanošenje uzoraka na tanki sloj**

Standardne otopine metalnih iona, kao i njihova smjesa, nanošene su ručno na tanki sloj pomoću staklene šprice volumena 100  $\mu\text{L}$  s čeličnom iglom, tvrtke Hamilton USA. Minimalni volumen koji je moguće precizno ispustiti iz šprice iznosi 1  $\mu\text{L}$  u cijelom graduiranom rasponu.

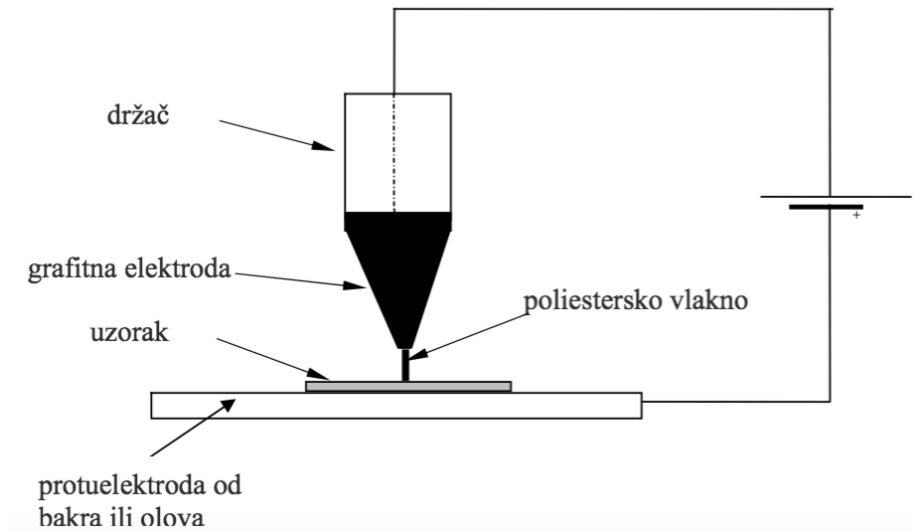
### **3.2.2. Snimanje kromatograma**

Kromatogrami su fotografirani uređajem iPhone 6, Apple INC (California) s uključenom bljeskalicom kako bi se postigli isti uvjeti osvjetljenja neovisno o osvjetljenju unutar prostorije; uvijek s jednake udaljenosti koja je na zaslonu mobilnog telefona obuhvaćala rubove bijelog papira korištenog kao pozadina kromatografske ploče.

Kromatogrami su osim pri umjetnom svjetlu bljeskalice također fotografirani u ultraljubičastoj komori pri 254 i 366 nm tvrtke Camag Chemie-Erzeugnisse und Adsorptionstechnik AG, Muttenz (Švicarska).

### **3.2.3. Uređaj za anodno uzorkovanje**

Slitina od povijesne važnosti uzorkovana je mikrodestruktivnom metodom anodnog otapanja korištenjem prijenosne aparature shematski prikazane na Slici 7. Aparatura se sastoji od metalnog klipa s nastavkom od čistog grafita u kojeg se umeće poliestersko vlakno (2 mm x 15 mm). Grafitni cilindrični štapić smješten je u plastični držač radi zaštite od loma. Mini elektroda smještena je na negativan pol, a testirana površina slitine na istosmjerni pol istosmjerne električne struje.



**Slika 7.** Shema anodnog uzorkovanja slitina[7]

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija upotrijebljena je kao metoda pretraživanja za detekciju metalnih iona smjese standardnih otopina metalnih iona te uzorka legure.

Ispitivane su standardne otopine  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 1 g/L kao i njihova smjesa, na mikrokristalnoj celuloznoj podlozi. Za nanošenje standardnih otopina metalnih iona korištena je staklena šprica s čeličnom iglom jer dodani volumen pojedinog uzorka ovisi o empirijski dobivenom odzivu u obliku mrlje.

Gotove kromatografske ploče rezane su na dimenzije 10 x 10 cm, a uzorci su nanošeni na startnu liniju u obliku kruga, na udaljenosti od 1,5 cm od donjeg ruba. Nanošenje standardnih otopina provedeno je ručno, staklenom špricom na podlogu. Pri tome je dozirano maksimalno 2  $\mu\text{L}$  uzorka zbog koncentričnog širenja mrlja po podlozi, nakon čega je podloga temeljito osušena, a postupak se ponavljao ukoliko je bilo potrebno nanijeti veću količinu uzorka.

Nakon nanošenja uzorka na tanki sloj, ploče su razvijane u staklenim kadama uzlaznom tehnikom u odgovarajućim sustavima otapala. Kada je dostignuta fronta otapala iznosila 7-8 cm, razvijanje je prekinuto, a ploče su

sušene strujom toplog zraka. Nakon toga ploče su prskane reagensima za vizualizaciju te izlagane parama koncentriranog amonijaka maksimalno do 5 minuta.

