

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU FAKULTET KEMIJSKOG  
INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Ivona Kaselj i Karla Huljev

**Karakterizacija žica folklornih instrumenata  
tankslojnom kromatografijom**

**Zagreb, 2012.**

**Ovaj rad izrađen je u Zavodu za analitičku kemiju pod vodstvom  
dr. sc. Danijele Ašperger, doc. i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u  
akademskej godini 2011./2012.**

## SADRŽAJ:

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO	4
2.1.	Čelici	5
2.1.1.	Podjela visokolegiranih čelika	6
2.1.1.1.	Slitine za žice instrumenata	8
2.2.	Uzorkovanje i analiza slitina	8
2.2.1.	Uzorkovanje slitina	9
2.2.1.1.	Anodno otapanje slitina	11
2.3.	Tankoslojna kromatografija	13
2.3.1.	Kromatografski sustav	14
2.3.1.1.	Nepokretna faza	16
2.3.1.2.	Pokretna faza	17
2.3.2.	Određivanje metalnih iona tankoslojnom kromatografijom	18
2.3.2.1	Uzorkovanje i priprema uzorka za tankoslojnu kromatografiju	18
3.	EKSPERIMENTALNI DIO	20
3.1.	Materijali	21
3.1.1.	Otopine	21
3.1.1.1.	Priprema otopina metalnih iona	21
3.1.1.2.	Reagensi za vizualizaciju	21
3.1.1.3.	Otapala	21
3.1.1.4.	Ostale kemikalije	22
3.1.2.	Kromatografske podloge	22
3.1.3.	Uzorci žica za instrumente	22
3.2.	Instrumenti	23
3.2.1.	Uređaj za nanašanje uzoraka na tanki sloj	23
3.2.2.	Video denzitometar	23
3.2.2.1.	Uvjeti snimanja kromatograma CCD kamerom	24
3.2.3.	Uređaj za anodno uzorkovanje	24
3.3.	Metode rada	25
3.3.1.	Tankoslojna kromatografija	25
3.3.2.	Anodno uzorkovanje	25
3.4.	Plan i provedba eksperimenta	26
3.4.1.	Slitine žica za instrumente	26
3.4.1.1.	Određivanje kromatografskih uvjeta	26
3.4.1.1.1.	Sastav razvijaača korištenih u eksperimentalnom radu	27
4.	REZULTATI I RASPRAVA	28
4.1.	Analiza slitina žica za folklorne instrumente	29
5.	ZAKLJUČAK	35
6.	LITERATURA	37
7.	SAŽETAK	40
8.	SUMMARY	42
9.	ŽIVOTOPISI	44

*Zahvaljujemo se dr. sc. Lidiji Ćurković, izv. prof. s Fakulteta strojarstva i brodogradnje na pruženoj pomoći prilikom analiza naših uzoraka, na savjetovanjima i danoj literaturi.*

## 1. UVOD

Svaka kemijska analiza započinje uzimanjem uzoraka. Bez ispravnog uzorkovanja nema ispravne analize. Analiza može biti provedena vrlo točno i precizno, no ako uzeti uzorak ne sadržava sve sastojke materijala u istom omjeru, dobiveni rezultati nemaju očekivanu vrijednost. Pri uzorkovanju je najbitnije da je uzorak reprezentativan, pri čemu treba posebno obratiti pažnju na sljedeće čimbenike: masu materijala koja je dostupna za analizu, sastav i stanje uzorka, omjer komponenata koji se određuju, granicu detekcije i kvantifikacije, zahtijevanu točnost, te cijenu uzorka. Metode uzorkovanja čvrstih materijala poput žica i raznih slitina uglavnom podrazumijevaju destruktivne metode poput struganja, svrdlanja i rezanja, a dobivene strugotine ili komadi slitina potom se otapaju u anorganskim kiselinama. Dobivene otopine analiziraju se najčešće atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) ili optičkom emisijskom spektrometrijom s pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES) zbog niske granice detekcije i precizne analize.

Međutim, problem nastaje kada je količina uzorka slitine ograničena, odnosno kada se zahtjeva mikrodestruktivno ili gotovo nedestruktivno uzorkovanje slitina, što je slučaj kod uzorkovanja dentalnih slitina ili umjetničkih, povijesnih i arheoloških artefakata. Tada se preporuča metoda anodnog uzorkovanja kao jedna od mikrodestruktivnih metoda uzorkovanja. Metoda anodnog uzorkovanja slitina povezana je najčešće s metodom tankoslojne kromatografije kao metodom analize. Kod anodnog otapanja slitina važan je izbor mjesta uzimanja uzoraka, to jest da li će se uzorkovati samo površina ili će se uzorkovati i dubinski. Treba imati na umu da uzorci slitina nisu potpuno homogeni, jer udio komponenata, zbog postupaka njihove pripreme, nije jednak na površini i unutrašnjosti slitine.

Glavni cilj ovog rada je analizirati slitine žica za folklorne instrumente, za što je potrebno pripremiti uzorak za analizu. Priprema uzoraka može biti destruktivna - rezanje žica i njihovo otapanje, a može biti i mikrodestruktivna - anodno otapanje. Bez obzira o kojem načinu pripreme uzoraka se radi ispitivane žice za folklorne instrumente potrebno je prethodno rastaviti na sve prisutne navoje i svaki pojedinačno uzorkovati. Žice za folklorne instrumente su uglavnom sastavljene od dva ili tri navoja/sloja koje je potrebno razdvojiti prije daljnjih otapanja i uzorkovanja. Stoga se ovim radom nastojalo usporediti rezultate analize dobivene nakon destruktivne metode rezanja i otapanja žica, i one dobivene nakon mikrodestruktivnog uzorkovanja anodnim otapanjem. Metodom anodnog uzorkovanja ne mogu se dobiti potpuno pouzdani rezultati o prosječnom sastavu uzorka, ali to ne umanjuje važnost uporabe u opisanim slučajevima, ali i u kontroli kvalitete tehnoloških procesa, gdje brzina analize ima prednost pred njezinom točnošću. Usporedbom različitih metoda pripreme uzoraka slitina želi se uvidjeti mogućnosti odnosno prednosti i nedostaci mikrodestruktivnog uzorkovanja.

Detekcija i određivanje sastava pojedinih komponenata u slitinama žica za folklorne instrumente je od iznimne važnosti budući da sastav slitina za žice značajno utječe na kvalitetu zvuka instrumenata, ali i na cijenu žica.

Da bi se utvrdilo koji je sastav slitina, te koja je metoda pripreme uzoraka slitina za analizu bolja korištene su dvije analitičke metode: atomska apsorpcijska spektrometrija (AAS) za koju slitine moraju biti otopljene, te tankoslojna kromatografija (TK) za koju slitine mogu biti otopljene ili svom izvornom obliku.

## 2. OPĆI DIO



## 2.1. Čelici

Čelici su metastabilne kristalizirane legure željeza i ugljika (<2% C ), uz prisutne dodatne legirajuće metale (Cr, Ni, Mn i dr.) i nečistoće (P, S, N). Nakon lijevanja taljevine odgovarajućeg, željenog sastava u kalupe čelici se oblikuju postupcima deformiranja (valjanje, prešanje, kovanje) u željeni oblik (lim, traka, profil, cijev, žica).

Čelici su najprimjenjiviji i najvažniji tehnički materijali u proizvodnji i u svakodnevnoj primjeni. Svjetska proizvodnja iznosi više od 900 milijuna tona, što čini više od 50% ukupne proizvodnje svih tehničkih materijala. [1]

Čelici se mogu svrstati u skupine prema sljedećim obilježjima, a to su kemijski sastav, mikrostruktura, način proizvodnje, oblik i stanje, te područje primjene. Utjecaj prisutnih nečistoća, ali i legiranih metala ima velik utjecaj na konačna svojstva i vijek trajanja čelika. Tako nečistoće poput sumpora, čiji je maksimalno dopušteni maseni udio u čelicima 0,05%, uzrokuju smanjenje žilavosti i tzv. "crveni lom" budući FeS ima niže talište, a prerada čelika vrši se pri temperaturama iznad 1000 °C na kojima dolazi do rastavljanja ovog sulfida.

S druge strane, fosfor, kao sljedeća nepoželjna primjesa, uzrokuje nepoželjnu strukturu, dendritično usmjerenu mikrostrukturu. Zbog vrlo male brzine difuzije fosfor segregira. Maseni udio fosfora u čelicima ne bi smio biti veći od 0,06%. Jedna od nepoželjnih primjesa je i dušik koji smanjuje deformabilnost i udarni rad loma. Prisutnost dušika izaziva pojavu starenja, čiji je rezultat povišena čvrstoća i smanjena žilavost. Udio dušika smije biti od 0,01 do 0,03%, a već se pri udjelu od 0,01% osjeti promjena svojstava čelika. Legirani čelik u svom sastavu, osim željeza i ugljika može sadržavati jedan ili više legiranih elemenata. Čelik se legira određenom količinom nekog elementa da bi se dobilo traženo svojstvo ili kombinacija svojstava. [1, 2]

Prema masenim udjelima legiranih elemenata čelici mogu biti:

1. niskolegirani (udio legiranih elemenata od 5%)
2. visokolegirani (udio legiranih elemenata više od 5%).

Primjena legiranih čelika ovisi o zahtjevima uporabe, kada su potrebna specifična svojstva kao što je otpornost na trošenje, vatrootpornost, otpornost na koroziju itd.

Neki od značajnih legiranih elemenata su mangan, krom, nikal, molibden, bakar, aluminij, kobalt, titan i dr.

