

Nedestruktivne metode analize slitina olova

Marić, Mia

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:739605>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Marić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Mia Marić

Nedestruktivne metode analize slitina olova

ZAVRŠNI RAD

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

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

Zagreb, rujan 2017.

*Ovaj rad izrađen je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Sveučilišta u Zagrebu, na Zavodu za analitičku kemiju, akademske
godine 2016./2017.*

Velike zahvale upućujem svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Danijeli Ašperger na pruženom strpljenju, vremenu, znanju, savjetima i vodstvu prilikom izrade ovoga završnog rada.

Posebne zahvale mojoj obitelji koja uvijek vjeruje u mene te mi pruža veliku potporu.

Sažetak

Nedestruktivne metode analize slitina olova

Tankoslojna kromatografija je brza i učinkovita analitička metoda za odvajanje i detekciju brojnih metalnih kationa. Radi svoje jednostavnosti i niskih troškova jedna je od najčešće korištenih kromatografskih tehnika. Sastoji se od nekoliko koraka koji uključuju nanošenje uzoraka na kromatografsku podlogu, razvijanje kromatograma te vizualizacija komponenata uzorka. Detekcijske metode mogu biti destruktivne i nedestruktivne, a temelje se na kemijskim i fizikalnim načelima. Vizualizacija se najčešće provodi reakcijom između reagensa i komponenata uzorka pod dnevnim ili ultraljubičastim svjetlom. Prskanje je najčešći način kojim se vrši detekcija.

Tankoslojna kromatografija je odabrana kao metoda za analizu slitine povijesne važnosti koja je prethodno anodno uzorkovana. Kako je olovo glavni sastojak slitine, bilo je potrebno pronaći odgovarajući reagens ili kombinaciju reagensa kojim će se Pb^{2+} moći detektirati.

Sedam metalnih kationa (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+}) i njihova smjesa su kromatografirani na tankom sloju mikrokristalinične celulozne podloge uz pokretnu fazu koja se sastoji od 30 mL smjese otapala čiji je omjer $V(n\text{-butanol}) : V(H_2O) : V(HCl) = 60:5:35$, v/v/v metodom tankoslojne kromatografije. Provedenim „spot“ testom je odabrano pet kombinacija reagensa za izvođenje detekcije metalnih kationa. Dobiveni kromatogrami su razmatrani u odnosu na boju mrlje kationa i boju podloge. Potrebno je da boja podloge kromatograma bude što svjetlija, a boja mrlje tamnija kako bi se postigao zadovoljavajući kontrast za bolju vizualizaciju.

Ključne riječi: *tankoslojna kromatografija, olovo, detekcija, reagensi za vizualizaciju*

Summary

Non destructive methode of analysis lead alloy

Thin layer chromatography (TLC) is fast and efficient analytical methode for determination and seperation of many metal cations. Because of its simplifcity and low cost thin layer chromatography is one of the most used chromatographic techniques. It consist of several steps that include application sample to a chromatografic plate, chromatogram development, and visualisation of the components in sample. Detection method can be destructive or nondestructive and it is based on physical or chemical principles. Visualization is usually done under daylight or ultraviolet light after the reaction between reagenr and components of the sample. Spraying is the most commonly used method for detection.

TLC is selected method for analyzing alloys of historical significance which was preceded by anodic sampling. Because lead is main component of alloys it was important to find ideal reagent or combination of reagent that may detect Pb^{2+} .

Seven metal cations (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+}) and their mixture have been chromatographed on microcrystalline cellulose with 30 mL of mobile phase $V(n\text{-butanol}) : V(H_2O) : V(HCl) = 60:5:35$, $v/v/v$. Spot test is used to chose five combination of reagent that will use for detection of metal cations. Chromatogram were analyzed by colour of spot and background colour of chromatogram. To achive aproprate contrast between spot colour and background colour it is important that stain is darker than background of chromatogram.

Keywords: *thin-layer chromatography, lead, detection, visualization reagents*

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. OPĆI DIO..... | 3 |
| 2.1.1. Olovo i njegova svojstva | 4 |
| 2.1.2. Fizikalna svojstva: | 4 |
| 2.1.3. Kemijska svojstva..... | 5 |
| 2.1.4. Upotreba olova i spojeva olova | 6 |
| 2.1.5. Olovo tijekom povijesti | 7 |
| 2.1.6. Olovne slitine kroz povijest povijesti | 9 |
| 2.1.7. Olovne slitine | 10 |
| 2.1.8. Olovo u okolišu | 12 |
| 2.2.1. Tankoslojna kromatografija..... | 14 |
| 2.2.2. Faktor zaostajanja, R_F vrijednost | 15 |
| 2.2.2. Kromatografski sustav..... | 16 |
| 2.2.3. Nepokretna faza..... | 17 |
| 2.2.4. Pokretna faza | 17 |
| 2.2.5. Detekcija kromatografiranih sastojaka | 18 |
| 2.2.6. Uzorkovanje za tankoslojnu kromatografiju | 19 |
| 2.2.7. Anodno uzorkovanje | 20 |
| 2.2.8. Prednosti tankoslojne kromatografije..... | 20 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO..... | 22 |
| 3.1. Materijali | 23 |
| 3.2. Otopine | 23 |
| 3.2.1. Priprava otopina metalnih kationa..... | 23 |
| 3.2.2. Reagensi za vizualizaciju | 23 |
| 3.2.3. Otapala..... | 24 |
| 3.3. Kromatografska podloga | 24 |
| 3.3.1. Fotografiranje kromatograma | 24 |
| 3.4. Metoda rada..... | 24 |
| 3.4.1. „Spot“ test..... | 24 |
| 3.4.2. Tankoslojna kromatografija..... | 25 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 26 |
| 5. ZAKLJUČAK | 51 |
| 6. LITERATURA..... | 53 |

| | |
|------------------------------------|----|
| 7. DODATAK..... | 58 |
| 7.1. Popis slika..... | 59 |
| 7.2. Popis tablica | 59 |
| 7.3. Popis simbola i kratica | 59 |
| 8. ŽIVOTOPIS | 60 |

1. UVOD

Tankoslojna kromatografija je metoda koja se upotrebljava za identifikaciju i odvajanje raznih anorganskih i organskih komponenata. Njezine brojne prednosti poput jednostavnosti, niske cijene, kratkog vremena provođenja, upotrebe malih količina otapala te minimalna količina materijala potrebnih za uspješnost ispitivanja su je učinili nezaobilaznom analitičkom tehnikom u raznim područjima analiza. Stoga je i na slitini, arheološke važnosti, koja je prethodno anodno uzorkovana, tankoslojna kromatografija poslužila kao metoda mikrodestruktivne analize.

Za provođenje uspješne analize tankoslojnom kromatografijom potrebno je odrediti kromatografsku podlogu, razvijач i reagens za vizualizaciju. Prethodno provedenim ispitivanjima odabrana je mikrokristalična celuloza za kromatografsku podlogu, a za smjesu otapala izabran je $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60:5:35$, $v/v/v$. Kako je većina tvari neobojena nakon kromatografskog procesa potrebno ih je na neki način detektirati odnosno vizualizirati. Stoga je zadatak ovog rada bio pronaći odgovarajući reagens za detekciju s kojim će olovni ion dati jasno vidljivo obojenje. Kao kemijska metoda detekcije odabrano je prskanje otopina reagensa na kromatograme i mikrokristalne celulozne pločice. Prskanje se odvija u digestorima ili posebnim komorama pomoću prskalica.

Budući da je ispitivan veliki broj reagensa za detekciju metalnih kationa proveden je „spot“ testom kojim je eliminiran izbor reagensa koji će dati zadovoljavajuće rezultate. Bitno je postići dobru vidljivost svih sedam metalnih kationa (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} .) na kromatografskoj podlozi tako da će se ostvariti pogodan kontrast između tamnih mrlja kationa i svijetle boje podloge. Odabrano je pet kombinacija reagensa kojima će se provesti detekcija metalnih kationa nakon razvijanja kromatograma.

2. OPÍDIO

2.1.1. Olovo i njegova svojstva

Olovo je teški metal, pripada 14. skupini periodnog sustava elemenata. Prirodno je sjajan i svijetao metal poput čelika, međutim u doticaju s kisikom oksidira te stvara mutan i modro-sivi oksidni sloj, koji ga štiti od daljnje reakcije. Izuzetno je mekan metal i lako se prstima može oblikovati. Niska temperatura tališta $328\text{ }^{\circ}\text{C}$ omogućuje sipanje olova u kalupe i spajanje olovnih proizvoda. [1]

Iako se olovo u prirodi može naći u čistom obliku, ali to je rijetko tako da se najčešće nalazi u obliku Pb^{2+} u kombinaciji s drugim spojevima poput sumpora i kisika s kojima tvori minerale različitih sastava. Galenit (PbS) je najznačajniji olovni mineral, koji često sadrži primjese srebra te se koristi kao ruda srebra iz kojeg je moguće dobiti srebro i do 8 mg/g . Ostali poznati minerali su ceruzit (PbCrO_3), anglezit (PbSO_4), minij (Pb_3O_4) koji se redovito koriste za dobivanje olova. Najčešće primjese u olovnim mineralima su: cink, bakar, arsen, kositar, srebro, zlato i bizmut. [2].

Olovo je u okolišu prisutno u obliku četiri glavna izotopa ^{208}Pb (52 %), ^{206}Pb (24 %), ^{207}Pb (23 %) i ^{204}Pb (1 %) i nekoliko radioaktivnih izotopa. Izotopi ^{206}Pb , ^{207}Pb i ^{208}Pb su radiogeni i produkti su radioaktivnog raspadanja izotopa ^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th , dok je ^{204}Pb jedini stabilan. Olovni izotopi koriste se u medicinske i znanstvene svrhe poput mjerenja olova u krvi te proučavanja konfiguracije neutronske zvijezde. [3]

2.1.2. Fizikalna svojstva:

Posjeduje opća fizikalna svojstva metala: vodič je topline i električne energije (iako ne dobar kao neki drugi metali poput bakra ili aluminija), sadrži metalni sjaj, nisku temperaturu taljenja, veliku gustoću može se rastezati i kovati. Uzrok visoke gustoće su veliki atomski broj i velika atomska masa te gusto raspoređeni atomi metala u kubičnoj kristalnoj rešetci, a posljedica toga je dobra propusnost X-zraka, gama zraka i zvučnih valova. Olovo je vrlo duktilno te može podnijeti veće plastične deformacije prije nego dođe do loma. Ostala značajna fizikalna svojstva olova navedena su u **Tablici 1**. [4]

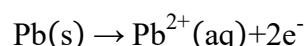
Tablica 1. Fizikalna svojstva olova

| Fizikalno svojstvo | |
|--|--------|
| Atomski broj | 82 |
| Atomska masa (g mol ⁻¹) | 207,19 |
| Gustoća na 20 °C (g cm ⁻³) | 11,34 |
| Temperatura vrelišta (°C) | 1750 |
| Temperatura tališta (°C) | 327,5 |
| Specifični toplinski kapacitet na 100 °C (Jkg ⁻¹ K ⁻¹) | 129,8 |
| Toplinska vodljivost na sobnoj temperaturi (Wm ⁻¹ K ⁻¹) | 34,9 |
| Koeficijent toplinske ekspanzije 0-100 °C (10 ⁻⁶). K ⁻¹ | 29,0 |
| Električna otpornost na 20 °C, (μ ohm cm) | 20,6 |

2.1.3. Kemijska svojstva

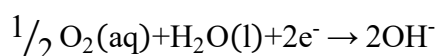
Svježe izrezani metal na zraku brzo gubi metalni sjaj jer stvara sloj olovovog oksida. Stvoreni oksid može reagirati s ugljikovim dioksidom i dobije se olovov (II) karbonat koji pod normalnim uvjetima štiti metal od daljnjih reakcija. Pri visokim temperaturama olovo reagira sa sumporom i halogenim elementima. [2]

Čista voda ne reagira s olovom, no u prisustvu kisika dolazi do otapanja metala u procesu korozije. Ova reakcija je inače vrlo spora zbog formiranja zaštitnih barijera na površini metala. Općenito olovo pokazuje dobru trajnost kada je izloženo zraku i mnogim vodenim otopinama, čak i u vrlo neprijateljskim uvjetima. Međutim, čak i mala količina korozije u slučaju olova je vrlo bitna jer niske koncentracije otopljenog metala u vodi mogu dovesti do potencijalnih oštećenja zdravlja. [4].

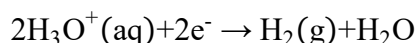


Elektroni sudjeluju u reakciji:

u aeriranoj vodi:



u kiselom mediju:



Dušična kiselina otapa olovo, stoga se metal ne koristi prilikom rukovanja s nitratima ili nitratnim radikalima, osim u ekstremnim razrjeđenjima. Produkt te reakcije je bezbojni ili bijeli prah, olovni nitrat koji je topiv u vodi. Otrovan je i kancerogen, pa zahtjeva posebne mjere zaštite prilikom rukovanja. [5]

Olovo pokazuje izvrsnu otpornost na fosforu i sumpornu kiselinu za gotovo sve koncentracije i na povišenim temperaturama kao i za otopine sulfida, sulfita i sulfata. Korozijski film čini netopivi olovni sulfat koji se brzo obnavlja u slučaju oštećenja. [6]

Octena kiselina otapa olovo te u prisustvu kisika i organskih oksidansa stvara sol topivu u vodi. U odsutnosti kisika, korozija u razrijeđenim kiselini (0,01 M ili manje) je vrlo slaba. Međutim, metal je otporan na hladnu octenu kiselinu i služi za izradu spremnika za skladištenje. [6]

Kloridna kiselina ne otapa olovo, iako mu je redukcijski potencijal negativan (-0,13 V). To je zbog toga što veliki prenapon vodika na olovu (približno 0,64 V) čini taj metal mnogo plemenitijim nego što zapravo jest. [7]