### **3.3.2. Anodno uzorkovanje**

Za anodno uzorkovanje slitine upotrijebljena je aparatura za anodno uzorkovanje prikazana na Slici 7. Nastavci za uzorkovanje su štapići izrađeni od snopova poliesterskih vlakana koji se koriste za proizvodnju flomastera u Tvornici olovaka, Zagreb (TOZ). Izrađeni u Japanu, izvornih dimenzija 2 x 30 mm, zbog velikog otpora kojeg pružaju pri zatvaranju strujnog kruga te onemogućuju otapanje uzorka, režu se na jednake dimenzije 2 x 15 mm.

Da bi bilo moguće uspješno provesti uzorkovanje, vlakno mora biti navlaženo otopinom elektrolita 10 sekundi te dobro osušeno na filtarskom papiru kako bi se uklonio sav suvišni elektrolit. Svako pojedinačno vlakno nužno je uvijek namakati na jednak način kako bi se dobio jednak volumen elektrolita. Volumen elektrolita u vlaknu bitno utječe na nanošenje uzorka na tanki sloj kromatografskih podloga, jer vlažnije vlakno za posljedicu ima veću naneseu mrlju uzorka na startnoj liniji što bitno utječe na separaciju komponenata uzorka. Natopljeni i površinski osušen poliesterski štapić uloži se u grafitnu elektrodu te prisloni na površinu uzorka 30 sekundi. Za zatvaranje strujnog kruga koristi se protuelektroda od bakra ili olova, koja je za laboratorijska ispitivanja u vidu pločice, a za uzorkovanja na terenu u obliku valjkastog štapića.

Uzorak se na kromatografsku podlogu nanosi laganim prislanjanjem poliesterskog štapića u trajanju od 10 sekundi, na način da se ne ošteti sloj sorbensa. Na taj se način prenese 30 - 40  $\mu\text{g}$  uzorka, masa koja je dovoljna za kromatografsku analizu. Dobivene mrlje suše se strujom toplog zraka i kromatografski razvijaju kao što je opisano u poglavlju 3.3.1. Za smanjenje sustavne pogreške, svako ispitivanje anodnog uzorkovanja provedeno je najmanje tri puta za istu površinu uzorka.

### **3.3.3. Priprema uzorka za anodno uzorkovanje**

Za uklanjanje niza čimbenika koji utječu na anodno otapanje analiziranih metala u uzorku, neophodna je pažljiva površinska priprema. Uzorak je netom

prije samog uzorkovanja pripremljen na način da je površina samog uzorka lagano brušena brusnim papirom kako bi se otklonio sloj eventualno nastalih oksida, odmašćen etanolom te ispran deioniziranom vodom, a potom i osušen na filtarskom papiru.

### **3.3.4. Vizualizacija i detekcija mrlja**

Vizualizacija je provedena prskanjem kvercetinom, sušenjem, prskanjem dimetilglioksimom te izlaganjem podloge parama amonijaka. Zbog nemogućnosti detekcije mrlja nakon dužeg stajanja na zraku, gubitka obojenosti i intenziteta mrlja, ponajviše kod olova i cinka, kromatogrami su fotografirani netom nakon izlaganja parama amonijaka dok su podloge bile još vlažne, što je uzrok nejednolike boje podloge.

## **3.4. Plan i provedba eksperimenta**

### **3.4.1. Uzorak legure od povijesne važnosti**

Za detekciju sastava legure iz arheološkog nalazišta, korištene su standardne otopine metalnih iona (3.3.1.) te su određivani kromatografski uvjeti njihove detekcije. Potom su definirani uvjeti uzorkovanja slitine.

### **3.4.2. Određivanje kromatografskih uvjeta**

Za razdvajanje komponenata slitine tankoslojnom kromatografijom provedena su ispitivanja na kromatografskoj podlozi (3.1.2.) uporabom različitih sustava otapala (3.1.1.3.) kao razvijača pokretne faze te reagensa za vizualizaciju komponenti (3.1.1.2.).

### **3.4.3. Odabir sustav razvijača**

Literaturnim pregledom odabrano je pet sustava razvijača koji su korišteni u provedbi eksperimenata. Svi razvijači trokomponentne su smjese organskog otapala (alkohola), vode i kloridne kiseline (3.1.1.3.), pripremljeni u volumnim omjerima 60 : 5 : 35, a ispitivan je utjecaj vrste alkohola na separaciju metalnih iona i njihovu raspoređenost duž kromatograma.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

## **4.1. Određivanje optimalnih uvjeta kromatografske analize metalnih iona i anodnog otapanja slitina**

Cilj ovog rada je, u prvom redu, odrediti sastav legure iz arheološkog nalazišta, a potom dobivene rezultate usporediti sa spektrometrijski dobivenim rezultatima.

Uz poznati sastav legure, zadatak je bio nanošenjem standardnih otopina komponenata uzorka legure, odrediti optimalne uvjete razvijanja kromatograma. Ispitan je utjecaj različitih razvijaača na separaciju metalnih iona, za pet različitih vrsta alkohola, pri čemu svaki ima jednak volumni udio. Potom je bilo potrebno odrediti najpogodniji elektrolit za provedbu anodnog uzorkovanja kako bi se dobio najprecizniji rezultat analize tankoslojnom kromatografijom.