Mangan djeluje dezoksidirajuće, a na sebe veže i sumpor. Povišuje granicu razvlačenja, a povoljno djeluje i na žilavost. Krom tvori tvrde karbide koji povisuju otpornost

na pritisak i otpornost na abrazijsko trošenje. Uz monofaznu mikrostrukturu i više od 12% kroma u čvrstoj otopini čelika dobiva se potpuna korozijska postojanost. Legiranje kromom utječe na sklonost krhkosti, što se izbjegava legiranjem s molibdenom. Molibden utječe na povišenje granice razvlačenja i vlačne čvrstoće. Nikal se otapa u rešetki željeza i povišuje žilavost i pri niskom temperaturama. Najviše se koristi kao legirni element kod čelika posebnih svojstava, kao što su žice instrumenata, gdje je potrebna kemijska postojanost i korozijska otpornost. Austenitni nehrđajući čelici su uobičajeno legirani s niklom. [1, 2]

### 2.1.1. Podjela visokolegiranih čelika

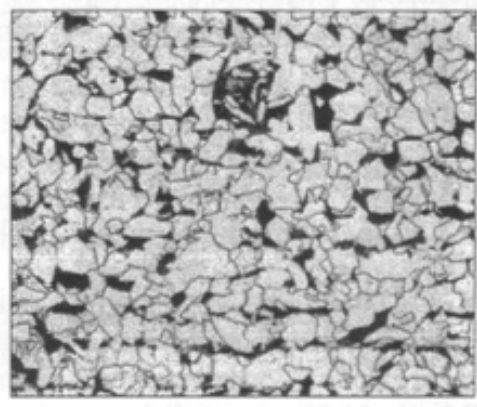
Podjela visokolegiranih čelika najčešće ovisi o namjeni. Međutim najčešće se koristi podjela dobivena prema mikrostrukturi, a ona je sljedeća:

- feritni čelici
- martenzitni čelici
- austenitni čelici
- feritno-austenitni (duplex) čelici

Gore navedeni čelici također pripadaju skupini korozijski postojanih, nehrđajućih čelika.

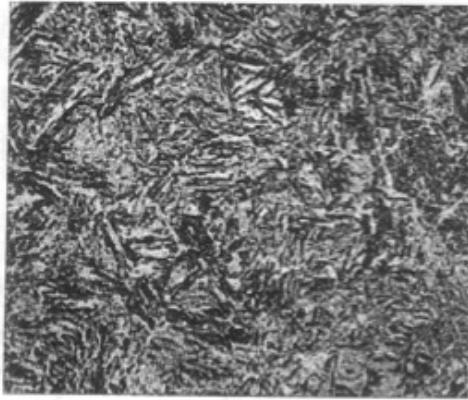
Detaljnija podjela visokolegiranih čelika ovisi o legirajućim elementima.

Feritni nehrđajući čelici sadrže 13-17% Cr i  $<0,1\%$  C, te imaju feritnu mikrostrukturu bez sposobnosti fazne transformacije i usitnjenja zrna, slika 1. Vrlo su otporni na koroziju pod utjecajem dušične kiseline i njenih vodenih otopina. Međutim, nisu otporni na djelovanje rastaljenih metala (Al, Sb, Pb), amonijevog bifluorida, barijevog klorida, broma i octene kiseline. Relativno su mekani, magnetični, dodatkom molibdena povećava im se otpornost na koroziju, ekonomski su prihvatljiviji od ostalih nehrđajućih čelika. [2]



Slika 1. Mikrostruktura feritnog čelika (povećanje 100:1) [3]

Martenzitni čelici su čelici s povišenim udjelom ugljika (0,15-1,0%) i udjelom kroma preko 13%. U odnosu na austenitne čelike imaju višu tvrdoću i čvrstoću te otpornost na trošenje, pa je jasna njihova primjena u izradi žica za instrumente. [2]



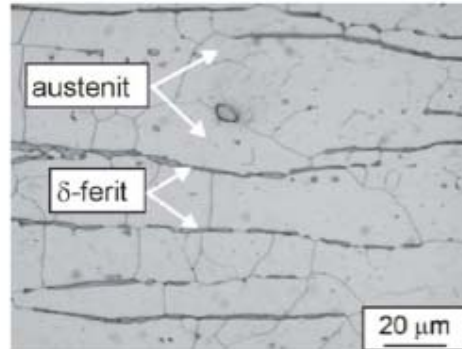
Slika 2. Mikrostruktura martenzitnog čelika (povećanje 100:1) [3]

Austenitni čelik je visokolegirani čelik s kromom, niklom ili manganom u sastavu koji proširuju austenitno područje sve do normalnih temperatura. U takvim bi čelicima maseni udio ugljika trebao biti što manji ( $<0,15\%$ ) jer je onda manja opasnost od stvaranja karbida. Maseni udio kroma trebao bi biti što veći ( $>18\%$ ) budući povećava antikorozijska svojstva. Udio nikla također treba biti veći zbog njegova uzajamnog djelovanja s kromom, pri čemu omogućuje stvaranje austenitne mikrostrukture čelika. Povišen udio dušika u austenitnom čeliku djeluje naročito na povišenje čvrstoće i otpornosti na napetosnu koroziju. Svojstva austenitnog čelika su nemagnetičnost, dobra mogućnost oblikovanja, uz dodatno legiranje Mo, W i V pokazuju vrlo dobru otpornost na puzanje i pri višim temperaturama, zadovoljavajuće su žilavosti i otporni na djelovanje kiselina, lužina i soli. [2]



Slika 3. Mikrostruktura austenitnog čelika (povećanje 100:1) [3]

Feritno-austenitni (duplex) čelici nemaju monofaznu mikrostrukturu, nego dvofaznu austenitno-feritnu s 40 do 60 % ferita. Na taj način smanjena je otpornost na opću koroziju, a povećava postojanost na napetosnu koroziju u kloridnom okolišu, kao i na H<sub>2</sub>S. [2]



Slika 4. Mikrostruktura austenitno-feritnog čelika [3]

#### 2.1.1.1. Slitine žica za instrumente

Slitine korištene za izradu žica instrumenata moraju imati povoljna svojstva gledajući njihovu osnovnu namjenu, a to je proizvodnja zvuka koja specifično varira ovisno o vrsti instrumenta. Svojstva materijala koja se moraju razmatrati su prvenstveno akustična svojstva, a također i kemijski sastav, mikrostruktura i makrostrukturne karakteristike. Također, jedno od osnovnih utjecaja koja se moraju uzeti u obzir je i otpornost na biološke utjecaje, budući su žice tokom svoje primjene izložene dodiru, odnosno kontaktu s osobom koja koristi instrument. Primjerice, neizbježna je karakteristika kontakt slitina žica sa znojem ruku koja, ako se ne uzima u obzir, prilikom same konstrukcije materijala može rezultirati korozivnim procesima na površini žice i na taj način djelovati destruktivno na samu slitinu smanjujući njena fizikalno-kemijska, mehanička, tehnološka i uporabna svojstva, a time i specifična svojstva primjene. [4] Odabir materijala, konstrukcija i dizajn žica moraju biti prilagođeni specifičnoj namjeni. U tu svrhu se žice izrađuju od raznih legiranih metala s ciljem poboljšanja matičnih svojstava.

#### 2.2. Uzorkovanje i analiza slitina

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

daje pogrešne rezultate. Uzorci metala i slitina dobivaju se piljenjem, mljevenjem ili svrdlanjem. Krhotine metala ili slitina skinute s njegove površine ne mogu sa sigurnošću predstavljati cijeli materijal, te je nužno uzeti i dio uzorka iz njegove unutrašnjosti. Reprezentativan uzorak uzima se na nasumce izabranim mjestima, na površini i u unutrašnjosti. Tako dobiveni laboratorijski uzorak se podvrgava metodama kemijske analize slitina što podrazumijeva gravimetrijske, volumetrijske i instrumentalne metode. Za ove metode nužno je imati velike količine, odnosno volumene uzoraka da bi se dobili reproducibilni rezultati. [6] Mnogo je načina uzorkovanja materijala ovisno o željenim rezultatima analize. Postupak anodnog uzorkovanja je jedan od načina uzorkovanja slitina. Zadatak uzorkovanja je da se za analitičku namjenu dobije odgovarajuće mala masa materijala koja će predstavljati cjelokupnu masu u ispitivanom predmetu.

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

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

Informacije o točnosti i preciznosti postupaka mogu se razlikovati od podataka analize. Informacija o preciznosti i točnosti postupaka sastoji se od tri podatka, gornje granice, donje granice i postotka vjerodostojnosti da se tražena vrijednost nalazi unutar područja donje i gornje granice detekcije. [7] U većini analitičkih zahtjeva potrebna vjerodostojnost je 95% i više.

Prilikom uzimanja uzorka važno je uzeti u obzir da se samom metodom ne oštećuje ispitivana masa, odnosno da se ne oštećuju funkcionalna svojstva nekog dijela izratka, kao što je slučaj u ovom radu. Za takve zahtjeve koriste se tzv. nedestruktivne metode ispitivanja. [8]

### **2.2.1. Uzorkovanje slitina**

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

Sljedeći problem ove metode uzorkovanja je elektrodni potencijal koji je specifičan i različit, ovisno o elementu, kao i elektrokemijski procesi koji se odvijaju prilikom anodnog otapanja metala. Ostali problemi vezani za anodno uzorkovanje su napon pri uzimanju uzorka, vrijeme

potrebno za samo uzorkovanje, dodirna površina te vrsta, koncentracija i količina elektrolita. [9]

Pri odabiru metode uzorkovanja potrebno je voditi računa o tome je li analizirana masa elektrovodljiva ili nije. U slučaju elektrovodljive mase može se primijeniti elektrokemijsko uzorkovanje. [8]

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

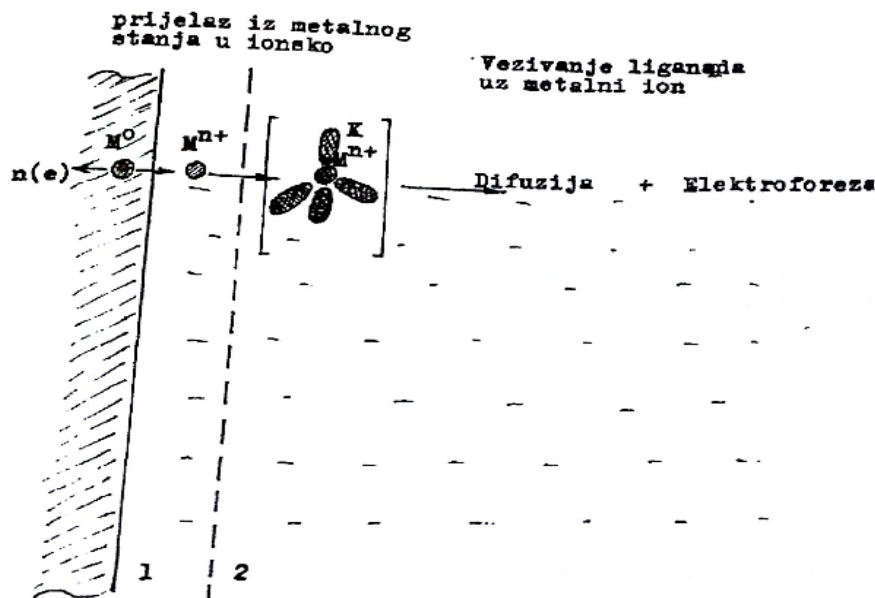
Zbog male mase uzorka dobivene anodnim otapanjem slitina žica tankoslojna kromatografija je najpogodnija metoda za određivanje sastojaka slitine.