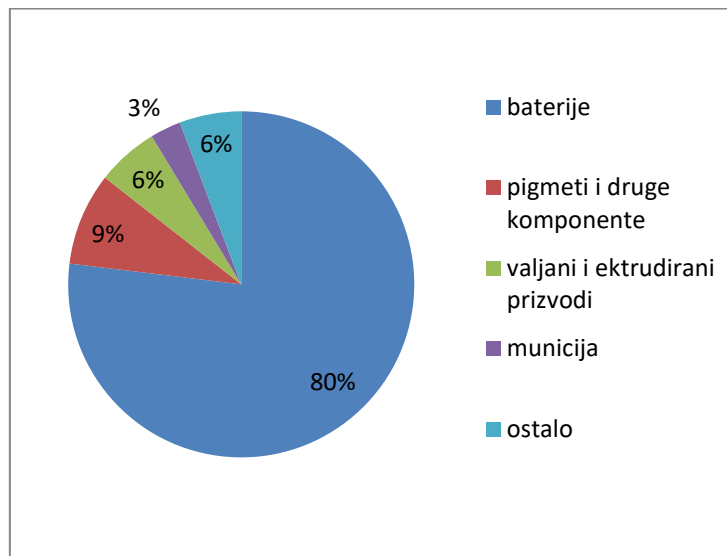
2.1.4. Upotreba olova i spojeva olova

Upotreba olova poznata je već tisućljećima, a sama upotreba olova raste sve više sve do danas. Nakon željeza i cinka najjeftiniji je tehnički metal. Najveća potreba olova, koja se koristi širom svijeta, je za izgradnju olovo akumulatorskih baterija. Takve baterije se ugrađuju u motorna i električna vozila jer omogućuju besprekidno napajanje. Metal ima i konstrukcijsku namjenu za pravljenje slavina, cjevovoda i olovnih ploča. Olovni cjevovodi se u današnje vrijeme manje primjenjuju u domaćinstvima zbog mogućnosti otapanja olova u mekoj vodi, no u kemijskoj industriji su i dalje prisutne nove olovne cijevi. Olovne ploče mogu se naći u povijesnim, ali i modernim građevinama unutar zidova kao zvučna izolacija te u temeljima radi prigušivanja vibracija. Olovo je jedan od najučinkovitijih dostupnih materijala koji dobro zaustavlja rendgenska i druga vrsta zračenja te se primjenjuje u bolnicama i nuklearnim elektranama kao zaštitna radiološka obloga, od njega se rade i zaštitne rukavice, spremnici za radioaktivni otpad, oklopi i pregače. Uža primjena olova je za izradu sačme, puščanih zrna, utega na udicama, električnih kabela. Raspodjela upotrebe olova vidljiva je na **Slici 1**. [2, 4]

Legura olova i kositra ima široku primjenu u elektroničkoj industriji. Vrlo mala primjena ove legure je prisutna u izgradnji ležajeva i ukrasne keramike. Male količine olova se dodaju raznim drugim legurama poput mjedi, bronce, čelika radi bolje mehaničke obradivosti. [4]

Olovov oksid ima glavnu primjenu u izgradnji baterija koje se lijepe na rešetke akumulatora, gdje predstavljaju aktivni materijal u elektrokemijskoj reakciji. Pigmenti i ostali aditivi u bojama su sadržavali razne olovne spojeve i imali široku primjenu prethodnih desetljeća kada

se nije znalo za njihov utjecaj na ljudsko zdravlje. Međutim olovne boje se i dalje koriste u premazima za komercijalna vozila i druge industrijske primjene zbog izvrsnih svojstava za zaštitu od korozije. Olovno staklo ima glavnu primjenu u televizijskim ekranima i monitorima računala, gdje štiti gledatelje od rendgenskih zraka koje stvaraju ti aparati. Poznatiji naziv olovnog stakla je kristalno staklo te zbog svog velikog indeksa loma svjetlosti se rabi za izradu vaza, kristalnih čaša i leća. [2]



Slika 1. Upotreba olova [8]

2.1.5. Olovo tijekom povijesti

Najstariji članak o olovu je pronađen u drevnom Egiptu koji datira 6000 godina prije Krista. Zahvaljujući svojoj mekoći i savitljivosti korišten je u lončarstvu, izradi malih kipova i ornamenata. Međutim, stari Rimljani su prepoznali njegovu otpornost prema koroziji i koriste ga u velikim količinama prilikom izgradnje vodenih cijevi, akvadukata i spremnika za vodu. Sam kemijski simbol olova Pb, potječe od latinske riječi *plumbum*, što u prijevodu znači vodovod. Tijekom ovog perioda olovo je korišteno u izgradnji krovova, brodova, šalica za piće te svakodnevnih objekata. Rimljani koriste olovo kao sladilo prilikom kuhanja kiselog vina u olovnim posudama. Octena kiselina iz vina je reagirala s olovom iz lončića te stvarala bijele kristale olovnog acetat ili poznatog kao „olovni šećer“. U srednjem vijeku je također vidljiva česta upotreba olova prilikom gradnje krovova crkvi, katedrala i ostalih građevina. Gotička katedrala u Francuskoj, izgrađena u 13. stoljeću, je sadržavala olovo u krovu koje je preživjelo više od šest stoljeća. Osim toga olovo je korišteno u kozmetici te su stare Egipćanke upotrebljavale olovov oksid kao rumenilo, a Rimljankama je olovov karbonat davao atraktivan blijedi ten. [1, 2]

Iako su štetni učinci olova bili prepoznati ili sumnjivi, olovo i njegovi spojevi su se koristili u terapijske svrhe za različite bolesti, a smatralo se da masti pohranjene u olovne spremnike imaju bolja svojstva. [4]

Boje na bazi olova u početku su korištene, za vrijeme Grka i Rimljana, u slikarstvu i za boja disanje zidova europskih cehovskih dvorana. Boje su smatrane luksuznim dobrom te su se brodovima slale u Sjedinjene Američke Države, gdje su korištene u Bijeloj kući, Kapitolu i Mount Vernonu. Svjesni mogućeg rizika izlaganju olova, profesionalni slikari su i dalje koristili bijelo olovo u ulju jer su vjerovali kako je puno bolje od ne olovnih boja. Potražnja za olovnim bojama prije 1978. godine je bila velika, zahvaljujući njihovoj trajnosti i mogućnosti pranja. [9]

Bijelo olovo vidljivo ima najtoplije podtonove u usporedbi s drugim upotrebljivanim bijelim bojama (**Slika 2.**). Laka priprema od metala olova i octa i najbrže sušenje u odnosu na druge bijele boje je omogućila da bude jedina bijela boja korištena u europskim slikama do 19. stoljeća, kada su količine olova ograničene u proizvodnji i prodaji kao umjetničkog pigmenta. [10]



Slika 2. Bijelo olovo [10]

Crveno olovo (**Slika 3.**) jedan je od pigmenta koji ima upotrebu i danas, a nastaje zagrijavanjem olovnog oksida. Bio je omiljen bizantskim i perzijskim iluminatorima i koristio se u europskim slikama i rukopisima. Zbog svoje toksične prirode i promjene boje tijekom starenja više se ne proizvodi za umjetnike. [11].



Slika 3. Crveno olovo [11]

Žuti oksid olova i kositra otkriven je u 13. stoljeću, a upotrebljavan kao pigment sve do 18. stoljeća (**Slika 4.**). Postoje dva tipa ove žute boje to su tip 1 i tip 2. Tip 1 korišten je kao boja u starim slikama, a upotreba tipa 2 povezana je s proizvodnjom stakla i keramike te je pronađen u firentinskim, venecijskim i boemskim slikama. [12]



Slika 4. Žuti oksid olova i kositra [12]

2.1.6. Olovne slitine kroz povijest povijesti

Olovo se u legurama s bakrom, mjed ili bronca, pojavljuje u obliku malih, fino raspršenih sferičnih kuglica. Njegova prisutnost omogućuje lakše lijevanje legura jer poboljšava fluidnost slitine u stanju taline, a ujedno olakšava oblikovanje bakra. Stoga su se legure s olovom upotrebljavale za proizvodnju lijevanih predmeta, ali ne za mačeve i bodeže. Problem nastaje prilikom brušenja i poliranja olovnih legura te se mora pripaziti da olovne kuglice ne nestanu. Njihovim gubitkom nastaju male sferne rupice koje je teško razlikovati od poroznosti i stvaraju probleme prilikom lijevanja. [13]

Brojni brončani artefakti koji potječu iz brončanog doba pronađeni su na području Kine, Egipta, Babilona i Europe. Olovo se dodavalo kako bi se smanjila temperatura taljenja i time olakšalo lijevanje. [4]

Drevni Egipćani upotrebljavaju broncu za izradu kipova, jednostavnih alata i oružja. Dodavanjem kositra, olova, željeza i cinka mijenjaju sastav i svojstva bronce. Olovo u brončanim legurama donosi brojne prednosti, unatoč tome što smanjuje mehanička svojstva. U odnosu na bakar i kositar olovo je puno teže, što omogućuje veću stabilnost brončanih statua posebice onih velikih (**Slika 5.**). Također, njegova niža cijena je pogodovala proizvodnji velikih količina kovanica. Olovno brončane legure imaju bolju korozivnu otpornost od običnih brončanih legura, pa u prisutnosti vlažnog zraka stvaraju zaštitni izolacijski sloj. [14]



Slika 5. Brončane statue [14]

Slitine olova i kositra koristile su se za vrijeme Egipta i Perzije, a kasnije ih upotrebljavaju Grci i Rimljani za izradu vaza, kotlića i ostalog posuđa za kuhanje. Kalaj posuđe temeljna je slitina kositra, a sadržavala je do 50 % olova. Dodatkom olova dobiva se plavkasta boja i povećava se kovnost. Radi svoje mekoće, metalnog sjaja, lakog lijevanja i oblikovanja koristila se za izradu pribora za jelo (**Slika 6.**). [2, 15]



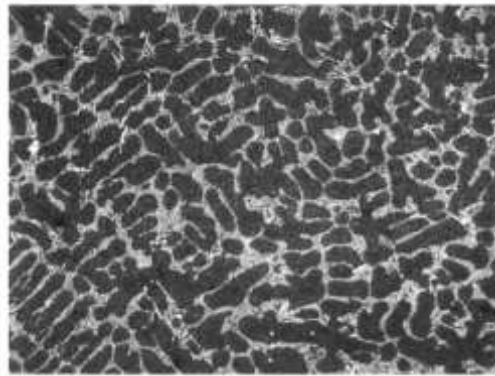
Slika 6. Kalaj [16]

2.1.7. Olovne slitine

Olovo je savitljivo i rastezljivo, pa se lako oblikuje u raznim procesima obrade metala. Niska vlačna čvrstoća i niska statička čvrstoća čine olovo neprikladnim za samostalnu upotrebu, stoga se metal legira. Glavni elementi legura koje se koriste za jačanje olova su: antimon, kositar, bakar, arsen, srebro, kalcij, telur, a manje korišteni legirajući elementi su: selen, sumpor, bizmut, kadmij, indij, aluminij i stroncij. Olovne legure također pokazuju izvrsnu otpornost na koroziju zahvaljujući brzom stvaranju pasivnog, nepropusnog i netopivog filma. [17]

Pb-Sb legura je najčešće korištena legura olova. Količina antimona u ovim legurama se kreće 0,5–25 %, ali najčešće je to 2–5 %. Antimon povećava tvrdoću i čvrstoću legure i čini ju

otpornijom na fizička oštećenja, a slitina se još naziva i „tvrdo olovo“. Struktura zrna ove legure sastoji se od olovne matice okružene mrežom čestica antimona što je vidljivo na **Slici 7**. Te čestice daju čvrstoću leguri nakon lijevanja i na viskim temperaturama. Ostale komponente ove legure čine kositar, željezo, bakar, cink, arsen i srebro. Dodatkom arsena drastično se povećava brzina starenja i snaga legure, dok kositar povećava fluidnost, a u kombinaciji s bakrom i arsenom smanjuje brzinu oksidacije rastaljene olovne legure. Slitina gubi svoju čvrstoću na povišenim temperaturama, tako da ima primjenu na mjestima gdje temperatura ne prelazi 125 °C. Najznačajnija primjena je za proizvodnju elektroda, konektora i priključaka za olovni akumulator. Razlog tome je dobra otpornost na puzanje, odupiranje strukturnim promjenama uzrokovane ciklusima punjenja akumulatora i otpornost na koroziju u sumpornoj kiselini. Ostale primjene su za proizvodnju municije, kablskih omotača i anoda. [17, 18]



Slika 7. Struktura slitine olova i antimona [17]

Pb-Sn legure karakterizira dobra tvrdoća i čvrstoća. Snaga ovih legura povećava se sa višim udjelom kositra, dok olovo snižava temperaturu tališta. Legure sastavljene od 50 % olova i 50 % kositra služe kao lem, manje količine kositra od 5 do 30 % u slitinama koriste se u automobilskoj industriji za lemljenje jezgre hladnjaka, a količina kositra do 2 % koristi se za konzerviranja. Osim toga ove se legure upotrebljavaju kao zaštitne prevlake otporne na koroziju na željezu i bakru. [17, 18]

Pb-Cu legure ističu se svojim mehaničkim svojstvima, otpornosti na puzanje i koroziju, stabilnosti na visokim temperaturama te visokoj provodljivosti. Olovo se dodaje u legurama s bakrom zbog njegove niske topljivosti u bakru. Prilikom skrućivanja odljevaka neki sastojci u danim legurama pri višim temperaturama stvaraju strukture dendrita. Maleni prostori između dendrita se međusobno povezuju te tvore mikropore. Uloga olova je povezati dendritne pore. Veće količine olova u legurama smanjuje duktilnost, ali ne utječe na čvrstoću slitina ako nije

prisutno u visokim koncentracijama. Lijewane Pb-Cu legure imaju veliku primjenu u automobilske i zrakoplovnoj industriji za izradu ležajeva i ležišta. Legure koje sadrže manje od 0,08 % bakra koriste se za izradu cijevi, kablskih omotača i žica. Ove legure pokazuju dobru otpornost prema koroziji u otopini sulfida ili sumporne kiseline tako da olovo čini anodu, a bakar je katoda. Na olovnoj anodi se stvara netopljiv sloj olovnog sulfida, koji sprječava daljnju koroziju. U slučaju oštećenja filma dolazi do brzog reformiranja. Stoga se te legure upotrebljavaju za izradu obloga spremnika, cijevi za parno grijanje sumporne kiseline i limova. [17]

Pb-Ca legure imaju izvanrednu otpornost na puzanje i umor te relativno dobru duktilnost. Često zamjenjuju leguru olova i antimona. Primarna upotreba legure je za izradu rešetki baterija akumulatora. Prednosti ove baterije u odnosu na bateriju olova i antimona je da ne zahtijeva dolijevanje vode i omogućuje izradu zatvorenih akumulatorskih baterija. Osim toga koriste se za izradu cijevi, žica, kabela, anoda, zaštita od zračenja i dr. [17]

Pb-Sn legure nisu pretjerano zanimljive zbog svoje otpornosti rekristalizaciji. Pokazuju izvrsnu otpornost prema sumpornoj kiselini. Primarna upotreba ovih legura je izrada anoda i mekih lemova. Olovne anode upotrebljavaju se u sustavu katodne zaštite čeličnih cijevi i struktura u svježoj i morskoj vodi. Male količine srebra se stavljaju u rešetke olovnih akumulatora kako bi se smanjila brzina korozije.[17, 18]