Tankoslojnom kromatografijom rezultati analize mogu se dobiti relativno brzo, a u usporedbi s drugim metodama kemijske analize ova metoda ne zahtjeva skupu instrumentaciju te je zbog toga metoda pristupačna. Osim navedenog, kod tankoslojne kromatografije moguće je izbjeći dugotrajnu i zahtjevnu pripremu uzorka koja uključuje destruktivne mehaničke metode i otapanje u anorganskim kiselinama jer je moguća primjena anodnog otapanja kao mikrodestruktivne metode uzorkovanja. Kod ove metode uzorci slitina mehanički se ne obrađuju i ne otapaju u velikim volumenima kiselina, nego u onom volumenu kojeg zauzima kiselina na poliesterskom nosaču.

Analiza slitine potom je provedena tankoslojnom kromatografijom kojoj je prethodilo anodno uzorkovanje. Provedena su tri seta eksperimenata od čega se, u prvom setu, nastojao odrediti optimalan sustav razvijaača za separaciju metalnih iona, nanošenih u obliku standardnih otopina na kromatografsku podlogu od mikrokristalne celuloze.

### **4.1.1. Kromatografska analiza**

Različite standardne otopine metalnih iona, koncentracije 1 g/L, ujedno su različite množinske koncentracije te su zbog toga predstavljale problem kod kvantitativnog prenošenja staklenom špricom. Potrebno je bilo nanijeti jednake množine standardnih otopina radi jednakih odziva u obliku mrlja, odnosno nastojalo se dobiti mrlje jednakih veličina za sve kopponente. Množina



komponentata, a samim tim i veličina mrlja ovisi o volumenu dodanih standardnih otopina na podlogu. Najidealnija veličina mrlje, uzeta kao referentna mrlja, mrlja bakra, razvijena je dodavanjem 3  $\mu\text{L}$  standardne otopine bakra. Volumen ostalih standardnih otopina preračunat je prema volumenu, odnosno množini referentne mrlje, a kasnije je proračun vizualno korigiran za sve standardne otopine. Volumen pojedinih standardnih otopina dodanih na podlogu, određen empirijski slobodnom procjenom optimalne veličine mrlja prikazan je u Tablici 2.

**Tablica 2.** Vizualno procijenjeni volumeni standardnih otopina.

Standardna otopina (1 g/L)	V/ $\mu\text{L}$
$\text{Cu}^{2+}$	3
$\text{Sn}^{2+}$	2
$\text{Zn}^{2+}$	6
$\text{Pb}^{2+}$	6
$\text{Fe}^{3+}$	1
$\text{Ni}^{2+}$	1

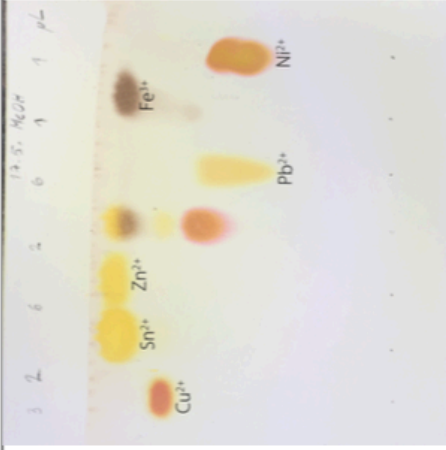
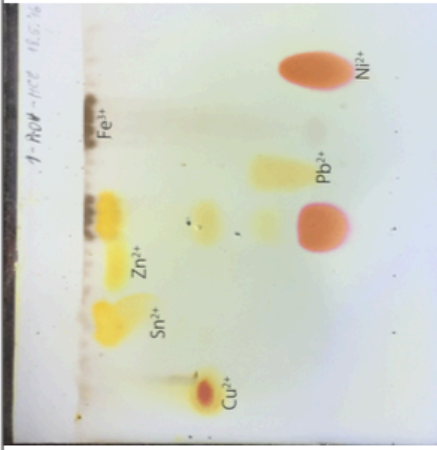
Nakon utvrđivanja optimalnih veličina mrlja standardnih otopina, ispitivan je utjecaj različitih alkohola na separaciju smjese standardnih otopina. Opažanja razlučivanja standardnih otopina metala prikazana su u Tablici 3. te  $R_F$ -vrijednosti i snimci kromatograma u Tablici 4.

Problem je predstavljalo razvlačenje mrlje olova uzduž kromatografske podloge razvijanjem u većini razvijачa, ali i vrijeme razvijanja kromatograma.