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

Jedna od metoda nedestruktivnog uzorkovanja metala i slitina je uz pomoć dijamanta. Na površini diska impregnirane su dijamantne čestice kojima se polira površina metala te se taj tanko ostrugani film dalje, u struji plina argona, analizira ICP MS metodom. [10] Metoda tzv. *splitter* testa je metoda mikro-uzorkovanja slitina. Slitina se brusi, a dobiveni metalni prah se potom sakuplja na samoljepljivu grafitnu foliju, koja postaje vodljiva, a time pogodna za analizu. [11] Noviji način uzorkovanja slitina je uzimanje uzoraka abrazijom ili struganjem njihove površine grafitnom elektrodom impregniranom parafinom pri čemu se skida sloj mikročestica s uzorka. Uloga parafina je vezivanje čestica metala na vodljivu elektrodu, koja se potom uranja u otopinu elektrolita. [12] U novije vrijeme sve se više koriste izravne metode uzorkovanja slitina anodnim elektrokemijskim otapanjem mikro količina uzoraka, umjesto navedenih mehaničkih metoda. Uzorak se u tom slučaju ponaša kao anoda koja se otapa zatvaranjem strujnog kruga odgovarajućom katodom unutar otopine elektrolita, pri čemu se primjenjuje odgovarajuća struja tijekom određenog vremenskog intervala, dakle uzorkovanje se provodi galvanostatski. Izravno elektrokemijsko galvanostatsko uzorkovanje provodi se otapanjem slitina pomoću šuplje srebrene igle kao katode kroz čiju unutrašnjost struji otopina odgovarajućeg elektrolita. Elektrokemijsko otapanje se provodi na 16 strujnih razina od 0 mA do 500 mA, a kompjutorskim programom se kontrolira vrijeme anodnog otapanja. Slično ovoj metodi uzorkovanja često se primjenjuje uzorkovanje kanalnom tekućom elektrodom (CFE), koja se koristi i za proučavanje mehanizama anodnog otapanja različitih metala. [13]

### 2.2.1.1. Anodno otapanje slitina

Proces anodnog uzorkovanja analogan je elektrolizi, slika 5. Ako se referentna anoda zamijeni nekom slitinom dolazi do otapanja te slitine. Ukoliko je napon otapanja prenizak, onda se otapa samo onaj metal koji ima niži potencijal izlučivanja, odnosno metal s nižim potencijalom otapa se brže od metala s višim potencijalom izlučivanja. Za očekivati je da će anodnim otapanjem doći do osiromašenja atoma metala s višim električnim potencijalom izlučivanja na samoj površini metala, ali kada je električni napon niži nego je potreban da dolazi do rastvaranja atoma metala višeg potencijala izlučivanja. Ukoliko je električni napon na elektrodama dovoljno velik, taj učinak izostaje. [14]



Slika 5. Shematski prikaz anodnog procesa otapanja metala [14]

Iz Faradayevih zakona slijedi da ako struja jakosti  $I$  ampera teče  $t$  sekundi kroz neku elektrolitičku ćeliju istaloži  $m$  grama tvari molarne mase  $M$  i valentnosti  $z$ :

$$m = \frac{I \times t \times M}{z \times F}$$

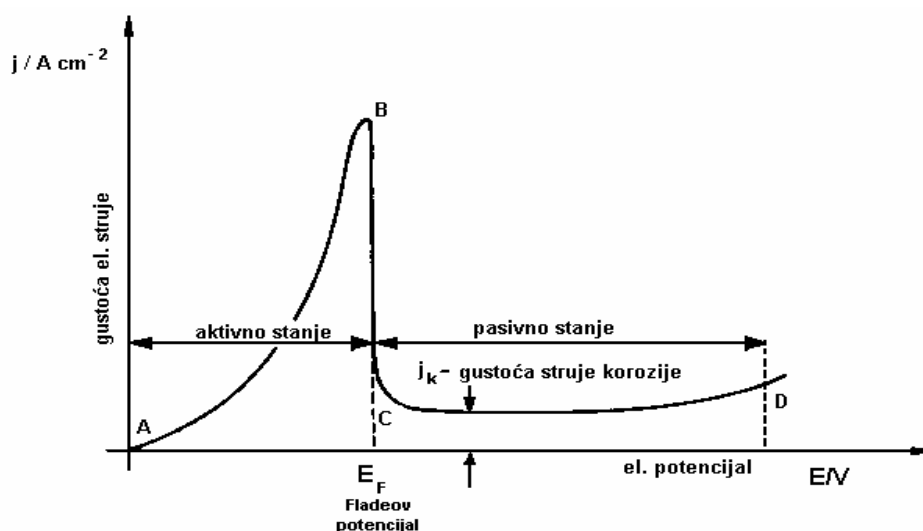
U posebnom slučaju, kada je produkt  $I \times t$  jednak jedinici, tj. kada upravo prođe jedan kulon, vrijednost  $m$  se definira kao elektrokemijski ekvivalent označen s  $m_e$ ,

$$m_e = \frac{M}{z \times F}$$

i

$$m = m_e \times I \times t$$

Ako se promatra otapanje nekog metala dobiva se odnos između gustoće struje i potencijala anode prikazan na slici 6:



Slika 6: Ovisnost gustoće struje o potencijalu metala pri pojavi pasivacije [9]

U aktivnom stanju, metali se otapaju, ako je potencijal dovoljno pozitivan, prema reakciji:



Ako je elektrolit jako oksidirajući, ili ako je gustoća anodne struje dovoljno velika, metal može prijeći u pasivno stanje u kojem je prijelaz iona metala s metala u elektrolit onemogućen zbog nastanka površinskog filma. Oblik krivulje gustoća struje – potencijal je karakterističan za prijelaz iz aktivnog u pasivni oblik. Iznad vrijednosti potencijala  $E_F$ , tzv. Fladeovog potencijala, stvara se oksidni film na površini, te slijedi jaki diskontinuitet u gustoći struje  $j$ . [9] Pasivnost metala do danas nije u potpunosti objašnjena. Postoji nekoliko teorija za objašnjenje uzroka od koji su dvije najvažnije: teorija pasivne prevlake i adsorpcijska teorija pasivnosti. Otapanje slitina u pasivnom stanju je potpuno različito od otapanja slitina u aktivnom stanju.

Željezne slitine, niskolegirani čelici, imaju sklonost stvaranju slojeva na površini, a ti su slojevi produkti korozije. Kako bi anodno uzorkovanje bilo reprezentativno, odnosno kako bi uzorak predstavljao cjelinu iz koje potječe, potrebno je prethodno očistiti površinu metala i ukloniti tanki sloj koji je nastalo pasivacijom površine slitine. [2]

Korozijski procesi na površini metala analogni su anodnom otapanju slitina, stoga je dobro poznavati ponašanje pojedinih metala koji su glavne komponente pojedinih slitina u različitim elektrolitima, ali i ovisnost o promjeni potencijala i pH-vrijednosti kod sobne temperature,



kako bi se predvidjeli idealni uvjeti uzorkovanja obzirom na vrstu slitine, odnosno obzirom na njezin sastav. [15]

### **2.3. Tankoslojna kromatografija**

Kromatografija je danas najčešće korištena separacijska tehnika koja mogućnošću svoje modifikacije pruža velike mogućnosti u istraživanju i praksi. Tankoslojna kromatografija je zbog svoje jednostavnosti postala jednom od najraširenijih analitičkih metoda. Počeci tankoslojne kromatografije datiraju u 1937. (Izmailov), međutim, njezinom naglom razvoju najviše je pridonio Stahl oko 1965. [9]

Tankoslojna kromatografija ide u red kromatografskih postupaka pod zajedničkim nazivom plošna kromatografija u koju se ubraja i kromatografija na papiru. Izraz plošna kromatografija označuje otvorene kromatografske sustave u kojima je nepokretna faza ili kromatografski papir, pa tada govorimo o kromatografiji na papiru, ili se sloj nepokretne faze nanosi na inertnu podlogu, pa je riječ o tankoslojnoj kromatografiji. Plošne kromatografske postupke karakterizira detekcija odvojenih tvari nakon završetka kromatografskog procesa, a karakterističan je i manji udio pokretne faze prema nepokretnoj. Osnovna prednost tankoslojne kromatografije je u jednostavnosti izvedbe, a ujedno je za analizu potrebno malo uzorka. Izbor tankoslojne kromatografije kao analitičke metode ovisi o mnogim faktorima, ponajviše o problemu što ga treba riješiti. Ta se metoda može primijeniti samo na spojeve koji su dobro topljivi u nekom otapalu, koji nisu jako isparljivi i koji su postojani tijekom kromatografskog procesa. Tankoslojna kromatografija počinje se prepoznavati kao tankoslojna kromatografija visoke djelotvornosti (HPTK), moderna instrumentalna tankoslojna kromatografija, koja se bitno razlikuje od klasične TK. Klasična TK je brza, jeftina, fleksibilna i lako prenosiva metoda koja ne zahtijeva instrumentaciju i može se brzo naučiti. [16]

### 2.3.1. Kromatografski sustav

Kromatografski sustav čine analizirani uzorak te pokretna i nepokretna faza. O njihovu optimalnom izboru ovisi učinkovitost kromatografskog razdvajanja, pa izboru pokretne i nepokretne faze treba posvetiti posebnu pozornost. Nepokretna faza mora biti odabrana tako da zadržavanje molekula u njoj bude selektivno, tj. da različiti sastojci smjese budu uz nju vezani u različitim vremenskim razdobljima, što uzrokuje razdvajanje smjese.

