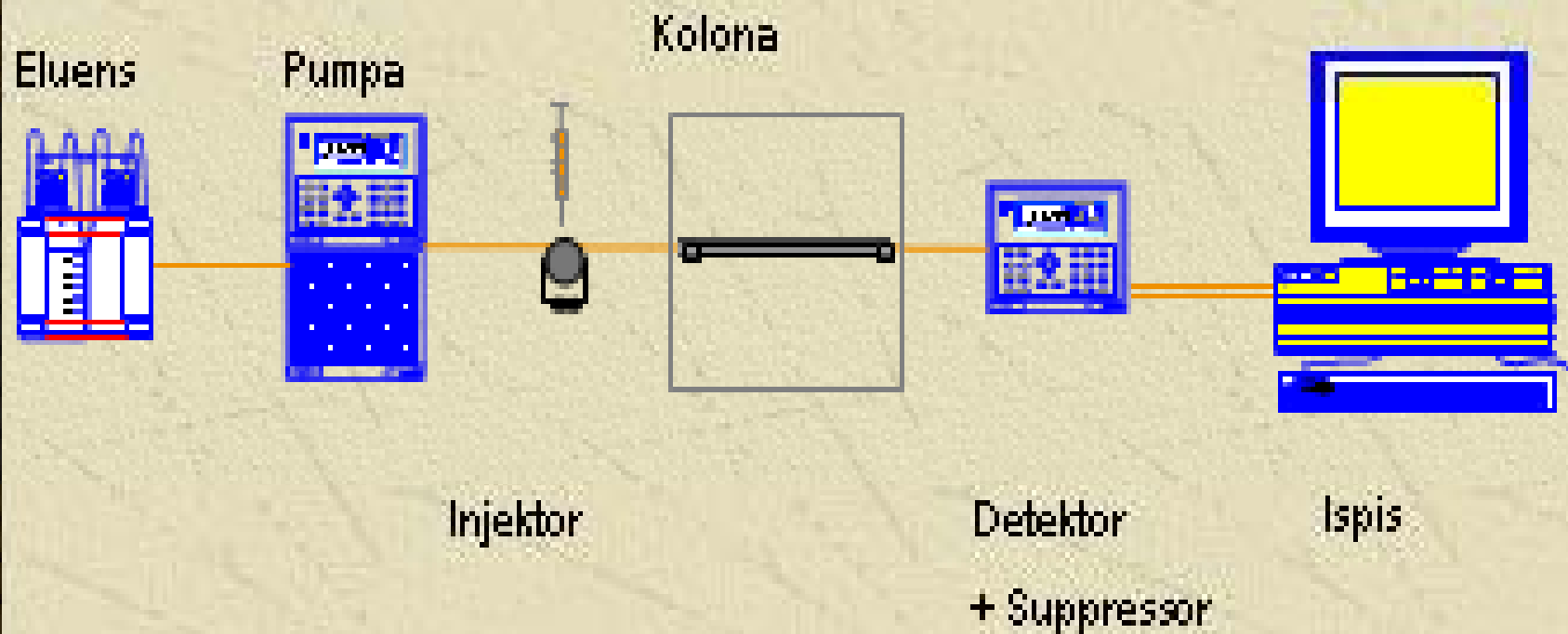


KEMIJSKE REAKCIJE U IONSKO IZMJENJIVAČKOJ KOLONI

Dr.sc.Štefica Cerjan Stefanović,prof.
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Zagreb, Marulićev trg 19,
scerjan@fkit.hr

Shematski prikaz IC sustava



sadržaj

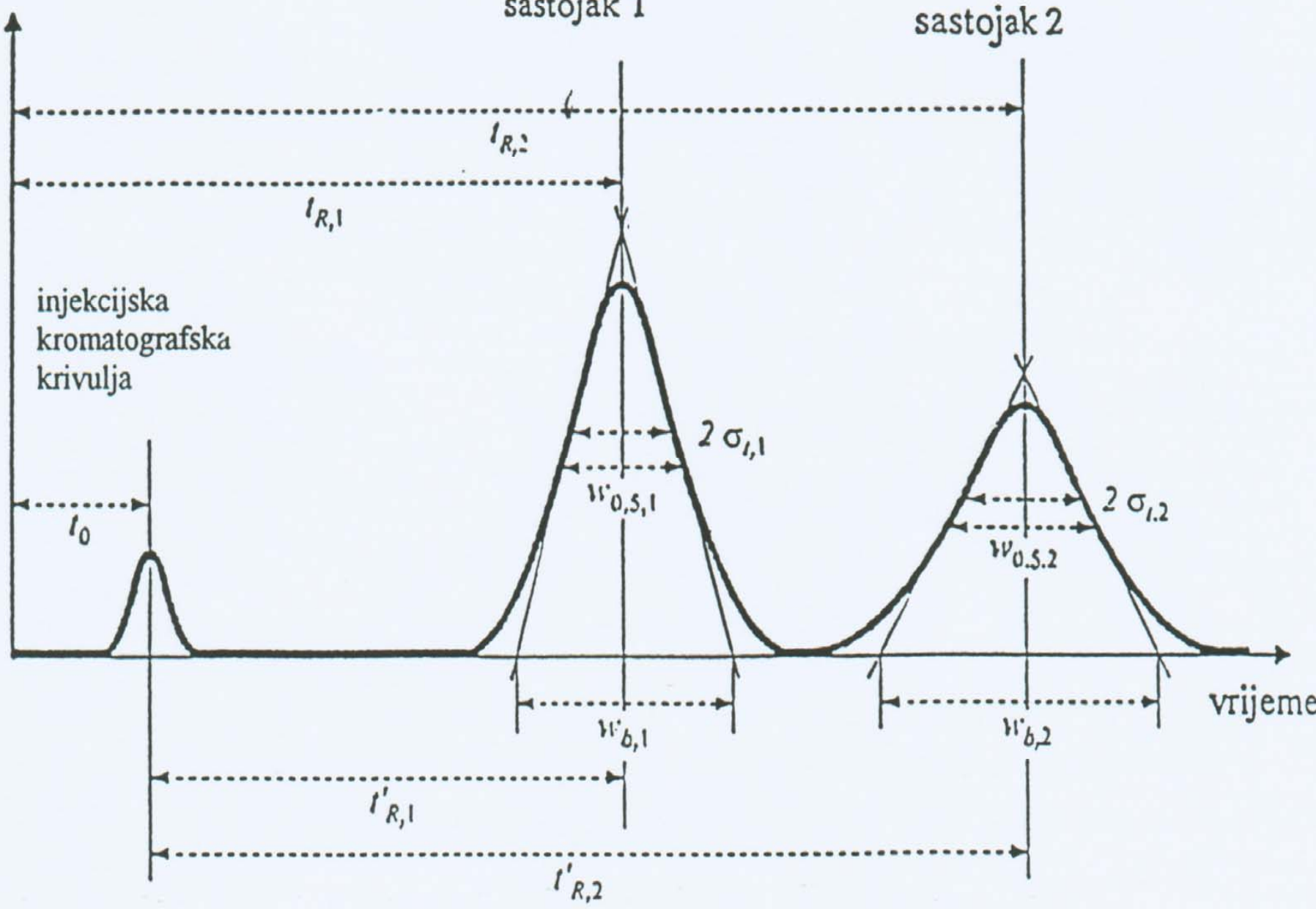
1. Reakcije između analita i ionskog izmjenjivača
2. Reakcije između analita i eluensa
3. Kompleksometrijske reakcije između analita , eluensa i ionskog izmjenjivača
4. Pripreme uzorka za kromatografsku analizu kompleksnog uzorka različitog porijekla

uvod

- Kromatografski parametri (vrijeme zadržavanja, oblik kromatografske krivulje i zadržano vrijeme) su specifični za svaki kromatografski sustav i ovise o koloni, eluensu i brzini protoka. Uvijek se uz separacijsku kolonu prilaže i test kolone, koji prikazuje kromatografsku krivulju pri točno definiranim uvjetima, koje treba slijediti u slijedu analiza.

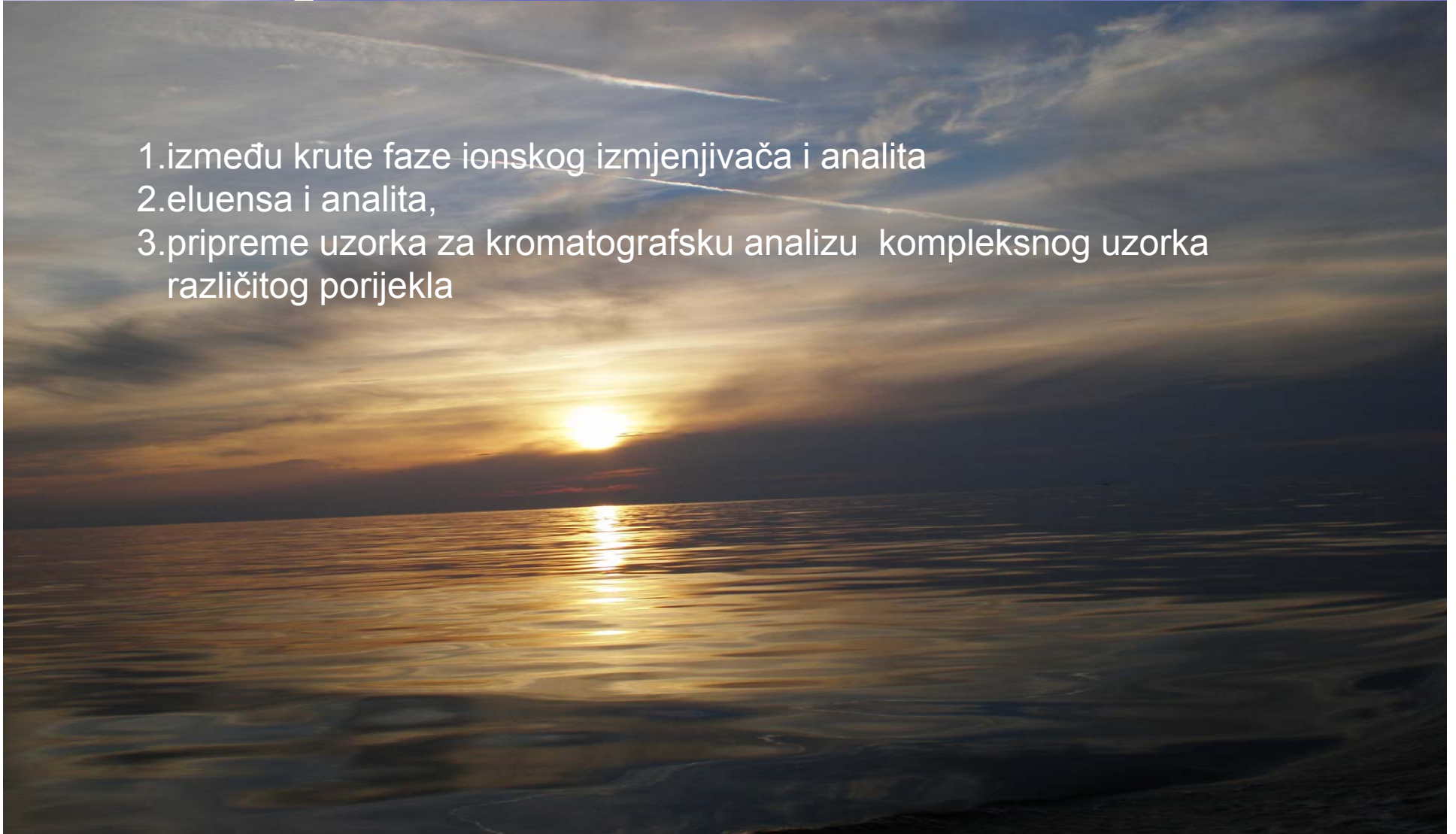
- Sustavne kromatografske krivulje se najčešće pojavljuju u direktnoj ionskoj kromatografiji, jer se mjerenje izvodi pri visokom stupnju vodljivosti, pa su male razlike u ionskoj jakosti eluensa vrlo uočljive. Ionski eluensi, koji se normalno koriste u ionskoj kromatografiji se natječu s analitom za mjesta na ionskom izmjenjivaču. Točno je određeno vrijeme zadržavanja iona eluensa kao za svaki drugi ion uzorka i ovisi o parametrima kromatografskog sustava.