**Tablica 3.** Opažanja razlučivanja standardnih otopina metala na kromatografskoj podlozi: mikrokristalna celuloza

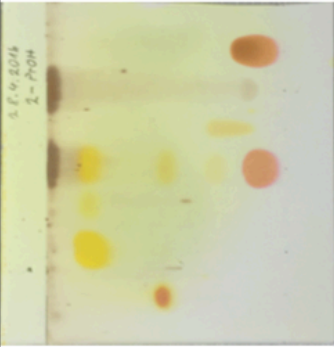
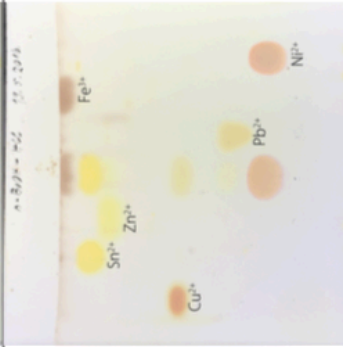
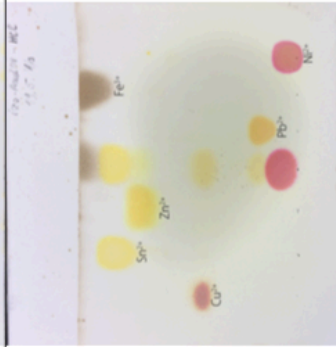
	RAZVIJAČ	$T/ ^\circ\text{C}$	Vrijeme razvijanja kromatograma	OPAŽANJA
1.	$V(\text{metanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl})=60 : 5 : 35$	20	35 min	Visoke $R_F$ -vrijednosti, gotovo u fronti otapala. $\text{Pb}^{2+}$ se preklapa s $\text{Ni}^{2+}$ , a $\text{Sn}^{2+}$ sa $\text{Zn}^{2+}$ . $\text{Pb}^{2+}$ je razvučen, u smjesi se ne vidi.
2.	$V(1\text{-propanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl})= 60 : 5 : 35$	20	2h i 20 min	Dobro razdvajanje svih komponenata smjese. $\text{Pb}^{2+}$ se ne razvlači u smjesi, već samo kao samostalna komponenta.
3.	$V(2\text{-propanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}):$ $V(\text{HCl})= 60 : 5 : 35$	21	3 h i 40 min	$\text{Sn}^{2+}$ i $\text{Zn}^{2+}$ se preklapaju. Olovo se razvlači kao samostalna komponenta
4.	$V(n\text{-butanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl})= 60 : 5 : 35$	22	3 h i 5 min	$\text{Sn}^{2+}$ i $\text{Zn}^{2+}$ se djelomično preklapaju. $\text{Sn}^{2+}$ ne formira jasno definiran krug.
5.	$V(\text{izo-amilni alkohol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl})$ $= 60 : 5 : 35$	22	4 h i 25 min	Sve komponente smjese su vidljivo razdvojene s različitim $R_F$ -vrijednostima

**Tablica 4.**  $R_F$ -vrijednosti razlučivanja standardnih otopina metala na kromatografskoj podlozi od mikrokristalne celuloze

Sastav pokretne faze	Kromatogram	$R_F$ - vrijednosti						
		$Cu^{2+}$	$Sn^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Fe^{3+}$	$Ni^{2+}$	
$V(\text{metanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$		0,76	0,91	0,92	0,62	0,91	0,53	Standardna otopina
$V(1\text{-propanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) =$ $60 : 5 : 35$		0,76	P*	P*	/	0,91	0,67	Smjesa
		0,60	0,95	0,90	0,44	0,99	0,32	Standardna otopina
		0,60	P*	P*	0,44	0,99	0,23	Smjesa

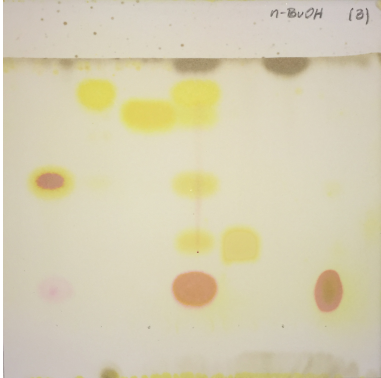
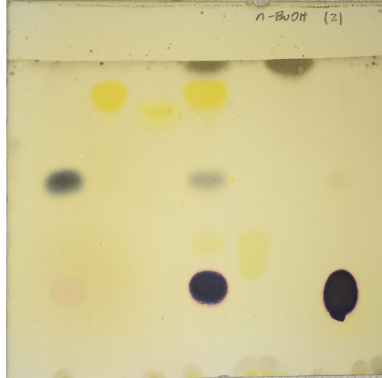
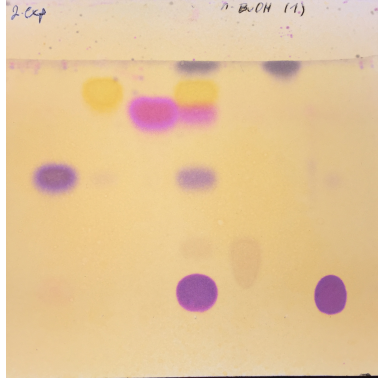
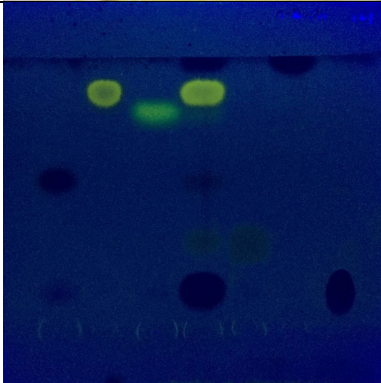
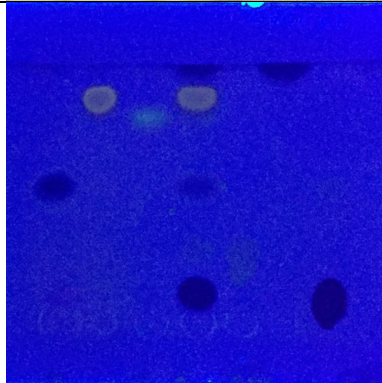
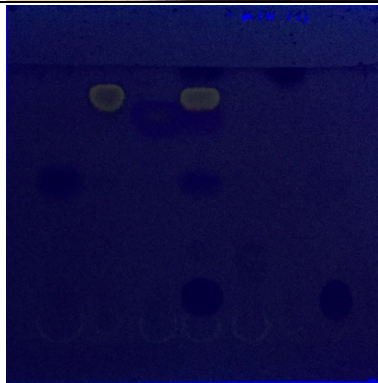
P\* - preklapanje mrlja kositra i cinka nakon separacije i detekcije smjese standardnih otopina