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

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

Kvantitativna tankoslojna kromatografija razvija se prema sve većim mogućnostima određivanja komponenata prisutnih u tragovima i određivanja sličnih spojeva, koje je drugim metodama teško odrediti. Takvu razvoju najviše je pridonijelo usavršavanje postojećih i sintetiziranju novih, vrlo selektivnih sorbensa te razvoj sofisticiranih uređaja za nanošenje uzoraka na tanki sloj i za izravno određivanje koncentracije (mase) analita na kromatogramu. Postoje dvije skupine tehnika određivanja mase ili udjela uzorka na tankom sloju:

- posredna tehnika (supstanca se prethodno eluira s kromatograma i njezina se vrijednost dobiva spektrofotometrijski);
- izravno mjerenje količine komponenata uzorka u mrlji – denzitometrija.

Obje metode daju pogrešku od 3-5%. [17]

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

- vizualnom usporedbom (usporedba veličine i intenziteta obojenosti mrlja);
- na temelju mjerenja određenih parametara mrlja na kromatogramu (širina mrlje); intenzitetom apsorpcije ili fluorescencije u mrlji (denzitometrijsko određivanje).

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

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

$$R_F = z/l$$

Nedostatak je što vrijednosti  $R_F$  tvari nisu ponovljive. Različiti uzorci iste komponente ponekad, ako uvjeti kromatografiranja nisu identični, pokazuju mala odstupanja u ponašanju, čak i na istoj podlozi. Ova odstupanja su češća u kromatografiji normalnih faza a mogu se smanjiti uporabom komercijalnih kromatografskih podloga.

Na ponovljivost vrijednosti  $R_F$  utječu:

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

U svrhu kvantitativne analize proizvedeni su sorbensi sa zrcima podjednake veličine i što sličniji kugli čime se smanjuje vrijeme zadržavanja molekula u nepokretnoj fazi i turbulencija otapala pri prolazu kroz sloj, a ujedno su se, uvođenjem funkcionalnih skupina na površini sorbensa dobili sorbensi konstantnih svojstava sorpcije. [18]

### 2.3.1.1. Nepokretna faza

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

- polarne anorganske (hidrofilne) sorbense, čiji su predstavnici silikagel, aluminijev oksid i magnezijev silikat;
- nepolarne anorganske sorbense, kao što su aktivni ugljen i grafit;
- polarne vezane faze, npr. aminopropil, cijanopropil, diol;
- nepolarne vezane faze poput alkana, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub> ugljikovodika;
- polarne organske sorbense koje predstavljaju celuloza, hitin, poliamid.

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

Najčešće korišteni sorbensi u tankoslojnoj kromatografiji su silikagel, aluminijev oksid, celuloza, poliamidi i polimerni ionski izmjenjivači. Silikagel je najčešće upotrebljavana podloga u tankoslojnoj kromatografiji. Površina silikagela je blago kisela (pH oko 5) zbog silanolnih skupina. Aktivnost adsorbensa ovisna je i o koncentraciji sorbiranih nečistoća, posebice vode pa ovisi o relativnoj vlažnosti atmosfere. Zadržavanje na silikagelu je kontrolirano brojem i vrstom funkcionalnih skupina uzorka i njihovim prostornim smještajem. Proton donorske/akceptorske skupine pokazuju najveće zadržavanje, slijede ih dipolne molekule i konačno nepolarne skupine.

Kromatografske ploče s prirodnom i mikrokristaličnom celulozom koriste se za razdvajanje vrlo polarnih spojeva. Kao nepokretna faza celuloza se uglavnom upotrebljava za razdvajanje lipofilnih spojeva. Za razliku od papira, vlakna celuloze za tankoslojnu kromatografiju su znatno kraća, te su i mrlje na kromatogramu bolje oblikovane. Najbolje rezultate pokazuje uporaba mikrokristalne celuloze zbog najmanje veličine čestica i pora. Vrijeme razvijanja znatno je dulje u usporedbi s kromatografiranjem na drugim stacionarnim fazama, ali bitno kraće od kromatografiranja na papiru. Mehanizam razdiobe temelji se na maloj površini sorbensa. [19]

### 2.3.1.2. Pokretna faza

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

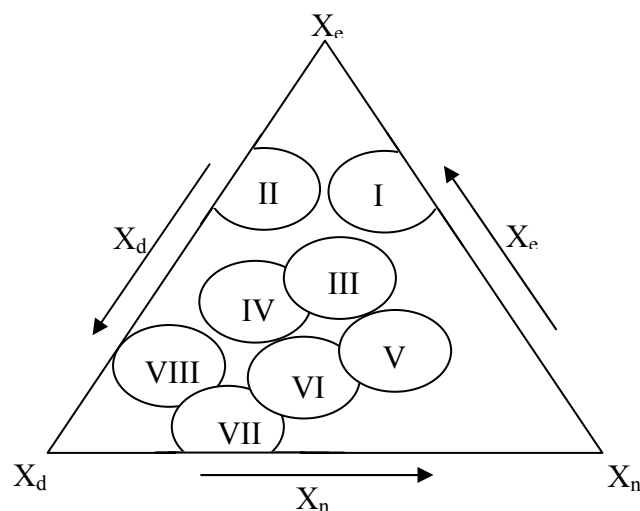
Izbor pogodnog otapala, odnosno smjese otapala, obavlja se obzirom na sposobnost otapala da stvaraju vodikove veze (odjeljivanje hidrofилnih, odnosno hidrofobnih spojeva). S obzirom na sposobnost tvorbe vodikove veze, otapala su podijeljena u pet skupina :

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

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

Na učinkovitost razlučivanja bitno utječe polarnost otapala i njegova elucijska moć,  $\epsilon^0$  koja je jedan od najvažnijih čimbenika koji utječu na zadržavanje komponenata. Ukoliko je ona premala, komponente uzorka će se zadržati na startu, što znači da su međumolekulske sile između nepokretne faze i molekula komponenata znatno jače od sila između molekula komponenata i pokretne faze. Kada je jakost pokretne faze prevelika, komponente putuju zajedno s pokretnom fazom do fronta, pri čemu sile između nepokretne faze i molekula komponenata uzorka gotovo i ne postoje.

Na temelju indeksa polarnosti,  $P$ , te parametara selektivnosti ( $x_e$ ,  $x_d$ ,  $x_n$ ) otapala, Snyder je otapala podijelio u osam skupina (slika 7). Parametri selektivnosti ovise o proton-donorskim, proton-akceptorskim i dipolnim svojstvima molekula otapala. [17]



Slika 7. Snyder-ov trokut selektivnosti[20]

### 2.3.2. Određivanje metalnih iona tankoslojnom kromatografijom

Metali i slitine se mogu tankoslojnom kromatografijom karakterizirati nakon klasičnog mokrog postupka otapanja ili nakon anodnog uzorkovanja koje se preporučuje jer najmanje oštećuje uzorak. Prvi rad vezan uz identifikaciju i razdvajanje anorganskih iona tankoslojnom kromatografijom objavili su Meinhard i Hall 1948. odvojivši željezo(III) od cinka(II). Time su željeli demonstrirati širinu uporabe tankoslojne kromatografije, koja je do tada upotrebljavana isključivo za razdvajanje i identifikaciju organskih tvari. [8]

#### 2.3.2.1. Uzorkovanje i priprava uzorka za tankoslojnu kromatografiju

Svaka kemijska analiza, pa tako i kromatografska, obuhvaća određeni slijed postupaka od uzorkovanja, preko razlaganja, mjerenja, kvantifikacije i statističke obrade rezultata do interpretacije podataka. U pripravi uzoraka općenito, a i u tankoslojnoj kromatografiji, sve se više posljednjih godina koriste visoko učinkovite moderne metode koje često objedinjuju više koraka, npr: ekstrakciju, izolaciju, deproteinizaciju, koncentriranje uzorka.

Vrlo mali volumeni otopina standarda i uzoraka (nL,  $\mu$ L) nanose se na kromatografsku podlogu ručno (mikropipetama fiksnog ili promjenjivog volumena) ili instrumentalno (uređajima za nanošenje). Za preciznu kvantitativnu analizu automatsko nanošenje uzoraka od kritične je važnosti. Automatizacija u pripravi uzoraka, uključujući nanošenje uzorka te razvoj metode uz potporu računala, još je jedan korak u dobivanju dobrih rezultata analize tankoslojnom kromatografijom. [16]

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO



### 3.1. Materijali

Za ispitivanja su upotrijebljene kemikalije stupnja čistoće *p.a.* tvrtki Kemika (Zagreb, Hrvatska) i Merck (Darmstadt, Njemačka), osim klorovodične kiseline (37%) koja je proizvod firme Carlo Erba (Istanbul, Turska). Prilikom pripreve otopina i za sva razrjeđenja koristila se deionizirana voda. Sva ispitivanja provedena su na sobnoj temperaturi ( $22 \pm 5$  °C).