Pb-Te legure imaju dobra mehanička svojstva i izvrsnu otpornost na puzanje. Koriste se za izradu cijevi, zaštitu za nuklearne reaktore, i kablsku oblogu. Binarna legura je osjetljiva na rekristalizaciju. Budući da je telurij otrovan, njegova količina u zatvorenim olovnim akumulatorskim baterijama je ograničena na 1 ppm. [17]

2.1.8. Olovo u okolišu

Olovo ima upotrebu još u prapovijesti, stoga je široko rasprostranjen u okolišu. Izloženost i konzumacija olova predstavlja veliki problem u brojnim zemljama u razvoju i industrijalizaciji. Doticaj olova iz okoliša i ljudske populacije se povećava nakon industrijalizacije i rudarenja. Zahvaljujući raznim kampanjama javnog zdravstva smanjila se komercijalna upotreba olova i njegovo uvođenje u okoliš. [19]

Prisutnost olova u okolišu potječe iz prirodnih i antropogenih izvora. Razina olova u zemljinoj kori iznosi 20 mg kg⁻¹. U prirodi se rijetko kada pojavljuje u elementarnom obliku, a češće se javlja kao mineral galena, anglezit i ceruzit kao što je već ranije istaknuto. Prirodni izvori olova su vulkani, prašina, erozija itd., no njihova koncentracija je znatno manja u

usporedbi s antropogenim izvorima. Procjenjuje se da je oko 300 milijuna tona olova ispušteno u okoliš preradom olovnih ruda posljednjih pet tisućljeća, a najviše zadnjih 500 godina. Industrijski izvori olova nastaju iz rudarstva, taljenja, recikliranja i obrade olova i olovnih ruda, ali i drugih ruda, gdje je metal prisutan kao nusprodukt ili kontaminant. U tim procesima olovo odlazi u zrak, vodu i zemlju, gdje dolazi u doticaj s ljudima. Osim toga proizvodi koji sadrže olovo poput benzina, boja, vodovodnih cijevi, tinta za tiskanje također pridonose akumulaciji olova u okolišu. [2, 19]

Olovo dolazi u atmosferu uglavnom iz ispušnih plinova motora s unutarnjim sagorijevanjem i u manjoj mjeri od dima nastalog u industrijskim postrojenjima i izgaranjem ugljena. Posljedica toga su povećane koncentracije olova u urbanim industrijskim područjima koje iznose oko $2,5 \mu\text{gm}^{-3}$. Količina olova prisutna u zraku varira od mjesta do mjesta, a na to utječe gustoća prometa, temperatura, zrak i atmosferski uvjeti. [20]

Glavni izvor olovne kontaminacije pitke vode je distribucijski sustav. Korozija olovnih cijevi je izvor olova u vodi, a ona ovisi o količini klorida, otopljenog kisika, pH, temperaturi, mekoći vode i vremenu koje voda provede u cijevima. Stoga mesing i kromirane mjedene slavine predstavljaju velik problem ulaska olova u vodu, a pogotovo vruću vodu. [2, 21, 22]

Olovo u hrani može potjecati iz okoliša u kojem se hrana uzgajala ili procesa pripreme ako je korištena voda ili kuhinjsko posuđe koje sadrži vodu. Poljoprivredni usjevi uzgajani u blizini prometnica ili industrijskih područja mogu sadržavati povećane koncentracije olova koje se talože u tlu ili njima samima. Također izvor olova u hrani mogu biti pesticidi, gnojiva, ali i metalna ambalaža u kojoj se hrana konzervira. [2]

Olovo se može dokazati u vodi, tlu, stijenama biljkama i organskim gorivima raznim analitičkim metoda. Određivanje olova u vodi i tlu se vrši optičkom emisijskom i atomskom apsorpcijskom spektrometrijom. X- zrake, spektrografske i kolorimetrijske metode se koriste za analizu uzorka stijena, minerala i tla. U **Tablici 2** su prikazane analitičke metode kojima je moguće odrediti olovo. [20]

Kvalitativno se olovo detektira u otopinama stvaranjem anorganskih precipitata. U reakciji sa sumpornom kiselinom ili topljivim sulfidima nastaje bijeli precipitat, s klorovodičnom kiselinom ili topivim kloridima daje bijeli kristalni talog, a s otopinom jodida, kromata i dikromata nastaje žuti talog. Također, može se detektirati prilikom stvaranja taloga s mnogim organskim reagensima poput oksalata i taninske kiseline. Makro količine olova se određuju kvantitativno gravimetrijskim metodama ili elektrolitskim taloženjem na anodu u obliku olovova (IV) dioksida. Postoje i brojne titrimetrijske metode kao što su titriranje s molibdatom ili EDTA-a za kvantitativno određivanje olova. [2]

Tablica 2. Određivanja olova raznim analitičkim metodama

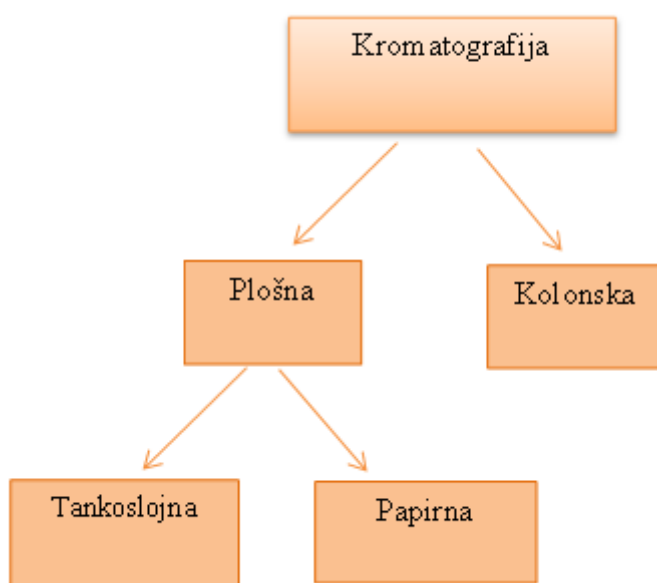
| Uzorak | Metoda detekcije | Priprava uzorka | Analit | Referenca |
|------------------|---|-------------------------|--|-----------|
| voda za piće | atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) | digestija | Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Zn, Fe | [23] |
| riža | induktivno spregnuta masena spektrometrija (ICP-MS) | kisela digestija | Pb, Cd, As | [24] |
| čokolada | elektrotermalna atomska apsorpcijska spektrometrija (ETAAS) | mikrovalna digestija | Pb, Ni, Cd, Fe, Cr, Cu | [25] |
| tekstilna vlakna | atomska emisijska spektrometrija (AES) | mokra digestija | Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Tl | [26] |
| jastog | energijski disperzijska rendgenska fluorescencijska spektroskopija (ED-XRF) | prešanje praha u pelete | Pb, Mo | [27] |
| voda iz slavine | anodna stripping voltometrija (ASV) | | Pb | [28] |
| ruž | plamena atomska apsorpcijska spektrometrija (FAAS) | mikrovalna digestija | Pb | [29] |
| ocat | atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći (GFAAS) | ultrazvučna digestija | Pb | [30] |

2.2.1. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija (TK) pripada grupi tehnika koje se temelje na kromatografskom principu. Ruski botaničar Mihail Tswet je prvi upotrijebio kromatografsku tehniku 1903 godine. Odvojio je crveni i žuti biljni pigment iz ekstrakta špinatovog lista. Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci raspodjeljuju između dvije faze, od kojih je jedna nepokretne, dok druga pokretna giba se u određenom smjeru. Uzorak se nanosi na tanki sloj sorbensa u obliku točke ili linije, a kromatografiranje se provodi u zatvorenoj komori. Pokretna faza prolazi kroz tanki sloj nošena kapilarnim silama ili pomoću tlaka. Do razlučivanja sastojaka dolazi zbog različitog afiniteta prema nepokretnoj i pokretnoj fazi, a to ujedno uzrokuje različite R_F vrijednosti. Klasična TK je brza, jeftina, fleksibilna i lako

prenosiva metoda koja ne zahtijeva instrumentaciju i može se brzo naučiti. S druge strane, modernu tankoslojnu kromatografiju karakterizira uporaba fino granuliranih slojeva, za bržu i učinkovitiju separaciju te uporaba instrumentacije za nanošenje uzoraka, razvijanje i detekciju. [31, 32]

Kromatografske tehnike se mogu podijeliti s obzirom na oblik nepokretne faze, (**Slika 8.**). Ako je ona gusto pakirana u kromatografski stupac tada se govori o kolonskoj kromatografiji, no ako je nepokretna faza nanescna kao tanki sloj na inertnoj podlozi onda je riječ o plošnoj kromatografiji. Tankoslojna kromatografija i kromatografija na papiru pripadaju plošnoj kromatografiji. [32]



Slika 8. Podjela kromatografije u odnosu na nepokretnu fazu

2.2.2. Faktor zaostajanja, R_F vrijednost

Faktor zaostajanja je temeljni parametar koji karakterizira položaj zone uzorka. Predstavlja omjer udaljenosti koju prijeđe uzorak i udaljenosti koju prijeđe pokretna faza. [32]

$$R_F = Z_s / (Z_f - Z_0) \quad (1)$$

Z_s – udaljenost koju prijeđe uzorak od starta (mm)

$Z_f - Z_0$ – udaljenost koju prijeđe pokretna faza od starta ispitivane supstancije (mm)

Z_f – udaljenost koju prijeđe pokretna faza (mm)

Z_0 – udaljenost od starta do početka pokretne faze (mm)

R_F vrijednost se kreće između 0 i 1. Ako je vrijednost 0, onda supstancija ne putuje sa starta, a ako je 1 onda se tijekom kromatografiranja ne veže na nepokretnu fazu. Optimalna

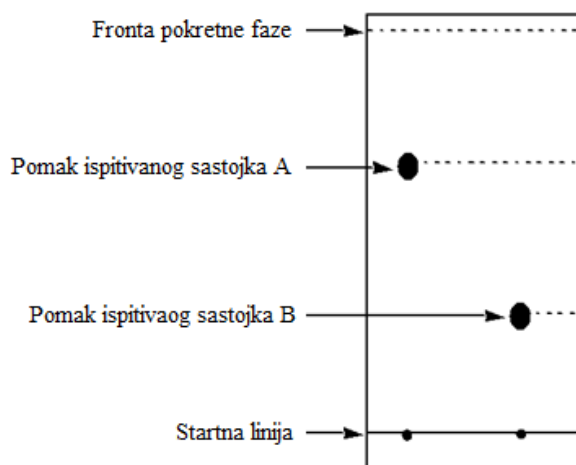
R_F vrijednost može se dobiti kontroliranjem jakosti otapala, odnosno najboljom kombinacijom udjela slabog i jakog otapala u višekomponentnim razvijajima. U tankoslojnoj kromatografiji normalnih faza jakost otapala raste s porastom polarnosti razvijaja, dok se u kromatografiji obrnutih faza jakost otapala smanjuje s ovako definiranom polarnošću. [32]

Ponovljivost R_F vrijednosti teško je postići jer na to utječe:

- veličina čestice,
- debljina kromatografskog sloja,
- temperatura,
- aktivnost kromatografske podloge,
- količina nanesenog analita,
- ravnoteža između razvijaja i njegovih para,
- različita hlapljivost smjese otapala u razvijaju,
- relativna vlažnost,
- višestruke fronte otapala. [32]

2.2.2. Kromatografski sustav

Kromatografski sustav čini analizirani uzorak, pokretna i nepokretna faza. O njihovom optimalnom izboru ovisi učinkovitost kromatografskog razdvajanja, pa izboru nepokretne i pokretne faze treba posvetiti posebnu pozornost. Kao nepokretna faza se uglavnom koristi silikagel i ponekad neutralni aluminijev oksid, dok se kao pokretna faza rabi sustav organskih otapala, kojem se prema potrebi dodaje voda ili elektrolit u cilju podešavanja polarnosti. Izgled tankoslojnog kromatograma se vidi na **Slici 9**. [32]



Slika 9. Tankoslojni kromatogram [33]

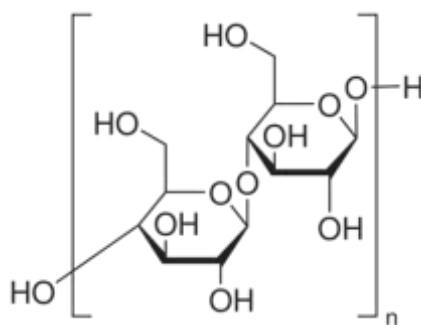
2.2.3. Nepokretna faza

Nepokretnu fazu u tankoslojnoj kromatografiji čini tanki sloj sorbensa na pogodnoj inertnoj podlozi. Sorbensi se dijele u odnosi na polarnost i kemijsku strukturu:

- polarni anorganski,
- nepolarni anorganski,
- polarne vezane faze,
- nepolarne vezane faze,
- polarni organski.

Odabir nepokretne faze ovisi o prirodi ispitivanog spoja, prirodnoj ravnoteži kromatografskog procesa te vrsti veze koja nastaje između ispitivanog spoja i kromatografske podloge. Najčešće korišteni sorbensi u tankoslojnoj kromatografiji su silikagel, celuloza, aluminijev oksid, poliamidi i polimerni ionski izmjenjivači. [32]

Pogodnosti celuloznih kromatografskih podloga su kraće vrijeme razvijanja, manje raspršenje mrlje te slabije pozadinsko obojenje uzrokovano prskanjem reagensima. Te podloge su često impregnirane puferima i solima, a primjenjuju se za određivanje ugljikohidrata, šećera, aminokiselina, alkohola, masnih i karboksilnih kiselina, anorganskih iona. Mikrokristalinična celuloza je polisaharid koji se prosječno sastoji od 40-200 molekula glukoze povezanih glikozidnom vezom prikazano na **Slici 10**. U sadašnjosti se često celulozne kromatografske podloge zamjenjuju silikagelom. Za razliku od celuloze, sorbens silikagela ne bubri u organskim otapalima, a ploče se mogu koristiti u agresivnim reagensima za vizualizaciju. [34, 35]



Slika 10. Mikrokristalna celuloza [36]

2.2.4. Pokretna faza

Prirodna veza koja se ostvaruje između ispitivanog spoja, nepokretne i pokretne faze bitan je čimbenik realnog kromatografskog procesa. Intermolekularne interakcije van der Waalsovima

silama, veze dipol–inducirani dipol, dipol–dipol te vodikova veza najčešće su u kromatografiji normalnih i obrnutih faza. [32]

Otapala se dijele na pet skupina obzirom na sposobnost stvaranja vodikovih veza:

- tekućine kojima su molekule međusobno povezane višestrukim vodikovim vezama,
- tekućine kojima su molekule povezane vodikovom vezom i koje mogu tvoriti vodikovu vezu s molekulama ispitivanog spoja,
- tekućine kojima molekule sadrže atome kisika, koji mogu imati udjela u vodikovoj vezi, ali ne sadrže atome vodika,
- tekućine kojima molekule sadrže atom vodika, koji može tvoriti vodikovu vezu, ali ne sadrže odgovarajuće atome koji bi mogli imati udjela u vezi,
- ostale tekućine kojima molekule mogu tvoriti vodikovu vezu.