**Tablica 4.**  $R_F$ -vrijednosti razlučivanja standardnih otopina metala na kromatografskoj podlozi od mikrokristalne celuloze (nastavak)

$V(2\text{-propanol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) =$ $60 : 5 : 35$		0,51	0,78	0,87	0,40	0,99	0,37	Standardna otopina
		0,51	P*	P*	0,40	0,99	0,37	Smjesa
$V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$		0,49	0,88	0,80	0,31	0,99	0,12	Standardna otopina
		0,49	0,88	0,85	0,31	0,99	0,12	Smjesa
$V(\text{izo-amilni alkohol}) :$ $V(\text{H}_2\text{O}) :$ $V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$		0,43	0,84	0,72	0,20	0,99	0,05	Standardna otopina
		0,43	0,84	0,72	0,20	0,99	0,08	Smjesa

Najbolja separacija metalnih iona u ovom eksperimentu postignuta je *izo*-amilnim alkoholom i *n*-butanolom u sustavu razvijaača s vodom i kloridnom kiselinom. Zbog kraćeg vremena razvijanja kromatograma odabran je razvijaač  $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$ , a rezultati razlučivanja metalnih iona nakon trostruke vizualizacije prikazani su u Tablici 5.

**Tablica 5.** Rezultati razlučivanja i vizualizacije standardnih otopina metalnih iona razvijaačem  $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$

	REAGENS ZA VIZUALIZACIJU		
	kvercetin + dimetilglioksim + NH <sub>3</sub>	kvercetin + dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> + rubeanska kiselina	kvercetin + dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> + PAN
VIS			
366 nm			

#### 4.1.2. Anodno otapanje

U drugom je setu eksperimenata određivan utjecaj elektrolita na anodno otapanje slitine. Uzorkovanje je provedeno aparaturom za anodno uzorkovanje (3.3.2.), a elektroliti korišteni za anodno otapanje prikazani su u Tablici 6. Radi ponovljivosti rezultata, uzorkovanje za svaki elektrolit ponovljeno je dva puta.

**Tablica 6.** Elektroliti korišteni za anodno otapanje slitine

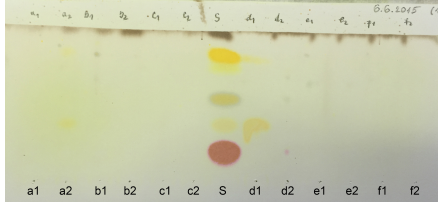
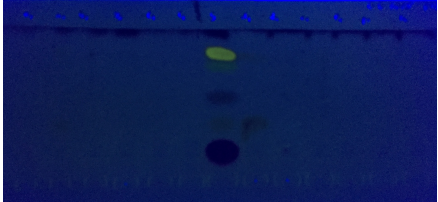
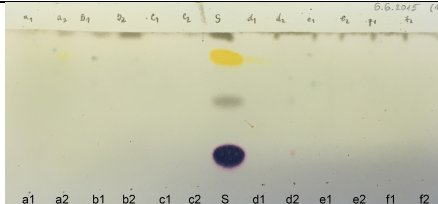
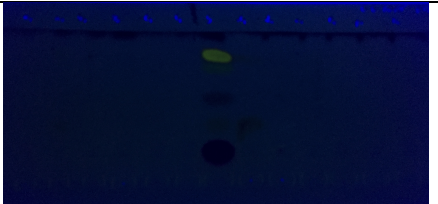
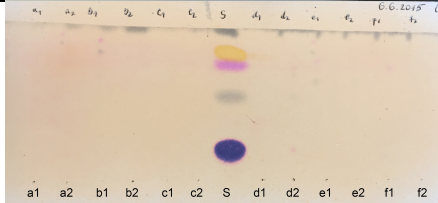
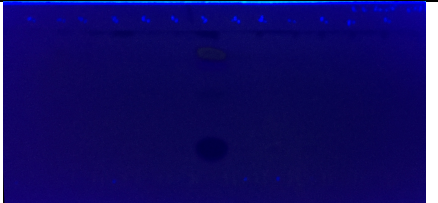
OZNAKA NA PLOČICI	ELEKTROLIT
a	$V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$
b	$V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 10$
c	$V(\text{HCl}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 15$
d	$V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$
e	$V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 10$
f	$V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 15$

Uzorci slitine, anodno otopljene elektrolitima prikazanim u Tablici 6. naneseni su na kromatografsku podlogu istim redoslijedom kakav je prikazan u Tablici 6. Trostrukom vizualizacijom različitim reagensima, prikazanim u Tablici 7 te snimanjem kromatograma pri uvjetima vidljive svjetlosti i ultraljubičaste svjetlosti pri 366 nm određen je kvalitativni sastav slitine. U najvećoj mjeri sastoji se od olova koje stvara intenzivno žuto obojenje neposredno nakon vizualizacije. Najpogodniji elektrolit za anodno uzorkovanje, određen razvijanjem tankoslojne kromatografije, je  $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$ .