#### 3.1.1. Otopine

##### 3.1.1.1. Priprava otopina metalnih iona

Temeljne standardne otopine koncentracije 1 g/L  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$  pripremane su iz sljedećih soli:  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Temeljna standardna otopina metalnog iona  $\text{Sn}^{2+}$  pripremljena je zagrijavanjem do vrenja u koncentriranoj klorovodičnoj kiselinu i razrijeđena deioniziranom vodom, a  $\text{Fe}^{2+}$  pripremljena je otapanjem u klorovodičnoj kiselinu koncentracije 2 mol/L i razrijeđena istom kiselinom.

Temeljna standardna otopina 1 ( $\text{TSO}_1$ ) metalnih iona :  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  i temeljna standardna otopina 2 ( $\text{TSO}_2$ ) metalnih iona:  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  pripremane su razrjeđivanjem otopinom klorovodične kiseline. Konačna koncentracija HCl je 0,1 mol/L.

##### 3.1.1.2. Reagensi za vizualizaciju

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

- dimetilglioksim 0,1 g u 100 mL metanola
- kvercetin 0,1 g u 100 mL 2-butanola

##### 3.1.1.3. Otapala

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

- metanol
- *n*-butanol (1-butanol)

- HCl (37%)

#### 3.1.1.4. Ostale kemikalije

- NH<sub>3</sub>, (koncentrirani)

#### 3.1.2. Kromatografske podloge

Korištena je gotova kromatografska ploča MERCK (Darmstadt, Njemačka):

- TLC celuloza F 10x20 cm, debljine sloja 0,1 mm, bez fluorescentnog indikatora.

#### 3.1.3. Uzorci žica za instrumente

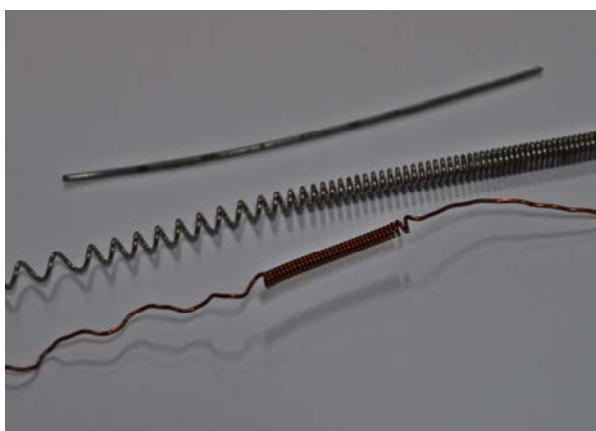
Za određivanje uvjeta anodnog uzorkovanja i kvantifikaciju tankoslojnom kromatografijom upotrijebljeni su metali kao žice .



Slika 8. Žica 1 (jezgra + navoj)



Slika 9. Žica 2 (jezgra + prevlaka)



Slika 10. Žica 3 (jezgra + navoj 1 + navoj 2)

## 3.2. Instrumenti

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

Vodne otopine standardnih i zakiseljenih otopina ručno su nanašane na tanki sloj pomoću staklene šprice s Pt-iglom, Hamilton, USA.

### 3.2.2. Video denzitometar

Za snimanje kromatografskih pločica upotrijebljen je video-denzitometar Reprostar 3, CAMAG (MuttENZ, Švicarska) (slika 11). Sastoji se od 3CCD kolor video kamere Hitachi HV-C20 CCIR/PAL, zatvorene komore s UV i VID lampama i računala.

Za pohranu odnosno obradu kromatograma upotrijebljeni su Video Store 2 i Video Scan 1.01 programi, CAMAG (MuttENZ, Švicarska, 1997). Analogna slika kromatograma snimljena 3CCD kamerom, pohranjena u Video Store 2 programu digitalizirana je te se može obrađivati programom Video Scan 1.01.

### 3.2.2.1. Uvjeti snimanja kromatograma 3CCD kamerom

Sve kromatografske pločice snimljene su pod bijelim svjetlom. Kromatogram se snimi više puta uz konstantne parametre videokamere:

- broj okvira (broj pojedinačno snimljenih slika koje se pomoću računala zbrajaju i tako čine sliku pločice), 1 okvir;
- udaljenost kromatograma od leće kamere, 33 cm;
- otvor zaslona, 11;
- vrijeme integracije, 40 ms.

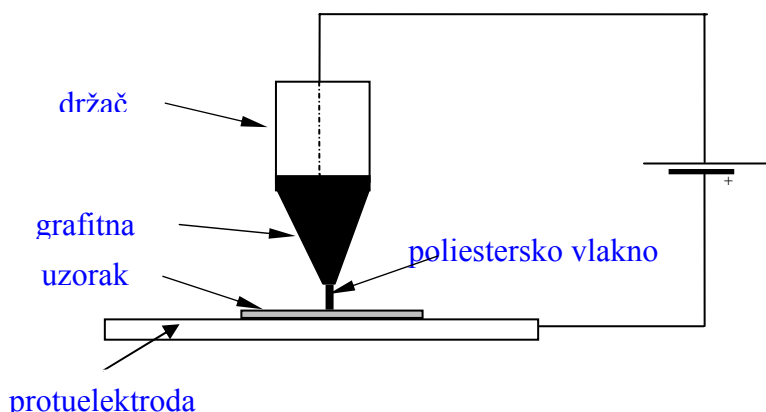


Slika 11. Uređaj za snimanje i pohranjivanje kromatograma Reprostar 3 [21]

### 3.2.3. Uređaj za anodno uzorkovanje

Metali i slitine su anodno uzorkovane prijenosnom aparaturom koja se sastoji od metalnog klipa s nastavkom od čistog grafita u koji se umeće poliestersko vlakno (2 mm x 15 mm), grafitni cilindrični štapić smješten je u plastični cilindrični držač radi zaštite od loma.

Mini-elektroda je spojena na negativni pol, a testirana površina slitine na pozitivni pol istosmjernje struje, slika 12.



Slika 12. Prenosivi uređaj za anodno uzorkovanje [18]

### 3.3. Metode rada

#### 3.3.1. Tankoslojna kromatografija

Tankoslojnom kromatografijom se nastojalo razdvojiti metalne ione slitina žica ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ). Otopine metalnih iona u kloridno kiselom mediju u kvalitativne svrhe nanašane su ručno špricom s Pt-iglom. Nakon nanašanja uzoraka na tanki sloj ploče su razvijane u staklenim kadama uzlaznom tehnikom u odgovarajućim sustavima otapala. Kada se dostigla fronta otapala od 7-8 cm, razvijanje je prekinuto, a ploče su sušene strujom toplog zraka. Nakon toga ploče su prskane reagensima za vizualizaciju, te izlagane parama koncentriranog amonijaka maksimalno do 5 minuta. Sva razvijanja kromatograma provedena su pri sobnoj temperaturi  $22 \pm 5$  °C. U brzom sustavu (metanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35) razvijanje je trajalo 1 sat, a u sporom (butanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35) 4 sata.

#### 3.3.2. Anodno uzorkovanje

Za anodno uzorkovanje metala i slitina žica upotrijebljena je aparatura za anodno uzorkovanje prikazana na slici 12. Nastavci za uzorkovanje su snopovi poliesterskih vlakana u obliku štapića koji se koriste u proizvodnji flomastera u Tvornici olovaka, Zagreb (TOZ) izrađeni u Japanu izvornih dimenzija 2 mm x 30 mm. Vlakna se sva režu na jednake

dimenzije od 2 mm x 15 mm jer pri zatvaranju strujnog kruga pružaju preveliki otpor i onemogućuju otapanje uzoraka. Da bi bilo moguće provesti uzorkovanje vlakno mora biti navlaženo otopinom elektrolita 10 sekundi, te dobro osušeno na filtarskom papiru kako bi se uklonio sav suvišni elektrolit. Vlakno je nužno uvijek namakati na jednaki način kako bi se dobio uvijek jednak volumen elektrolita. Volumen elektrolita u vlaknu bitno utječe na nanašanje uzoraka na tanki sloj kromatografskih podloga, jer što je vlakno vlažnije tim su nanesene mrlje uzoraka veće, a time je i lošija separacija komponenata uzoraka. Natopljeni i površinski osušeni poliesterski štapić uloži se u grafitnu elektrodu te se prisloni na površinu uzorka 20 sekundi. Za zatvaranje strujnog kruga koristi se protuelektroda od bakra ili olova, koja je za laboratorijska ispitivanja u vidu pločice, a za uzorkovanja na terenu u obliku valjkastog štapića.

Uzorak se nanosi na kromatografsku podlogu laganim prislanjanjem poliesterskog štapića 10 sekundi i to tako da se ne ošteti sloj sorbensa. Na taj način se prenese približno 30-40 µg uzorka, masa koja je dovoljna za kromatografsku analizu. Dobivene mrlje suše se strujom toplog zraka i kromatografiraju kao što je opisano u poglavlju 3.3.1. Kod svih ispitivanja anodnog uzorkovanja slitina, kako bi se smanjila odredljiva ili sustavna pogreška, svako uzorkovanje provedeno je najmanje tri puta za istu površinu uzorka.

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

#### **3.4.1. Slitine žica za instrumente**

Za detekciju sastava slitina žica za instrumente korištene su standardne otopine navedenih metalnih iona, te su određivani kromatografski uvjeti njihove detekcije. Potom su definirani uvjeti uzorkovanja slitina žica.

##### **3.4.1.1. Određivanje kromatografskih uvjeta**

Za razdvajanje komponenata slitina žica tankoslojnom kromatografijom provedena su ispitivanja na kromatografskoj podlozi (3.1.2.) uporabom različitih sustava otapala (3.1.1.3.) kao razvijača te različitih reagensa za vizualizaciju mrlja (3.1.1.2.).