signal



Potrebno je poznavati kemizme reakcije :

1. između krute faze ionskog izmjenjivača i analita
2. eluensa i analita,
3. pripreme uzorka za kromatografsku analizu kompleksnog uzorka različitog porijekla



1. Reakcije između analita i ionskog izmjenjivača

- Ionsko kromatografska analiza kationa i aniona je zbog svoje preciznosti, jednostavnosti, brzine i točnosti postala metoda propisana hrvatskim normama Svojstva ionske izmijenjivačke kolone su određena ionskim izmijenjivačkim grupama. Interakcije između osnovnog materijala i analita su moguće, te su jače izražene za organske, nego za anorganske ione. Dobro je koristiti kolone s različitim osnovnim materijalima da bi se što bolje riješio analitički problem.

Norme

- [HRN EN ISO 10304-1:1998](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih fluorida, klorida, nitrita, ortofosfata, bromida, nitrata i sulfata pomoću ionske tekućinske kromatografije - 1. dio: Metoda za slabo zagađene vode.
- [HRN EN ISO 10304-2:1998](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom - 2. dio: Određivanje bromida, klorida, nitrata, nitrita, ortofosfata i sulfata u otpadnoj vodi.
- [HRN EN ISO 10304-3:2001](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom - 3. dio: Određivanje kromata, jodida, sulfita, tiocijanata i tiosulfata.
- [HRN EN ISO 10304-4:2001](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih aniona ionskom tekućinskom kromatografijom - 4. dio: Određivanje klorata, klorida i klorita u slabo onečišćenim vodama.
- [HRN EN ISO 14911:2001](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} ionskom kromatografijom - Metoda za vode i otpadne vode.
- [HRN EN ISO 15061:2001](#), Kakvoća vode - Određivanje otopljenih bromata - Metoda ionske tekućinske kromatografije.

Materijali koji se danas najčešće koriste su

- polistriren / divinilbenzen kopolimeri,
- polimetakrilat, polihidroksi alkilmetakrilat, silika gelovi, latex aglomerati, kruna eteri i kriptand faze
- Korištenje pogodnog osnovnog materijala s ionskim izmjenjivačkim grupama je nužna pretpostavka za postizanje optimalnog razdvajanja i rješavanje analitičkog problema.

Reakcije ionske izmjene

- Većina ionsko- kromatografskih procesa odvajanja temelji se na ionskoj izmjeni na nepokretnoj fazi (R-) s aktivnim funkcionalnim grupama, koje su pozitivne (H-R) ili negativno nabijene (R-OH) funkcionalne grupe. Odgovarajući protuioni su smješteni u funkcionalnoj grupi, te mogu biti zamijenjeni s drugim ionima istog naboja, koji se nalaze u pokretnoj fazi. Za svaki ion, proces izmjene je karakteriziran odgovarajućom ionsko-izmjenjivačkom ravnotežom, koja određuje raspodjelu između pokretne i nepokretne faze
- npr. za anion A^- (klorid) iz otopine se izmjenjuje s anionom iz smole (hidroksid) prema reakciji (1)

Reakcija anionske izmjene

- $\text{Cl}^- + \text{ROH} \leftrightarrow \text{RCl} + \text{OH}^- \quad (1)$
- $\text{E-nepok} + \text{A-pok} \leftrightarrow \text{A-nepok} + \text{E-pok}$

- $$K_A = \frac{[\text{A}^-]_{\text{nepok}} \times [\text{E}^-]_{\text{pok}}}{[\text{A}^-]_{\text{pok}} \times [\text{E}^-]_{\text{nepok}}} \quad (2)$$

- A: anion uzorka
- E: anion izmjenjivača (protuion)

Donannova teorija membrane

- a, b veličina naboja iona A i B,

$$\frac{(B)^a * [A]^b}{(A)^a * [B]^b} = K_{cA}^B$$

$$a \neq b$$

$$\frac{(B)}{[B]} = \sqrt[a]{K_{cA}^B * \frac{(A)^b}{[A]^b}} = \left(K_{cA}^B\right)^{1/a} * \left(\frac{(A)^b}{[A]^b}\right)^{1/b} = K_d$$

$$a = b$$

$$K_d = \frac{(B)}{[B]} = K_{cA}^B * \frac{(A)}{[A]}$$

KOEFICIJENT
RASPODJELE,
Utezni
Volumni

Konstante izmjene

- Različite komponente ispitivanog uzorka se mogu odvojiti na osnovu njihovih različitih afiniteta prema nepokretnoj fazi ionskog izmjenjivača, različita konstanta ravnoteže K (2). Velika K znači pomak ravnoteže na desno i dobro odvajanje komponente .

Reakcije kationske izmjene

- Reakcije izmjene natrijevih iona iz otopine protonom iz ionskog izmjenjivača na kationskom izmjenjivaču prikazana je reakcijom (3)
- Reakcija izmjene je definirana konstantom ravnoteže (K), koja se može aproksimirati koeficijentom ravnoteže k' (4)

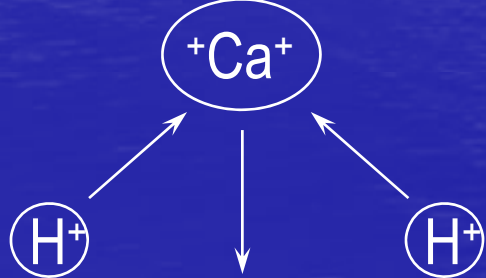


- $$k' = \frac{t_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0} = \frac{t_R}{t_0} - 1$$

(4)

monovalenti kation
Polymer

divalenti kation
Polymer



Faktor kapaciteta k'

- Niske vrijednosti k' naznačuju da odgovarajući ioni eluiraju u blizini kromatografske krivulje nezadržanih sastojaka, te je razdvajanje vrlo slabo.
- Faktor kapaciteta između 1 i 5 je optimum koji se mora koristiti pri izvođenju kromatografske analize.
- Veće k' vrijednosti dovode do preklapanja pikova, manje k' vrijednosti smanjuju osjetljivost detekcije i produžuju vrijeme analize.

Kapacitet ionskoizmjenjivačke smole

- Vrijeme zadržavanja t_R je kvalitativna informacija kromatograma. Ono je konstantno za svaki sastojak pri konstantnim uvjetima izvođenja kromatografskog snimanja. Za kvalitativnu karakterizaciju određenog sastojka koristi se faktor kapaciteta k' , a ne vrijeme zadržavanja t_R

- Dok se klasična izmjena odvija na makroporama čestica izmjenjivača velikog kapaciteta (veličine čestica 75 – 250 μm) statičkim postupkom ili kolonskim-dinamičkim procesom,
- u modernoj ionskoj kromatografiji se koriste izmjenjivačke smole niskog kapaciteta (veličine čestica 5 -10 μm). To omogućuje učinkovitu separaciju i detekciju aniona i kationa eluensom niske koncentracije.