2.2.5. Detekcija kromatografiranih sastojaka

Detekcijske metode omogućuju realnu informaciju o razlučenim sastojcima, što je preduvjet za njihovu identifikaciju i kvantifikaciju. Tvari koje se ispituju tankoslojnom kromatografijom su većinom nebojane, pa je nakon završetka kromatografskog procesa potrebno detektirati razdvojene spojeve na kromatogramu. Prva detekcija je vizualna, uz bijelu ili UV svjetlost. Osim toga mrlje se na kromatogramu mogu detektirati i instrumentima. Vizualizacija se postiže na više načina: [32]

- djelovanjem reagensa na razdvojeni spoj u mrlji pojavljuje se novi, obijeni spoj ili spoj koji fluorescira djelovanjem UV zračenja,
- primjenom indikatora koji mijenja boju u prisutnosti ispitivanog spoja, odnosno postaje fluorescentan ili gubi fluorescenciju,
- djelovanjem topline ili svjetlosti razdvojeni spoj daje karakteristično obojenje ili fluorescira pod UV zračenjem,
- učinkom razdvojenog spoja na reakciju između dva reagensa tijekom kojeg nastaje obojeni ili fluorescentni produkt neposredno, odnosno posredno,
- inhibitorско djelovanje razdvojenog spoja na razvoj nekih mikrobioloških kultura.

Mrlje se na kromatogramu mogu detektirati fizikalnim metodama, kemijskim reakcijama i biološko–fizikalnim postupcima. Kako bi se postigla bolja točnost i preciznost, fizikalne metode se često dopunjavaju kemijskim reakcijama koje mijenjaju svojstvo ispitivanog sastojka. [32]

Kemijske metode: Ove vizualizacijske metode uključuju reakciju detekcijskog reagensa s komponentama uzorka. Reagens za vizualizaciju, u obliku pare ili kapljevine, reagira s komponentom što je vidljivo pod normalnim svjetlom ili fluorescentno pod UV zračenjem. Detekcija se može provoditi tijekom pripreme uzorka odnosno na početku kromatografskog odjeljivanja ili nakon kromatografiranja. Kapljevina se upotrebljava prskanjem kromatografske ploče ili uranjanjem u pogodan reagens. [32]

Prskanje: Mrlje se izazivaju prskanjem kromatograma fino raspršenom otopinom reagensa ili indikatora koji reagiraju s analitom. U tu se svrhu koriste prskalice različitih konstrukcija. Pri prskanju s agresivnim reagensima treba paziti da sorbens ne sadržava vezivo organskog podrijetla. [32]

Prilikom prskanja kromatograma treba se pridržavati ovih pravila:

- prskati treba cijelu površinu jednolično, a ne samo područje gdje se očekuje mrlja; da bi se to postiglo, prskanje se usmjerava prema pojedinim dijelovima ploče,
- prskati valja u digestorima ili posebnim komorama,
- udaljenost prskalice od ploče treba biti oko 30 cm,
- prskanje treba obustaviti kada se sloj na ploči navlaži i ponoviti tek kada se ploča osuši,

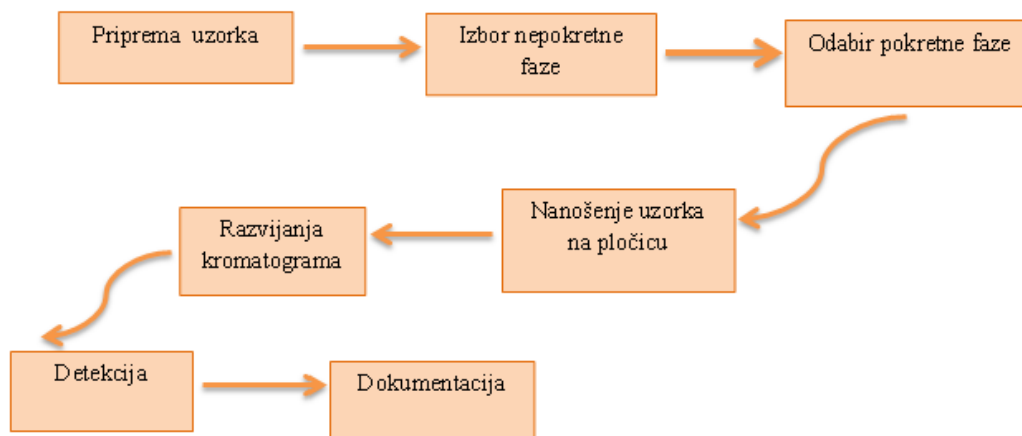
Neki reagensi za vizualizaciju se nikada ne bi trebali koristiti za prskanje jer raspršeni mogu uzrokovati eksploziju u digestoru. Takvi reagensi sadrže manganov heptoksid, perklornu kiselinu i otopinu natrijeva i jodnog azida. [31]

Izlaganje parama reagensa u posebnim komorama: U predviđenim komorama za koje mogu poslužiti i kromatografska komora, kromatogram se izlaže parama hlapljivog reagensa što rezultira obojenim mrljama. [32]

2.2.6. Uzorkovanje za tankoslojnu kromatografiju

Svaka kemijska analiza, pa tako i kromatografska obuhvaća slijed postupaka od uzorkovanja, preko razlaganja, mjerenja, kvantifikacije i statističke obrade rezultata do interpretacije podataka (**Slika 11.**). Jedan od najvažnijih koraka u analizi je uzeti reprezentativan uzorak kako bi se dobili točni i precizni rezultati. Osim samog uzimanja uzorka uzorkovanje obuhvaća čuvanje uzorka do analize. Da bi se dobila reprezentativna vrijednost analita često je potrebno višestruko uzorkovanje koje može obuhvaćati operacije sušenja, usitnjavanja, prešanja, prosijavanja itd. [32]

Uzorkovanje za tankoslojnu kromatografiju ovisi o materijalu koji se treba analizirati, pa je plan uzorkovanja najčešće određen propisima za analizu. Dodatni problemi koji se mogu pojaviti pri analizi nastaju zbog onečišćenja, neopreznog rukovanja te promjena pri čuvanju uzorka. Uzorci se stoga drže u tamnom mjestu, u staklenim odnosno za anorganski analit u plastičnim posudama, ukoliko nije drugo posebno navedeno, i po mogućnosti na niskim temperaturama pri kojima su navedeni procesi usporeni. [32]



Slika 11. Dijagram toka tankoslojne kromatografije

2.2.7. Anodno uzorkovanje

Metali i slitine se mogu tankoslojnom kromatografijom karakterizirati nakon anodnog uzorkovanja kojim se minimalno oštećuje uzorak. Uzorkovanje se temelji na anodnom otapanju metala na površini ispitivanog predmeta pomoću minielektrode na čijem se vrhu nalazi filter papir, odnosno naylonsko vlakno navlaženo otopinom elektrolita. Zatvaranjem strujnog kruga istosmjerne struje napona 4,5 V, dolazi do anodnog otapanja metala, a nastali ioni metala koncentriraju se u polimernom vlaknu. Otopljeni metalni ioni djelovanjem kapilarnih sila prenose se na kromatografski sloj i tada se vrši razvijanje i detekcija. [32]

2.2.8. Prednosti tankoslojne kromatografije

Tankoslojna kromatografija (**engl.** *Thin-layer chromatography*, TLC) pruža brzu, jednostavnu i financijski dostupnu kvalitativnu analizu. Ima široku primjenu na područje analize u kemiji, biokemiji, biologije, industrije, agrikulturi, toksikologiji, forenzici itd. Spojevi koji se uspješno analiziraju tankoslojnom kromatografijom su lijekovi, farmaceutici, polarni lipidi, organske kiseline, ugljikohidrati, aminokiseline, vitamini, anorganski kiralni spojevi itd. Također omogućuje identifikaciju i kvantifikaciju analita u uzorku. Materijali potrebni za izvođenje kromatografskog procesa su minimalni, a oni uključuju komoru za razvijanje,

kromatografske ploče, otapala, reagensi za detekciju i referentne materijale. U mnogim analizama pokazalo se kako je TLC jednako osjetljiva metoda kao i HPLC, a upotreba otapala po uzorku je puno manja. Prednost tankoslojne kromatografije u odnosu na ostale kromatografske tehnike je vidljivost odijeljenih sastojaka golim okom. [31, 37, 38]

TLC se upotrebljava ako:

- su tvari po prirodi polarne, srednje polarne, nepolarne ili ionske,
- su tvari nehlapive ili slabo hlape,
- mora se istodobno analizirati veliki broj uzoraka u ograničenom vremenom periodu i ekonomski prihvatljivom cijenom,
- uzorci koji tijekom analiziranja mogu oštetiti ili uništiti kolone GC i LC,
- otapala mogu reagirati sa sorbensom pakiranim u LC kolonama,
- tvari u analiziranom materijalu ne mogu se detektirati metodama LC i GC,
- nije dostupan izvor struje. [37]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

U eksperimentalnom dijelu upotrijebljene su kemikalije stupnja čistoće p.a tvrtki Kemika (Zagreb, Hrvatska), Merck (Darmstadt, Njemačka) te *n*-butanol proizvod tvrtke Chemapol (Prag, Češka). Prilikom pripreve reagensa za vizualizaciju korištena je deionizirana voda. Ispitivanja su provedena na sobnoj temperaturi (24 ± 5 °C).

3.2. Otopine

3.2.1. Priprava otopina metalnih kationa

Temeljne standardne otopine koncentracije 1 g/L Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} pripremljene su iz Tristol standardna (Merck, Darmstadt, Njemačka). Otopina Sn^{2+} pripremljena je iz soli SnCl_2 .

3.2.2. Reagensi za vizualizaciju

Za vizualizaciju, odnosno detekciju analita u uzorku pripravljeni su sljedeći reagensi:

| | |
|-----------------------------------|---|
| Alizarin | 0,5 g u 100 mL etanola |
| Alizarin S | 0,5 g u 100 mL etanola |
| Aluminom | 0,1 g u 100 mL etanola |
| Bromkrezol | 0,1 g u 100 mL etanola |
| Bromkrezol ljubičasto | 0,15 g u 100 mL etanola |
| Bromtimolna plava | 0,15 g u 100 mL etanola |
| Difenil karbazid | 1,0 g u 100 mL etanola |
| Difenilkarbazon | 1,0 g u 100 mL etanola |
| Dimetilglioksim | 0,1 g u 100 mL metanola |
| Ditizon | 0,1 g u 100 mL kloroforma |
| 8-Hidroksikinolin | 1,0 g u 100 mL etanola |
| 2 % Kalijev jodid | 2,0 g u 100 ml deionizirane vode |
| Kromazurol S u deioniziranoj vodi | 0,2 g u 100 mL deionizirane vode |
| Kromazurol s u etanolu | 0,2 g u 100 mL etanola |
| Kromotropna kiselina | 0,1 g u 100 mL etanola |
| Kvercetin | 0,1 g u 100 mL <i>izo</i> -propanola |
| Kalijev heksacijanoferat (II) | 3 g u 100 mL deionizirane vode |
| Morin | 0,1 g u 100 mL etanola |
| Na-DDTC | 5,0 g u 100 mL deionizirane vode (svježe pripremljen) |

| | |
|--------------------|--------------------------|
| PAN | 0,25 g u 100 mL metanola |
| PAR | 0,1g u 100 mL etanola |
| Rubeanska kiselina | 1,0 g u 100 mL etanola |

3.2.3. Otapala

Za pripremu razvijaa odnosno pokretne faze korištena su otapala stupnja čistoće p.a:

- 1-butanol (*n*-butanol),
- HCl (koncentrirana),
- Ultra čista voda (MiliQ).

3.3. Kromatografska podloga

Korištene su gotove kromatografske ploče tvrtke Merck (Dermstadt, Njemačka) TLC celuloza F 10 x 20 cm, debljine sloja 0,1 mm, bez fluorescentnog indikatora.

3.3.1. Fotografiranje kromatograma

Pločice dimenzija 2,5 x 10 cm i kromatogrami su slikani uređajem Samsung Galaxy S7. Nakon provedenog prskanja, izlaganja parama amonijaka i sušenja kromatografskih pločica i kromatograma slijedi fotografiranje pri dnevnom svjetlu na bijeloj podlozi.

3.4. Metoda rada

3.4.1. „Spot“ test

Vizualna identifikacija metalnih kationa provedena je jednostavnim „spot“ testom. Mikrokristalinične celulozne kromatografske ploče su rezane na dimenziju 2,5 x 10 cm. Uzorci su nježno nanošeni ručno staklenom kapilalom na sredinu izrezane pločice u obliku kruga na međusobnoj udaljenosti od 1,2 cm. Prilikom nanošenja trebalo je pripaziti da mrlje uzorka ne budu prevelike kako ne bi došlo do međusobnog preklapanja. Postupak je ponavljan tri puta nakon što su mrlje potpuno osušene.

Vizualizacija je provedena prskanjem pločica odgovarajućim otopinama reagensa za detekciju metalnih kationa. Otopine reagensa su stavljene u prskalicu (**Slika 12.**). Pločice su prskane s udaljenosti 20 cm unutar digestora i sušene na zraku.



Slika 12. Prskalica kojom je provedena vizualizacija metalnih kationa

3.4.2. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojna kromatografija je korištena metoda za detekciju metalnih kationa iz standardnih otopina. Ispitivane standardne otopine koncentracije 1 g/L Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} i njihova smjesa nanošene su na mikrokristalnu celuloznu podlogu ručno staklenim kapilarama.

Gotove tvorničke mikrokristalne celulozne podloge su rezane na dimenzije 10 x 10 cm, a uzorci su nježno nanošeni staklenom kapilaram u obliku kruga na udaljenosti 1,5 cm od ruba ploče. Prilikom nanošenja uzoraka trebalo je pripaziti da mrlje ne budu prevelike te da se ne ošteti sorbens, a postupak je proveden tri puta.

Zatim su ploče razvijane u staklenim kadama odnosno komorama (**Slika 13.**) uzlaznom tehnikom u sustavu razvijaača $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60:5:30$, v/v/v. Kada fronta otapala dostigne udaljenost 7-8 cm razvijanje je prekinuto, a ploče su sušene strujom toplog zraka. Nakon toga ploče su unutar digestora prskane odabranim reagensima za detekciju metalnih kationa i izlagane parama koncentriranog amonijaka.