### 3.4.1.1. Sastav razvijaa korištenih u eksperimentalnom radu [22]

Kao najbolji razvijaa korišten za separaciju metalnih iona (3.1.1.1.) pokazao se trokomponentni razvijaa butanol : voda : HCl. Korišten je još i sustav metanol : voda : HCl. Brzi sustav (metanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35) daje lošiju separaciju (sve mrlje su u gornjoj polovici kromatograma) , pogodan je za kvalitativnu analizu te razdvaja metalne ione Ni i Cr, dok se kod sporog sustava (butanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35) ti ioni poklapaju, ali daju bolju separaciju metalnih iona i bolju raspoređenost duž cijelog kromatograma na kromatografskoj pločici.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA



#### 4.1. Analiza slitina žica za folklorne instrumente

Ciljevi ovog rada su bili kao prvo da se odredi sastav slitina žica za folklorne instrumente, te da se usporede rezultati analize dobivene nakon određivanja atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) kojoj je prethodila destruktivna priprema uzoraka s rezultatima dobivenim tankoslojnom kromatografijom (TK). Tankoslojnom kromatografijom mogu se dobiti rezultati analize vrlo jednostavno i brzo, a u usporedbi s AAS metoda je jeftina i ne zahtjeva mnogo prostora, a i samo servisiranje metode i instrumentacije je nezahtjevno. Stoga se željelo standardizirati tankoslojnu kromatografiju obzirom na AAS. Osim navedenog, kod tankoslojne kromatografije je moguće izbjeći vrlo zahtjevnju i dugotrajnu metodu pripreme uzoraka rezanjem i otapanjem u anorganskim kiselinama, te je moguća primjena anodnog otapanja kao metode uzorkovanja. Kod metode anodnog uzorkovanja uzorci slitina se ne režu niti otapaju u velikom volumenu anorganskih kiselina.

Stoga je kemijska struktura slitina ispitivanih žica folklornih instrumenata prethodno određena kombinacijom dviju analitičkih metoda: atomskom apsorpcijskom spektroskopijom i ugljik-sumpor detektorom, a oblik i mikrostruktura žica analizirani su optičkim mikroskopom, a mikrotvrdoća metodom Vickers. Te analize napravljene su standardnim postupkom na Fakultetu strojarstva i brodogradnje na Zavodu za materijale.[5]

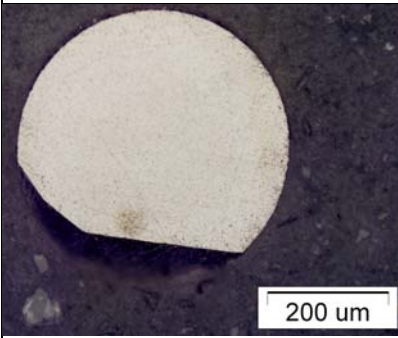
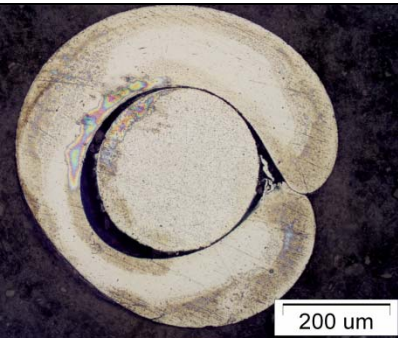
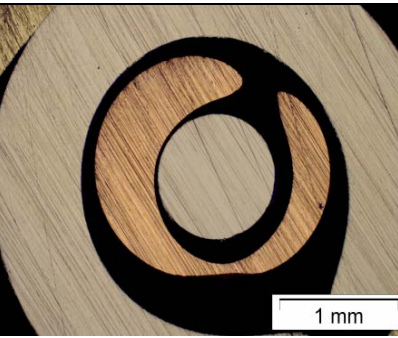
Analizirane su sve tri žice i mikroskopski čime je otkriveno da je ŽICA1 sastavljena samo od jednog sloja, ŽICA2 od dva sloja i ŽICA3 od tri sloja (Tablica 1). To je uvjetovalo da se ŽICE 2 i 3 moraju rastaviti na slojeve, te se je svaki sloj ili navoj zasebno analizirao.

Na temelju podataka o sastavu slitina dobivenih pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije, određeno je da je ŽICA 1 po sastavu austenitni nehrđajući čelik, ŽICA 2 i jezgra i navoj su po sastavu austenitni nehrđajući čelik, dok su dijelovi ŽICE 3, jezgra martenzitni čelik, navoj 1 čisti bakar, a navoj 2 je austenitni nehrđajući čelik.

U sastavu žica uvijek se nalaze nehrđajuće, korozijski postojeće slitine kao što su austenitni ili martenzitni čelik, koji su otporni na habanje ali i na koroziju koja može biti izazvana kod uzoraka žica za folklorne instrumente znojem s ruku pri sviranju.

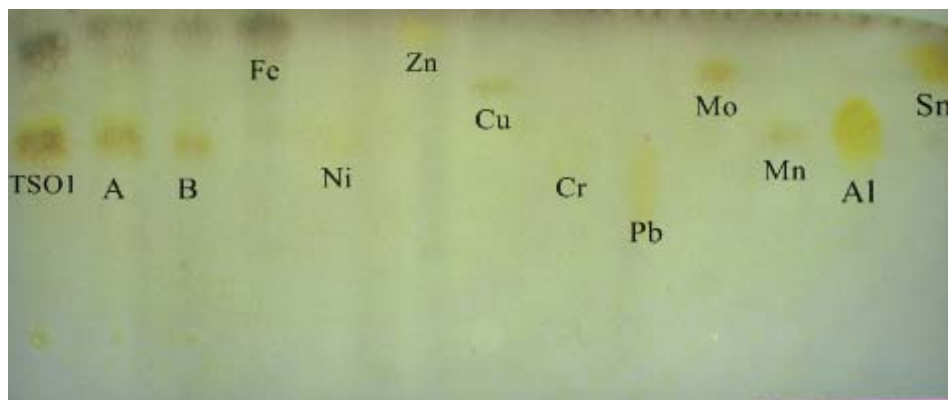
AAS analizom ispitivanih slitina žica za instrumente određeno je da sadrže u velikom udjelu krom i nikal dok se u tragovima pojavljuju cink, olovo, mangan i molibden. Izuzetak je ŽICA 3 čiji je navoj 1 odnosno srednji sloj načinjen od čistog bakra.

Tablica 1. Analiza je provedena na trima uzorcima žica. [5]

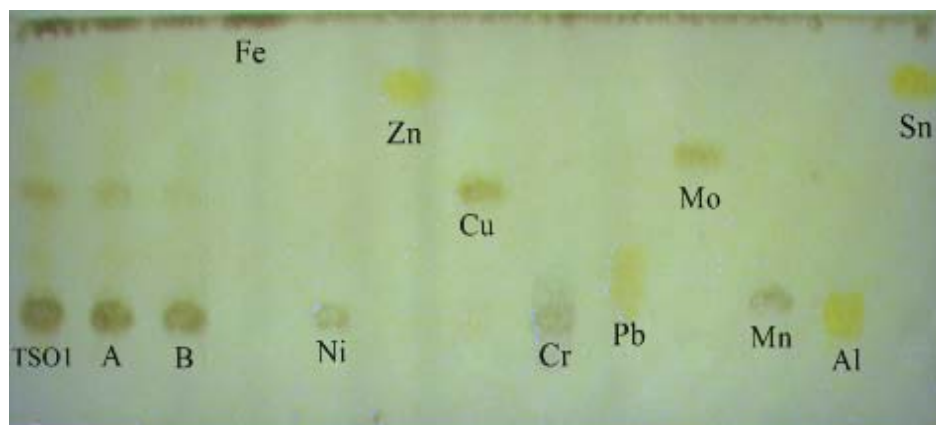
ŽICA 1	ŽICA 2	ŽICA 3
		
JEZGRA-austenitni nehrđajući čelik	JEZGRA-austenitni nehrđajući čelik	JEZGRA-martenzitni nehrđajući čelik
PREVLAKA-polimerni materijal	NAVOJ- austenitni nehrđajući čelik	NAVOJ 1- bakar
		NAVOJ 2- austenitni nehrđajući čelik

Analiza ispitivanih slitina je potom provedena tankoslojnom kromatografijom, pri čemu su u jednom setu eksperimenata nanašane otopine slitina nakon rezanja i otapanja u anorganskim kiselinama (klorovodična i dušična), a u drugom setu eksperimenata nanašani su uzorci na tanki sloj kromatografskih ploča nakon anodnog otapanja slitina. Anodno otapanje slitina je mikrodestruktivna metoda kojom se izbjegava uporaba velikog volumena kiselina i razaranje uzoraka. U oba slučaja kromatografske ploče su bile od celuloze. Eksperimentalni uvjeti za kromatografska određivanja optimirani su u radu [22] u kojem se provodila kvalitativna analiza arheoloških i dentalnih slitina.

Napravljene su dvije serije ispitivanja, jedna uz razvijanje u brzom sustavu (metanol : voda : HCl = 60 : 5 : 35, v/v), a jedna u sporom (butanol : voda : HCl = 60 : 5 : 35, v/v). Spori sustav razvijanja omogućio je bolju separaciju metalnih iona na kromatografskoj podlozi, uz nedostatak preklapanja nikla i kroma, osnovnih elemenata provedenog eksperimenta. S ciljem razdvajanja navedenih iona, eksperiment je proveden i u brzom sustavu, čija je mana lošija separacija i kromatografske mrlje su u gornjem dijelu kromatograma.