Selektivnost ionsko izmjenjivačke smole



Selektivnost ionsko izmjenjivačke smole

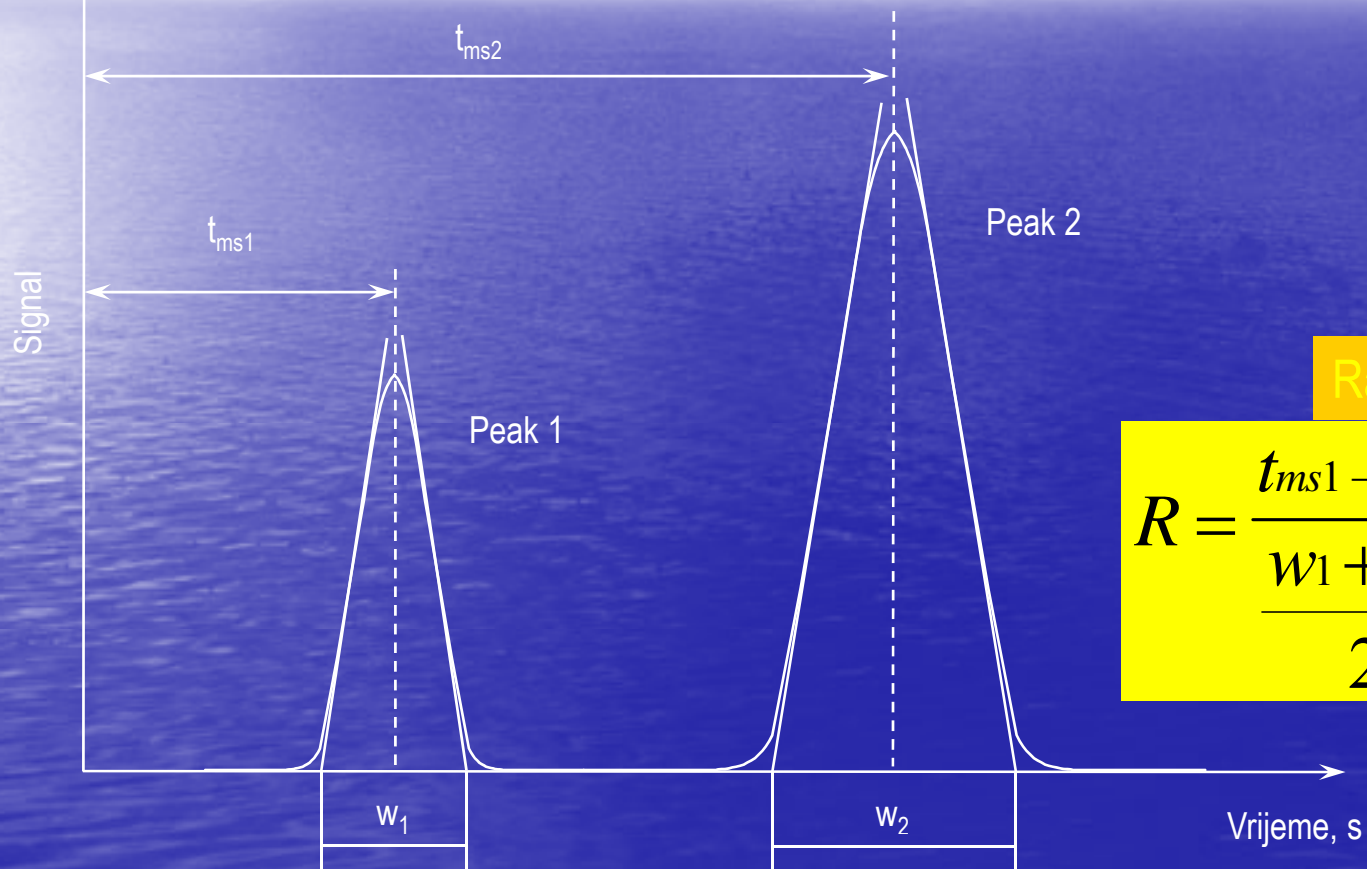
- Ioni koji se prvi eluiraju su slabijim elektrostatskim silama vezani za ionski izmjenjivač nego ioni koji se naknadno eluiraju.
- Vrijeme elucije (ili volumen eluata) je kvalitativni pokazatelj prisutnosti pojedinih iona, stalan uz stalne uvijete rada kolone. Tokom separacije na ionskim izmjenjivačkim kolonama mali ioni prije eluiraju nego veliki, a monovalentini prije nego di i tri valentni ioni.
- Selektivnost je definirana koeficijentom selektivnosti (5)

koeficijent selektivnosti

$$\alpha = \frac{k_{2'}'}{k_{1'}'} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0}$$

- $(k_{2'}' > k_{1'}')$ (5)

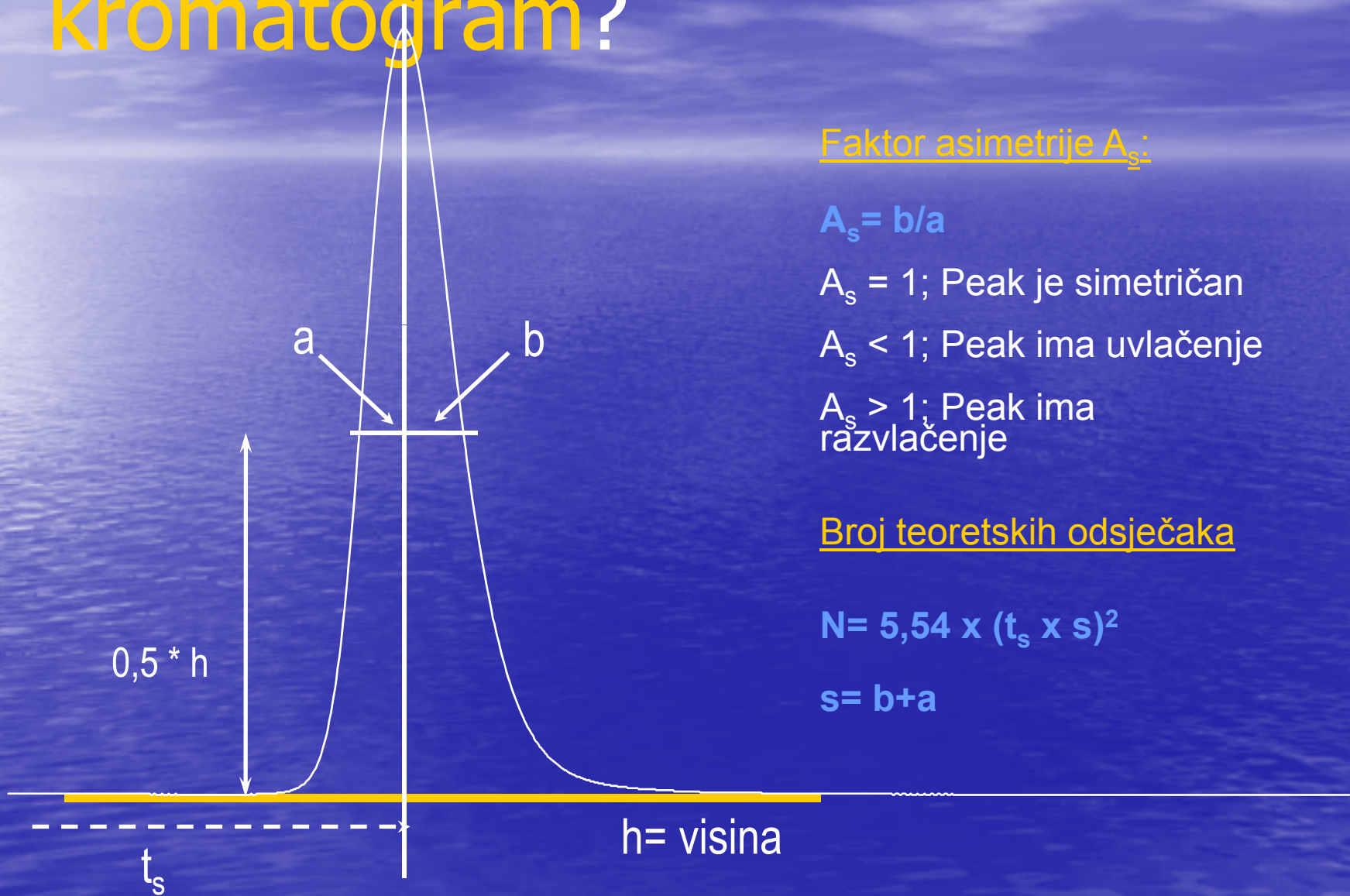
Koje informacije "daje" kromatogram?



Razlućivanje

$$R = \frac{t_{ms1} - t_{ms2}}{\frac{w_1 + w_2}{2}} = \frac{2dt_{ms}}{w_1 + w_2}$$

Koje informacije "daje" kromatogram?



Faktor asimetrije A_s :

$$A_s = b/a$$

$A_s = 1$; Peak je simetričan

$A_s < 1$; Peak ima uvlačenje

$A_s > 1$; Peak ima razvlačenje

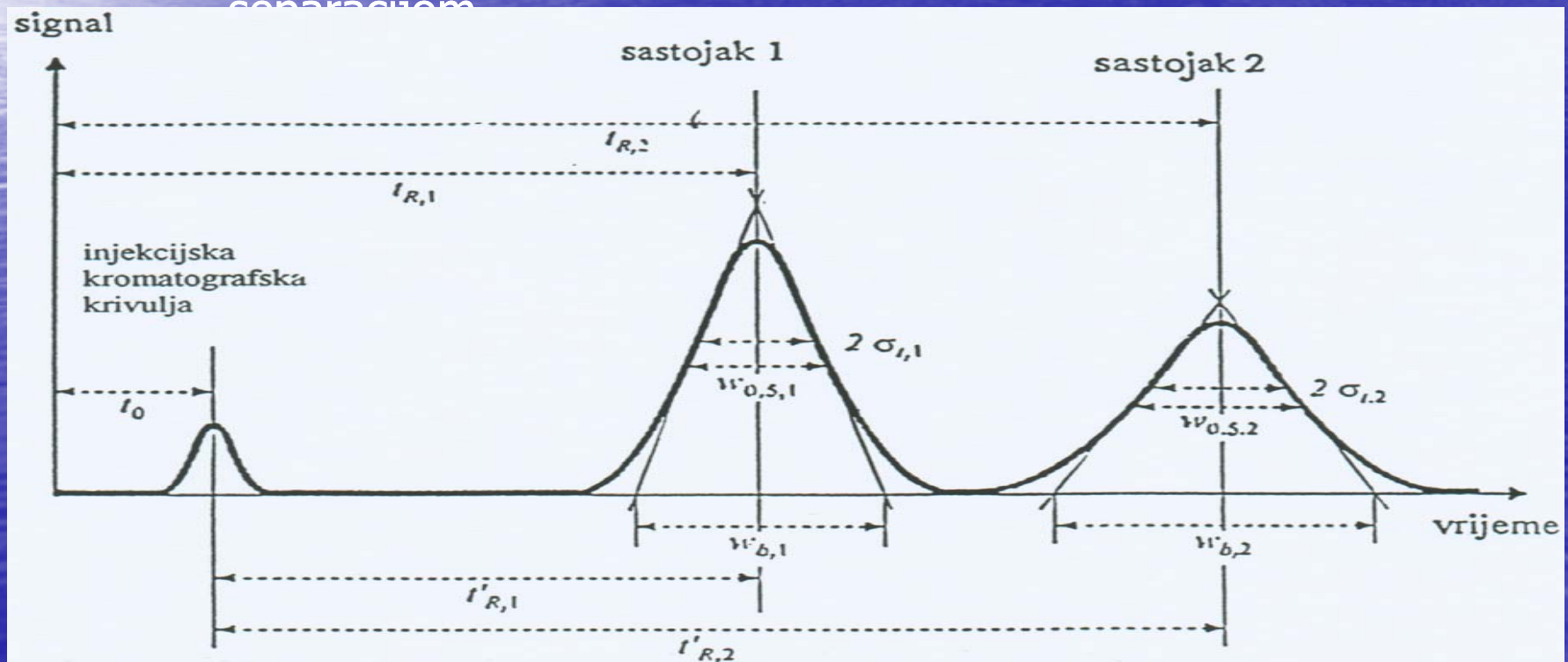
Broj teoretskih odsječaka

$$N = 5,54 \times (t_s \times s)^2$$

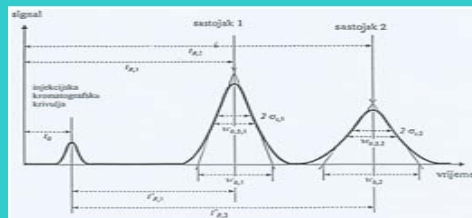
$$s = b + a$$

Karakteristične veličine u kromatografiji-kromatogram

- Vrijeme zadržavanja i širina kromatografske krivulje
 - Kromatogram je elucijska krivulja (odziv u ovisnosti koncentracije i vremena) dobivena kromatografskom separacijom