Slika 13. Staklena komora za razvijanje kromatograma

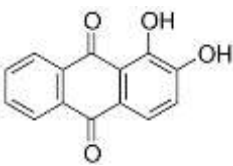
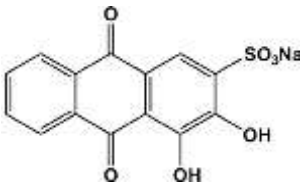
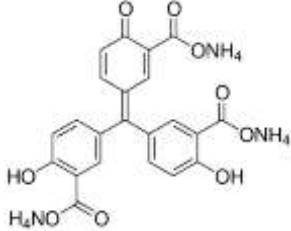
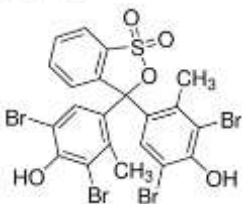
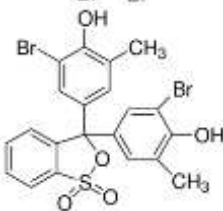
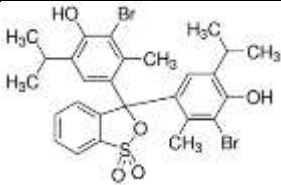
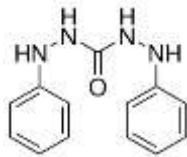
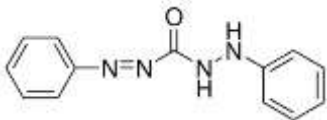
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje reagensa za vizualizaciju metalnih kationa

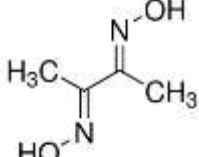
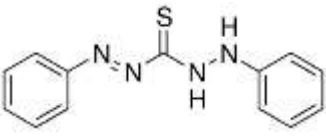
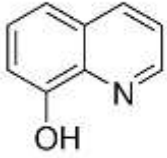
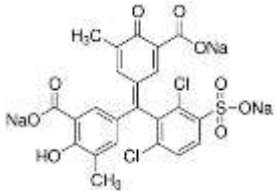
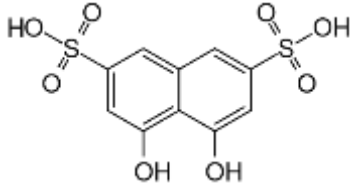
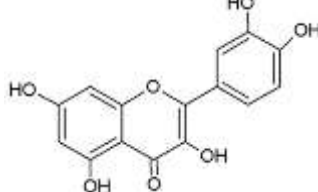
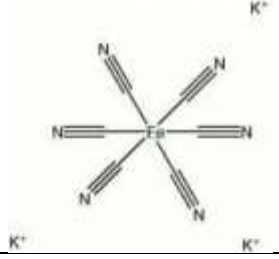
Svrha ovoga rada je bila pronaći odgovarajući reagens za vizualizaciju kojim bi se olovo, a ujedno i ostali metali (Ni, Zn, Cu, Al, Sn, Fe) mogli detektirati nakon analize na tankom sloju celuloze. Olovo je u prethodno provedenim pokusima prskanjem celulozne podloge kvercetinom, dimetilglioksimom, te izlaganjem parama amonijaka nakon vrlo kratkog vremena počeo hlapiti i gubiti svoj intenzitet tako da nakon pet minuta nije bio vidljiv oku na podlozi. [39] Literaturnim pregledom i na temelju dosadašnji provedenih pokusa odabrana su 22 reagensa, koji su prikazani u **Tablici 3** kojim su bili provedeni novi eksperimenti radi detekcije kationa Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} „spot“ testom na mikrokrystalnoj celuloznoj podlozi. [40] „Spot“ test omogućava jednostavnu, brzu i jeftinu provjeru u pronalasku pogodnog detekcijskog reagensa. Reagensi za vizualizaciju su nanošeni prskanjem te je nakon sušenja cilj bio odabrati odgovarajući reagens koji će dati zadovoljavajući kontrast između boje podloge, koja bi trebala biti što svjetlija te mrlje, koja treba biti što tamnija, a obojenje mrlja postojano i nakon nekoliko sati.

Stoga su napravljene dvije serije ispitivanja prskanjem pločica s dva odnosno tri sustava reagensa.

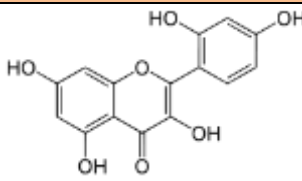
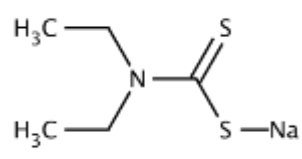
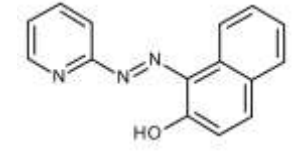
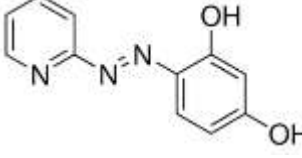
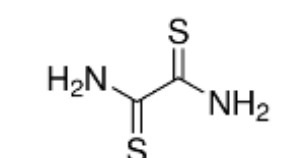
Tablica 3. Popis reagensa kojima je provedena vizualizacija metalnih kationa

| Naziv reagensa | Molekulska formula | Kemijska struktura | Primjena | Detektirano |
|------------------------|-----------------------------------|---|---|---|
| Alizarin | $C_{14}H_8O_4$ |  | Metalni kationi (Li^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Au^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Hg , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^+) [41] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Alizarin S | $C_{14}H_8O_7S$ |  | - | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Aluminom | $C_{22}H_{14}O_9 \cdot 3NH_3$ |  | - | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Bromkrezol | $C_{21}H_{14}Br_4O_5S$ |  | Organske kiseline [41] | Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |
| Bromkrezol ljubičasto | $C_{21}H_{16}Br_2O_5S$ |  | Organske kiseline, halogene anione, fenole, 5-amino – dibenzo (a, d) derivati cikoheptana [41] | Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |
| Bromtimo- lna plava | $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ |  | Lipidi i fosfolipidi [42, 43] | Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Difenil karbazid | $C_6H_5NHNHCONHNHC_6H_5$ H_5 |  | Metalni kationi (Cd^{2+} , Cr^{2+} , Mg^{2+}) i SO_4^{2-} [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Difenilkar- bazon | $C_6H_5NHNHCON=NC_6H_5$ |  | Metalni kationi (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |




Tablica 3. Popis reagensa kojima je provedena vizualizacija metalnih kationa (nastavak I)

| Naziv reagensa | Molekulska formula | Kemijska struktura | Primjena | Detektirano |
|--|---|---|---|--|
| Dimetilglioksim | $\text{CH}_3\text{C}(\text{=NOH})\text{C}(\text{=NOH})\text{C}$ H_3 |  | Metalni kation (Ni^{2+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |
| Ditizon | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCSN}=\text{NC}_6\text{H}_5$ |  | Katione teških metala [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |
| 8-hidroksikino- lin | $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ |  | Metalne katione (Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Hg^{2+} , Co^{2+}) i 1,4-benzodiazepine [41] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} |
| 2 % kalijev jodid | KI | - | nehlapljive aromatske i alifatske kiseline, ampicilin, feniletilamine (efedrin) [41] | Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} |
| Kromazurol S | $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}$ |  | - | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Kromotro- pna kiselina | $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_8\text{S}_2$ |  | metilendioksifenil (narkotin, hidrastin, seasamin) [41] | Cu^{2+} , Fe^{3+} |
| Kvercetin | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ |  | Metalni kationi (Sb^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , K^+ , Li^+ , Be^{2+}) [43, 44] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Kalijev heksacijan- oferat (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $3\text{H}_2\text{O}$ | $\text{C}_6\text{N}_6\text{FeK}_3$ |  | Metalni kation (Fe^{3+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} |


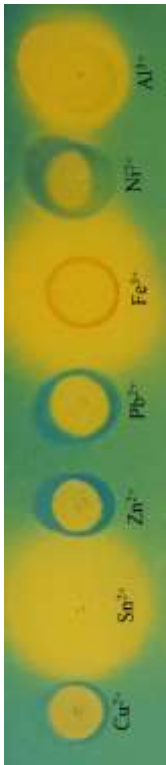

Tablica 3. Popis reagensa kojima je provedena vizualizacija metalnih kationa (nastavak II)

| Naziv reagensa | Molekulska formula | Kemijska struktura | Primjena | Detektirano |
|--------------------|--------------------|---|--|---|
| Morin | $C_{15}H_{10}O_7$ |  | Metalni kation (Al^{3+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Na-DDTC | $C_5H_{10}NNaS_2$ |  | - | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |
| PAN | $C_{15}H_{11}N_3O$ |  | Metalne katione (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| PAR | $C_{11}H_9N_3O_2$ |  | Metalne katione (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) [43] | Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} |
| Rubeanska kiselina | $NH_2CSCSNH_2$ |  | Katione teških metala (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+}) [43] | Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} |




Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--------------------------|--|-------------------------------------|---|---|--|---|---|
|  | alizarin | Cu ²⁺ tamno crvena s obrubom +++++ | Sn ²⁺ poput podloge + | Zn ²⁺ poput podloge s obrubom + | Pb ²⁺ bijedo žuta s smeđim obrubom ++ | Fe ³⁺ siva s obrubom +++++ | Ni ²⁺ žuto narančasta s ljubičastim obrubom +++++ | Al ³⁺ svijetlo crvena s obrubom +++++ |
| Boja podloge: žuta | | | | | | | | |
|  | alizarin S | ljubičasta +++++ | žuta s obrubom +++++ | svijetlo roza s obrubom +++++ | svijetlo crvena s obrubom +++++ | siva +++++ | svijetlo ljubičasta s obrubom +++++ | svijetlo narančasta +++++ |
| Boja podloge: svijetlo žuta | | | | | | | | |
|  | aluminom | tamno roza s obrubom +++++ | bijela ++ | poput podloge s obrubom + | poput podloge + | ljubičast s smeđim obrubom +++++ | svijetlo roza ++ | roza +++ |
| Boja podloge: svijetlo roza | | | | | | | | |



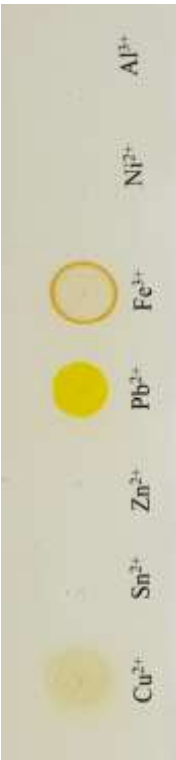
Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak I)

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--------------------------|-----------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|------------------|
|  | bromkrezol | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
| | | ne vidi se +1 | ne vidi se + | ne vidi se + | poput podloge s obrubom + | poput podloge + | poput podloge + | ne vidi se + |
| Boja podloge: svijetlo žuta | | | | | | | | |
|  | bromkrezol ljubičasto | žuta s plavim obrubom +++++ | ne vidi se + | žuta s plavim obrubom +++++ | žuta s plavim obrubom +++++ | žuta s obrubom ++ | žuta s plavim obrubom +++++ | ne vidi se + |
| Boja podloge: plavo zelena sa žutim mrljama | | | | | | | | |
|  | bromtimolna plava | poput podloge + | ne vidi se + | poput podloge + | ne vidi se + | poput podloge sa smeđim obrubom + | poput podloge + | poput podloge + |
| Boja podloge: žuta | | | | | | | | |




Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak II)

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--------------------------|-------------------------------|---|---------------------------|-------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------|
|  | difenil karbazid | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
| | | bijeda crveno smeđa +++++ | poput podloge + | roza +++++ | svijetlo roza +++ | svijetlo roza sa smeđim obrubom +++++ | svijetlo ljubiča -sta +++++ | boja nijansu tamnija od podloge ++ |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | |
|  | difenilkarbazon | terakota boja s obrubom +++++ | poput podloge + | roza +++++ | svijetlo roza +++ | tamno siva +++++ | ljubiča -sta +++++ | boja nijansu tamnija od podloge ++ |
| | | | | | | | | |
| Boja podloge: boja šampanjca | | | | | | | | |
|  | dimetilgliksim | boja šampanjca ++ | poput podloge s svijetlo roza obrubom + | poput podloge s obrubom + | ne vidi se + | svijetlo smeđa s kaki obrubom ++ | roza +++++ | ne vidi se + |
| | | | | | | | | |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | |




Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak III)

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------|
|  | ditiizon | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
| | | svijetlo smeđa ++ | poput podloge + | intenzivno roza +++++ | svijetlo narančasta +++++ | kaki s obrubom ++ | poput podloge s obrubom + | ne vidi se + |
| Boja podloge: siva | | | | | | | | |
|  | 8-hidroksikinolin | svijetlo žuta s obrubom +++ | svijetlo žuta s obrubom +++ | ne vidi se + | ne vidi se + | tamno siva s obrubom +++++ | ne vidi se + | ne vidi se + |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | |
|  | 2 % kalijev jodid | boja bijele kave ++ | ne vidi se + | ne vidi se + | intenzivno žuta +++++ | poput podloge s žutim obrubom ++ | ne vidi se + | ne vidi se + |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | |

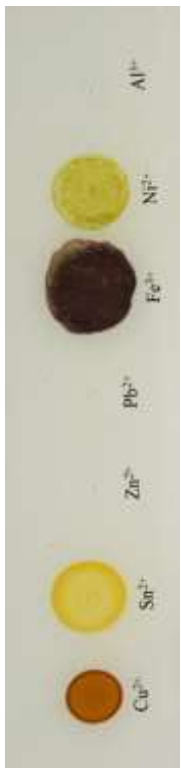


Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak IV)

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|---|-------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------|--|----------------------------|--|
|  | kromazurol S u deioniziranoj vodi | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ | |
| | | krajjevsko plava +++++ | svijetlo crvena s obrubom +++ | svijetlo narančasta ++ | narančasta ++ | plava s obrubom +++++ | svijetlo smeđa sa plavim obrubom +++ | ljubičasta +++++ | |
|  | kromazurol S u etanolu | plava +++++ | blijedo žuta ++ | svijetlo narančasta sa svijetlo žutim obrubom | poput boje mrlje s žutim obrubom ++ | plavo zelena s obrubom +++++ | narančasto plavo ljubičastim obrubom +++++ | ljubičasta s obrubom +++++ | |
|  | kromotropna kiselina | boja šampanjca + | ne vidi se + | ne vidi se + | ne vidi se + | boja podloge sa kaka obrubom ++ | ne vidi se + | ne vidi se + | |
| | | Boja podloge: žuta s svijetlo crvenim mrljama | | | | | | | |
| | | Boja podloge: žuto narančasta s crveno ružičastim mrljama | | | | | | | |
| | | Boja podloge: bijela | | | | | | | |


Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak V)

| Pločica mikrokristalne celuloze | | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--|---|-----------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|---------------------|
|  | | kvercetin | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
| | | | žuto svijetlo smeđa obrubom +++++ | poput podloge s obrubom + | poput podloge sa svijetlo žutim obrubom + | blijedo svijetlo žuta ++ | svijetlo smeđa žuta s obrubom +++++ | svijetlo žuta ++ | žuta +++++ |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | | |
|  | | kalijev heksacijanoferat (II) K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3H ₂ O | svijetlo roza s obrubom +++ | podloge sa svijetlo plavim obrubom + | blijedo svijetlo plava + | ne vidi se + | ne vidi se tamno plava +++++ | ne vidi se + | ne vidi se + |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | | |
|  | | morin | žuto narančasta +++++ | boje podloge tamnija za nijansu + | blijeda svijetlo narančasta ++ | svijetlo žuto narančasta +++ | svjetlo smeđa žuta +++++ | svijetlo žuto narančasta +++++ | svijetlo žuta +++++ |
| Boja podloge: boja šampanjca | | | | | | | | | |

Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak VI)

| Pločica mikrokristalne celuloze | | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-------------|---------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|  | | Na-DDTC | Cu ²⁺ | svijetlo smeđe | Zn ²⁺ | ne vidi se | Pb ²⁺ | ne vidi se | Fe ³⁺ | tamno smeđa | Ni ²⁺ | blijedo žuta s obrubom | Al ³⁺ | ne vidi se | |
| | | | Sn ²⁺ | svijetlo žuta sa žutim obrubom | ne vidi se | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
|  | | PAN | Boja podloge: bijela | | | | | | | | | | | | |
| | | | Cu ²⁺ | svijetlo ljubičasta | svijetlo narančasto | blijeda | poput podloge | blijeda tamno ljubičasta | svijetlo ljubičasta | poput podloge | blijeda tamno ljubičasta | svijetlo ljubičasta | poput podloge | poput podloge | |
| | | | Sn ²⁺ | +++++ | sa svijetlo sivim obrubom | crveno roza | + | +++++ | svijetlo ljubičasta s obrubom | + | +++++ | svijetlo ljubičasta s obrubom | + | poput podloge | poput podloge |
|  | | PAR | Boja podloge: narančasto žuta | | | | | | | | | | | | |
| | | | Cu ²⁺ | svijetlo ljubičasta | bijela | crveno roza | svijetlo narančasto | blijeda žuta | svijetlo narančasto | blijeda ljubičasta | svijetlo narančasto | blijeda ljubičasta | svijetlo narančasto | blijeda ljubičasta | svijetlo narančasto |
| | | | Sn ²⁺ | +++ | +++ | +++++ | +++ | +++++ | svijetlo narančasto | +++ | +++++ | svijetlo narančasto | +++ | svijetlo narančasto | svijetlo narančasto |
| | | | Boja podloge: blijedo žuta | | | | | | | | | | | | |

Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom (nastavak VII)

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|
| | | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
|  | | svijetlo siva s obrubom +++++ | ne vidi se + | ne vidi se + | ne vidi se + | svijetlo žuta s žutim obrubom ++ | boja pepela s obrubom +++ | ne vidi se + |
| | | Boja podloge: krem | | | | | | |

Oznaka kvalitete boje mrlje i podloge:




- +++++ - odlična
- ++++ - vrlo dobra
- +++ - dobra
- ++ - vidljiva
- + - nema detekcije

Iz **Tablice 4** vidljivo je kako je **alizarin** vrlo dobar reagens kojim je detektirano šest metalnih iona Cu^{2+} , Zn^{2+} ; Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+} . Za taj reagens postignut je najbolji kontrast u bojama između boje podloge i boja mrlja kationa, s tim da je najveći kontrast postignut između žute boje podloge i mrlje iona Fe^{3+} koja je tamno sive boje s obrubom. Također je ovaj reagens pogodan za detekciju bakrova i aluminijev iona s kojima su bile dobivene crvene mrlje. **Alizarin S** jedan je od boljih reagensa kojim su vidljivi svi metalni kationi te je postignut dobar kontrast između svijetlo žute boje podloge i mrlja kationa. Pogodan je za vizualizaciju Fe^{3+} sa sivom mrljom, Cu^{2+} i Ni^{2+} iona s kojima daje svijetlo ljubičastu boju mrlje i Al^{3+} čija je mrlja svijetlo narančasta. S **aluminonom** je dobivena svijetlo roza boja podloge, a na njoj su bili dobro vidljivi Cu^{2+} i Al^{3+} s ružičastim mrljama te Fe^{3+} čija je mrlja bila svijetlo ljubičaste boje. Sn^{2+} je imao bijelu mrlju, koja je svjetlija od boje podloge te može izazvati depresije na baznoj liniji prilikom snimanja na 3CCD kamerama i prilikom računalne obrade podloge. **Bromkrezol** nije bio pogodan reagens za detekciju navedenih metalnih kationa. Stvorio je svijetlo žutu boju podloge, a jedino je Fe^{3+} bio vidljiv jer je dao mrlju sa svijetlo smeđim obrubom. **Bromkrezol ljubičasto** je stvorio plavo–zelenu boju podloge, dok su mrlje svih metalnih kationa žute boje. Cu^{2+} , Zn^{2+} i Pb^{2+} su imali mrlje s plavim obrubom, a oko Sn^{2+} , Fe^{3+} i Al^{3+} su stvoreni žuti prsteni. Sa **bromtimolnom plavom** je jedinom oko Fe^{3+} stvoren svijetlo smeđi obrub, dok ostali kationi nisu detektirani. **Difenil karbazid** je imao bijelu boju podloge na kojoj su bili jasno vidljivi Cu^{2+} sa blijedo crveno–smeđom mrljom, Zn^{2+} čija je mrlja bila roza boje, Fe^{3+} koji je također imao mrlju svijetlo roza boje sa smeđim obrubom te Ni^{2+} koji daje svijetlo ljubičasto obojenje. Sn^{2+} nije detektiran, a Pb^{2+} i Al^{3+} su dali mrlje slabog intenziteta. **Difenilkarbazon** je stvorio bijelo–žutu boju podloge koja podsjeća na stari papir te je dobiven odličan kontrast s mrljom Cu^{2+} koja je crveno–smeđe boje, Fe^{3+} koji je tamno sive boje i Ni^{2+} čija je mrlja bila ljubičaste boje. Reagens nije pogodan za detekciju Sn^{2+} , Pb^{2+} i Al^{3+} . **Dimetilglioksimom** je detektiran Ni^{2+} koji je dao ružičasto obojenje te Fe^{3+} sa svijetlo žutom mrljom. Ostali metalni kationi se nisu bili vidljivi ili su dobivene mrlje slabog intenziteta. **Ditizon** je dao sivu boju podloge koja nije stvorila dobar kontrast s mrljama kationa. Unatoč tome, jasno su bili vidljivi Zn^{2+} koji je intenzivno ružičasto obojen te Pb^{2+} sa svijetlo narančastom bojom. **8-hidroksikinolin** je dobar za vizualizaciju Fe^{3+} s kojim je dobiveno tamno sivo obojenje na bijeloj podlozi i Cu^{2+} s kojim je dao žutu mrlju s obrubom. Sa Sn^{2+} ionom je dao svijetlo žutu boju, dok preostali kationi nisu detektirani. S **2 % kalijevim jodidom** je uočen Pb^{2+} s kojim je dao intenzivno žutu mrlju na bijeloj podlozi. Nije dobar za detekciju ostalih kationa. **Kromazurol S u deioniziranoj vodi** stvara dobar kontrast između žute boje podloge i Cu^{2+} i Fe^{3+} iona s kojima je dobivena plave




mrlje te s Ni^{2+} čija je mrlja ljubičaste boje. Nažalost s reagensima otopljenima u vodi dolazi do prelijevanja nastalog spoja, stoga vodene otopine nisu pogodne za prskanje. Sa **kromazurolom S u etanolu** je detektirano svih sedam metalnih kationa. Jasno su bili vidljivi Cu^{2+} i Fe^{2+} koji su dali mrlje plave boje te Al^{3+} sa ljubičastom mrljom na žuto narančastoj podlozi. Oko Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} i Sn^{2+} su stvoreni dodani prsteni ružičaste boje. **Kromotropna kiselina** nije bila pogodna za vizualizaciju ovih sedam vrsta kationa te je jedino oko Fe^{3+} iona bio stvoren obrub kaki boje. S **kvercetin** su dobro bile uočljive mrlje Cu^{2+} i Fe^{3+} koje su bile svijetlo žute boje sa smeđim obrubom te Al^{3+} koji je dao istaknutu žutu boju mrlje. **Kalijev heksacijanoferrat** je dobar reagens za uočavanja Fe^{3+} s kojim je stvorio tamno plavu mrlju na bijeloj podlozi. Sa Cu^{2+} ionom je dao svijetlo roza obojenje s obrubom, dok preostali kationi nisu bili detektirani. Uz **morin** je vidljivo svih sedam metalnih iona. Mrlje su bile različitih nijansi žute boje na podlozi boje šampanjca. Najviše se isticalo Fe^{3+} sa žuto svijetlo smeđom mrljom te Cu^{2+} kao narančasto žuta mrlja. **Na-DDTC-om** su detektirani Cu^{2+} , Sn^{2+} , Fe^{3+} i Ni^{2+} . Boja podloge je bila bijela te je bio ostvaren odličan kontrast sa tamno smeđom mrljom Fe^{3+} i svijetlo smeđe narančastom mrljom Cu^{2+} , Sn^{2+} i Ni^{2+} dali su žuta obojenja različitih nijansi. **PAN-om** jedino Pb^{2+} nije detektiran. Boja podloge je bila narančasto žuta te je stvoren dobar kontrast s Cu^{2+} , Fe^{3+} i Ni^{2+} koji su bili obojeni u različite tonove ljubičaste boje. Sn^{2+} i Al^{3+} su bili u nijansama narančaste boje, dok je Zn^{2+} dobiveno crveno roza obojenje. **PAR-om** su detektirani svi metalni kationi. Međutim Sn^{2+} je imao bijelu boju mrlje koja je bila svjetlija od svijetlo žute podloge. Dobro se isticalo Cu^{2+} koji je bio svijetlo ljubičast te Zn^{2+} i Ni^{2+} u različitim nijansama crvene boje. **Rubeanska kiselina** je imala krem boju podloge na kojoj su bili vidljivi Cu^{2+} i Ni^{2+} u sivim tonovima te svijetlo žuti Fe^{3+} . Ostali metalni kationi nisu bili detektirani.

Druga i treća serija ispitivanja su sadržavala dva odnosno tri reagensa prskana na mikrokrystalnu kromatografsku pločicu. Time se htjela postići bolja detekcija metalnih kationa te pogodan kontrast između boja podloge i mrlja iona.




Tablica 5. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa dva reagensa

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | | |
|---|------------------------------|---------------------|---|-------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------|--|
|  | 8-hidroksikinolin i dition | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ | |
| | | smeđa +++ | svijetlo žuta ++ | roza ++++ | svijetlo narančasta ++ | crna ++++ | svijetlo smeđa +++ | krem + | |
| Boja podloge: svijetlo siva | | | | | | | | | |
|  | dimeilglioksim i 2 % KI | krem + | poput podloge s svijetlo roza obrubom + | ne vidi se + | intenzivno žuta ++++ | svijetlo smeđa s obrubom ++++ | svijetlo roza s obrubom +++ | ne vidi se + | |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | | |
|  | 2 % KI i kromazurol S u EtOH | svijetlo plava ++++ | svijetlo roza siva ++ | svijetlo smeđa ++ | tamno žuta ++ | plavo zelena s plavim obrubom ++++ | plava ++++ | ljubičasta ++++ | |
| Boja podloge: svijetlo smeđe narančasta | | | | | | | | | |

Tablica 5. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa dva reagensa (nastavak I)

| Pločica mikrokristalne celuloze | | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--|---|------------------------------------|---|---|---------------------------|--|--|--------------------------|
|  | | kvercetin i kalijev heksacijanoferat (II) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
| | | | blijeda svijetlo roza +++ | bijela s obrubom + | ne vidi se + | ne vidi se + | blijedo crna s obrubom +++++ | krem s obrubom + | svijetlo žuta + |
|  | | kalijev heksacijanoferat (II) $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ i morin | Boja podloge: bijelo žuta | | | | | | |
| | | | blijedo crvena s obrubom ++ | poput podloge svijetlo plavim obrubom + | poput podloge sa svijetlo žutim obrubom + | ne vidi se + | tamno plava sa svijetlo plavim obrubom +++++ | krem sa svijetlo žutim obrubom ++ | žuto zelena s obrubom ++ |
|  | | Na-DDTC i alizarin S | Boja podloge: siva svijetlo zelena | | | | | | |
| | | | svijetlo smeđa +++++ | svijetlo žuta s krem obrubom ++ | svijetlo smeđe siva ++ | poput podloge s obrubom + | blijedo smeđa sa sivim obrubom +++++ | svijetlo smeđa s svijetlo ljubičastim obrubom ++ | svijetlo narančasta +++ |
| | | | Boja podloge: svijetlo crvena roza | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

Tablica 5. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa dva reagensa (nastavak II)

| Pločica mikrokristalne celuloze | | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|-------------------------------|--|---|--|---------------------------|---|--|---|------------------|
| | | | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
|  | PAN i 2 % KI | svijetlo ljubičasta siva s obrubom +++++ | poput podloge sa svijetlo ljubičastim obrubom | svijetlo ljubičasto roza s obrubom +++ | narančasta s obrubom ++ | smeđa s bijedo ljubičastim obrubom +++++ | bijedo ljubičasta sa ljubičastim prstenom +++ | ne vidi se + | |
| | Boja podloge: narančasto žuta | | | | | | | | |
|  | PAR i alizarin S | svijetlo ljubičasto siva ++ | krem + | bijedo svijetlo crvena ++ | poput podloge s obrubom + | smeđe siva +++++ | crveno ljubičasta sa ljubičastim obrubom +++++ | krem sa svijetlo narančastim obrubom ++ | |
| | Boja podloge: narančasto žuta | | | | | | | | |
|  | rubeanska kiselina i ditizon | svijetlo siva s sivim obrubom ++ | bijela + | roza +++ | svijetlo smeđe crvena ++ | poput podloge sa svijetlo žutim obrubom + | tamno plava +++++ | svijetlo siva + | |
| | Boja podloge: svijetlo smeđa | | | | | | | | |

Oznaka kvalitete boje mrlje i podloge:

+++++ - odlična

++++ - vrlo dobra



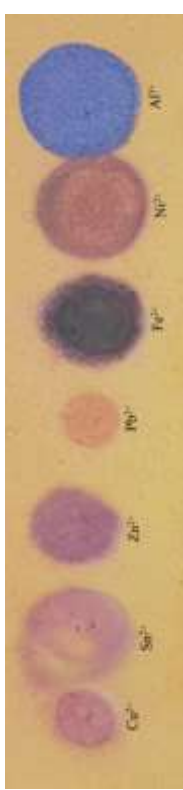
+++ - dobra

++ - vidljiva




+ - nema detekcije

U **Tablici 5** može se vidjeti kako je sa sustavom **8-hidroksikinolin** i **ditizon** dobivena svijetlo sivo smeđa podloga na kojoj se isticalo Fe^{3+} sa crnom mrljom te Pb^{2+} koje je bio svijetlo narančaste boje poput boje lososa te ružičasti Zn^{2+} . Ovaj sustav nije bio dobar za detekciju Al^{3+} s kojim je dobiveno obojenje slabog intenziteta. **Dimetilglioksimom** i **2 % KI-om** je uz svijetlo smeđi Fe^{3+} i ružičasti Ni^{2+} detektiran i Pb^{2+} čija je mrlja bila intenzivno žute boje. Ostali metalni kationi nisu detektirani. S **2% KI** i **kromazurol S u etanolu** detektirano je svih sedam metalnih iona. Dobar kontrast je postignut između svijetlo smeđe narančaste podloge i plavih mrlja Cu^{2+} i Ni^{2+} te Al^{3+} čija je mrlja bila ljubičaste boje. **Kvercetinom** i **kalijevim heksacijanoferatom** je dobro vidljiv Cu^{2+} koji je bio svijetlo roza boje te Fe^{3+} čija je mrlja bila blijedo crna. Ostali kationi nisu detektirani ili daju obojenja slabog intenziteta. **Kalijevim heksacijanoferatom** i **morinom** je dobivena siva svijetlo zelena podloga na kojoj se isticala tamno plava mrlja Fe^{3+} i bijelo crvena mrlja Cu^{2+} . Dok su Sn^{2+} , Ni^{2+} i Al^{3+} tvorili obojenja svjetlije od boje podloge. Oko Sn^{2+} i Fe^{3+} su stvoreni i dodatni prsteni svijetlo plave boje. **Na-DDTC** i **alizarin S** nisu bili pogodni za detekciju Pb^{2+} , a NaCu^{2+} , Fe^{3+} i Ni^{2+} su stvorene mrlje različitih tonova smeđe boje, dok preostali kationi su imali mrlje svjetlije u odnosu na crveno roza boju podloge. Kombinacijom **PAN-a** i **2 % KI-a** došlo je do dodatne kromatografije. **PAR-om** i **alizarinom S** su detektirani svi metalni kationi, ali je Sn^{2+} loše vidljiv. Na narančasto žutoj podlozi dobar se kontrast postigao s Cu^{2+} i Ni^{2+} koji su bili obojani u tonove ljubičaste boje, blijedo crveni Zn^{2+} te Fe^{3+} koji je bio smeđe sive boje. **Rubeanskom kiselinom** i **ditizonom** je dobivena a svijetlo smeđa boja podloge na kojoj je jasno uočljiv Ni^{2+} kao tamno plava mrlja te ružičasti Zn^{2+} . Radi tame boje podloge ostali kationi su loše vidljivi.

Tablica 6. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa tri reagensa

| Pločica mikrokristalne celuloze | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation+ | | | | | | |
|---|--|-----------------------------------|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|---|------------------------------|
| | | Cu ²⁺ | Sn ²⁺ | Zn ²⁺ | Pb ²⁺ | Fe ³⁺ | Ni ²⁺ | Al ³⁺ |
|  | 8- hidroksikinolin , dition i kromazurol S u etanolu | bijedo smeđa +++ | svijetlo narančasta ++ | crvena ++ | svijetlo narančasta ++ | crna sa svijetlo plavim obrubom +++++ | svijetlo smeđa sa svijetlo plavim obrubom +++++ | svijetlo plava ++++ |
| Boja podloge: svijetlo roza ljubičasta | | | | | | | | |
|  | dimeilglioksim , 2 % KI i 8- hidroksikinolin | ne vidi se + | poput podloge s obrubom + | ne vidi se + | svijetlo žuta + | svijetlo smeđa s obrubom +++++ | svijetlo roza s obrubom +++++ | ne vidi se + |
| Boja podloge: bijela | | | | | | | | |
|  | 2 % KI, ikromazurol S u EtOH i 8 - hidroksikinolin | bijedo svijetlo roza s obrubom ++ | bijedo svijetlo roza ++ | bijedo svijetlo ljubičasta +++ | svijetlo smeđa narančasta +++ | bijedo crna s obrubom +++++ | bijedo svijetlo smeđa s obrubom +++ | bijedo plava s obrubom +++++ |
| Boja podloge: bijedo svijetlo narančasto žuta | | | | | | | | |

Tablica 6. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa tri reagensa (nastavak I)

| Pločica mikrokristalne celuloze | | Reagens za vizualizaciju | Metalni kation | | | | | | |
|---|--|---|--|-------------------------|--|--|----------------------------|--------------------------------------|-------------------------|
|  | | kvercetin , kalijev heksacijanoferat (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ $3H_2O$ i kromazuroil S u etanolu | Cu^{2+} | Sn^{2+} | Zn^{2+} | Pb^{2+} | Fe^{3+} | Ni^{2+} | Al^{3+} |
| | | | sivo plava s obrubom ++ | poput plave s obrubom + | ne vidi se + | ne vidi se + | tamno plava s obrubom ++++ | svijetlo narančasta +++ | svijetlo plava +++ |
| Boja podloge: svijetlo plavo ljubičasta | | | | | | | | | |
|  | | kalijev heksacijanoferat (II) $K_4[Fe(CN)_6]$ $3H_2O$, morin i kromazuroil S u etanolu | Cu^{2+} | Sn^{2+} | Zn^{2+} | Pb^{2+} | Fe^{3+} | Ni^{2+} | Al^{3+} |
| | | | svijetlo ljubičasto plava s obrubom ++ | svijetlo roza ++ | poput plave + | ne vidi se + | tamno plava s obrubom ++++ | svijetlo narančasta +++ | poput plave s obrubom + |
| Boja podloge: svijetlo plavo ljubičasta | | | | | | | | | |
|  | | PAR, alizarin S i kromazuroil S u etanolu | Cu^{2+} | Sn^{2+} | Zn^{2+} | Pb^{2+} | Fe^{3+} | Ni^{2+} | Al^{3+} |
| | | | ljubičasto plava s obrubom ++++ | poput plave s obrubom + | blijedo crveno narančasta nijansu tamnija od podloge + | tamno crveno narančasta s ljubičastim obrubom ++ | plavo tamno zelena ++++ | tamno crveno ljubičasta s obrubom ++ | svijetlo ljubičasta +++ |
| Boja podloge: blijedo crveno narančasta | | | | | | | | | |

Oznaka kvalitete boje mrlje i podloge:

+++++ - odlična

++++ - vrlo dobra

+++ - dobra

++ - vidljiva

+ - nema detekcije

Iz **Tablice 6** prikazano je kako su **8-hidroksikinolin**, **ditizon** i **kromazurol S u etanolu** dali svijetlo roza boju podloge na kojoj se jasno isticalo Fe^{3+} kao crna mrlja, Ni^{2+} koji je bio svijetlo smeđe boje te svijetlo plavi Al^{3+} . Ostali kationi su bili slabo uočljivi. Sa **dimetilgliksimom, 2 % KI-om i 8-hidroksikinolinom** su vidljivi Ni^{2+} koji je bio svijetlo roza boje i Fe^{3+} čija je mrlja bila svijetlo smeđa. Ostali kationi nisu detektirani. **2 % KI-om, kromazurolom S u EtOH i 8 – hidroksikinolinom** su detektirani svi metalni kationi. Dobro se isticalo Fe^{3+} kao crno obojenje, Ni^{2+} koji je dao blijedo svijetlo smeđu mrlju te Al^{3+} kao svijetlo plava mrlja. Preostalim kationima su dobivene mrlje slabog intenziteta. **Kvercetin, kalijev heksacijanoferat i kromazurol S u etanolu** su stvorili svijetlo plavu ljubičastu podlogu na kojoj je bio vidljiv Fe^{3+} sa tamno plavim obojenjem. Ni^{2+} i Al^{3+} su dali mrlje svjetlije boje u odnosu na boju podloge, a ostali kationi nisu dokazani ili su bili slabijeg intenziteta. **Kalijev heksacijanoferat(II), morin i kromazurol S u etanolu** također su dali svijetlo plavu ljubičastu podlogu na kojoj je Fe^{3+} dokazano kao tamno plava mrlja. Preostali kationi nisu bili vidljivi ili su stvorili mrlje svjetlije boje u odnosu na tamnu boju podloge. Oko Sn^{2+} i Fe^{3+} su stvoreni dodatni prsteni. **PAR-om, alizarinom S i kromazurolom S u etanolu** je dobivena blijedo crveno narančasta boja podloge na kojoj su bili istaknuti Cu^{2+} i Al^{3+} kao ljubičaste mrlje, Ni^{2+} čija je mrlja bila tamno crveno ljubičasta te Fe^{3+} kao plavo zelena mrlja. Preostali kationi nisu bili uočljivi.

Na osnovu dobivenih rezultata „spot“ testom određeno je da će se za provođenje vizualizacije metalnih kationa nakon razvijanja odabrati sljedeće kombinacije reagensa vidljive u **Tablici 7**.

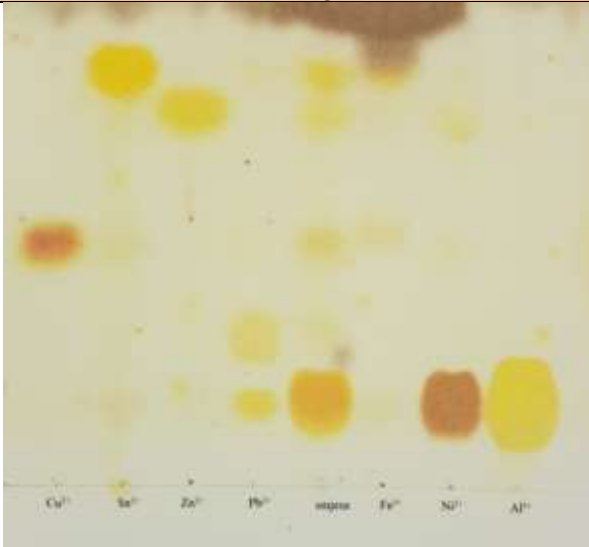

Tablica 7. Odabrani reagensi za vizualizaciju

| Kromatogram | Reagensi |
|-------------|---|
| 1. | kvercetin ,dimetilgliksim i pare amonijaka |
| 2. | 8-hidroksikinolin, i ditizon |
| 3. | 2 % KI i kromazurol S u EtOH |
| 4. | 2 % KI, kromazurol S u EtOH i 8-hidroksikinolin |
| 5. | kvercetin, dimetilgliksim, pare amonijaka, rubeanska kiselina i PAN |

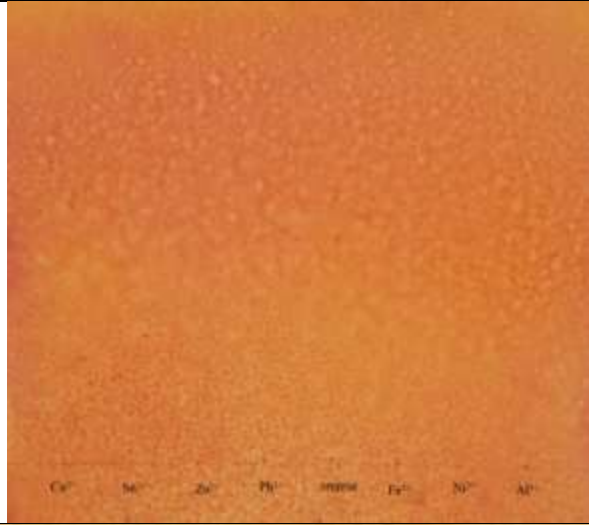

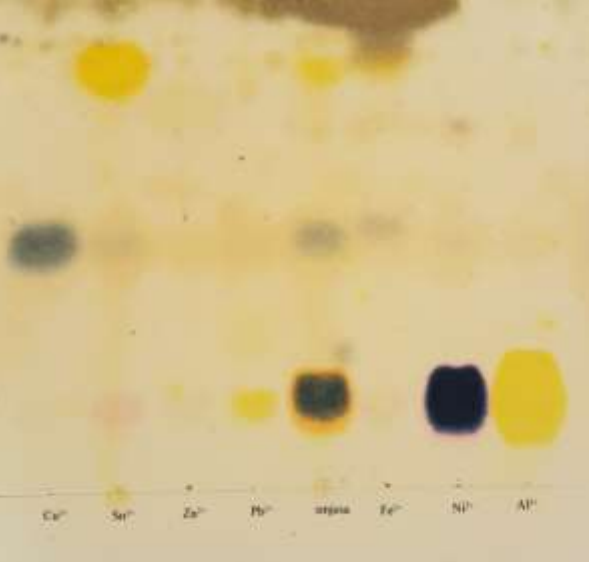
Tankoslojna kromatografija je vrlo učinkovita metoda za pronalazak pogodnih uvjeta za separaciju i detekciju anorganskih tvari. Pruža brzu i jednostavnu analizu stoga ima široku primjenu.

Kako bi se provela uspješna analiza tankoslojnom kromatografijom, potrebno je odabrati optimalan razvijач za razdvajanje metalnih kationa. Na temelju dosadašnjih provedenih ispitivanja odabran je sustav razvijачa $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HNO}_3) = 60:5:30$ kao pokretna faza i mikrokrystalna celulozna kromatografska podloga kao nepokretna faza.