Žuto obojen kompleks kojeg olovo tvori s reagensima za vizualizaciju, nestabilan je u laboratorijskim uvjetima, te dužim stajanjem na zraku intenzivno žuto obojenje polako gubi intenzitet, stoga je potrebno odmah, neposredno nakon vizualizacije, fotografirati kromatogram.

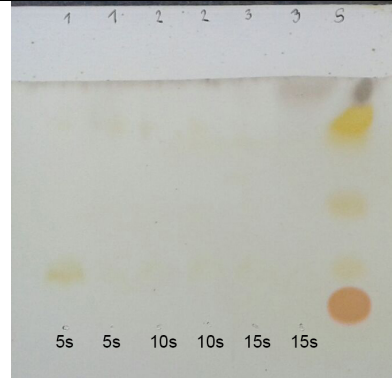
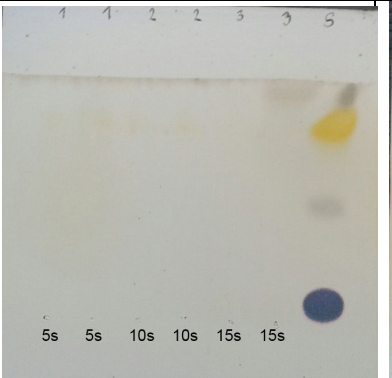
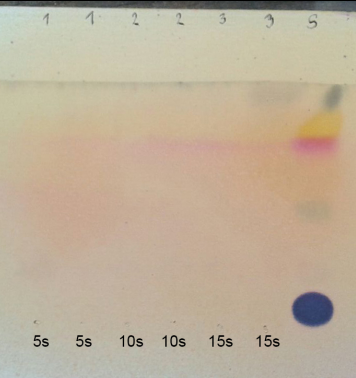


**Tablica 7.** Kromatogrami smjese standardnih otopina i anodnog uzorkovanja slitine primjenom različitih elektrolita

Reagens za vizualizaciju	VID	366 nm
kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub>		
kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> +rubeanska kiselina		
kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> + PAN		

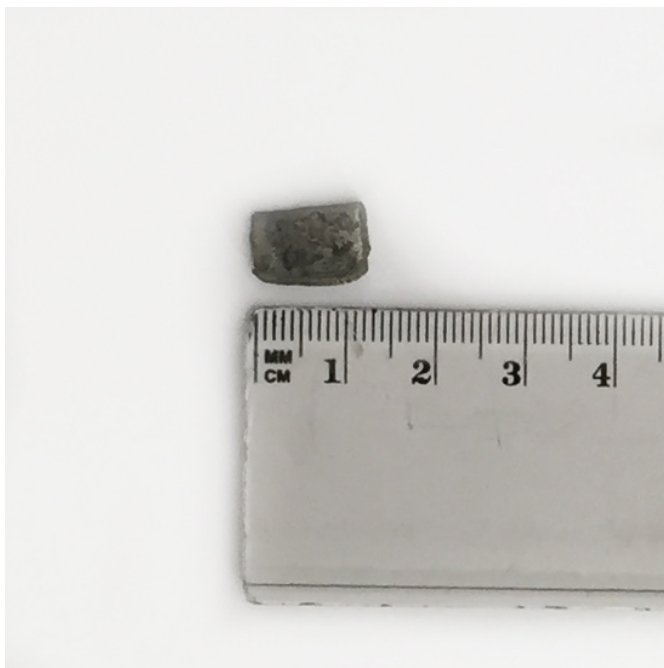
Za potrebe kvalitativne kemijske analize slitine, anodno otapanje slitine trajlo je 30 sekundi [1], a u Tablici 8 prikazan je kromatogram dobiven različitim vremenima nanošenja uzorka na tanki sloj elektrolitom  $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$ . Vrijeme nanošenja uzorka u trajanju od 10 sekundi pokazalo se kao najbolje za dobivanje zadovoljavajućih rezultata analize.

**Tablica 8.** Kromatogrami smjese standardnih otopina i anodnog uzorkovanja slitine elektrolitom  $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$  s različitim vremenima nanošenja

kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub>	kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> +rubeanska kiselina	kvercetin +dimetilglioksim + NH <sub>3</sub> + PAN
		

## 4.2. Analiza legure iz arheološkog nalazišta

Usporedbom kromatograma različito vizualiziranih reagensima, utvrđeno je kako se uzorak legura sastoji od glavnih komponenti Pb i Sn. Na Slici 8 prikazana je fotografija legure u izvornom obliku.