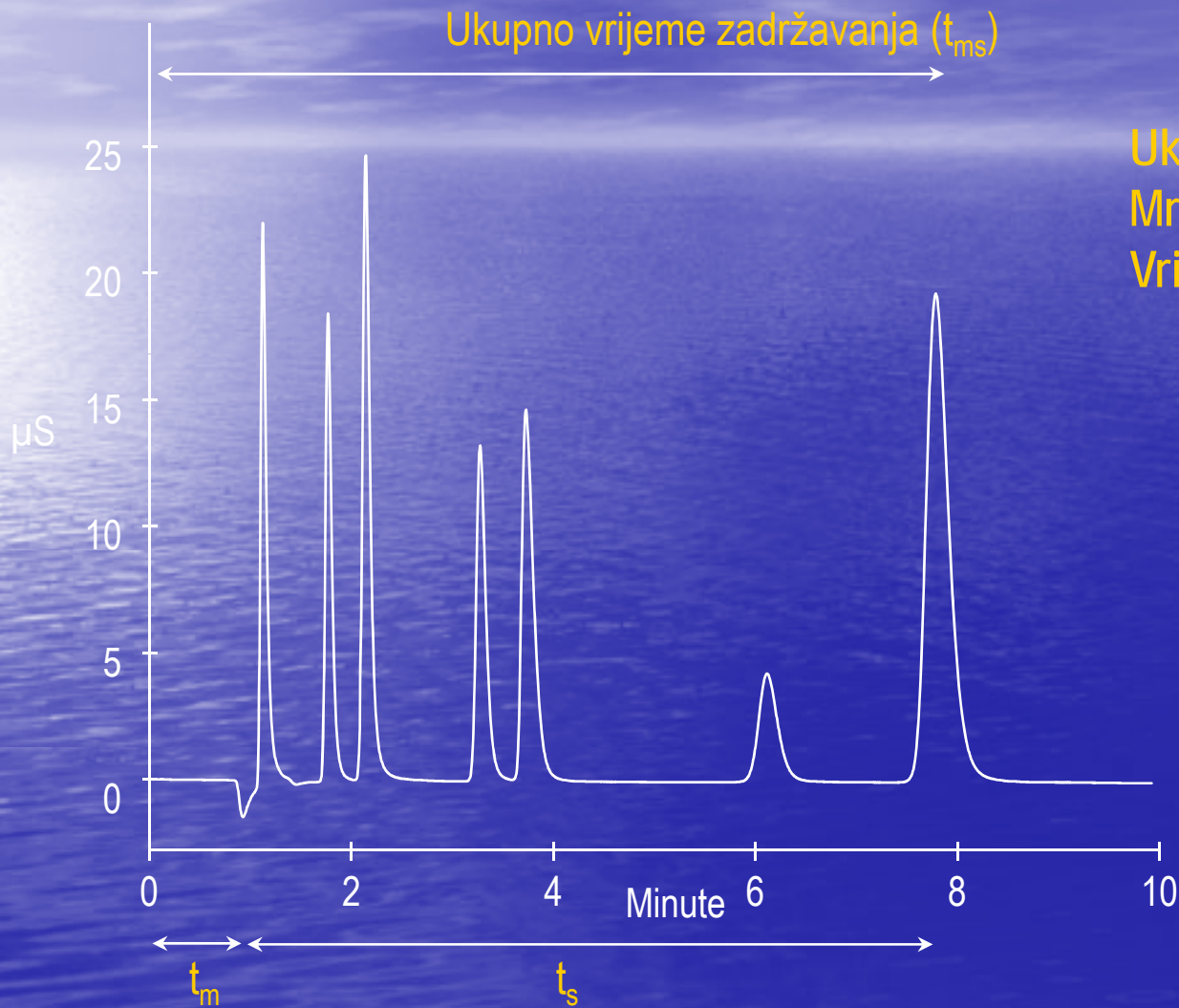


Karakteristične veličine u kromatografiji



t_0	mrtvo vrijeme	vrijeme potrebno da pokretna faza proteče kroz separacijski sustav
t_R	vrijeme zadržavanja	vrijeme proteklo od injektiranja uzorka do pojavljivanja njegovog maksimuma na kraju separacijskog sustava
t_R'	ukupno vrijeme zadržavanja	vrijeme zadržavanja umanjeno za mrtvo vrijeme
σ_t	standardno odstupanje	polovina širine kromatografske krivulja u točki infleksije
$W_{0,5}$	širina kromatografske krivulje na polovini visine kromatografske krivulje	$2,345 \sigma_t$
W_b	širina baze kromatografske krivulje	$4 \sigma_t$

Kromatogram



Ukupno vrijeme zadržavanja: t_{ms}

Mrtvo vrijeme: t_m

Vrijeme zadržavanja: t_s

$$t_{ms} = t_m + t_s$$

selektivnost

$$\alpha = \frac{t_{s2}}{t_{s1}} = \frac{t_{ms2} - t_m}{t_{ms1} - t_m}$$

Faktor kapaciteta:

$$k' = t_s / t_m$$

2.Reakcije između analita i eluensa



2.Reakcije između analita i eluensa

- Zadaća eluensa je eluiranje analita s ionskog izmjenjivača, što se provodi ili reakcijama ionske izmjene (6,7) ili kompleksiranjem pojedinih komponenata u uzorku. Reakcija između analita i eluensa dijeli eluense na :
- Eluensi za detekciju vodljivosti s kemijskom supresijom i
- Eluensi za detekciju vodljivosti s elektronskim supresorom

Reakcije elucije



Eluensi za detekciju vodljivosti kemijskom supresijom

- Eluensi ove skupine su soli slabih anorganskih kiselina, koje pokazuju slabu vodljivost, nakon kemijske modifikacije unutar supresorskog sustava.
- Smjesa Na-karbonata i Na-hidrogen karbonata se često koristi, jer se snaga elucije i selektivnost određuju omjerom koncentracije ovih dviju komponenti.
- Smjesa Na_2CO_3 i Na_2HCO_3 održava konstantan pH, jer djeluje kao pufer

$$\text{pH} = 10,32 + \log \frac{c(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{c(\text{Na}_2\text{HCO}_3)}$$

(6)

- Smjesa Na-karbonata i Na-bikarbonata se često koristi, jer se snaga elucije i selektivnost određuju njihovim omjerom



Karbonatna
kiselina

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.4}$$

$$pK = 6.4$$

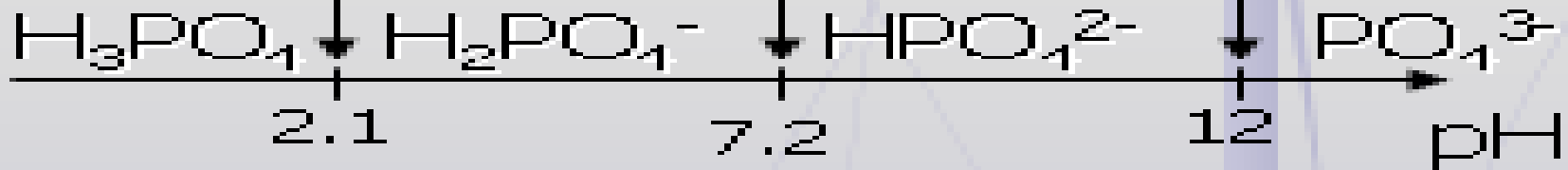
$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.3}$$

$$pK = 10.3$$



- Tako je moguće odijeliti velik broj anorganskih i organskih iona. Kao produkt supresorske reakcije nastaje H_2CO_3 , ($\text{pK}_1 = 6,35$, $\text{pK}_2 = 10,32$) koja je slabo disocirana i zato je vodljivost pozadinskog signala niska. Kada se kao eluens upotrebljava otopina hidrogen karbonata i karbonata ($\text{pH} \neq 10,32$) anioni eluiraju ovim redom: fluorid, klorid, nitrit, bromid, nitrat, fosfat, sulfat, arsenat, selenat itd.
- Ako je pH eluensa pomaknut prema većim vrijednostima, doći će do disocijacije fosfata i arsenata
- HPO_4^{2-} prelazi u PO_4^{3-} ($\text{pK}_1=2,12$ $\text{pK}_2= 7,21$, $\text{pK}_3=12,38$) i
- HAsO_4^{2-} prelazi u AsO_4^{3-} ($\text{pK}_1=6,98$ $\text{pK}_2=11,53$).
- Povećanje koncentracije Na_2CO_3 u eluensu dovodi do pomaka kromatografska krivulja fosfata i arsenata, koji će tada eluirati tek nakon sulfata