Slika 13: Kromatogram temeljne standardne otopine (TSO<sub>1</sub>) i metalnih iona u brzom sustavu  
(metanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35)



Slika 14: Kromatogram temeljne standardne otopine (TSO<sub>1</sub>) i metalnih iona u sporom sustavu  
(butanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35)

Tablica 2.:  $R_F$ -vrijednosti i boje mrlja pojedinih iona u brzom sustavu  
(metanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35)

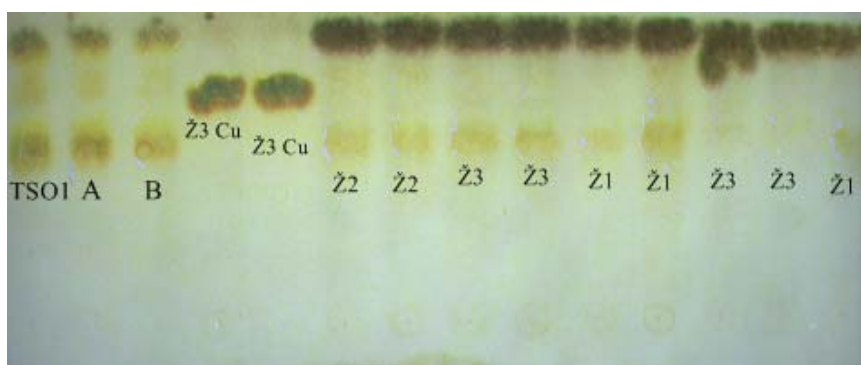
Metalni ion	Boja mrlje	$R_F$
Fe <sup>2+</sup>	tamno-smeđa	0.93
Ni <sup>2+</sup>	ružičasta	0.71
Zn <sup>2+</sup>	žuta	0.90
Cu <sup>2+</sup>	crveno-smeđa	0.80
Cr <sup>3+</sup>	žuto-smeđa	0.68
Pb <sup>2+</sup>	žuta	0.56
Mo <sup>3+</sup>	narančasto-smeđa	0.84
Mn <sup>2+</sup>	ružičasto-smeđa	0.75
Al <sup>3+</sup>	žuta	0.77
Sn <sup>2+</sup>	narančasta	0.87

Tablica 3.:  $R_F$ -vrijednosti i boje mrlja pojedinih iona u sporom sustavu (butanol : voda : kloridna kiselina = 60 : 5 : 35)

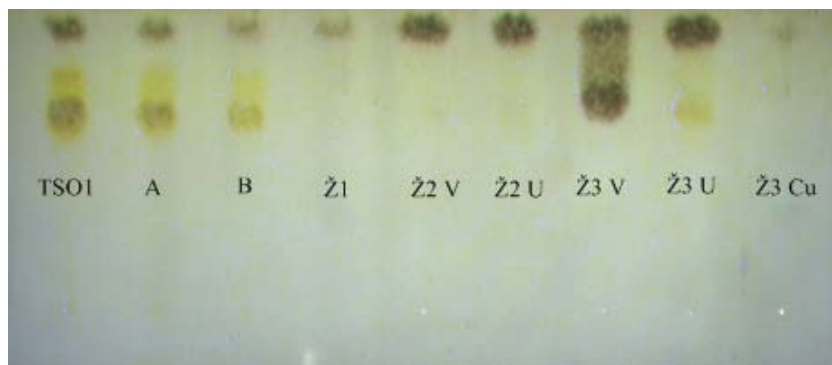
Metalni ion	Boja mrlje	$R_F$
$Fe^{2+}$	tamno-smeđa	0.98
$Ni^{2+}$	ružičasta	0.25
$Zn^{2+}$	žuta	0.87
$Cu^{2+}$	crveno-smeđa	0.63
$Cr^{3+}$	žuto-smeđa	0.25
$Pb^{2+}$	žuta	0.31
$Mo^{3+}$	narančasto-smeđa	0.70
$Mn^{2+}$	ružičasto-smeđa	0.28
$Al^{3+}$	žuta	0.26
$Sn^{2+}$	narančasta	0.90

Prvi eksperimenti podrazumijevali su rad sa standardnim otopinama pojedinačnih otopina metalnih iona i njihove smjese kationa (Slika 13 i 14) koji su karakteristični za sastav čelika i bronci, te su nakon vizualizacije reagensima navedenim u poglavlju 3.1.1.2. određene  $R_F$  vrijednosti i boje mrlja pojedinih kationa (Tablica 2 i Tablica 3). Ti podaci korišteni su u svrhu identifikacije metalnih iona u realnim ispitivanim uzorcima slitina.

Potom su nanese na tanki sloj kromatografskih podloga standardne otopine smjese metalnih iona i otopine realnih uzoraka slitina te kromatografirane u sporom i brzom razvijaču (Slika 15). Nakon toga provedena je kromatografska analiza slitina nakon mikrodestruktivnog anodnog otapanja ispitivanih slitina također sporim i brzim razvijačima (Slika 16).



Slika 15: Kromatogram temeljne standardne otopine (TSO<sub>1</sub>) + 11 uzoraka otopina žica (AAS)



Slika 16: Kromatogram temeljne standardne otopine (TSO<sub>1</sub>) + 6 anodno uzorkovanih žica

Usporedbom slika 13 i 14 sa slikama 15 i 16 utvrđeno je da se uzorci slitina sastoje od Fe, Cr, Ni i Cu, te nije bilo moguće odrediti metale u tragovima (Mn, Mo). U Tablici 4 prikazan je sastav slitina dobiven AAS analizom, dok za određivanja tankoslojnom kromatografijom bilo je moguće odrediti samo kvalitativni sastav ispitivanih uzoraka žica. Najveći problem je kromatografski sustav, odnosno separacija koja je ili dugotrajna kao u slučaju sporog sustava pa je loše razlučivanje komponenata ili je prebrza pa su sve komponente u gornjem dijelu kromatograma. Osim navedenog, bolje je raditi s otopinama jer se dobiva reprezentativniji uzorak, dok kod anodnog uzorkovanja uzima se u obzir samo površina uzoraka a ne cijeli njihov profil. Tankoslojna kromatografija vezana uz anodno uzorkovanje preporuča se u slučajevima kada se ima ograničene količine uzoraka ili se radi o uzorcima od povijesne važnosti i ne smije ih se otapati, pri čemu nije potrebna toliko točna i precizna metoda određivanja. Navedena metoda može se koristiti i u tehnološkim procesima, no to zahtjeva dodatnu validaciju i verifikaciju metode određivanjem niza izvedbenih značajki metode (linearnost, otpornost metode, granica određivanja i granica detekcije i dr.).

Tablica 4. Sastav analiziranih žica, w, % [5]

Žica		w, %								
		C	S	Mn	Cu	Mo	Cr	Ni	Fe	n.d.
1	Jezgra	0.12	0.000	1.50	0.21	0.80	13.98	7.24	rest	-
2	Jezgra	0.12	0.000	1.25	0.09	0.29	17.80	8.66	rest	-
	Navoj 1	0.17	0.000	1.20	0.15	0.35	17.02	8.84	rest	-
3	Jezgra	0.9	0.007	0.67	0.07	0.020	0.014	0.025		0.63
	Navoj 1	--	--		93.90	--	--	--	--	6.10
	Navoj 2	0.03	0.009	1.76	0.16	0.32	17.96	10.3625		--

Problem uzorkovanja prisutan je u bilo kojoj analizi. Ukoliko uzorak nije reprezentativan, niti jedna pa i najsofisticiranija metoda određivanja neće nam dati upotrebljive rezultate. Često puta ako imamo ograničenu količinu uzoraka žrtvuje se točnost i preciznost, te je moguće primijeniti tankoslojnu kromatografiju kao metodu određivanja. U ovom slučaju točniji i precizniji rezultati dobiveni su AAS metodom, jer su određene i glavne i sporedne komponente, kao i komponente u tragovima. Određen je točno kvantitativan sastav u masenim udjelima što je i za određivanje cijene žica, kao i kvalitete zvuka instrumenata daleko važnije od samog kvalitativnog sastava.

## 5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata može se zaključiti:

- 1.) Atomska apsorpcijska spektrometrija daje točnije i preciznije rezultate analize i u kvalitativnom i u kvantitativnom smislu, te se može koristiti kao metoda karakterizacije ispitivanih slitina unatoč destruktivnoj metodi pripreme uzoraka.
- 2.) Tankoslojna kromatografija je primjenjiva ukoliko nam je potrebna brza i preliminarna analiza slitina, pri čemu se mogu koristiti otopine slitina, ali i slitine u svom izvornom obliku, što ima veliki značaj kod analize dentalnih slitina ili arheoloških slitina.
- 3.) I jednom i drugom analitičkom metodom određene su glavne komponente (Fe, Cr, Ni, Cu), no tankoslojnom kromatografijom nije bilo moguće odrediti sporedne komponente (Pb, Zn), a pogotovo ne komponente u tragovima (Mn, Mo).
- 4.) Daljnja ispitivanja podrazumijevaju validaciju tankoslojne kromatografije određivanjem izvedbenih značajki poput granice detekcije i granice određivanja, s ciljem da se poveća osjetljivost i razlučivost kromatografske metode uporabom drugih reagensa za vizualizaciju metalnih iona na kromatografskoj podlozi.



## 6. LITERATURA

- [1] A. Haywerd, F. Weare, A. Oakhill,  
*Steel detailers' manual*, 3<sup>rd</sup> ed., Wiley-Blackwell, Portsmouth (2011) 1-8
- [2] T. Filetin, F. Kovačićek, J. Indof,  
*Svojstva i primjena materijala*, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb (2009) 21-34, 82-86
- [3] S. Kožuh,  
*Specijalni čelici*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Zagreb (2010),  
<http://www.scribd.com/doc/51985488/4/Fazne-pretvorbe-u-čeliku> (11.4.2012.)
- [4] I. Rezić, L. Ćurković, S. Jakovljević,  
*Monitoring of corrosion process in artificial sweat solution of metal wires*,  
14. Conference on materials, processes, friction and wear, MATRIB, Vela Luka (2009)
- [5] L. Ćurković, D. Ašperger, D. Mutavdžić Pavlović, M. Šnajdar, J. Živković,  
*Characterization of folk instrument strings*, Proceedings book of the 10<sup>th</sup> international foundrymen conference, casting production - Progress through knowledge, quality and environmental protection, Opatija (2010)
- [6] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler,  
*Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, I. Izdanje, Zagreb (1999) 463-487, 726-734
- [7] S. Turina ,  
*Tankoslojna kromatografija*, Savez kemičara i tehnologa Hrvatske - kemija u industriji, Zagreb (1984)
- [8] V. Krstelj,  
*Zbornik radova VI. Savjetovanja "Ispitivanje bez razaranja u crnoj metalurgiji"*, Malinska (1974)
- [9] Z. Medanić,  
*Studij procesa anodnog uzorkovanja aluminijskih slitina*, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet, Zagreb (1987) 1-8
- [10] A. Raith, R. C. Hutton, I. D. Abell, J. Crighton,  
*Non-destructive sampling method of metals and alloys for laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry*, J.Anal.At.Spectrom (1995) 591-594
- [11] O. Peters, Th. Stober, Th. Pioch, P. Lenz,  
*Aussagekraft des Splittertests nach Wirz*, Zahnärztl, Welt (1997) 592-600
- [12] J. B. Borba da Silva, M. B. Oss Giacomelli, I. Gonçalves de Souza, A. J. Curtius,  
Expanding the Working Concentration Range for the Direct Analysis of metallic Alloys by On-Line Anodic Electrodeposition and Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry,  
Anal. Chim. Acta (1999) 307-315
- [13] M. Itagaki, F. Hori, K. Watanabe,  
*UV/VIS Spectrophotometry/Channel Flow Electrode to Determine Anodic Dissolution of Metal*,  
Anal. Sci. (2000) 371-375
- [14] G. Schubert,  
*Studij anodnog uzorkovanja sastojaka stjenki metalnih spremnika*,  
Disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (1999) 24
- [15] P. R. Roberge,  
*Handbook of corrosion engineering*, McGraw Hill, New York (1999) 1-32