**Slika 8.** Legura iz arheološkog nalazišta

U Tablici 9 prikazan je sastav slitine određen spektrometrijski pomoću spektromata na Zavodu za materijale Fakulteta strojarstva i brodogradnje, dok je tankoslojnom kromatografijom bilo moguće odrediti samo kvalitativni sastav ispitivane legure. Najveći problem predstavlja kromatografski sustav i reagensi za vizualizaciju. U većini razvijaača olovo se ne može detektirati u obliku mrlje, već zaostaje uzduž kromatografske podloge. Neposredno nakon vizualizacije kvercetinom, dimetilglioksimom i izlaganja parama amonijaka, tvori žuto obojenje koje nedugo zatim nestaje te je nevidljiv.

Anodno otapanje kao metoda uzorkovanja u obzir uzima samo površinu uzorka, a ne cijeli profil, što ne daje u potpunosti reprezentativan rezultat. Ova metoda kemijske analize preporuča se kod predmeta od iznimne povijesne važnosti kod kojih u obzir ne dolaze druge standardne metode analize koje uključuju destruktivne metode pripreme uzoraka, te kada nije bitna točna i precizna metoda analize već polukvalitativno određivanje. Navedena se metoda može koristiti u



tehnološkim procesima, no zahtjeva dodatnu validaciju i verifikaciju za određivanje niza značajki kao što su linearnost, robusnost, granica detekcije i drugo.

**Tablica 9.** Sastav slitine određen spektrometrijski

Komponenta	Maseni udio, %
Pb	83-84
Sn	15,64
Sb	0,4
Cu	0,07
Fe	0,004

Problem uzorkovanja prisutan je u svakoj kemijskoj analizi. Ukoliko uzorak nije reprezentativan niti jedna metoda ne može dati upotrebljive rezultate. U puno slučajeva uzorci dolaze u malim količinama te je žrtvovana preciznost i točnost, a tad je moguće primijeniti tankoslojnu kromatografiju kao metodu analize. U ovom su slučaju precizniji rezultati dobiveni spektrometrijski, jer su određene i glavne i sporedne komponente, dok je tankoslojnom kromatografijom određeno samo olovo i kositar, što je pak dovoljna informacija za arheološki podatak o vremenu i načinu upotrebe takvog predmeta.

## 5. ZAKLJUČAK

Temeljem provedenog istraživanja može se zaključiti sljedeće:

1. Anodno uzorkovanje je mikrodestruktivna metoda koja se za slitine na bazi olova provodi pod sljedećim uvjetima: vrijeme uzorkovanja 30 s, vrijeme nanošenja uzorka na tanki sloj 10 s, otopina elektrolita je  $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60:5:35$ , vanjski napon 4,5 V.
2. Analiza spektromatom, iako destruktivna, daje preciznije i točnije rezultate, kako glavnih komponenata tako i sporednih, odnosno dobiva se i kvantitativna i kvalitativna analiza.
3. Tankoslojna kromatografija relativno je jeftina metoda kemijske analize, koja se može koristiti za preliminarna ispitivanja sastava slitina i vrlo vrijednih slitina od povijesnog značenja kod kojih destruktivne metode klasične analize nisu pogodne.
4. Anodnim uzorkovanjem slitine, vezanim na tankoslojnu kromatografiju određene su dvije glavne komponente uzorka, Pb i Sn, što odgovara rezultatima analize spektromatom.
5. Daljnja ispitivanja ovog tipa podrazumijevaju validaciju analitičke metode određivanjem niza izvedbenih značajki kao što su granica detekcije i granica određivanja s ciljem povećanja osjetljivosti i razlučivosti kromatografske metode.

## 6. LITERATURA

- [1] D. Ivanković,  
*Anodno uzorkovanje slitina za kromatografsku analizu*,  
Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2003)
- [2] I. Filipović, S. Lipanović,  
*Opća i anorganska kemija*, Školska knjiga, IX izdanje, Zagreb (1995.), 805-855
- [3] T. E. Graedel, *Chemical Mechanism for the Atmospheric Corrosion of Lead*, J. Electrochem Soc., **141**,1994.
- [4] Z. Šoljić,  
*Kvalitativna kemijska analiza anorganskih tvari*, I. izdanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005., str. 343-376
- [5] I. Garešić,  
*Lemljenje*, materijali s predavanja, Fakultet strojarstva i brodogradnje
- [6] G. W. Mao, J. G. Larson, P. Rao,  
*The Microstructure of Lead-Base Alloys*, Metallography, 1 (1969), 399-423
- [7] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler,  
*Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, I. Izdanje, Zagreb (1999) 463-487, 726-734
- [8] S. Turina ,  
*Tankoslojna kromatografija*, Savez kemičara i tehnologa Hrvatske - kemija u industriji, Zagreb (1984)
- [9] Z. Medanić,*Studij procesa anodnog uzorkovanja aluminijskih slitina*, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Zagreb (1987) 1-8
- [10] C. Stephan,  
*ICP-Optical Emission Spectroscopy*, Application note, PerkinElmer, Inc. Woodbridge, Ontario, Canada
- [11] J. B. Borba da Silva, M. B. Oss Giacomelli, I. Gonçalves de Souza, A. J. Curtius, Expanding the Working Concentration Range for the Direct Analysis of metallic Alloys by On-Line Anodic Electrodeposition and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chim. Acta (1999) 307-315
- [13] M. Itagaki, F. Hori, K. Watanabe,  
*UV/VIS Spectrophotometry/Channel Flow Electrode to Determine Anodic Dissolution of Metal*, Anal. Sci. (2000) 371-375
- [14] G. Schubert,  
*Studij anodnog uzorkovanja sastojaka stjenki metalnih spremnika*,  
Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (1999) 24
- [15] M. Kaštelan-Macan, M. Medić-Šarić, S. Turina,  
*Plošna kromatografija*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu (2006)