Fosfatna kiselina



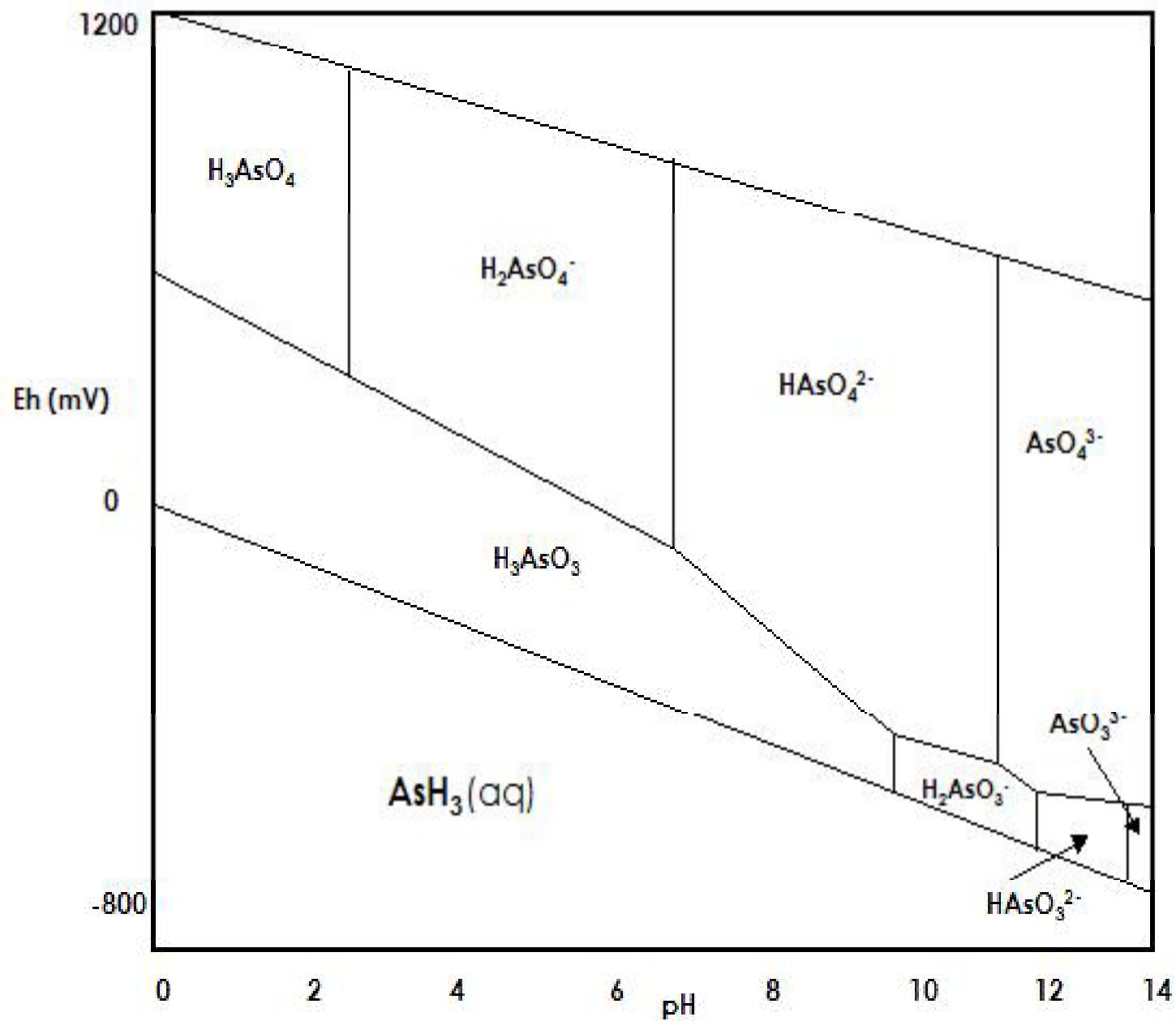
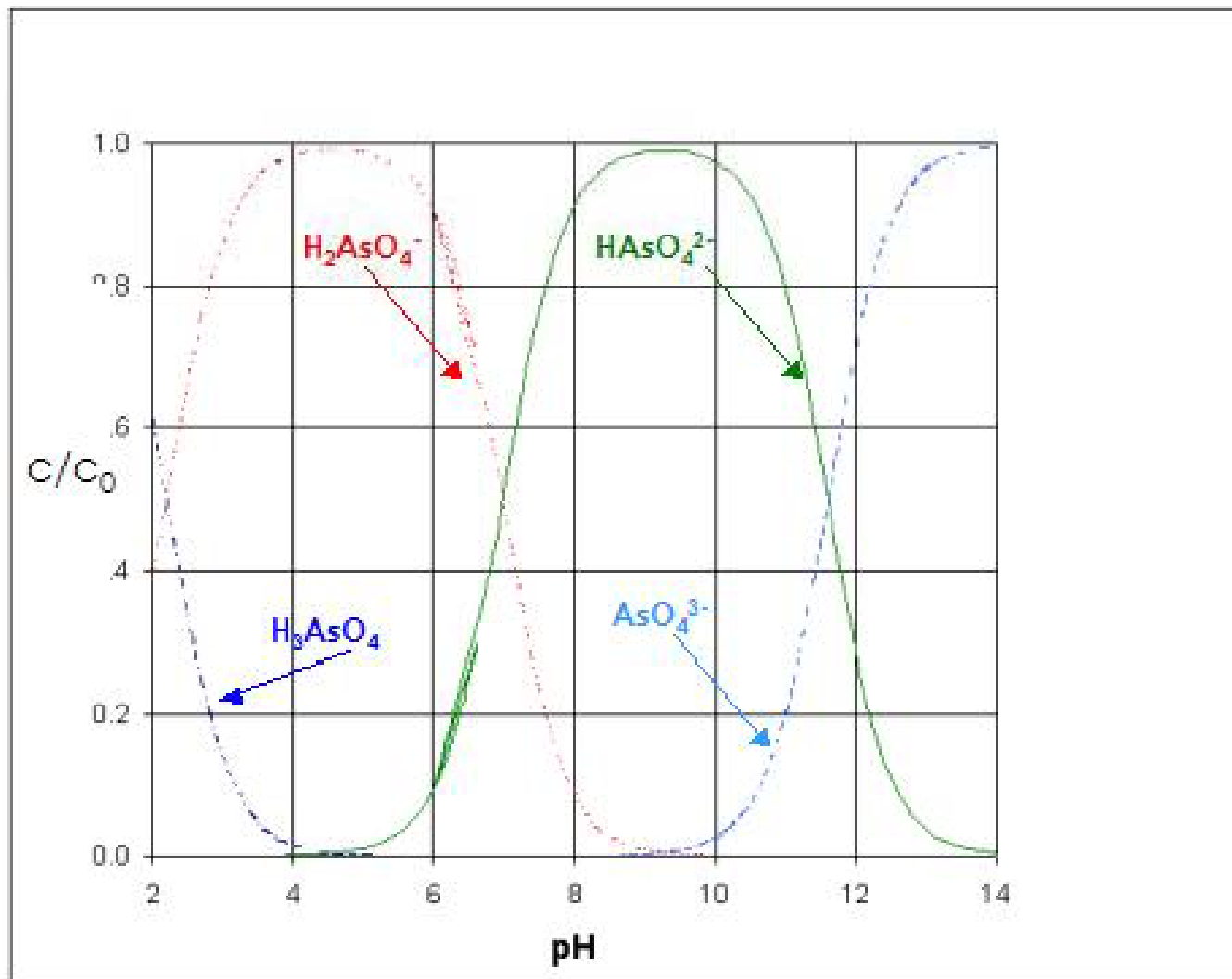
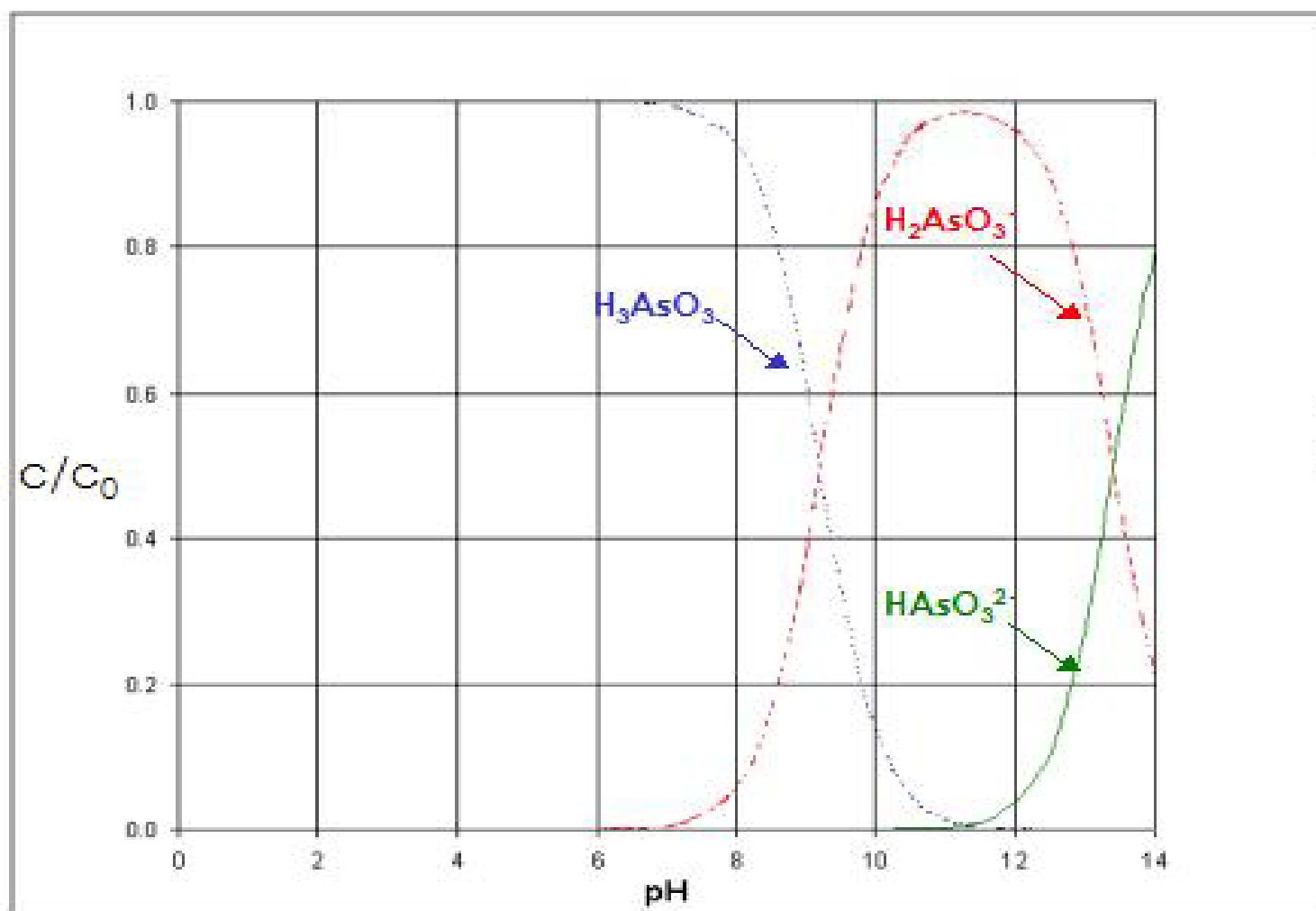


Figure 4.9: Diagram illustrating arsenic species stability as a function of redox potential and pH.