- [16] B.Fried, J.Sherma,  
*Thin layer chromatography*, Lafayette college-Pennsylvania, Marcel Decker Inc. (2005) 1-8
- [17] M. Sirvastara,  
*High-performance thin layer chromatography(HPTLC), 1<sup>st</sup> ed*, Springer, Heidelberg (2010) 154-157
- [18] M. Kaštelan-Macan, M. Medić-Šarić, S. Turina,  
*Plošna kromatografija*, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu (2006)
- [19] S. Ghosal, A. K.Sirvastava,  
*Fundamentals of bioanalytical techniques and instrumentation*, Phi learning private limited, New Delhi (2009) 137-141
- [20] L. R. Snyder,  
*Role of the Solvent in Liquid –Solid Chromatography*, Anal.Chem. (1974) 46
- [21] E.H.Deinstrop,  
*Applied Thin-Layer Chromatography*, John Wiley & Sons, Weinheim, Germany (2000)
- [22] D. Ivanković,  
*Anodno uzorkovanje slitina za kromatografsku analizu*,  
Magistarski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2003)

## 7. SAŽETAK

# Karakterizacija žica folklornih instrumenata tankoslojnom kromatografijom

Karla Huljev i Ivona Kaselj

Mentor: Dr. sc. Danijela Ašperger, doc.

*Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb*

Analiza slitina započinje uzorkovanjem uzoraka slitina. Metode uzorkovanja slitina uglavnom podrazumijevaju destruktivne metode poput struganja, svrdlanja i rezanja, a dobivene strugotine ili komadi slitina potom se otapaju u anorganskim kiselinama. Dobivene otopine analiziraju se najčešće atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) ili optičkom emisijskom spektrometrijom sa pobudom u induktivno spregnutoj plazmi (ICP-OES). Međutim, ako je količina uzorka slitine ograničena, ili ako uzorkovanje slitina destruktivnim metodama nije poželjno, preporuča se koristiti nedestruktivne metode uzorkovanja, a jedna od tih metoda je metoda anodnog uzorkovanja. Metoda anodnog uzorkovanja najčešće je povezana s tankoslojnom kromatografijom kao metodom analize.

Cilj ovog rada bio je analiza žica folklornih instrumenata, jer sastav slitina za žice značajno utječe na kvalitetu zvuka instrumenata, ali i na cijenu žica. Analiza je provedena, nakon destruktivnog uzorkovanja rezanjem žica i otapanjem slitina u anorganskim kiselinama, atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) i tankoslojnom kromatografijom (TK). Stoga je drugi cilj bio usporediti rezultate analize dobivene AAS i TK metodom nakon destruktivnog uzorkovanja, te usporediti rezultate dobivene analizom tankoslojnom kromatografijom nakon anodnog uzorkovanja sa rezultatima dobivenim analizom tankoslojnom kromatografijom nakon destruktivnog uzorkovanja slitina.

Rezultati analiza ukazali su da se AAS metodom dobivaju točniji i precizniji podaci za glavne elemente, ali i elemente u tragovima, no metoda je dugotrajna obzirom na pripremu otopina i zahtjeva skupu opremu. Tankoslojna kromatografija je izvrsna kao preliminarna metoda bez obzira da li se provodi destruktivna ili nedestruktivna metoda uzorkovanja za određivanje glavnih komponenata, no i ne za analizu elemenata u tragovima. Nedestruktivna metoda uzorkovanja preporuča se kod uzorkovanja arheoloških i dentalnih slitina čiji su uzorci dostupni u ograničenim količinama. Obje metode analize, i AAS i TK, dokazale su prisutnost željeza, kroma, nikla i bakra kao glavnih komponenti slitina, no tankoslojnom kromatografijom nije bilo moguće odrediti elemente u tragovima poput mangana. Za kvantitativno određivanje slitina nužna je primjena AAS analize jer se prema dobivenim udjelima pojedinih elemenata u slitinama može definirati cijena žica. Za kvalitativnu analizu slitina dovoljna je primjena tankoslojne kromatografije uz nedestruktivnu metodu uzorkovanja anodnim otapanjem kojom se ne razara uzorak a dobiva se informacija o tome koje su komponente sadržane u pojedinim žicama te utječu na kvalitetu zvuka instrumenta.

***Ključne riječi:*** *žice folklornih instrumenata, atomska apsorpcijska spektrometrija, tankoslojna kromatografija, destruktivno uzorkovanje, anodno uzorkovanje*

## 8. SUMMARY

# Characterization of Folk Instrument Strings by Thin-layer Chromatography

Karla Huljev i Ivona Kaselj

Mentor: Dr. sc. Danijela Ašperger, assistant prof.

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Engineering and Technology,  
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb*

Analysis of each alloy begins by sampling of alloy samples. Sampling of alloy generally involves destructive methods such as scraping, boring and cutting. Obtained chips or pieces of alloy are then dissolved in inorganic acids. The resulting solution is usually analyzed by atomic absorption spectrometry (AAS) or inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). However, if is a limited amount of sample alloy, or alloy destructive sampling methods is not desirable, it is recommended to use non-destructive sampling methods, and one of these methods is the method of anodic sampling. Anodic sampling method is most commonly hyphenated with thin-layer chromatography as a method of analysis.

So, the aim of this study was to analyze the string folk instrument, because the composition of the alloy strings greatly affects to the sound quality of instruments, but also define the cost of strings. The analyses of strings were made after destructive sampling and melting of alloys in inorganic acids by atomic absorption spectrometry (AAS) and by thin-layer chromatography (TLC). Therefore, the second objective was to compare the results of analysis obtained by AAS and TLC after destructive sampling, and compare the results obtained by TLC analysis after anodic sampling and results obtained by TLC analysis after destructive sampling of alloys.

The results obtained by AAS method are more accurate and precise then the results obtained by thin-layer chromatography for major elements and especially for trace elements in alloys, but the AAS method require long-term solution preparation and expensive equipment. Thin-layer chromatography is excellent as a preliminary method regardless of whether it is conducted on destructive or non-destructive sampling method for the determination of major components, but not for the analysis of trace elements. Non-destructive sampling method is recommended for sampling archaeological and dental alloys whose samples were available in limited quantities. Both methods of analysis, and AAS and TLC, have demonstrated the presence of iron, chromium, nickel and copper elements in alloys as major components, but the thin-layer chromatography was not possible to determine trace elements such as manganese. For the quantitative determination of alloy is required the application of AAS method because amount of elements in the alloys can define the price of strings. For qualitative analysis of the alloy is sufficient application of thin-layer chromatography with a non-destructive sampling method of anodic dissolution which does not destroy the sample and get the information about which components are contained in the individual strings and affect on the sound quality of the instrument.

**Keywords:** *folk instruments strings, atomic absorption spectrometry,  
thin-layer chromatography, destructive sampling, anodic sampling*

## 9. ŽIVOTOPISI



## Karla Huljev

Rođena je 15. listopada 1990., u Zagrebu. Osnovnu školu "Matije Gupca" i kasnije "Grofa Janka Draškovića" pohađala je u Zagrebu. Opću gimnaziju "X. gimnazija Ivana Supeka" završila je 2009. godine. 2006. godine pohađala je i položila tečaj engleskog jezika na Trinity College Dublin, Sveučilište u Dublinu, Irska.

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije upisala je izravnim upisom 2009. godine i trenutno je redovna studentica preddiplomskog studija Ekoinženjerstvo. Stručnu praksu odradila je u Zavodu za javno zdravstvo "Dr. Andrija Štampar", na odjelu za analize voda. U sklopu Erasmus programa 2012./2013. sudjelovat će u razmjeni studenata na University Pierre and Marie Curie (UPMC), Sorbonne, Pariz, Francuska.

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

## Ivona Kaselj

Rođena je 9. rujna 1990. godine u Livnu, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu Ivan Goran Kovačić i Opću Gimnaziju (2005.-2009.) pohađala je u Livnu. 2008. godine sudjelovala je u programu međunarodne razmjene učenika u Washingtonu, USA. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, studij Ekoinženjerstvo upisala je 2009. godine. Trenutačno je redovna studentica treće godine preddiplomskog studija. Stručnu praksu odradila je u farmaceutskoj industriji Pliva Hrvatska d.o.o. u laboratoriju Kontrola kvalitete. U sklopu Erasmus programa 2012./2013. sudjelovati će u razmjeni studenata na University Pierre and Marie Curie (UPMC) Sorbonne, Pariz, Francuska.

Od stranih jezika koristi se engleskim i njemačkim u govoru i pismu. U radu na računalu koristi Microsoft Word, Excel, PowerPoint, te programske pakete Mathematica, Matlab i Scientist.