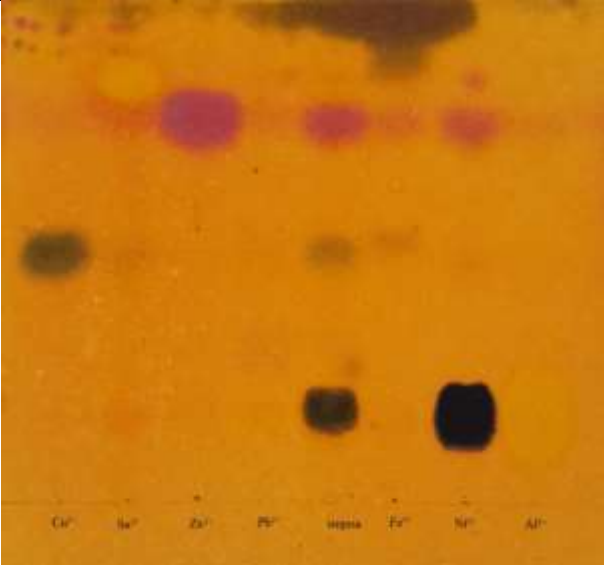
Tablica 8. Razvijeni kromatogrami nakon provedenog prskanja odgovarajućim reagensima za vizualizaciju

| Reagens za vizualizaciju | Kromatogram |
|--|--|
| <p>kvercetin, dimetilglioksim i pare amonijaka</p> |  |
| <p>8-hidroksikinon i ditizon</p> |  |

Tablica 8. Razvijeni kromatogrami nakon provedenog prskanja odgovarajućim reagensima za vizualizaciju (nastavak I)

| Reagens za vizualizaciju | Kromatogram |
|---|---|
| 2 % KI i kromazurol S u EtOH |  <p style="text-align: center;">Ca²⁺ Sr²⁺ Zn²⁺ Pb²⁺ amoniak Fe²⁺ Ni²⁺ Al³⁺</p> |
| 2 % KI, kromazurol S i 8-hidroksikinon |  <p style="text-align: center;">Ca²⁺ Sr²⁺ Zn²⁺ Pb²⁺ amoniak Fe²⁺ Ni²⁺ Al³⁺</p> |
| kvercetin, dimetilglioksim, pare amonijaka i rubeanska kiselina |  <p style="text-align: center;">Ca²⁺ Sr²⁺ Zn²⁺ Pb²⁺ amoniak Fe²⁺ Ni²⁺ Al³⁺</p> |

Tablica 8. Razvijeni kromatogrami nakon provedenog prskanja odgovarajućim reagensima za vizualizaciju (nastavak II)

| Reagens za vizualizaciju | Kromatogram |
|---|--|
| <p>kvercetin, dimetilglioksim, para amonijaka, rubeanska kiselina i PAN</p> |  |

Na temelju dobivenih rezultata iz **Tablice 8** vidljivo je kako je prva kombinacija reagensa za vizualizaciju kvercetina, dimetilglioksima i para amonijaka pogodna za detekciju svih metalnih kationa. Pb^{2+} je stvorio žuto obojenje na bijeloj podlozi koje je jasno uočljivo. Također, žute mrlje su dali i Sn^{2+} , Zn^{2+} i Al^{3+} kojim je postignut dobar kontrast između podloge i obojenja. Dok su Ni^{2+} , Fe^{3+} i smjesa navedenih kationa stvorila smeđe mrlje. Ditizonom i 8-hidroksikolinom nije dokazano olovo. Osim toga dobivena boja podloge je tamna i nije pogodna za postizanje zadovoljavajućeg kontrasta između mrlja kationa i podloge. Treća kombinacija reagensa koja se sastoji od 2 % KI-a i kromazurola S nije dokazala prisutnost niti jednog kationa. 2 % KI-om, kromazurolom S u EtOH i 8-hidroksikinolinom Pb^{2+} daje blijedo žuto obojenje koje nije dobro vidljivo na svijetlo smeđoj podlozi. Ostali kationi nisu detektirani. Kombinacijom kvercetina, dimetilglioksima, para amonijaka i rubeanske kiseline su detektirani svi kationi osim Zn^{2+} . Pb^{2+} je stvorio žutu mrlju na krem podlozi te je time postignut dobar kontrast između mrlje i bolje podloge. Sn^{2+} i Al^{3+} daju žute mrlje jasno uočljive. Dobar kontrast je postignut sa tamno plavo obojenim Ni^{2+} . Prskanjem posljednjeg kromatograma s PAN-om Zn^{2+} postaje vidljiv sa ružičasto obojenom mrljom. Međutim, boja podloge postala je narančasta na kojoj Pb^{2+} više nije vidljiv.

5. ZAKLJUČAK

Nakon provedenih eksperimenata može se zaključiti sljedeće:

- 1.) Najbolji reagens za detekciju olovovog iona je 2 % kalijev jodid s kojim je nastalo intenzivno žuto obojenje na bijeloj podlozi, no tim reagensom nisu detektirani ostali kationi.
- 2.) Najpogodniji sustav reagensa za detekciju olovovog i ostalih iona je kombinacija otopina kvercetin, dimetilglioksim i para koncentriranog amonijaka.
- 3.) Stoga se za razdvajanje i detektiranje sedam metalnih kationa (Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Al^{3+}) metodom tankoslojne kromatografije upotrebljava mikrokrystalna celuloza kao nepokretna faza, kao pokretna faza određena je smjesa otapala $V(n\text{-butanol}) : V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{HCl}) = 60:5:35$, v/v/v, a za vizualizaciju ispitivanih metalnih iona na kraju se pokazala kao najbolja kombinacija kvercetin, dimetilglioksim i pare koncentriranog amonijaka. Po potrebi radi dokazivanja samog olova nakon arhiviranja odnosno fotografiranja kromatograma moguće je poprskati kromatogram 2 % otopinom kalijevog jodida.

6. LITERATURA

1. **S. Watt.** *Lead*. New York : Marshall Cavendish, 2001. str. 1-10.
2. **J. S. Casa, J. Sordo.** *Lead, Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects*. Amsterdam: Elsevier, 2006. str. 24-309.
3. **Lead isotope.** <https://www.webelements.com/lead/isotopes.html>. (pristup 12.6.2017.).
4. **I. Thornton, R. Rautiu, S. Brush.** *LEAD the facts*. London : IC Consultants Ltd, 2001. str. 1-121.
5. **Lead nitrate.** <https://hobbychemistry.wordpress.com/2015/04/09/synthesis-of-leadii-nitrate/>. (pristup 15.6.2017.).
6. **G. T. Burstein, L. L. Shreir, R. A. Jarman.** *Corrosion*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994. str. 87-88.
7. **I. Filipović, S. Lipanović .** *Opća i anorganska kemija*. Zagreb: Školska knjiga, 1985. str. 850.
8. **Uses of lead.** <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/lead/application.shtml>. (pristup 12.6.2017.).
9. **History of lead paint.** <http://www.leadlawsuits.com/history/history-of-the-use-of-lead-paint/>. (pristup 10.7.2017.).
10. **White lead.** <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/overview/leadwhite.html>. (pristup 18.7.2017.).
11. **Red lead.** <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/recipe/redlead.html>. (pristup 18.7.2017.).
12. **Lead tin yellow.** <http://www.webexhibits.org/pigments/indiv/history/pbsnyellow.html>. (pristup 18.7.2017.).
13. **D. A. Scott.** *Metallography and microstructure of ancient and historic metals*. Los Angeles: The J. Paul Getty Trust, 1991. str. 23-24.
14. **M. M. Megahed.** The Role of Chemical Composition of Leaded Bronze Alloy in Deterioration Process. *International Journal of Science and Research (IJSR)*. 4 (2013), str. 5-12.

15. **Pewter.** <http://www.encyclopedia.com/literature-and-arts/fashion-design-and-crafts/arts-and-crafts/pewter>. (pistup 14.8.2017.).
16. **Pewter history.** <http://www.ramshornstudio.com/pewter.htm>. (pristup 3.9.2017.).
17. **R. D. Prengaman.** Lead and Lead Alloys. [aut. knjige] V. Ramachandran, R. D. Prengaman, S. C. DeVito, J. Breen, M. King. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. s.l.: John Wiley & Sons, (2005)., str. 27-35.
18. **Lead alloys.** <https://www.britannica.com/technology/lead-processing>. (pristup 13.7.2017.).
19. **S. Tong, Y. E. von Schirnding, T. Prapamonto.** Environmental lead exposure: a public health. *Bulletin of the World Health Organization*. 78 (2000), str. 1068-1069.
20. **T. G. Lovering.** *Lead in the Enviroment*. Washington: United States Government Publishing Office, 1976. str. 1-3.
21. **Lead in drinking water.**
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/lead.pdf. (pristup 19.8.2017.).
22. **Lead in water.** <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/basic-information-about-lead-drinking-water>. (prsitup 19.8.2017.).
23. **C. Radulescu, I. D. Dulama, C. Stihi, I. Ionita, A. Chiliane, C. Necula, E. D. Chelarescu.** Determiation of heavy metal levels in water and therapeutic mud by atomic absorpion spectrometry. *Romanian Journal of Physics*. 59 (2014), str. 1057-1066.
24. **L. Mataveli, M. L. Buzzo, L. de Arauz, P. Tigela, R. Matsuzaki, E. Arakaki.** Total Arsenic, Cadmium, and Lead Determiation in Brazilian Rice Samples Using ICP-MS. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2016 (2016), str. 1-5.
25. **I. Karadjova, S. Girousi, E. Iliadou, I. Stratis.** Determiation of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in Milk, Cheese and Chocolate. *Microchimica Acta*. 134 (2000), str. 185-191.
26. **S. Sungur, F. Gülmez.** Determiation of Metal Contents of Various Fibers Used in Textile Industry by MP-AES. *Journal of Spectroscopy*. 2015 (2015), str. 1-5.

27. **M. Ali, T. R. Choudhury, B. Hossain, M. P. Ali.** Determination of traces of molybdenum and lead in food by x-ray fluorescence spectrometry. *SpringerOpen Journals*. 3 (2014), str. 3-9.
28. **P. Chooto, P. Wararatananurak, C. Innuphat.** Determination of trace levels of Pb(II) in tap water by anodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode. *ScienceAsia*. 36 (2010), str. 150-156.
29. **D. Wang, Z. Gong, Y. Chen, L. Ying .** Determination of Lead in lipstick by Microwave Digestion and FAAS. *IEEE Computer Society*. 02 (2010), str. 297-298.
30. **K. Ndung'ua, S. Hibdona, A. R. Flegala.** Determination of lead in vinegar by ICP-MS and GFAAS: evaluation of different sample preparation procedures. *Talanta*. 64 (2004), str. 258-263.
31. **M. F. Striegel, J. Hill. .** *Thin-Layer Chromatography for Binding Media Analysis*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1996. str. 1-68.
32. **M. Kaštelan-Macan, M. Medić-Šarić, S. Turina.** *Plošna kromatografija*. Zagreb : Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilište u Zagreb, 2006. str. 1-261.
33. **Rf value.** <http://jennarocca.com/rf-value-equation/>. (pristup 3.9.2017.).
34. **J. Sherma, B. Fried.** *Handbook of Thin Layer Chromatography*. New York: Marcel Dekker, 2003. str. 140-141.
35. **J. C. Touchstone .** *Practice of thin layer chromatography*. Philadelphia: John Wiley & Sons, 1992. str. 28.
36. **Microcrystalline cellulose.**
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/s3504?lang=en®ion=HR>. (pristup 25.8.2017.).
37. **E. Hahn-Deinstrop.** *Applied Thin-Layer*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. str. 1-4.
38. **D. A. Scoog, D. M. West, F. J. Holler.** *Osnove analitičke kemije*. Zagreb : Školska knjiga, 1999. str. 713-715.

39. **I. Kelava.** *Analiza legure iz arheološkog nalazišta tankoslojnom kromatografijom nakon anodnog uzorkovanja.* Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Završni rad, 2016.
40. **D. Ivanković.** *Anodno uzorkovanje slitina za kromatografsku analizu.* Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Magistarski rad, 2003.
41. **H. Jork, W. Funk, W. Fisher, H. Wimmer.** *Thin-Layer Chromatography Reagents and Detection Methods.* Weinheira: VCH Verlagsgesellschaft rabH, 1990. str. 143-310.
42. **Spray reagent.** http://delloyd.50megs.com/spray_reagents.html. (pristup 17.8.2017.).
43. **Reagents for thin layer chromatography.**
<http://www.cchem.berkeley.edu/rsgrp/TLCStainGeneralReference.pdf>. (pristup 17.8.2017.).
44. **E. Stahl.** *Thin-layer chromatography.* Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1969. str. 337.

7. DODATAK

7.1. Popis slika

| | |
|--|----|
| Slika 1. Upotreba olova [8]..... | 7 |
| Slika 2. Bijelo olovo [10]..... | 8 |
| Slika 3. Crveno olovo [11]..... | 8 |
| Slika 4. Žuti oksid olova i kositra [12]..... | 9 |
| Slika 5. Brončane statue [14] | 10 |
| Slika 6. Kalaj [16]..... | 10 |
| Slika 7. Struktura slitine olova i antimona [17] | 11 |
| Slika 8. Podjela kromatografije u odnosu na nepokretnu fazu..... | 15 |
| Slika 9. Tankoslojni kromatogram [33] | 16 |
| Slika 10. Mikrokristalna celuloza [36]..... | 17 |
| Slika 11. Dijagram toka tankoslojne kromatografije | 20 |
| Slika 12. Prskalica kojom je provedena vizualizacija metalnih kationa | 25 |
| Slika 13. Staklena kada za razvijanje kromatograma..... | 25 |

7.2. Popis tablica

| | |
|---|----|
| Tablica 1. Fizikalna svojstva olova | 5 |
| Tablica 2. Određivanja olova raznim analitičkim metodama | 14 |
| Tablica 3. Popis reagensa kojima je provedena vizualizacija metalnih kationa | 28 |
| Tablica 4. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem s jednim reagensom | 31 |
| Tablica 5. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa dva reagensa | 41 |
| Tablica 6. Rezultati dobiveni „spot“ testom prskanjem sa tri reagensa..... | 45 |
| Tablica 7. Odabrani reagensi za vizualizaciju | 47 |
| Tablica 8. Razvijeni kromatogrami nakon provedenog prskanja odgovarajućim reagensima za vizualizaciju..... | 48 |

7.3. Popis simbola i kratica

TLC - tankoslojna kromatografija
DDTC- dietilditiokarbamat
PAR - 4-[2-piridilazo]-rezorcinol
PAN - 1-[2-piridilazo]-2-naftol
AAS - atomska apsorpcijska spektrometrija
ICP-MS - induktivno spregnuta masena spektrometrija
ETAAS - elektrotermalna atomska apsorpcijska spektrometrija
AES - atomska emisijska spektrometrija
ASV - anodna stripping voltametrija
FAAS - plamena atomska apsorpcijska spektrometrija
GFAAS -atomska apsorpcijska spektrometrija s grafitnom peći
GC-plinska kromatografija
LC-tekućinska kromatografija
HPLC-tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti
TK-tankoslojna kromatografija

8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnu školu Zrinskih pohađala sam u Nuštru, a 2010. godine ju završavam i upisujem Gimnaziju Matije Antuna Reljkovića u Vinkovcima. 2014. godine upisujem preddiplomski studij Primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu. Stručnu praksu sam odradila u analitičkom laboratoriju Vinkovačkog vodovoda. 2016. godine radim kao demonstrator na Zavodu za opću i anorgansku kemiju. Od stranih jezika služim se engleskim i njemačkim.