Slika 15: Dijagram specijacije spojeva peterovalentnog arsena u ovisnosti o pH vrijednosti medija ⁵⁷



Slika 14: Dijagram specijacije spojeva trovalentnog arsena u ovisnosti o pH vrijednosti medija ⁵⁷

- Također se kao eluens koriste i **aminokiseline** (α - aminokarboksilna kiselina) koje su u alkalnom području pH u anionskom obliku zbog disocijacije karboksilne grupe. Produkt supresorske reakcije je $+NH_3-CH_2-COO^-$ sa niskom vodljivošću.
- Slična niska vodljivost dobiva se i kod N-supstituiranih aminoalkilsulfonskih kiselina.

- Nekad se koristio i NaOH kao eluens. Nije se pokazao dobrim iako voda kao produkt supresorske reakcije nija davala gotovo nikakvu vodljivost podloge. OH- ioni imaju vrlo mali afinitet prema nepokretnoj fazi i zato treba uzeti relativno visoke koncentracije za eluciju aniona sa dva i više negativnih naboja. To utječe na vodljivost pozadinskog signala, jer čak i moderni supresori imaju ograničen kapacitet izmjene.

- **Tetraborat** ima slično nizak afinitet prema nepokretnoj fazi. Služi za razdvajanje fluorida i kratkolančanih alifatskih karboksilnih kiselina. Kao produkt supresorske reakcije nastaje slabo disocirana H_3BO_3 .
- **Aromatske aminokiseline** (npr. tirozin) smanjuju vrijeme zadržavanja polarnih aniona kod $pH > 7$ i imaju relativno veliku snagu elucije. Slične karakteristike ima i p-cijanofenol kad se doda u smjesu Na-karbonat / Na-bikarbonat. Time je moguće razdvojiti velik broj aniona pomoću pogodne nepokretne faze i detektirati ih mjerenjem vodljivosti

Eluensi za detekciju vodljivosti elektronskim supresorom

- Eluensi druge skupine moraju imati nisku vodljivost pozadinskog signala da bi omogućili osjetljivu detekciju vodljivosti analiziranih aniona. Koriste se benzoati, ftalati i sulfobenzoati zbog zadovoljavajućeg afiniteta prema nepokretnoj fazi i zbog relativno niske vodljivosti.
- Kod upotrebe aromatskih karboksilnih kiselina pH vrijednost pokretne faze mora biti između 4 i 7, jer pH utječe na stupanj disocijacije organskih kiselina i na vrijeme zadržavanja sastojaka, koje analiziramo.

- **Koncentracije eluensa**, koji se koriste za eluciju s elektronskim supresorom, puno su više od koncentracija eluensa na bazi Na-karbonat / Na-bikarbonat nakon prolaza kroz supresorski sustav. Visoka vodljivost pozadinskog signala pri upotrebi tih eluensa, s vrijednostima 60-160 $\mu\text{S}/\text{cm}$, smanjuju mogućnosti detekcije i linearnost detektora.
- Novijim istraživanjima je utvrđeno da je vodljivost niža, ako se pH pokretne faze podesi na 7. Aromatskim karboksilnim kiselinama moguće je odvojiti fluoride, kloride, bromide, jodide, nitrite, nitrate, ortofosfate, sulfate, tiocijanate i tiosulfate.

- Na - i K - benzoat služe prvenstveno za separaciju monovalentnih aniona. Afinitet benzoata prema nepokretnoj fazi sličan je kao kod Na - bikarbonata.
- Soli ftalne kiseline služe za separaciju mono- i di - valentnih sastojaka.
- KOH služi za separaciju anorganskih aniona , kojih je $pK \approx 7$. Zbog visokog pH pokretne faze, slabe kiseline se potpuno disociraju i mogu se detektirati putem vodljivosti. Vodljivost sastojaka je manja od vodljivosti pokretne faze. Podjela u dvije osnovne skupine eluensa potrebna je samo kod detekcije putem vodljivosti.

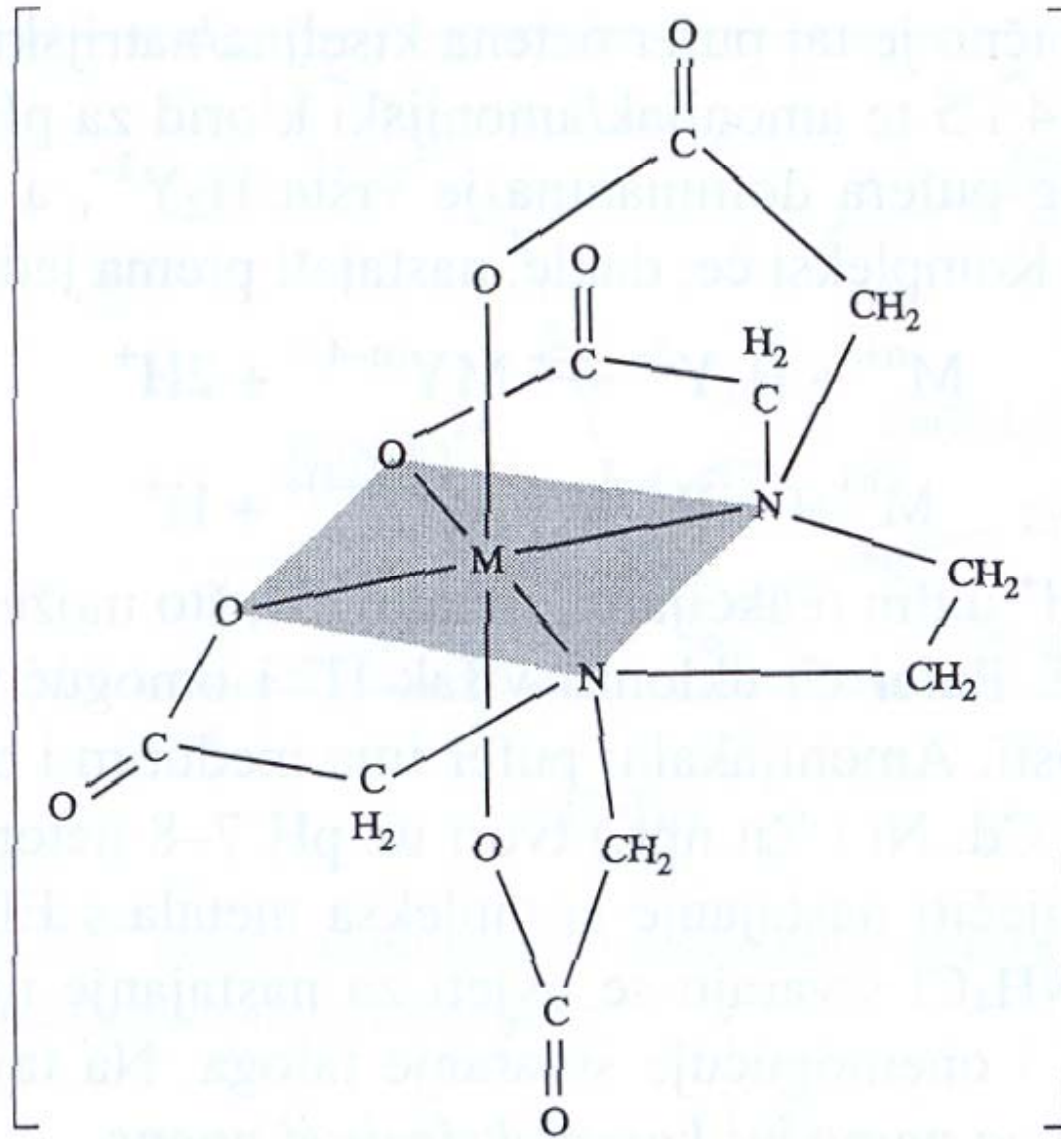
Spektrometrijski i amperometrijski detektor

- Kod spektrofotometrijskih i amperometrijskih detektora izbor eluensa je mnogo lakši. Kod fotometrijske detekcije uzimaju se u obzir i fotometrijske karakteristike iona eluensa i njihove kemijske karakteristike. Mogu se koristiti mnogi eluensi (alkalne soli, fosforna, sumporna i perkloratna kiselina) zbog dobrog UV zračenja. Kod amperometrijske detekcije koncentracija elektrolita u mobilnoj fazi mora biti 50-100 puta veća od koncentracije iona analita. Redukcija otpora pokretne faze osigurava nizak napon.

REAKCIJE ELUENSA-ANALITA - IZMJENJIVAČA



- Kod određivanja kationa, vremena zadržavanja mogu se pomicati dodatkom pogodnog liganda eluensu. Kompleksiranjem metalnih iona i stvaranjem kompleksa različite stabilnosti, povećava se selektivnost ionskog izmjenjivača.
- Upotreba selektivnog liganda za kation rezultira njegovim manjim utjecajem na vremena zadržavanja ostalih kationa. Ta metoda se posebno koristi kod određivanja kationa prijelaznih metala.
- Ligand se također koristi za postizanje boljeg razdvajanja kationa alkalijskih metala te boljeg razdvajanja natrijevih, kalijevih i amonijevih iona. Stvaranjem kompleksa različite stabilnosti pospješuje se razdvajanje i detekcija kompleksnih uzorka.