- [16] S. Ghosal, A. K. Sirvastava,  
*Fundamentals of bioanalytical techniques and instrumentation*, Phi learning private limited, New Delhi (2009) 137-141
- [17] Š. Komorsky – Lovrić, A. J. M. Horvat, D. Ivanković,  
*Characterization of Bronzes by Abrasive Stripping Voltammetry and Thin Layer Chromatography*, Croat. Chem. Acta **79**: 33-39 (2006)
- [18] S. C. Petrovic, H.D. Dewald,  
*Determination of Lead and Cadmium by Stripping Voltammetry After Separation from Humic Acid by Thin-Layer Chromatography*, Analytical Letters **31:12**, 2077-2091 (1998)
- [19] P.A. Mohamed Najar, R.N. Chouhan, J.U. Jeurkar, S.D. Dolas, K.V. Ramana Rao,  
*Thin-Layer Chromatography of Aluminium: Quantitative Densitometric Determination of  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , and  $Si^{4+}$* , J. of Chromatographic Science **45**:263-268 (2007)

## 7. DODACI

## 7. 1. Popis slika

<b>Slika 1.</b> Mikrostruktura slitine Pb – Sn (5 % Sn) (povećanje 100:1) [6]	str. 6
<b>Slika 2.</b> Shematski proces anodnog otapanja slitine [14]	str. 10
<b>Slika 3.</b> Ovisnost gustoće struje i potencijala pri pojavi pasivizacije [9]	str. 11
<b>Slika 4.</b> Pourbaixov dijagram za olovo [2]	str. 12
<b>Slika 5.</b> Kemijska struktura silikagela [1]	str. 16
<b>Slika 6.</b> Sanyderov trokut selektivnosti [1]	str. 18
<b>Slika 7.</b> Shema anodnog uzorkovanja slitina[7]	str. 24
<b>Slika 8.</b> Legura iz arheološkog nalazišta	str. 36

## 7.1. Popis tablica

<b>Tablica 1.</b> Pregled kromatografskih uvjeta za ispitivane metalne ione određivane tankoslojnom kromatografijom	str. 19
<b>Tablica 2.</b> Vizualno procijenjeni volumeni standardnih otopina.	str. 29
<b>Tablica 3.</b> Opažanja razlučivanja standardnih otopina metala na kromatografskoj podlozi: mikrokristalna celuloza	str. 30
<b>Tablica 4.</b> $R_F$ -vrijednosti razlučivanja standardnih otopina metala na kromatografskoj podlozi od mikrokristalne celuloze	str. 31
<b>Tablica 5.</b> Rezultati razlučivanja i vizualizacije standardnih otopina metalnih iona razvijačem $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60 : 5 : 35$	str. 33
<b>Tablica 6.</b> Elektroliti korišteni za anodno otapanje slitine	str. 34
<b>Tablica 7.</b> Kromatogrami smjese standardnih otopina i anodnog uzorkovanja slitine primjenom različitih elektrolita	str. 35
<b>Tablica 8.</b> Kromatogram smjese standardnih otopina i anodnog uzorkovanja slitine elektrolitom $V(\text{HNO}_3) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 5$ s različitim vremenima nanošenja	str. 36
<b>Tablica 9.</b> Sastav slitine određen spektrometrijski	str. 37



### **7.3. Životopis**

#### **Ivan Kelava**

Rođen 26. rujna 1994. godine u Vinkovcima. Osnovnu školu Antuna Gustava Matoša pohađao je u Vinkovcima. Godine 2009. upisuje gimnaziju Matije Antuna Reljkovića, prirodoslovno matematički smjer. Tijekom srednjoškolskog obrazovanja sudjeluje u projektu Comenius, razmjene učenika i edukacije vršnjaka iz područja kemije.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisuje 2013. godine i trenutno je redoviti student 3. godine preddiplomskog studija Primijenjena kemija. Tijekom studija radi kao demonstrator u Zavodu za opću i anorgansku kemiju na kolegijima Opća te Anorganska kemija. Stručnu praksu 2015. godine odradio je u tvrtki IREKS GmbH Kulmbach u razvojnom laboratoriju za arome i mirise u Zagrebu. Godine 2016. u tvrtki Pliva Hrvatska d.o.o. Kontrola kvalitete, Tehnička podrška laboratorijima, Ured za standarde, nastavlja s odrađivanjem stručne prakse u području analitike, kromatografije (HPLC, UPLC, UHPLC, HPTLC).

Od stranih jezika koristi se engleskim u govoru i pismu. U radu na računalu koristi Mac OS X te programske pakete Microsoft Office, Mathematica, Matlab, Scientist i Adobe Photoshop.