Struktura helata metal-EDTA

Donannova teorija membrane

$$\bar{a}_{AX} = a_{AX}$$

$$\bar{a}_{A^+} + \bar{a}_{X^-} = a_{A^+} + a_{X^-}$$

$$[A^+] = [X^-]$$

$$(A^+) = (X^-) + (\text{polianion})$$

$$\bar{a}_{A^+} + \bar{a}_{X^-} = a_{A^+} + a_{X^-}$$

$$\bar{a}_{B^+} + \bar{a}_{X^-} = a_{B^+} + a_{X^-}$$

$$\frac{(A) * \gamma_A}{(B) * \gamma_B} = \frac{[A] * f_A}{[B] * f_B}$$

$$\frac{\gamma_A * f_A}{\gamma_B * f_B} = \frac{(B) * [A]}{(A) * [B]} = K_{cA}^B$$

Uzrok selektivnosti je razlika u aktivitetima iona u izmjenjivaču i otopini,

Svi faktori koji utječu na aktivitet iona B utječu na selektivnost izmjenjivača

Donannova teorija membrane

- Gregor-ovim modelom upotpunjena je jednačba za selektivnost

$$\ln K_{cA}^B = \ln f_A / f_B - \ln \gamma_B / \gamma_A + \pi(\bar{v}_A - \bar{v}_B) / RT$$

**TLAK
BUBRENJA**

**VOLUMEN
HIDRATIZIRANOG
IONA**

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a^\circ(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)}$$

$\Delta G^\circ \mapsto$ tabelirana vrijednost

$$\Delta G^\circ + RT \ln \frac{a^\circ(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)} = 0$$

$$\frac{a^\circ(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)} = K$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a^{\circ}(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)}$$

$\Delta G^{\circ} \mapsto$ *tabelirana*
vrijednost

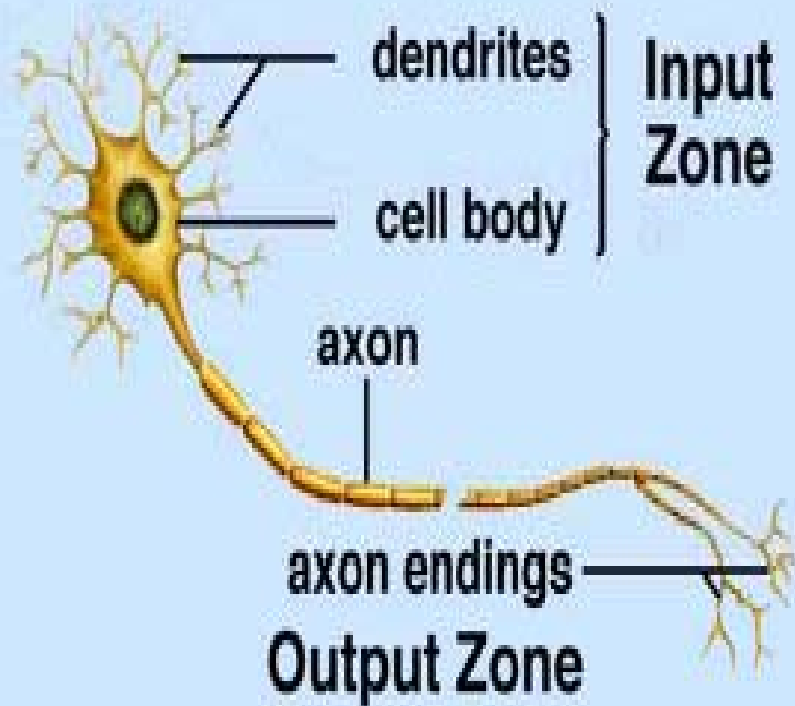
$$\Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a^{\circ}(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)} = 0$$

$$\frac{a^{\circ}(C) * a^p(D)}{a^m(A) * a^n(B)} = K$$

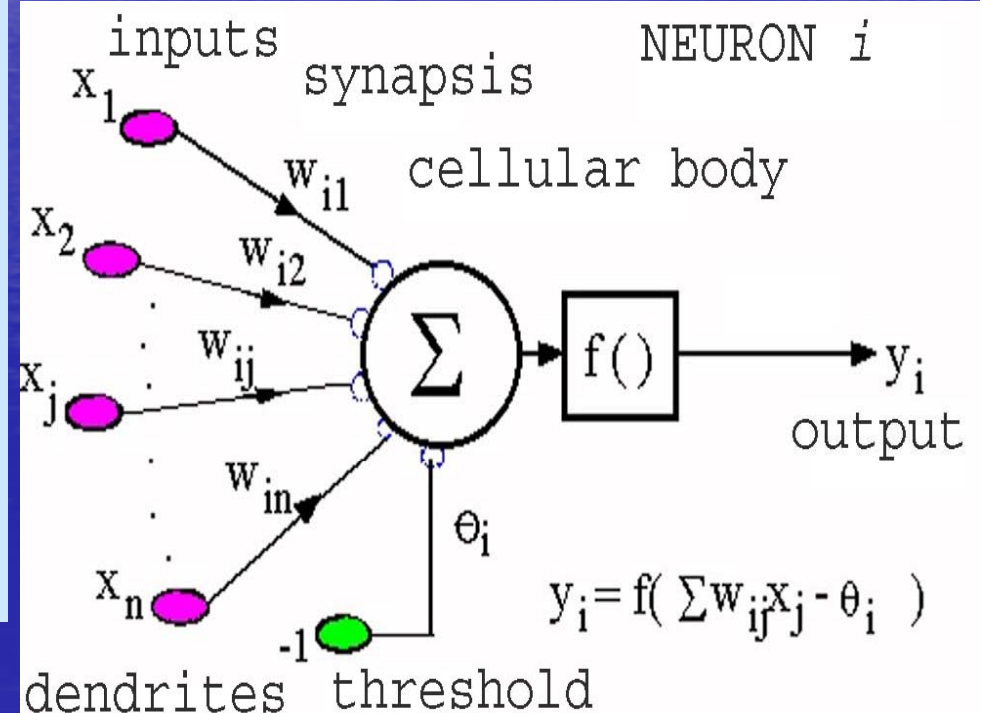
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

Razvoj IC metode - ANN

Biološki neuron



Umjetni neuron



Literatura :

- Joachim Weiss : Handbook of Ion Chromatography, Wiles-WCH Verlag.2004
- Colin F.Poole, Salwa K.Poole : Chromatography today
- Š.Cerjan Stefanović, grupa autora : Kromatografska nazivlje, HDKI, 1999.
- Š.Cerjan Stefanović, T.Bolanača : Ionska kromatografija , Zagreb, FKIT, 2007(skripta).

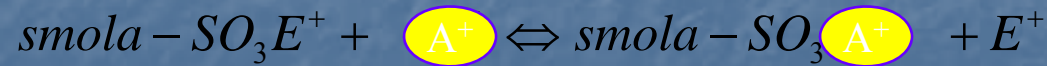
Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



Primjer

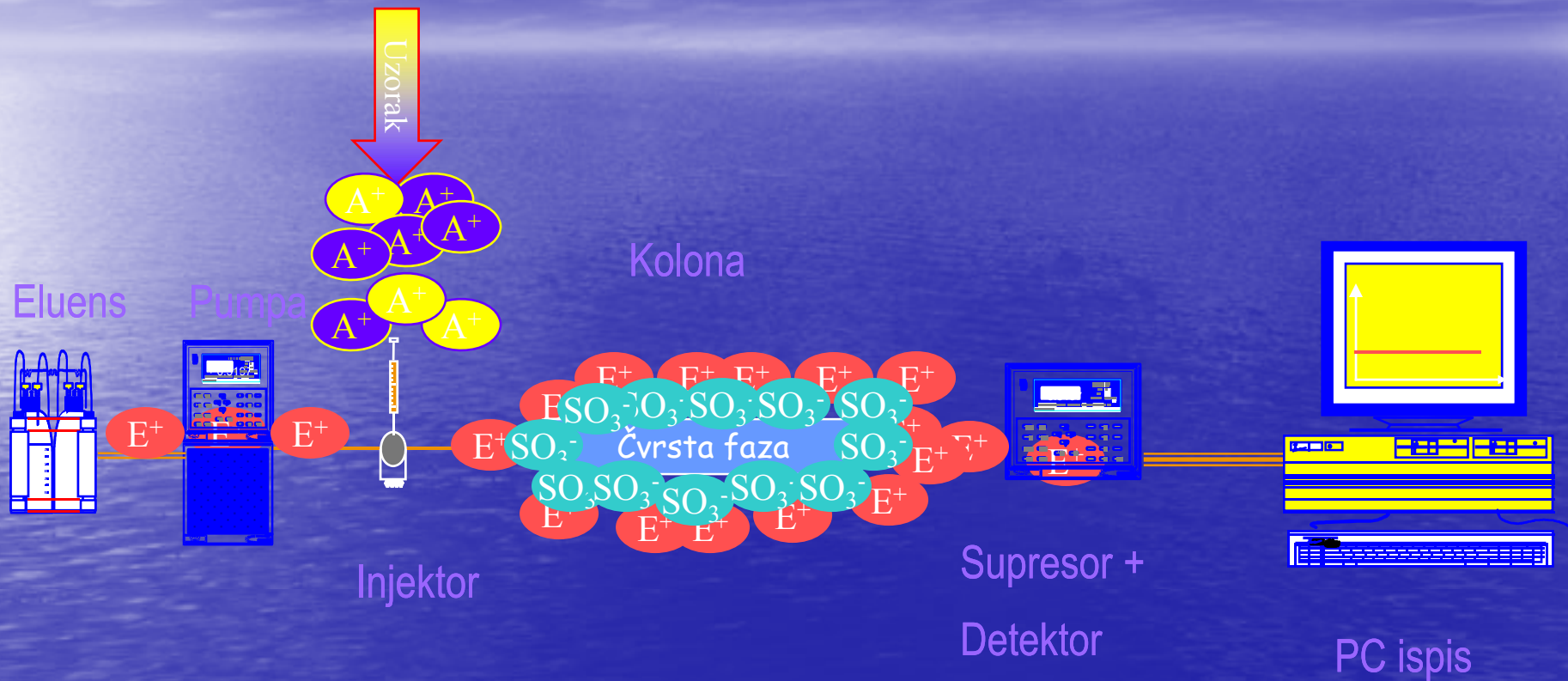
A^+ A^+



**Različiti afiniteti
A & A prema SO_3^-**

Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



Različiti afiniteti
A⁺ & A⁻ prema SO₃⁻

Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



Primjer

A^+ A^+



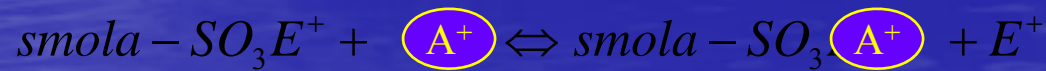
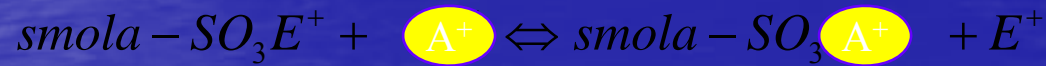
Različiti afiniteti
A & A prema SO_3^-

Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



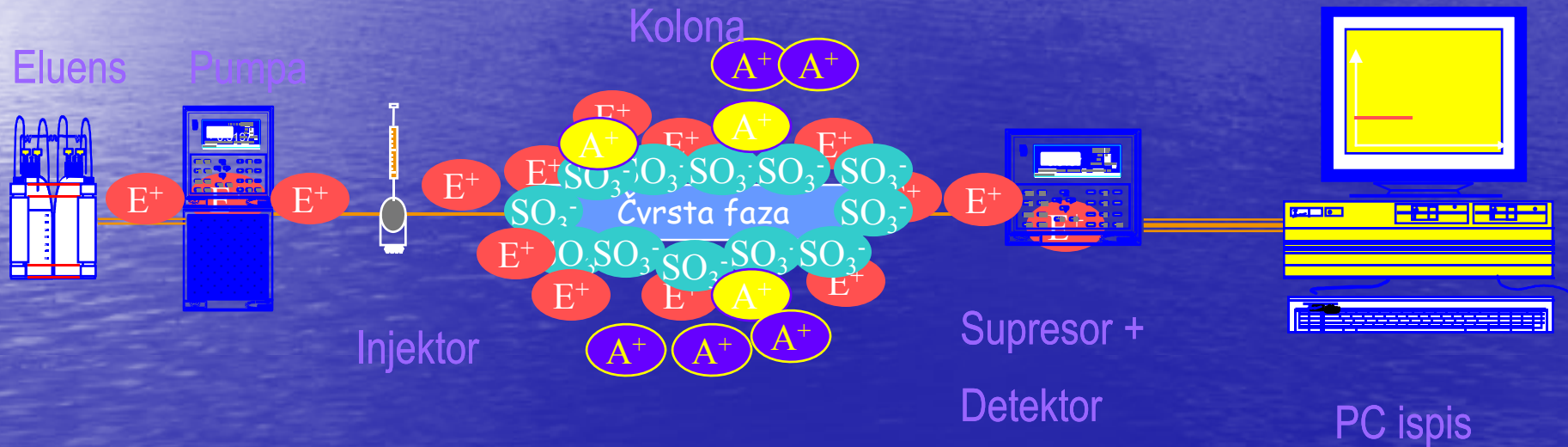
Primjer



Različiti afiniteti
A & A⁻ prema SO₃⁻

Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



Primjer

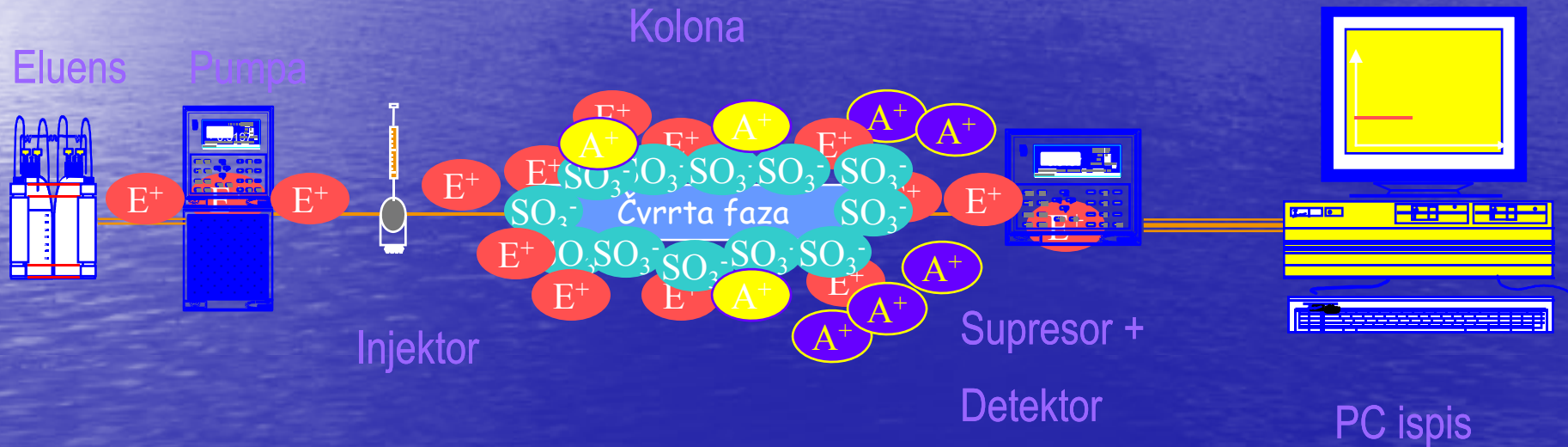
A^+ A^+



Različiti afiniteti
A & A prema SO_3^-

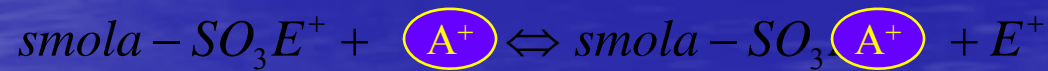
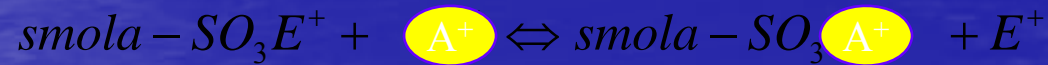
Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije



Primjer

A^+ A^+



Osnovni principi ionske kromatografije

Animacija ionske separacije

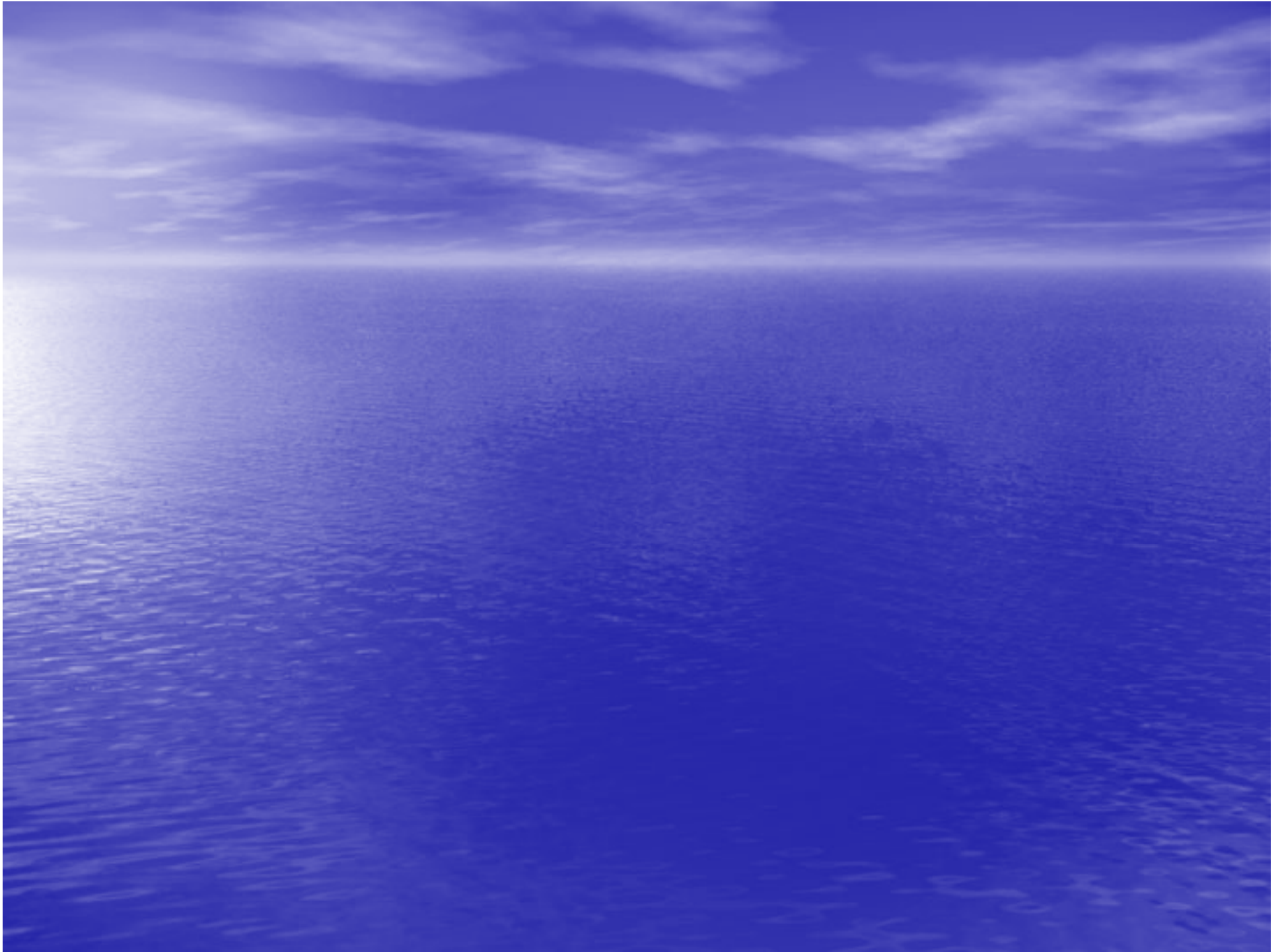


Primjer

A^+ A^+



Različiti afiniteti
A & A prema SO_3^-



Kompetentnost laboratorija 2008

- CROLAB organizira drugo savjetovanje
- OSIJEK 22.10.-25.10.2008.
- Teme :
 1. Sigurnost i kvaliteta hrane
 2. Referentni materijali
 3. Navodnjavanje
 4. Zaštita okoliša
 5. Etika i iskustva laboratorijskog rada

www.crolab.hr

A photograph of a sunset over a large body of water. The sun is a bright, glowing orb positioned just above the horizon, casting a shimmering, golden reflection that stretches across the water's surface. The sky is filled with soft, wispy clouds in shades of orange, yellow, and blue. Two thin, white contrails are visible in the upper portion of the sky. The word "hvala" is written in a clean, white, sans-serif font, centered horizontally and partially overlapping the sun and its reflection. The entire image is framed by a solid blue border.

hvala